

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA

Dissertação de Mestrado

CARLA CRISTINE MÜLLER

Porto Alegre, Março de 2008.

Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público

Carla Cristine Müller

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia, do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ecologia.

Orientador: Prof^o Dr. Luiz Fernando Cybis

Co-Orientadora: Prof^a Dra. Maria Teresa Raya-Rodriguez

Comissão Examinadora

Prof^o Dr. Albano Schwarzbald (PPG-ECO/UFRGS)

Prof^o Dr. Antonio Domingues Benetti (IPH/UFRGS)

Prof^a Dra. Teresinha Guerra (PPG-ECO/UFRGS)

Porto Alegre, Março de 2008.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família que sempre me deu apoio e incentivo para vencer mais essa etapa.

Ao meu orientador, Prof^o Dr. Luiz Fernando Cybis, pela oportunidade de realizar esse trabalho.

À minha co-orientadora Prof^a Dra. Maria Teresa Raya-Rodriguez, pela acolhida e apoio ao longo do curso.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia, pela formação e por proporcionar o aprendizado com excelentes docentes.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão da Bolsa de Mestrado.

À Prof^a Cristina C. S. Brandão e à Me. Jaqueline Francischetti (Universidade de Brasília), pelos fundamentais esclarecimentos em relação à parte experimental desse trabalho. Também à Prof^a Sidia Maria Callegari Jacques (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), pelo auxílio imprescindível nas análises estatísticas.

Aos colegas do Laboratório de Saneamento (IPH), em especial Herenice Moreira Serrano de Andrade, Vanessa Venturi e Guilherme Drechsler Vilela, pelo auxílio nas coletas e na execução dos experimentos; e aos demais que, pelo menos por uma vez, ajudaram a “mexer carvão”.

RESUMO

A eutrofização acelerada dos mananciais superficiais, devido aos despejos de águas residuárias não tratadas, vem comprometendo a qualidade das águas utilizadas no abastecimento público. Como consequência desse processo, inúmeros registros de florações de cianobactérias são relatados em todo o mundo. Esses microrganismos são potenciais produtores de toxinas, as quais, presentes na água bruta que abastece uma Estação de Tratamento de Água (ETA), precisam ser removidas. As toxinas podem ter efeitos adversos à saúde, podendo causar danos hepatotóxicos, neurotóxicos e dermatotóxicos. A maioria das ETAs brasileiras tratam a água através do processo convencional de tratamento, compreendendo as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração. Esse tratamento é considerado eficiente para remover células de microrganismos, incluindo as cianobactérias. No entanto, suas toxinas não são afetadas, permanecendo na água tratada. Em função disso, alternativas de tratamento devem ser incorporadas ao tratamento convencional, visando remover a hepatotoxina microcistina a concentrações menores ou iguais a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, pois esse é o valor máximo permitido (VMP) pela Portaria nº 518/2004, do Ministério da Saúde, a qual define as diretrizes relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência do carvão ativado pulverizado (CAP), na remoção da cianotoxina microcistina presente na água utilizada para abastecimento público. Cinco amostras de CAP, produzidas a partir de madeira, osso, antracito e coco, foram caracterizadas e, para cada uma, determinadas as Isotermas de Freundlich. As Isotermas mostraram que os CAPs produzidos a partir da madeira apresentaram maior capacidade de remover microcistina. Os residuais de

microcistina obtidos nestes ensaios foram ajustados ao modelo de decaimento logarítmico. Assim, para cada CAP, foi estabelecida uma equação geral do processo adsorptivo, com a qual foi possível estabelecer dosagens de CAP, variando a concentração de microcistina inicial, para atingir uma concentração residual de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. A aplicabilidade da equação foi testada para uma amostra de CAP, em água natural, utilizando o coagulante policloreto de alumínio e concentrações iniciais de microcistina de 1, 10 e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados mostraram que as dosagens de CAP calculadas foram suficientes para atingir o residual desejado. Além disso, através de ensaios de adsorção, em equipamento de jarros, foram simuladas as etapas de coagulação (utilizando coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico), floculação, sedimentação e filtração do tratamento convencional para água natural acrescida de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina. A aplicação do CAP foi realizada em dois pontos do tratamento (1) entrada da água bruta e (2) antes da aplicação do coagulante. A aplicação na entrada da água bruta possibilitou remoção da toxina abaixo do VMP, correspondendo à redução de, aproximadamente, 99% da concentração inicial de toxina. Já no ponto de aplicação antes do coagulante, não foi atingido o VMP. A partir dos estudos aqui realizados, concluiu-se que a melhor maneira de escolher o CAP para remoção de microcistina é a realização de ensaios específicos, como a Isoterma de Freundlich. Para uma remoção eficiente da toxina, o tratamento convencional mostra-se eficaz, desde que a etapa de adsorção seja incorporada ao tratamento.

Palavras-chave: microcistina, adsorção, tratamento convencional, Isotermas de Freundlich, carvão ativado em pó, água de abastecimento.

ABSTRACT

The accelerated surface waters eutrophication, due to non treated residual waters discharges, has been harming the water quality utilized in the public supply. As a consequence of this process, countless records of cyanobacterias' bloom are reported all over the world. These microorganisms potentially producers of toxins, which, when presented in the raw water that supplies the Water Treatment Plant (WTP), needs to be removed. The toxins can have harmful effects to the health causing hepatotoxic, neurotoxic and dermatotoxic damage. Most of the Brazilian WTPs treat the water through the conventional water treatment process, covering the stages of coagulation, flocculation, sedimentation, filtering and chlorination. This treatment is considered efficient to remove microorganisms' cells, including cyanobacterias. However its toxins are not affected, remaining in the treated water. Due to this fact, alternative treatment must be incorporated to the conventional one, trying to remove the microcystin hepatotoxin to concentrations lower or equal to $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the maximum allowed value (MAV) according to the Brazilian Ministry of Health Administrative Ruling 518/2004, which defines the rules related to the control and vigilance of the water quality for human consumption. In this context, the objective of the present work was to evaluate the efficiency of the powdered activated carbon's (PAC), in the removal of the microcystin cyanotoxin present in the water for public supply. Five samples of PAC, made of wood, bone, antracite and coconut, were characterized and, for each one, were determined Freundlich adsorption isotherm . The isotherm showed that the PACs produced from wood presented the highest capacity of microcystin removal. The residuals of microcystin obtained in these tests were adjusted to the logarithmic decay model. Thus, for each PAC, it was

established a general equation of the adsorptive process, in order to establish PAC dosages, varying the initial microcystin concentration, to achieve the residual concentration of $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. The usage of this equation was tested for one sample of PAC, in natural water, using poly-aluminum chloride as a coagulant and the initial concentrations of microcystins of 1, 10 and $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. The results showed that the dosage of PAC calculated was enough to achieve the desired residual. Besides this, through adsorptive tests, using jar's equipments, were simulated the stages of coagulation (using alum sulphate and ferric chloride as coagulants), flocculation, sedimentation and filtering of the conventional treatment for natural water and with $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ of microcystin added. The application of the PAC was performed in two points of the treatment: (1) entrance of the raw water and; (2) before the application of the coagulant. The application in the entrance of the raw water made possible the removal of the toxin under MAV, corresponding to a reduction of, approximately, 99% of the initial concentration of the toxin. Nevertheless, in the point of application before the coagulant, the MAV was not achieved. According to these studies, it was concluded that the best manner of choosing the PAC for microcystin removal is the realization of specific tests like a Freundlich isotherm. For an efficient removal of the toxin, the conventional treatment is efficient, once the adsorption stage is incorporated to the treatment.

Key-words: microcystin, adsorption, conventional treatment, Freundlich Isotherm, powdered activated carbon, drinking water.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Presença de cianobactérias no ambiente e impactos no tratamento de água para abastecimento público	11
1.2 Objetivos do trabalho	14
1.3 Caracterização das cianobactérias e cianotoxinas	16
1.3.1 <i>Cianobactérias</i>	16
1.3.2 <i>Cianotoxinas</i>	19
1.3.2.1 Neurotoxinas.....	21
1.3.2.2 Hepatotoxinas.....	25
1.3.2.3 Dermatotoxinas.....	29
1.4 Processo de tratamento de água convencional	30
1.4.1 <i>Coagulação</i>	33
1.4.2 <i>Floculação</i>	34
1.4.3 <i>Sedimentação</i>	34
1.4.4 <i>Filtração</i>	35
1.4.5 <i>Desinfecção</i>	36
1.4.6 <i>Processo de tratamento convencional e remoção de microcistina</i>	36
1.5 Emprego de carvão ativado no tratamento de água convencional	37
1.5.1 <i>Caracterização do Carvão Ativado</i>	37
1.5.2 <i>Princípios da adsorção</i>	41
1.5.3 <i>Adsorção por Carvão Ativado Granular (CAG)</i>	44
1.5.4 <i>Adsorção pó Carvão Ativado em Pó (CAP)</i>	46
1.6 Descrição do trabalho experimental	51

2 ISOTERMAS DE FREUNDLICH PARA MICROCISTINA EM DIFERENTES TIPOS DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO	53
3 USO DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO	70
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
6 ANEXOS	101
ANEXO 1 – NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS DA REVISTA ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL	102
ANEXO 2 – NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS DA REVISTA ECOLOGICAL ENGINEERING	106
7 APÊNDICES	112
APÊNDICE A – Residuais de microcistina do experimento da Isoterma de Freundlich utilizando as cinco amostras de CAP.....	113
APÊNDICE B - Cálculo da constante kCAP da equação de decaimento logarítmico para os residuais de microcistina.....	115
APÊNDICE C – Resultados de pH e turbidez ao final dos ensaios de adsorção.	119

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho é um dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ecologia, através do Programa de Pós-Graduação em Ecologia, do Instituto de Biociências, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A dissertação aqui apresentada está estruturada da seguinte maneira.

A presente introdução, Capítulo 1, é composta de uma visão geral do problema trabalhado, bem como os objetivos do estudo e uma ampla revisão bibliográfica sobre o tema.

Os Capítulos 2 e 3 constituem artigos submetidos a revistas científicas, apresentados de acordo com as normas de cada revista. Cada artigo contém materiais e métodos dos experimentos realizados, apresentação e discussão dos resultados obtidos, além de suas respectivas conclusões.

As Considerações Finais, Capítulo 4, corresponde à discussão geral da dissertação, integrando os demais capítulos já apresentados. Em seguida, no Capítulo 5, são apresentadas as referências bibliográficas citadas nos Capítulos 1 e 4.

As normas das revistas científicas, às quais os artigos foram submetidos, são apresentadas nos Anexos. Os Apêndices mostram resultados obtidos nos experimentos, complementando os dados apresentados em cada artigo.

1.1 Presença de cianobactérias no ambiente e impactos no tratamento de água para abastecimento público

A poluição dos mananciais para abastecimento público vem sendo associada à urbanização, devida, principalmente, aos esgotos domésticos não tratados, despejos industriais e escoamento pluvial. O crescimento desordenado de habitações em suas margens, não acompanhado por instalações sanitárias adequadas, bem como a poluição de seus corpos d'água formadores, acabam contribuindo com elevada carga de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio. No entanto, em áreas agrícolas, o carreamento, pelas águas pluviais, de adubos e fertilizantes que contenham esses nutrientes também contribui para a poluição dos mananciais. Assim, em represas, ou outros mananciais que recebem este tipo de poluição, em que a circulação de água é pequena e o tempo de detenção é alto, ocorre o processo de eutrofização. Em mananciais eutrofizados, freqüentemente, há proliferação excessiva do fitoplâncton, caracterizada pelas florações ou "blooms". Essas florações podem ser causadas por algas e por cianobactérias (CODD, 2000; FUNASA, 2003; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

A principal preocupação com a eutrofização em mananciais utilizados para abastecimento público é o aumento de florações de cianobactérias. Estes microrganismos têm a capacidade de produzir e liberar cianotoxinas para o meio aquático, podendo afetar a saúde humana pela ingestão de água que não atende o padrão de potabilidade, ou em atividades recreacionais e pelo consumo de pescado contaminado (CODD, 2000; FUNASA, 2003).

As algas e, também, as cianobactérias podem causar sérios problemas operacionais nas Estações de Tratamento de Água (ETAs), podendo flotar nos decantadores e serem carregadas para os filtros, obstruindo-os depois de poucas horas de funcionamento (CODD, 2000). Quando presentes em quantidades expressivas, algumas substâncias produzidas pelas algas podem passar pelos filtros, causando gosto e odor na água tratada, além de possibilitar a formação de compostos organoclorados. Alguns gêneros de cianobactérias podem representar um risco sério aos sistemas de abastecimento de água, caso as ETAs não estiverem preparadas para inativá-las e removê-las (DI BERNARDO, 1995).

No Brasil, as florações de cianobactérias tóxicas têm sido registradas com freqüência. A cianobactéria mais comum nos reservatórios brasileiros é *Microcystis aeruginosa*, produtora da cianotoxina microcistina, que possui efeito hepatotóxico. O primeiro registro dessa toxina foi feito na Lagoa das Garças, Estado de São Paulo (AZEVEDO *et al.*, 1994). No entanto, os Estados do Pará (VIEIRA *et al.*, 2005), Pernambuco (JOCHIMSEN *et al.*, 1998), Paraná (VITOLA *et al.*, 2003) e Rio Grande do Sul (MATTHIENSEN; YUNES; CODD, 1999) também já apresentam registros de florações de cianobactérias produtoras dessa toxina. No Rio Grande do Sul, também foi registrada floração da cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii* nos reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétricas (CYBIS *et al.*, 2005). Essa cianobactéria e *Anabaena crassa* ainda foram encontradas em represas utilizadas para abastecimento público da cidade de Caxias do Sul/RS (FRIZZO *et al.*, 2004).

Porto Alegre, capital do Estado do Rio Grande do Sul, possui dois mananciais utilizados para o abastecimento de água da cidade, a represa Lomba do Sabão e o Lago Guaíba. O Lago é a principal fonte de água para a cidade, já sendo registradas florações de *Planktothrix mougeotii*, produtora da toxina microcistina, que se repetiram nos verões de 2004 e 2005. Nesse período, a água tratada apresentou problemas de gosto e odor, entretanto, não foram positivos os ensaios de toxicidade com camundongos, sendo a concentração máxima da toxina microcistina encontrada na água bruta $0,96 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BENDATI *et al.*, 2005). Na Represa, manancial alternativo, em caso de impedimento das captações do Lago Guaíba, já foram registradas florações de *Microcystis sp.* e *Pseudoanabaena sp.* (ANDRIOTTI *et al.*, 2002). O estudo de Maizonave *et al.* (2005) mostrou que a Represa continua apresentando condições físico-químicas favoráveis a ocorrência de outras florações de cianobactérias.

Diversos autores (CHOW *et al.*, 1999; BRASIL; BRANDÃO, 2005; FUNASA, 2003; HOEGER *et al.*, 2004; KURODA *et al.*, 2005; LAMBERT; HOLMES; HRUDEY, 1996; entre outros) mostraram, em seus trabalhos, que o processo de tratamento convencional da água não é eficiente na remoção das cianotoxinas. O tratamento convencional, também denominado tratamento completo, mostra-se eficiente na remoção de toxina intracelular, ou seja, na remoção de células viáveis de cianobactérias produtoras de toxina, bem como células de outras cianobactérias e algas (CHOW *et al.*, 1999).

Já as cianotoxinas, que se encontram armazenadas dentro das células da cianobactéria produtora, são liberadas para o meio aquático quando ocorre lise

celular (SIVONEN; JONES, 1999). As toxinas dissolvidas na água representam o mais sério problema para as ETAs, pois sua remoção exige o uso de alternativas avançadas de tratamento, como oxidação e adsorção (SÁ *et al.*, 2005).

Em vista dos registros de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas, em mananciais utilizados para abastecimento público, este trabalho visa contribuir para um maior conhecimento da aplicação de Carvão Ativado Pulverizado (CAP), em ETAs com tratamento convencional, para a remoção da toxina microcistina. O estudo pretende caracterizar amostras de diferentes CAPs para escolher o mais eficiente na remoção dessa toxina, bem como avaliar o seu desempenho, quando incluída a etapa de adsorção em CAP, à seqüência de tratamento convencional.

1.2 Objetivos do trabalho

Baseado nas inúmeras ocorrências de cianobactérias tóxicas em mananciais utilizados para abastecimento público; em função dos problemas de saúde causados pelas cianotoxinas; e seguindo o Padrão de Potabilidade brasileiro, estabelecido pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, os objetivos deste trabalho são os seguintes:

a) OBJETIVO GERAL:

→ Avaliar a eficiência do carvão ativado pulverizado (CAP) na remoção da cianotoxina microcistina presente na água utilizada para abastecimento público.

b) OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

→ Verificar o potencial do processo de adsorção em carvão ativado para remoção da microcistina, buscando (1) caracterizar cinco amostras de CAP produzidas e comercializadas no Brasil e (2) escolher o CAP mais eficiente na remoção da toxina.

→ Verificar o efeito de variações no tratamento de água com a utilização de carvão ativado sobre a eficiência final de remoção de microcistina, em função (1) do melhor ponto de aplicação do CAP em uma Estação de Tratamento de Água (ETA) convencional e (2) da interferência dos coagulantes químicos no processo adsortivo.

→ Reproduzir, em laboratório, as condições vigentes em uma ETA convencional, abastecida com água em que há presença da cianotoxina microcistina.

1.3 Caracterização das cianobactérias e cianotoxinas

1.3.1 *Cianobactérias*

As cianobactérias são organismos pertencentes à comunidade fitoplanctônica de mananciais superficiais. A Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, no seu Artigo 4, define as cianobactérias da seguinte forma:

“microorganismos procarióticos autotróficos, também denominados como cianofíceas (algas azuis), capazes de ocorrer em qualquer manancial superficial especialmente naqueles com elevados níveis de nutrientes (nitrogênio e fósforo), podendo produzir toxinas com efeitos adversos à saúde”.

Estes organismos são unicelulares, sendo que o tamanho da célula pode variar de 0,2 até 20 μm . Sua organização celular demonstra que são procariontes, ou seja, o material genético não está localizado em um núcleo definido e não apresentam organelas envoltas em membranas intracelulares. Sendo assim, são muito semelhantes bioquimicamente e estruturalmente às bactérias. Além disso, sua nutrição está baseada no processo fotossintético (autotrofia). Necessitam somente água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz para seus processos vitais, como metabolismo de biosíntese, crescimento e multiplicação (MUR; SKULBERG; UTKILEN, 1999; FUNASA, 2003).

Além da coluna d'água, as cianobactérias são capazes de colonizar uma grande diversidade de habitats, incluindo ambientes marinhos, polares e solos úmidos. Podem, também, se desenvolver aderidas a diversos substratos, como árvores e paredes de edifícios. Entretanto, nas águas doces dos ambientes aquáticos é onde seu desenvolvimento é favorecido, pois a maioria das espécies apresentam melhor crescimento em águas neutras a alcalinas (pH 6 a 9), temperatura entre 15-30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

A reprodução ocorre por processo assexuado, denominado fissão binária da célula, em que uma célula origina dois novos seres. A forma e o crescimento das cianobactérias são bastante diversos, podendo apresentar-se como organismos constituídos de uma única célula procariótica, ou seja, organismos isolados, ou em colônias ou filamentos. São exemplos de gêneros unicelulares *Aphanothece* e *Synechococcus* (Figura 1A). As estruturas coloniais podem ser envolvidas por um revestimento constituído de polissacarídeos (excretado pelas células), chamado mucilagem. São exemplos de gêneros unicelulares agregados por mucilagem os gêneros *Gomphospheria* e *Microcystis* (Figura 1B). Dentre as formas filamentosas destacam-se os gêneros *Planktothrix*, *Anabaena* e *Cylindrospermopsis* (Figura 1C). Nas espécies filamentosas, a presença de heterocitos e acinetos, ou seja, células diferenciadas para fixação de nitrogênio e de resistência, respectivamente, são um importante caráter taxonômico dependendo de sua forma, número e posição (MUR; SKULBERG; UTKILEN, 1999; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006). Muitas espécies de cianobactérias possuem vesículas de gás, chamadas de aerótopos,

permitindo regular a sua posição na coluna d'água, conferindo-lhe vantagem ecológica em relação às outras espécies planctônicas (HAIDER *et al.*, 2003).

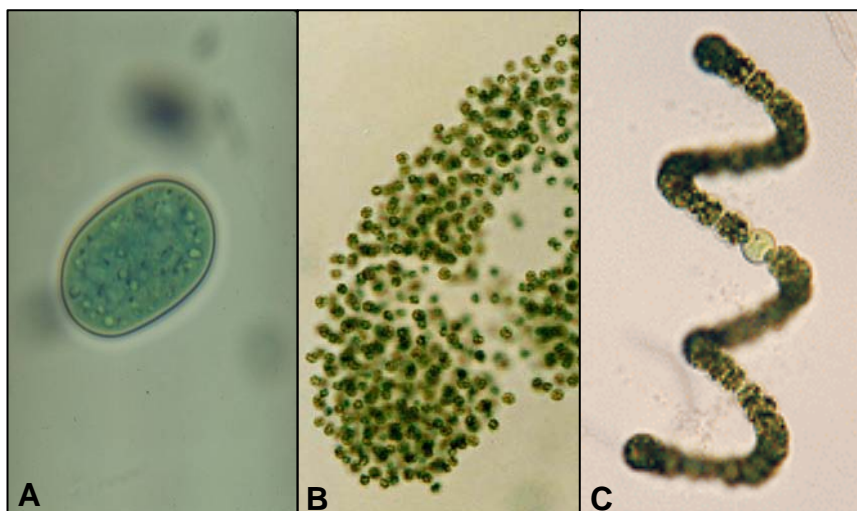


Figura 1. Formas de crescimento das cianobactérias. (A) Unicelular – *Synechococcus*; (B) colônias com mucilagem – *Microcystis*; (C) filamentosas – *Anabaena*.

Grande parte dos corpos hídricos de superfície recebe despejos de esgotos não tratados, alterando a qualidade da água e provocando desequilíbrio na biota aquática. O aumento da concentração de nutrientes é considerada a principal causa da eutrofização dos ambientes e, conseqüentemente, proporciona um maior desenvolvimento das cianobactérias, podendo formar florações.

As florações de cianobactérias são definidas por Ceballos, Azevedo e Bendate (2006) como “eventos de multiplicação e acumulação de cianobactérias e microalgas, seja durante horas ao longo do dia ou com maior duração, havendo registros de florações durante vários meses”. O desenvolvimento dessas florações é, segundo Haider *et al.* (2003), promovido pelas seguintes condições: (1) intensa iluminação solar; (2) moderadas a altas concentrações de nutrientes, como fósforo e

nitrogênio, provenientes de esgotos industriais e domésticos, bem como de áreas agrícolas (conforme citado anteriormente, outros autores já apontam esta condição); (3) temperatura da água entre 15-30°C e (4) pH da água maior do que 6. Este mesmo autor destaca que os fatores que provocam o desenvolvimento de florações tóxicas ainda não são precisamente conhecidos.

Há vários gêneros e espécies de cianobactérias que formam florações e que são capazes de produzir toxinas. No Brasil, os principais gêneros formadores de florações são *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix*, *Cylindrospermopsis* e *Nodularia*. Destacam-se ainda pela sua ampla distribuição, pela sua capacidade potencial de produzir toxinas e pelos efeitos que estas causam em outros organismos do ambiente aquático (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

1.3.2 Cianotoxinas

As cianotoxinas, denominação dada às toxinas produzidas pelas cianobactérias, são produtos naturais produzidos por cepas tóxicas de determinada espécie, isto é, uma população de cianobactérias de determinada espécie que possui a mesma descendência, ou proveniente de uma mesma cultura de laboratório, que é capaz de produzir toxina. Uma mesma espécie pode possuir cepas tóxicas e cepas não-tóxicas (CODD; MORRISON; METCALF, 2005).

A habilidade de uma cepa de cianobactéria produzir toxinas está associada com a posse de seqüência de genes para a produção da toxina e com a sua expressão em determinadas condições ambientais (HAIDER *et al.*, 2003; CODD; MORRISON; METCALF, 2005). Embora, ainda não estejam esclarecidas as causas da produção dessas toxinas, têm-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra herbivoria, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (FUNASA, 2003). Dessa forma, as cianotoxinas funcionariam como substâncias protetoras das cianobactérias frente aos predadores, geralmente protozoários, microcrustáceos, larvas de peixes, moluscos, entre outros organismos aquáticos. Estes consumidores passariam a preferir para sua alimentação o consumo de espécies não-tóxicas. Entretanto, esse maior consumo de fitoplâncton não tóxico leva à sua diminuição e ao crescimento acelerado das cianobactérias tóxicas, sob o efeito dos impactos eutrofizantes, facilitando, então, sua predominância e a morte de seus predadores, alterando ou destruindo as cadeias e teias alimentares, que exercem o controle sobre as populações fitoplanctônicas (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

No ambiente aquático, as toxinas são produzidas e armazenadas no interior das células das cianobactérias que estão em crescimento ativo, isto é, são as toxinas intracelulares ou particuladas. Somente são liberadas para o meio, tornando-se toxinas dissolvidas com a senescência das células, morte ou lise. A liberação contínua de toxinas para o ambiente ocorre em baixas concentrações, na faixa de 0,1 a 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de toxina (SIVONEN; JONES, 1999; CODD; MORRISON; METCALF, 2005).

As cianotoxinas podem ser classificadas, de acordo com os mecanismos de ação em órgãos e sistemas, em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas (SIVONEN; JONES, 1999; FUNASA, 2003; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

1.3.2.1 Neurotoxinas

As neurotoxinas são um grande grupo de compostos nitrogenados heterocíclicos com estrutura química diversificada (Figura 2) e com diferentes efeitos tóxicos em mamíferos (SIVONEN; JONES, 1999). Entretanto, o efeito final dessas toxinas é o mesmo, isto é, a paralisação da atividade muscular, causando a morte por parada respiratória após poucos minutos ou poucas horas de exposição (CODD, 2000; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

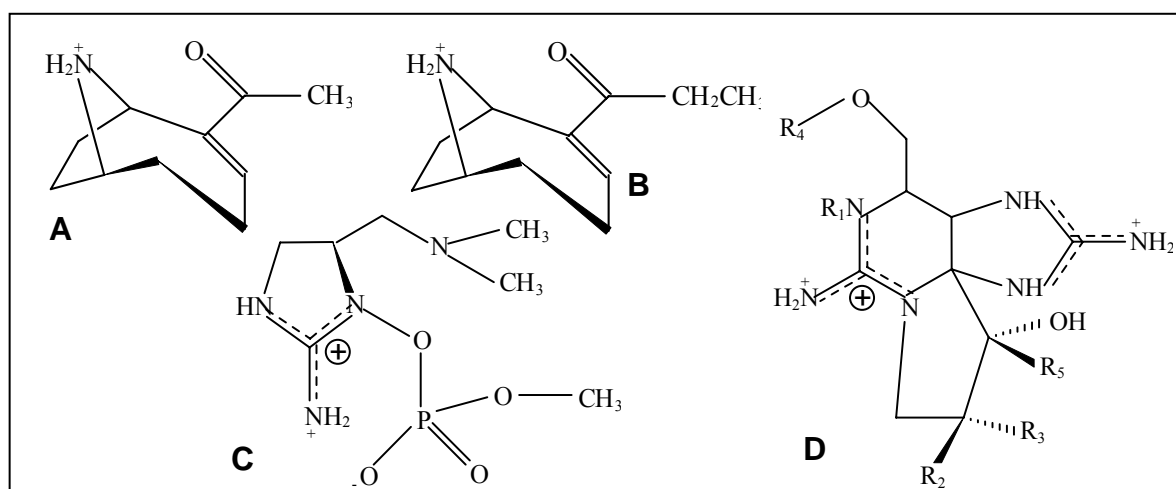


Figura 2. Estruturas químicas das neurotoxinas. (A) Anatoxina-a; (B) homoanatoxina-a; (C) Anatoxina-a (S); (D) estrutura geral das saxitoxinas.

A anatoxina-a (Figura 2A) é produzida por *Anabaena flos-aquae*, *Anabaena* ssp. (grupo *flos-aquae-lemmermannii*), *Anabaena planktonica*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon* e *Cylindrospermum*. A homoanantoxina-a (Figura 2B), homóloga à anterior, foi isolada da cianobactéria *Oscillatoria formosa* (*Phormidium formosum*) (SIVONEN; JONES, 1999).

Essas toxinas são alcalóides que agem como potente bloqueador neuromuscular de receptores para hormônios nervosos, como a acetilcolina. Sua ação ocorre pela ligação irreversível da toxina aos receptores da acetilcolina, não sendo degradada pela enzima que faz a degradação do neuormônio, a acetilcolinesterase. Animais selvagens e domésticos envenenados por essa toxina apresentam desequilíbrio, contração muscular, respiração ofegante e convulsões (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

A toxicidade de uma toxina pode ser avaliada através de experimentos com camundongos. Nesses testes, calcula-se a concentração da toxina que causa a morte de 50% dos organismos avaliados (DL_{50}). A aplicação da toxina pode ser por via oral ou intra-peritonal (i. p.), isto é, no interior da cavidade abdominal. Assim, a DL_{50} (i. p.) para a anatoxina-a pura é de 200 mg.kg^{-1} de peso corpóreo, com tempo de sobrevivência de 1 a 20 minutos (FUNASA, 2003; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

A anatoxina-a é estável no escuro, mas pura em solução ocorre rápida degradação fotoquímica com a luz solar. Em condições naturais de iluminação, pH entre 8 e 10 e

concentrações iniciais de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, a sua meia vida é de 14 dias (STEVENS; KRIEGER, 1991).

A anatoxina-a (S) é um organofosforado (Figura 2C), identificado em florações das cianobactérias *Anabaena flos-aquae* e *A. lemmermannii* (SIVONEN; JONES, 1999). Sua molécula é instável em temperaturas superiores a 4°C e se decompõe rapidamente em condições alcalinas (MATSUNAGA *et al.*, 1989 *apud* SIVONEN; JONES, 1999).

Essa neurotoxina tem atividade anticolinesterase, ou seja, inibe a ação da enzima colinesterase, que hidrolisa o neurotransmissor acetilcolina, por ligação irreversível a esta enzima. Seu mecanismo de ação é semelhante à anatoxina-a, impedindo a degradação da acetilcolina ligada aos receptores nervosos. Sua denominação, anatoxina-a (S), deve-se à intensa salivação provocada em animais intoxicados por ela. Além disso, também provoca sudorese, ritmo cardíaco lento ou acelerado, visão turva, lacrimejamento, secreção brônquica excessiva, dificuldade para respirar, tosse, vômitos, dor abdominal, diarreia, incontinência urinária, aumento da pressão sangüínea, dilatação das pupilas, fraqueza muscular, agitação, confusão e coma. A DL_{50} (i. p.), em camundongos, é de $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo, com tempo de sobrevivência de 10 a 30 minutos (SIVONEN; JONES, 1999; FUNASA, 2003).

Saxitoxina é um nome genérico dado a um grupo de neurotoxinas isoladas, inicialmente, de dinoflagelados marinhos que causam marés vermelhas, provocando, geralmente, intoxicação e morte de humanos e animais, sendo conhecidas como “venenos paralisantes de moluscos” (toxinas do tipo PSP – Paralytic Shellfish

Poison”) (CODD, 2000; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006). As saxitoxinas são alcalóides carbamatos com estrutura química sem a presença de grupo sulfato (saxitoxinas – STX); com um grupo sulfato (goniautoxinas – GTX) ou dois grupos sulfato (C-toxinas), ou podem apresentar grupos decarbamoil (dcSTX ou dcGTX) (SIVONEN; JONES, 1999). Essas toxinas, em temperatura ambiente e no escuro, sofrem lentas reações químicas de hidrólise. As C-toxinas perdem seu grupamento N-carbamoilsulfato e se transformam em dc-GTX (decarbamoil goniautoxinas). Estas últimas são mais tóxicas que as C-toxinas, aumentando a toxicidade da água durante as três primeiras semanas após a ocorrência de uma floração de cianobactérias produtoras de C-toxinas. As dc-GTX, GTX e STX são degradadas lentamente a produtos não tóxicos, sendo o tempo de meia vida de 1 a 10 semanas (JONES; NEGRI, 1997).

As saxitoxinas já foram isoladas dos gêneros *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Lyngbia*, *Cylindrospermopsis*, e, já confirmadas, das espécies *Aphanizomenon flos-aquae*, *Anabaena circinalis*, *Lyngbia wollei* e *Cylindrospermopsis raciborskii*. O modo de ação das saxitoxinas se caracteriza pela inibição da condução nervosa por bloqueio dos canais de sódio, afetando a permeabilidade ao potássio ou a resistência das membranas celulares. Os sinais clínicos da intoxicação humana incluem tontura, adormecimento da boca e de extremidades, fraqueza muscular, náusea, vômito, sede e aceleração da frequência cardíaca (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

Segundo Kuiper-Goodman, Falconer e Fitzgerald (1999), a DL_{50} (i. p.), em camundongos, para saxitoxina purificada é de $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo, enquanto para consumo oral, a DL_{50} é de $263 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo.

1.3.2.2 Hepatotoxinas

As toxinas mais comumente encontradas em florações de cianobactérias tóxicas são as hepatotoxinas microcistinas e nodularinas. Estas toxinas são peptídeos cíclicos com ação tóxica lenta nas células hepáticas, podendo causar a morte num intervalo de poucas horas a poucos dias (SIVONEN; JONES, 1999; FUNASA, 2003).

As espécies já identificadas como produtoras dessas toxinas são as seguintes (SIVONEN; JONES, 1999): (1) microcistinas: espécies planctônicas de *Anabaena*, *Microcystis*, *Oscillatoria (Planktothrix)*, *Nostoc* e *Anabaenopsis*, além da espécie terrestre *Hapalosiphon hibernicus*.; (2) nodularinas: somente a espécie *Nodularia spumigena*.

Estas toxinas contêm em sua estrutura química entre cinco (nodularinas) e sete aminoácidos (microcistinas), com dois aminoácidos do peptídeo linear condensados, formando um composto cíclico (Figura 3). Eles são solúveis em água e não são capazes de penetrar diretamente nas membranas celulares de animais, vegetais e bactérias. Para manifestar seu efeito tóxico, a entrada nas células ocorre através de proteínas que atuam como transportadores de membrana, cuja função é fazer o

transporte de compostos bioquímicos essenciais ou nutrientes para as células (SIVONEN; JONES, 1999).

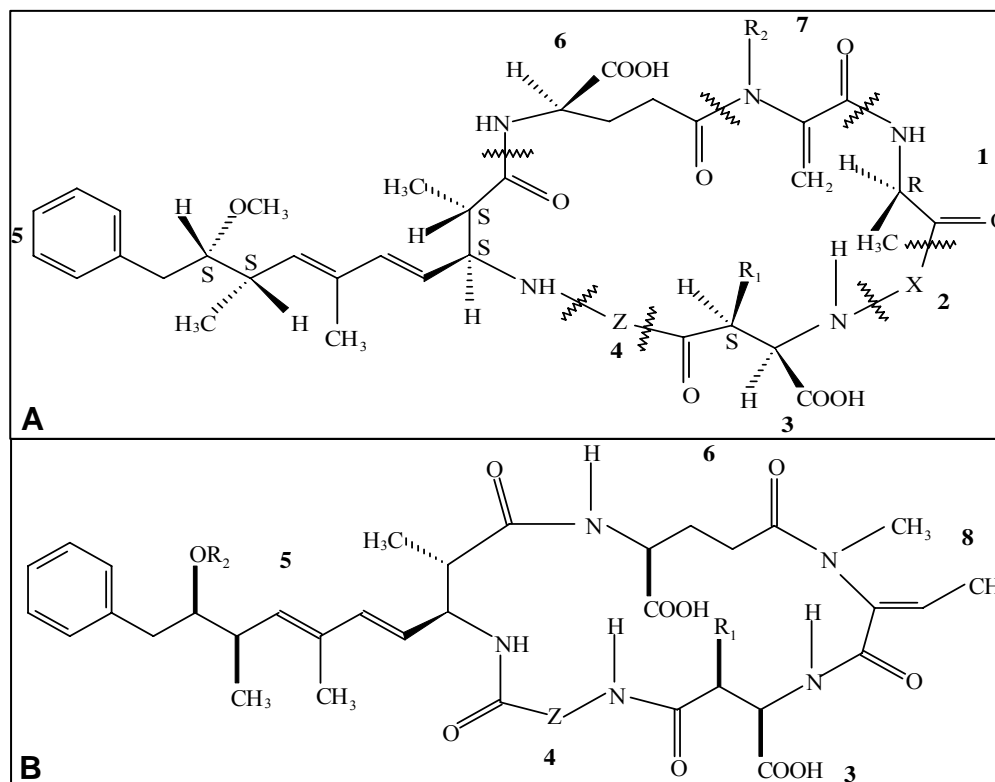


Figura 3. Estrutura geral das (A) microcistinas e (B) nodularinas.

Na estrutura da microcistina (Figura 3A), as posições X e Z são dois L-aminoácidos variáveis e ADDA⁵ é o ácido 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico, considerado responsável pela toxicidade dessas hepatotoxinas. É a partir do ADDA que a toxina se une às enzimas chamadas proteínas fosfatases, inibindo-as e desencadeando seu efeito tóxico (SIVONEN; JONES, 1999; FUNASA, 2003). A inibição dessas proteínas gera a destruição do citoesqueleto dos hepatócitos, resultando na desestruturação do fígado. Surgem vazios internos que são preenchidos por sangue, causando, assim, uma hemorragia intra-hepática (DAWSON, 1998). As nodularinas (Figura 3B) afetam as células hepáticas e têm

mecanismos de ação idênticos aos das microcistinas (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

Segundo Kuiper-Goodman, Falconer e Fitzgerald (1999), a DL_{50} (i. p.), em camundongos, é de 25-150 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo e a DL_{50} oral é de 5.000-10.900 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo. Já para as nodularinas, a DL_{50} (i. p.), em camundongos, é 50-500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006). Estas hepatotoxinas são muito estáveis e resistentes à hidrólise química e oxidação, em pH neutro. Em condições naturais e no escuro, persistem por meses ou anos. Porém, foram observadas hidrólises lentas a temperaturas de 40°C e pH alto ou baixo, sendo necessárias 10 semanas, em pH 1, e mais de 12 semanas, em pH 9, para degradação de 90% da concentração total de toxina (HARADA *et al.*, 1996 *apud* SIVONEN; JONES, 1999).

Atualmente são conhecidas mais de 60 variantes estruturais de microcistinas e apenas oito variantes de nodularinas, sendo que uma delas não é tóxica. As microcistinas são denominadas de acordo com as variações em seus dois L-aminoácidos, por exemplo, microcistina-LR (leucina-arginina), microcistina-RR (arginina-arginina) e microcistina-YA (tirosina-alanina) (FUNASA, 2003).

A morte humana, em decorrência da intoxicação por microcistina, teve seu primeiro registro no caso ocorrido na cidade de Caruaru/PE, em 1996. Naquela época, 52 pessoas, submetidas ao tratamento de hemodiálise, faleceram devido à intoxicação intravenosa por microcistina (JOCHIMSEN *et al.*, 1998). A água que chegava à clínica não recebia tratamento adequado, restando microcistina dissolvida na água

de diálise. A causa da morte das vítimas foi lesão grave no fígado, chegando a ser encontrada uma concentração de microcistina de 30.000 a 600.000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de tecido hepático. O estudo posterior de Azevedo *et al.* (2002) estimou uma concentração de 19,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina dissolvida na água que abastecia a clínica de hemodiálise.

A cilindrospermopsina também é uma toxina hepatotóxica, embora sua estrutura química seja um alcalóide (Figura 4). Esta toxina é produzida por cianobactérias dos gêneros *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Umezakia natans* e *Aphanizomenon ovalisporum* e também pode causar danos no baço, rins e coração (SIVONEN; JONES, 1999). Sua ação é mais lenta do que as outras hepatotoxinas, requerendo um período de cinco a sete dias para produzir seu efeito tóxico, ou seja, a inibição da síntese protéica (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006). Em camundongos, a DL_{50} (i. p.) após 24 horas é de 2.100 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo e após 5-6 dias a DL_{50} (i. p.) passa a ser 200 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (KUIPER-GOODMAN; FALCONER; FITZGERALD, 1999). A cilindrospermopsina é estável no escuro e degrada lentamente a temperaturas acima de 50°C. No entanto, na presença de luz solar e pigmentos fotossintéticos, a degradação é rápida, sendo necessários de 2 a 3 dias para degradação de 90% da concentração total de toxina (CHISWELL *et al.*, 1999 *apud* SIVONEN; JONES, 1999).

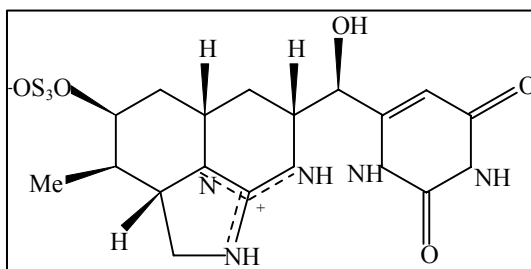


Figura 4. Estrutura química da cilindrospermopsina.

1.3.2.3 Dermatotoxinas

As dermatotoxinas compreendem dois grupos de toxinas, os lipopolissacarídeos (LPS) e os alcalóides dermatotóxicos, causadores de reações na pele humana ao contato com as células das cianobactérias.

Os LPS são encontrados na membrana externa da parede celular das bactérias Gram negativas, e das cianobactérias, onde formam complexos com proteínas e fosfolipídios. A estrutura do LPS é composta por um açúcar condensado, geralmente hexose, e um lipídio, normalmente um ácido graxo C₁₄-C₁₈. O ácido graxo é o componente do LPS que atua como agente causador de irritações e reações alérgicas nos tecidos humanos e de outros mamíferos que estiverem em contato com as células (SIVONEN; JONES, 1999).

Segundo Ceballos, Azevedo e Bendate (2006), essas toxinas já foram isoladas de *Microcystis flos-aquae*, *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena circinalis*, *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Phormidium spp.* Embora existam poucos estudos sobre estas toxinas em cianobactérias, eles indicam menor toxicidade do que as toxinas de origem bacteriana.

Os alcalóides dermatotóxicos foram isolados de cianobactérias marinhas de origem bentônica, como *Lyngbia majuscula*, *Oscillatoria* e *Schizothrix*. Essas toxinas causam dermatites severas em nadadores quando os filamentos ficam em contato com a pele, além de severas inflamações oral e gastrintestinal nos casos de

ingestão acidental (SIVONEN; JONES, 1999; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

1.4 Processo de tratamento de água convencional

A água utilizada para consumo da população humana deve ser submetida a um processo de tratamento antes de abastecer as residências. Isso ocorre, porque a maioria dos mananciais utilizados como fonte de água estão com a qualidade comprometida. Como não podem ser prontamente utilizadas, uma vez que não estão de acordo com o padrão de potabilidade para água destinada ao consumo humano, representam risco à saúde e, por isso, devem ser tratadas.

Muitos desses corpos d'água abastecem ETAs e, dependendo da qualidade da água bruta que chega a ETA, é necessário um tratamento específico. A Resolução CONAMA nº 357/2005 “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”, estabelece que águas enquadradas como Classe 2 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional, ou seja, clarificação com utilização de coagulação e floculação, seguida de desinfecção e correção de pH. As águas enquadradas como Classe 3 também podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou tratamento avançado, isto é, técnicas de remoção e/ou inativação de constituintes refratários aos processos

convencionais de tratamento, os quais podem conferir à água características, tais como cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica.

O Padrão de Potabilidade brasileiro está definido pela Portaria nº 518, do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, que “estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências” (BRASIL, 2004). A Tabela 1 apresenta alguns parâmetros estabelecidos por essa Portaria, relativos ao controle das cianobactérias e cianotoxinas, objeto de estudo dessa Dissertação.

Tabela 1. Parâmetros de controle, referentes às cianobactérias e cianotoxinas, estabelecidos pela Portaria nº 518 em água para consumo humano. Adaptado de Cybis *et al.* (2006).

Parâmetro	Limite	Condição	Observação
Ensaio toxicológico (com camundongos)	Contagem de cianobactérias > 20.000 cél.mL ⁻¹	Análise da água do manancial	Frequência de análise: semanal, no ponto de captação
Contagem de Cianobactérias	Até 10.000 cél.mL ⁻¹	Análise da água do manancial no ponto de captação	Frequência de análise: mensal
	Acima de 10.000 cél.mL ⁻¹	Análise da água do manancial no ponto de captação	Frequência de análise: semanal
Análise de cianotoxinas	Microcistina	1 µg.L ⁻¹	Análise obrigatória
	Cilindrospermopsina	15 µg.L ⁻¹	Análise recomendada
	Saxitoxina	3 µg.L ⁻¹	Análise recomendada

No Brasil, até meados da década de 70, a maioria das ETAs construídas empregavam o tratamento convencional como tecnologia de tratamento da água (DI BERNARDO, 1995). Este tipo de tratamento é utilizado na produção de água tratada a partir de águas brutas de mananciais superficiais, expostas a diversas fontes de poluição da água. As águas desses mananciais, geralmente, encontram-se com cor e turbidez elevadas, presença de ferro e manganês, além de altas densidades de fitoplâncton.

As ETAs que empregam essa tecnologia, apresentam as seguintes etapas de tratamento (Figura 5): coagulação, floculação, sedimentação e filtração, antes do acondicionamento final para posterior distribuição. Cada uma das etapas do tratamento convencional será descrita a seguir, de acordo com Di Bernardo e Dantas (2005).

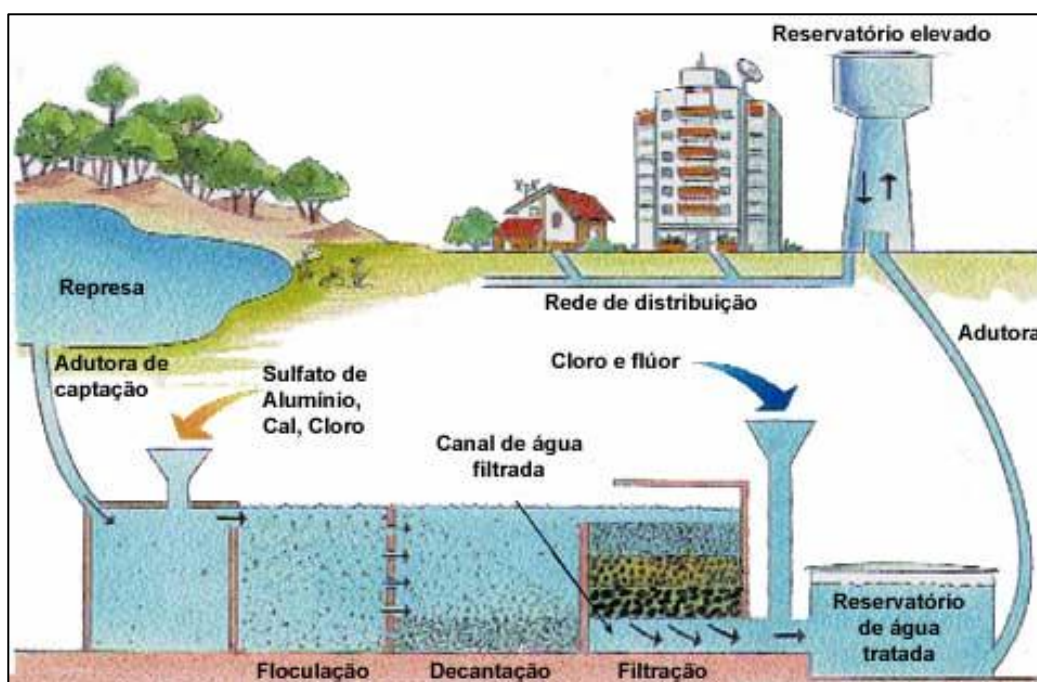


Figura 5. Representação esquemática de uma ETA convencional.

1.4.1 Coagulação

A etapa de coagulação ocorre na unidade de mistura rápida da ETA convencional. Constitui-se na primeira etapa de tratamento pela qual a água bruta é submetida, logo após sua entrada na Estação. É uma etapa muito rápida, com duração de segundos, variando de décimos de segundo a cerca de 100 segundos.

A coagulação consiste na adição de produtos químicos, chamados de coagulantes, à água. Os coagulantes mais comuns são o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, embora o policloreto de alumínio também venha sendo utilizado pelas ETAs brasileiras. O coagulante utilizado vai depender das características físico-químicas da água bruta e do desempenho da ETA.

O coagulante tem a função de promover a reunião de partículas presentes na água, como matéria orgânica, colóides e até mesmo células de algas e cianobactérias, que apresentam carga elétrica superficial negativa. Em contato com a água, o coagulante reage, formando espécies hidrolisadas, com carga elétrica superficial positiva. Assim, por atração de cargas opostas, permite às partículas unirem-se entre si.

Quando a água bruta apresenta uma grande concentração de células de algas e/ou cianobactérias, é necessária a aplicação de uma maior dosagem de coagulante, pois as células apresentam carga elétrica superficial negativa.

1.4.2 Floculação

As substâncias coloidais, a matéria orgânica e os microrganismos, que se uniram na etapa de coagulação continuam se agregando, formando flocos de impurezas. Esse é o mecanismo da etapa de floculação. Essa etapa ocorre na unidade de mistura lenta da ETA, imediatamente após a coagulação. A mistura lenta da água permite que os flocos formados se choquem com as impurezas presentes na água, formando flocos grandes e densos que sedimentam por gravidade.

Na presença de altas concentrações de células de organismos fitoplanctônicos, pode ser necessária a utilização de um polímero como auxiliar de floculação. Esse polímero auxilia na formação de flocos mais densos, possibilitando sua sedimentação por gravidade.

1.4.3 Sedimentação

A sedimentação ocorre após a floculação nos decantadores da ETA. Consiste em um fenômeno físico em que os flocos, formados na etapa de floculação, apresentam movimento descendente, devido à ação da gravidade. A remoção dos flocos proporciona a clarificação da água e acúmulo das impurezas no fundo dos decantadores.

1.4.4 Filtração

Após a sedimentação, segue-se a etapa de filtração, em que a água escoar através de um meio granular, que pode ser areia ou areia e antracito, presente nos filtros rápidos. A filtração consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais e de microrganismos presentes na água que permaneceram no sobrenadante que passa dos decantadores para os filtros.

Em geral, este é o processo final de remoção de impurezas realizado em uma ETA e, portanto, principal responsável pela produção de água tratada com qualidade de acordo com o Padrão de Potabilidade, estabelecido pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, anteriormente citada.

Em eventos de florações de algas e/ou cianobactérias, em que há elevada concentração de células na água, pode ocorrer a formação de flocos leves, na etapa de floculação, e que flutam nos decantadores na sedimentação. Assim, ocorre a passagem dos flocos para os filtros, causando sua obstrução em pouco tempo de funcionamento e aumentando a frequência de lavagem dos filtros.

1.4.5 Desinfecção

Posterior à filtração ainda há a desinfecção da água, principalmente utilizando substâncias químicas à base de cloro, elimina ou inativa a maior parte dos microrganismos patogênicos que ainda podem estar presentes na água. Em seguida, ainda há a fluoretação e, se necessário, a correção de pH. A aplicação de flúor ajuda na prevenção da cárie dentária e a correção de pH é necessária quando a água tratada não apresenta pH na faixa de 6 a 9,5, conforme determina a Portaria nº 518 (BRASIL, 2004).

1.4.6 Processo de tratamento convencional e remoção de microcistina

Diversos autores, como apresentado no item 1.1, já demonstraram que o tratamento convencional é eficiente na remoção de células de cianobactérias, porém, não é eficiente na remoção das toxinas produzidas por elas, como a cianotoxina microcistina. Neste caso, o uso de tecnologias avançadas de tratamento, como adsorção, tem sido a alternativa para resolver esse problema.

A eficiente remoção de células de cianobactérias obtida com o tratamento convencional foi demonstrada por Hoeger *et al.* (2004). Avaliando o tratamento compreendendo floculação, sedimentação, filtração em filtros de areia e cloração, foi demonstrada uma eficiência de 99,9% na remoção de células. Em experimento

piloto, constituído por coagulação com sulfato de alumínio, floculação, sedimentação e filtração, Chow *et al.* (1999) obtiveram mais de 99% de remoção de células de *Microcystis aeruginosa*. Esse percentual também foi obtido por Drikas *et al.* (2001) avaliando a mesma seqüência de tratamento.

Já o trabalho de Himberg *et al.* (1989) comparou diferentes seqüências de tratamento para remoção de toxina proveniente das cianobactérias *Microcystis* e *Oscillatoria*. As seqüências compreendiam floculação (com sulfato de alumínio e cloreto férrico), filtração e cloração, mostrando-se ineficientes na remoção das toxinas. Uma pequena redução na concentração das toxinas foi constatada, entre 11 e 32%. Quando adicionada a etapa de adsorção, utilizando CAP, a remoção aumentou ligeiramente para 13-34%, pois a dosagem de CAP utilizada foi baixa (5 mg.L⁻¹). Ainda segundo esses autores, a utilização de filtros de carvão ativado, após a filtração, ou o uso de ozônio, antes da floculação, promovem uma remoção de 100% dessas toxinas. Entretanto, Lambert, Holmes e Hrudey (1996) verificaram uma remoção de microcistina de 7-90% utilizando uma dosagem de CAP de 30 mg.L⁻¹.

1.5 Emprego de carvão ativado no tratamento de água convencional

1.5.1 Caracterização do Carvão Ativado

A remoção de algumas substâncias inorgânicas e orgânicas indesejáveis presentes na água destinada ao abastecimento público requer um tratamento complementar,

além das etapas do tratamento convencional. Substâncias causadoras de cor, gosto e odor, como metil-isoborneol (MIB) e geosmina, agrotóxicos e cianotoxinas podem ser removidas através da adsorção em Carvão Ativado (CA) (BRASIL; BRANDÃO, 2005; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; DONATI *et al.*, 1994; KURODA *et al.*, 2005; entre outros).

O CA é uma substância carbonácea inerte, que pode ser produzida a partir de diferentes matérias-primas. No Brasil, é comum a utilização de madeira, osso, casca de coco e carvão betuminoso e sub-betuminoso. O material usado na produção do carvão e a forma de ativação produzem CAs com estrutura interna e distribuição de tamanho de poros distintas, resultando diferenças nas propriedades adsorptivas. Superfície específica, tamanho e estrutura de poros, reatividade dos componentes do material são importantes para determinar a eficiência de adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; DONATI *et al.*, 1994).

Comercialmente, o CA pode ser encontrado em duas formas, granular (CAG) e pó (CAP). O tipo de carvão que será utilizado depende do problema que a ETA enfrenta no seu processo de tratamento e da própria estrutura física da Estação (BRANDÃO; SILVA, 2006; SNOEYINK, 1990).

Na produção do CA, a matéria-prima é submetida aos processos de carbonização e ativação. A carbonização ocorre na ausência de ar, em que o material é pirolisado em altas temperaturas, entre 500 e 800°C. Este processo inicia a formação da estrutura interna porosa dos grãos do CA. Em seguida, realiza-se ativação do carvão carbonizado. A ativação pode ser realizada através de vapor d'água, substâncias

químicas ou plasma, a temperaturas de 800 a 900°C. Esta etapa consiste na reação de um agente oxidante, como o oxigênio, com o carbono presente no carvão carbonizado. Há formação de gás carbônico que se difunde pelo carvão abrindo novos poros e formando a estrutura porosa final do CA. Quanto maior for a quantidade de carbono, maior a reatividade do carvão para a formação da sua estrutura interna de poros.

Os grãos de CA podem apresentar diferentes tipos de poros, classificados de acordo com o seu diâmetro (BRANDÃO; SILVA, 2006), como 1) microporos primários, menor que 1,2 nm; 2) microporos secundários, entre 1,2 e 2 nm; 3) mesoporos, entre 2 e 50 nm; e 4) macroporos, maior que 50 nm. A distribuição do volume dos poros e a área superficial são fundamentais para avaliar a eficiência de adsorção do CA, pois a máxima adsorção é proporcional ao tamanho da área superficial dentro dos poros que estão acessíveis para ocorrer a adsorção (COELHO; VAZZOLER, 2005; KURODA *et al.*, 2005; SNOEYINK, 1990).

A avaliação da capacidade adsorptiva do CA, ou seja, a quantidade de substância que o CA pode acumular, pode ser realizada utilizando diferentes índices, como seguem (DI BERNARDO; DANTAS, 2005):

- a) Número de Melaço ou Índice de Descoloração: avalia a capacidade do CA na remoção de moléculas com grande massa molar;
- b) Índice de Fenol: determina a quantidade de CA (em mg) necessária para reduzir 100 mg de fenol para 10 mg em solução aquosa;

c) Índice de Azul de Metileno: está relacionado com a área superficial dos poros maiores que 1,5 nm;

d) Número de Iodo: relaciona-se com a adsorção de moléculas de pequena massa molecular.

Segundo Donati *et al.* (1994) e Di Bernardo e Dantas (2005), os parâmetros mais importantes para avaliar a capacidade adsortiva de um determinado tipo de CA são Número de Iodo, Índice de Azul de Metileno, distribuição de tamanhos dos poros e área superficial dos poros. Além disso, afirmam que estes mesmos parâmetros, avaliados de forma isolada, são muito específicos e não devem ser usados como indicadores gerais da eficiência dos CAs. Porém, a determinação das isotermas de adsorção para remoção de uma substância específica da água é o melhor indicador da potencialidade do uso de um certo tipo de CA.

Os efeitos da porosidade dos carvões ativados em pó, produzidos a partir de madeira e coco, na adsorção de microcistina-LR, foram avaliados por Pendleton, Schumann e Wong (2001). Os autores concluíram que a combinação do volume de microporos secundários e mesoporos são critérios principais a serem considerados para a escolha do CAP mais eficiente na remoção dessa toxina.

1.5.2 Princípios da adsorção

A adsorção de substâncias envolve a acumulação destas na interface entre duas fases. Em se tratando da adsorção de substâncias na água por CA, as fases são líquido/sólido. A molécula adsorvida é chamada adsorvato, enquanto o sólido, que fica suspenso ou em contato com a água, onde se dá a adsorção, é o adsorvente. Os adsorvatos são retidos na superfície do adsorvente por várias forças químicas como pontes de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. A reação é reversível. Moléculas acumulam-se até que a reação de adsorção se equilibre com a reação de dessorção. Quando isso ocorre, atinge-se o equilíbrio e não ocorre mais acumulação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; SNOEYINK, 1990).

O processo de adsorção inicia quando o adsorvato em solução é transportado até a camada limite de água que circunda a partícula adsorvente. O transporte ocorre por difusão, sedimentação ou mistura turbulenta. Em seguida, o adsorvato é transportado até a camada estacionária de água em volta da partícula adsorvente, passa através dos poros sendo, finalmente, adsorvido. O tamanho molecular e o tamanho da partícula adsorvente são importantes na taxa de adsorção, pois o tamanho do adsorvente é que determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros, ou seja, os locais em que ocorre adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; SNOEYINK, 1990). O tamanho de poros do CA também desempenha papel importante, pois o tamanho da molécula a ser adsorvida deve ser equivalente ao tamanho dos poros, caso contrário, a molécula não consegue chegar nos sítios de adsorção, permanecendo livre em solução.

Existem outros fatores que podem influenciar a adsorção e devem ser avaliados de forma a obter-se a máxima eficiência do CA. Em avaliações experimentais, de acordo com Kuroda *et al.* (2005), pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção podem favorecer ou dificultar o processo.

As moléculas são facilmente adsorvíveis quando apresentarem carga elétrica superficial neutra. Quando ionizadas, devido a variação no pH da solução, essas moléculas tem maior atração com a água, dificultando a adsorção. O tempo de contato e a agitação proporcionam o encontro entre o CA e as moléculas que devem ser adsorvidas, por isso, dependendo das concentrações de ambos e da eficiência de adsorção do CA, um tempo de contato maior ou menor deve ser necessário para atingir o equilíbrio. Quando mais de uma substância adsorvível estiver presente na água, a quantidade de CA utilizada para adsorver um composto específico deve ser maior, já que parte da superfície do adsorvente é ocupada pelos compostos competidores (SNOEYINK, 1990).

A eficiência de adsorção do CA comercial e a estimativa de sua viabilidade econômica para aplicação em ETAs podem ser avaliadas através de ensaios que determinem sua Isoterma de adsorção (NG *et al.*, 2002). Uma Isoterma é a representação gráfica da relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de peso de adsorvente (CA), à temperatura constante (SNOEYINK, 1990), e a quantidade de adsorvato remanescente em solução, no equilíbrio.

Os principais fatores que determinam a forma da isoterma são o número de substâncias em solução e suas capacidades adsorptivas, a concentração inicial em solução, o grau de competição entre as substâncias pelos locais de adsorção e as características do CA (NG *et al.*, 2002).

Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água, mas os mais comuns são o de Langmuir e o de Freundlich.

O modelo mais simples é a Isoterma de Langmuir (NG *et al.*, 2002) usado para descrever processos de adsorção monocamada. Esta equação é baseada na cinética de adsorção e pressupõe uma superfície uniforme, uma única camada de material adsorvido e temperatura constante. O modelo é útil quando existe uma forte interação específica entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, sem a formação de multi-camada de substâncias adsorvidas. A taxa de adsorção deve ser proporcional à concentração do adsorvato em solução e à área superficial do adsorvente disponível para ocorrer a adsorção.

A Isoterma do modelo de Freundlich é a mais utilizada. A equação de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Está baseada na distribuição do adsorvato entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (água) no equilíbrio (KURODA *et al.*, 2005; NG *et al.*, 2002). Por essas razões, este será o modelo utilizado para avaliar os ensaios de adsorção neste estudo. A Equação de Freundlich apresenta a seguinte forma:

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

Onde:

q_e é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ($\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$);

C_e é a concentração do adsorvato remanescente em solução, no equilíbrio ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$);

K e n são coeficientes determinados empiricamente.

As constantes K e n podem ser determinadas, segundo Ng *et al.* (2002), quando os dados da equação são plotados como X-Y (Figura 6), em que $y = \log q_e$ e $x = \log C_e$, a inclinação da curva é $1/n$ e a interceptação do eixo Y é $\log K$.

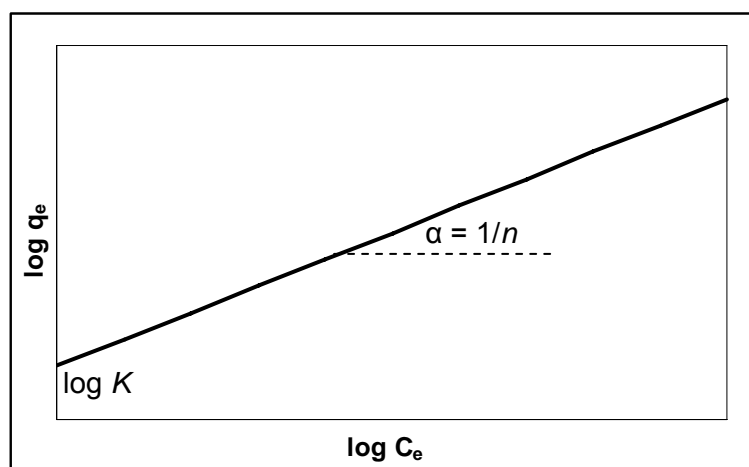


Figura 6. Esquema da Isoterma de Freundlich. Adaptado de Brandão e Silva (2006).

1.5.3 Adsorção por Carvão Ativado Granular (CAG)

A utilização de CAG no processo de tratamento de água ocorre na forma de meios filtrantes em tanques ou filtros através dos quais a água permeia. A superfície dos

poros do CAG vai sendo coberta por compostos químicos, retidos por adsorção, até que o carvão não seja mais capaz de reter substâncias. Quando isso ocorre, o carvão está saturado e precisa ser retirado, reativado ou substituído por outro novo. O CAG pode ser utilizado como etapa de filtração/adsorção em que a filtração ocorre combinada à adsorção ou, mais comumente, como pós-adsorção, sendo o filtro de CAG posicionado após a filtração rápida, permitindo que a água já filtrada passe pelo CAG apenas para remover compostos orgânicos dissolvidos. (BRANDÃO; SILVA, 2006).

A utilização de CAG demanda a construção de instalações específicas para esse fim. Sua utilização pode ser economicamente onerosa e demanda pessoal qualificado para sua operação (LAWTON; ROBERTSON, 1999). Entretanto, sua utilização é preferível quando os problemas de gosto e odor, ou presença de compostos orgânicos, entre eles cianotoxinas, ocorrem praticamente durante todo o ano (FERREIRA FILHO, 1996).

Coelho e Vazzoler (2005) compararam a eficiência de adsorção do herbicida atrazina entre CAG e zeólita, ambos utilizados como meio filtrante em tratamento de água e concluíram que o CAG pode ser plenamente utilizado na remoção desse herbicida em águas de abastecimento. Avaliando o desempenho do carvão através da Isoterma de Freundlich, constataram que este é o modelo que melhor representa a adsorção das moléculas do herbicida atrazina na superfície do CA.

Mouchet e Bonnélye (1998) demonstraram que a remoção de microcistina por filtros de CAG pode ser superior a 90%, quando utilizada água natural contendo 30-50

$\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR e com taxa de aplicação de 7.000 – 12.000 m^3 de água por m^3 de carvão. Além disso, constataram que pode haver remoção de toxina por biodegradação dentro do próprio filtro. Esse mesmo percentual de remoção foi relatado por Svrcek e Smith (2004).

Himberg *et al.* (1989) testaram a seqüência de tratamento compreendendo floculação com sulfato de alumínio, filtração em filtros de areia, filtração em CAG e cloração e obtiveram 100% de remoção para toxinas provenientes de uma floração composta por *Microcystis wesenbergii* e *M. viridis* e do cultivo de *Oscillatoria agardhii*.

1.5.4 Adsorção por Carvão Ativado em Pó (CAP)

O uso de CAP tem sido a alternativa para ETAs já existentes, pois o CAP pode ser aplicado diretamente na água, sem a necessidade de construção de novas instalações para implantação de filtros de CAG, embora, possa ser utilizado em ETAs novas. Também é a solução quando os problemas de gosto e odor ou mesmo de florações de cianobactérias, em que seja necessária a remoção de toxinas, são sazonais (BRASIL, 2004; BRASIL; BRANDÃO, 2005; DONATI *et al.*, 1994; SNOEYINK, 1990).

O CAP, misturado à água, entra em contato com as partículas orgânicas que devem ser removidas através da adsorção. Após um determinado tempo de contato, o CAP

deve ser removido da água. Esta remoção pode ser feita junto com o lodo dos decantadores ou durante a lavagem dos meios filtrantes, dependendo do ponto de aplicação do CAP na ETA. Os locais mais comuns, de acordo com Brandão e Silva (2006), são (1) após a captação da água bruta; (2) na unidade de mistura rápida, ou seja, na etapa de coagulação; e (3) na entrada dos filtros.

A aplicação na captação da água bruta, isto é, na entrada da água na ETA, proporciona um maior tempo de contato entre o CAP e a água, favorecendo o processo de adsorção. Cabe ressaltar que, para isso, a distância entre a ETA e a captação deve ser razoável, caso contrário, não haverá um maior tempo de contato. Entretanto, requer uma dosagem maior de CAP, pois algumas impurezas que poderiam ser removidas nas etapas seguintes do tratamento, poderão ser adsorvidas pelo carvão. O ponto mais comum de aplicação de CAP, na ETA convencional, é na etapa de coagulação; possibilitando boa mistura e tempo de contato razoável, porém, pode ocorrer interferência do coagulante no processo de adsorção. Já na entrada dos filtros, a interferência no processo de adsorção, por substâncias indesejáveis, é minimizado, mas pode ocorrer passagem de CAP pelos filtros. Com isso, prejudica a qualidade da água filtrada e reduz a duração das carreiras de filtração, devido à sobrecarga de sólidos.

A literatura mostra a utilização de CAP na remoção de diferentes substâncias da água. Os compostos mais estudados são MIB e geosmina, por serem responsáveis pelas características organolépticas de gosto e odor da água, além da remoção da cianotoxina microcistina, objeto de estudo do presente trabalho.

Na tentativa de prever a concentração CAP e o tempo de contato necessário para remover determinada concentração inicial de MIB e geosmina, Cook, Newcombe e Sztajn bok (2001) fizeram uso de software. As previsões mostraram-se corretas, porém, necessitando ainda serem validadas sob condições reais. Além disso, os resultados dos ensaios de jarros mostraram que, em águas com turbidez moderada, o processo de coagulação/floculação não afetou a eficiência de adsorção do CAP. Entretanto, quando a turbidez é elevada, a dosagem de CAP deve ser aumentada para compensar a redução da adsorção pela formação de flocos. Assim, recomendam que a adição de CAP seja feita, pelo menos, 30 minutos antes da adição do coagulante, aumentando o tempo de contato do CAP e evitando interferência da floculação.

Donati *et al.* (1994) avaliaram a capacidade de oito carvões, de materiais diferentes (mineral, coco, madeira e turfa), na remoção de microcistina-LR. Seus resultados mostraram haver diferenças entre eles, devido ao material de origem, sendo o carvão de madeira o mais eficiente. Concluiu, também, que a eficiência na remoção da microcistina depende do volume de mesoporos presentes no CA.

Na tentativa de obter CA de baixo custo em países em desenvolvimento, Warhurst *et al.* (1997) produziram CA a partir da casca da semente da árvore *Moringa oleifera*. Em avaliação experimental, com $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina-LR em solução, 10 mg deste CA reduziu 93-98% da concentração inicial da toxina e com 50 mg.L^{-1} , a remoção foi abaixo do limite de detecção da técnica HPLC-DAD (cromatografia líquida de alta performance com detecção de diodo), ou seja, abaixo de $0,08 \mu\text{g.L}^{-1}$.

As isothermas de Freundlich, para remoção de geosmina, de cinco diferentes CAs preparados em laboratório e estação-piloto foram comparadas com a isoterma de um CA comercial, no estudo de Ng *et al.* (2002). O trabalho mostrou que os CAs foram capazes de remover geosmina da água, mas a eficiência dependeu do material de origem do CA.

Maatouk *et al.* (2002) compararam diferentes seqüências de tratamento compreendendo pré-oxidação (ozonização e cloração), coagulação, floculação adsorção em CAP (20 e 40 mg.L⁻¹) e filtração em filtros lentos de areia na remoção de microcistina proveniente de uma água bruta com floração de *Aphanizomenon flos-aquae*. Seus resultados mostraram que a remoção da toxina atingiu 98% de remoção, embora esse percentual somente foi alcançado quando combinada a pré-cloração com doses elevadas de CAP. Os autores concluíram que o tratamento proposto, combinando ozonização e adsorção com CAP, é eficaz na remoção de microcistina.

O estudo de Lee e Walker (2006), comparando a eficiência de adsorção de microcistina entre CAP de madeira e coco, mostrou que o carvão de madeira é mais eficiente na sua remoção (80% contra 20% do CAP de coco), em função de seu maior volume de mesoporos, assim como demonstrado por Donati *et al.* (1994). Os autores também avaliaram a remoção de microcistina associando a adsorção em CAP com ultrafiltração. O uso de CAP aumentou o desempenho de remoção das membranas utilizadas, sendo que a remoção da toxina aumentou com o incremento da dosagem do CAP. Os autores demonstraram que a associação entre adsorção

(utilizando CAP de madeira) e ultrafiltração pode atingir mais de 95% de remoção de microcistina.

No Brasil, também existem estudos sobre a remoção de MIB e geosmina, mas ainda são poucos os que avaliam a eficiência de CAs na remoção de microcistina. Entre eles podem ser destacados os trabalhos pioneiros de Brasil e Brandão (2005) e Kuroda *et al.* (2005). O estudo de Brasil e Brandão (2005) sugere que o melhor ponto de aplicação de CAP seria a captação, pois evita a interferência do coagulante no processo de adsorção. Conclui também que o modelo de decaimento logarítmico é uma ferramenta simples e mais adequada para ser utilizada pelas companhias de saneamento do que os modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir. Essa ferramenta permite a seleção do CAP mais eficiente, bem como sua melhor dosagem, na remoção de microcistina.

Kuroda *et al.* (2005) caracterizaram dez tipos de CA (quatro CAGs e seis CAPs), produzidos no Brasil, quanto à distribuição do volume de poros e isothermas de adsorção, a fim de avaliar o mais eficiente na remoção de microcistina. Seus dados demonstraram que os CAs analisados possuem baixa capacidade adsorptiva na remoção da toxina. Salientam também que a determinação dos Índices de Iodo e Azul de Metileno, bem como a estimativa do volume de micro e mesoporos, são ferramentas simples e eficientes no controle da qualidade dos CAs usados nas ETAs.

No Brasil, diferentes tipos de CAP são produzidos e disponibilizados comercialmente às ETAs. Em função dessa variedade e do atual Padrão de Potabilidade (instituído

pela Portaria nº 518/2004) é interessante avaliar a eficiência dos CAPs, constatando os tipos mais eficientes e os menos eficientes na remoção da microcistina, uma vez que seu valor máximo permitido, na água tratada, é de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

1.6 Descrição do trabalho experimental

Neste trabalho foram caracterizadas cinco amostras de CAP, produzidas e comercializadas no Brasil. A matéria-prima utilizada na produção desses CAPs é distinta, sendo que duas amostras foram produzidas a partir de madeira, por indústrias carboníferas distintas, uma amostra de casca de coco, uma amostra de osso e uma amostra de antracito.

A caracterização foi realizada analisando a granulometria de cada CAP, o índice do Número de Iodo, bem como a distribuição e volume de poros dos grãos do CA. Também foram determinadas as Isotermas de Freundlich para cada carvão, utilizada para determinar qual deles era o mais eficiente na remoção da cianotoxina microcistina. Os dados das Isotermas foram utilizados para propor uma equação geral do processo adsorptivo. Essa equação possibilita que seja calculada a dosagem de CAP para se atingir um residual desejado de toxina, de acordo com a sua concentração inicial na água. Os resultados dessa etapa do trabalho serão apresentados no Capítulo 2.

Na etapa seguinte do trabalho, os dois CAPs mais eficientes na remoção da toxina foram utilizados em ensaios de adsorção. Nesses ensaios, foi simulada a seqüência

de tratamento de uma ETA convencional, compreendendo as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Também foi incluída a etapa de adsorção em CAP, sendo a aplicação do carvão realizada na entrada da água bruta e antes da coagulação. Os objetivos dessa etapa foram (1) verificar a melhor dosagem de CAP para atingir uma concentração residual de toxina, na água tratada, menor ou igual a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$; (2) verificar a interferência dos coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio no processo adsorativo; e (3) determinar o ponto de aplicação do CAP onde a remoção de microcistina fosse mais eficiente.

Utilizando a equação geral do processo adsorativo, proposta na primeira etapa deste trabalho, foi realizado ensaio de adsorção, simulando as mesmas etapas de uma ETA convencional descritas acima. Porém, o CAP foi aplicado apenas na entrada da água bruta e o coagulante utilizado foi o policloreto de alumínio. Os objetivos desse ensaio foram (1) verificar a aplicabilidade da equação; e (2) comparar a dosagem de CAP calculada através dela com a dosagem comumente utilizada pelas ETAs, visando um residual de microcistina de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água tratada.

Os resultados dos diferentes ensaios de adsorção, simulando as etapas de uma ETA convencional, serão apresentados no Capítulo 3.

2 Isotermas de Freundlich para microcistina em diferentes tipos de carvão ativado em pó utilizados no tratamento de água para abastecimento público

Artigo submetido à Revista *ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*.

Isotermas de Freundlich para microcistina em diferentes tipos de carvão ativado em pó utilizados no tratamento de água para abastecimento público

Freundlich adsorption isotherms of microcystin for different powdered activated carbons employed in the water treatment for public supply

Carla Cristine Müller*

Bióloga pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Mestranda em Ecologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Maria Teresa Raya-Rodriguez

Doutora em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Federal de São Carlos.
Química e professora associada da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Luiz Fernando Cybis

Doutor em Engenharia Sanitária e Ambiental pela The University of Leeds, Inglaterra.
Professor, orientador, pesquisador e consultor do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Endereço*: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Biociências - Programa de Pós-Graduação em Ecologia – Av. Bento Gonçalves, 9500 – Prédio 43422 Sala 102 – Caixa Postal 15007 – CEP 91501-970 – Porto Alegre – RS – Tel: (51) 33086771 – Fax: (51) 33086936 – email: ccmuller@terra.com.br

RESUMO

As florações de microalgas têm sido amplamente registradas em diversas partes do planeta. Nos últimos anos, as florações de cianobactérias têm sido dominantes em relação às algas, provocando alteração da cor, do gosto e do sabor da água, além de serem potenciais produtoras de toxinas. Existem gêneros capazes de produzir toxinas com efeito hepatotóxico e/ou neurotóxico, sendo preocupante sua ocorrência em água utilizada para abastecimento da população. Por isso, a Portaria nº 518/2004, do Ministério da Saúde, determina o valor máximo de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina na água tratada. Assim, as Estações de Tratamento de Água (ETA) devem garantir que o seu processo de tratamento atenda esse valor. No entanto, o tratamento convencional, predominante nas ETAs brasileiras, não é capaz de remover toxinas dissolvidas na água, sendo a adsorção em Carvão Ativado em Pó (CAP) a alternativa para solucionar esse problema. Por essa razão, o objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de remoção da toxina microcistina através de cinco amostras de CAP, diferentes em relação à matéria-prima (madeira, coco, osso e antracito), produzidos e comercializados no Brasil. Para isso, os CAPs foram caracterizados quanto à granulometria, Número de Iodo, distribuição e volume de poros, além das Isotermas de Freundlich para microcistina. Os resultados mostraram que os carvões de madeira apresentam os maiores valores do Número de Iodo, capacidade máxima adsortiva ($C_{\text{máx}}$ e a constante K da Isoterma de Freundlich), bem como de volume de microporos secundários e mesoporos. A Isoterma de Freundlich é um parâmetro de avaliação da capacidade adsortiva do CAP à microcistina mais eficiente do que índices isolados, como o Número de Iodo. A partir desse ensaio, o CAP MAD1 foi o que apresentou

maior capacidade adsorptiva à microcistina ($K = 1,32$) e foi possível estabelecer equações gerais do processo adsorptivo de cada CAP. Elas servem como ferramenta útil às companhias de saneamento para determinação da dosagem de CAP necessária para atingir $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, de acordo com a concentração inicial de microcistina na água bruta. Assim, a caracterização adequada do CAP torna-se uma etapa importante na sua aquisição pelas ETAs.

Palavras-chave: microcistina, Isoterma de Freundlich, adsorção, carvão ativado em pó

ABSTRACT

The phytoplankton bloom has been largely registered in diverse areas of the planet. In the past few years, the cyanobacteria's bloom has been dominating in relation to other algae causing changes in the color, taste and flavor of the water, besides, they are potentially toxin producers. There are genera capable of producing toxin with hepatotoxic and/or neurotoxic effect, thus, it is concerning its occurrence in the water that is utilized for population supply. Hence, the Portaria nº 518/2004 of Ministério da Saúde determines that the maximum value of microcystin in the treated water is $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Therefore, the Water Treatment Plant (WTP) must guarantee that its treatment process attempts to this value. However, the conventional treatment, predominant in Brazilian's WTPs, is not capable of removing toxins dissolved in the water, thus the powdered activated carbon's (PAC) adsorption is an alternative to solve this problem. Hence the objective of this work was to evaluate the efficiency of the microcystin removal using five samples of PAC that had different composition (wood, coconut, bones and antracite), produced and sold in Brazil. To achieve it, the PACs were characterized according to its granulometry, Iodine number, volume and distribution of the pores and also Freundlich adsorption isotherm for microcystin. The results showed that the charcoal presented the highest values of Iodine number, maximum adsorptive capacity (C_{max} and the constant K of Freundlich isotherm), as well as the volume of secondary micropores and mesopores. Freundlich isotherm is an evaluation parameter of the adsorptive capacity of the PAC to microcystin more efficient than isolated indices as the Iodine number. From this assay, the MAD1 PAC presented the highest value of adsorptive capacity for microcystin ($K = 1,32$) and it was possible to establish general equations for the adsorptive process of each PAC. They serve as an useful tool for the water supply companies to determine the required PAC dosage to reach $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, in accordance with microcystin's initial concentrations in raw water. So, the adequate characterization of the PAC becomes an important stage of its acquisition by the WTPs.

Keywords: microcystin, Freundlich Isotherm, adsorption, powdered activated carbon

INTRODUÇÃO

A ocorrência de florações de cianobactérias, em mananciais utilizados para abastecimento público, é cada vez mais freqüente. Ambientes aquáticos lênticos continentais de clima tropical parecem estimular seu desenvolvimento, embora ocorram nas mais diversas regiões do mundo, independente do clima (Esteves, 1998; Huszar *et al.*, 2000). A ocorrência de espécies tóxicas e suas respectivas toxinas já foram encontradas em mananciais brasileiros, de acordo com Azevedo *et al.* (1994), Jochimsen *et al.* (1998), Lagos *et al.* (1999), Matthiensen, Yunes e Codd (1999), Vieira *et al.* (2005), entre outros. Os gêneros de cianobactérias que se destacam pela sua ampla distribuição, pela sua capacidade potencial de produzir toxinas e pelos efeitos que estas causam em outros organismos do ambiente aquático são *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix*, *Cylindrospermopsis* e *Nodularia* (Ceballos,

Azevedo & Bendate, 2006). As florações caracterizam-se pelo crescimento excessivo de microalgas ou cianobactérias, sendo nas últimas décadas observada a dominância destas últimas (Azevedo *et al.*, 1994). Elas provocam alteração da cor e sabor da água, conferindo aspecto desagradável ao manancial e à água tratada proveniente deste, além da possível produção de toxinas potentes que causam intoxicações agudas ou crônicas, que podem ter ação hepática ou neurológica, com conseqüências nem sempre bem conhecidas (FUNASA, 2003; Ceballos, Azevedo & Bendate, 2006).

As toxinas são produzidas e armazenadas no interior das células em crescimento ativo das cianobactérias produtoras. A liberação das toxinas para o ambiente, na forma de toxina dissolvida, ocorre com a morte, lise ou senescência das células. A liberação contínua é menos freqüente. No ambiente aquático, foram observadas concentrações de toxina extracelular de 0,1 a 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Sivonen & Jones, 1999). As toxinas extracelulares diluem-se rapidamente pela massa d'água, principalmente, quando há mistura da água pela ação de ventos e correntes. Entretanto, a concentração de toxina pode ser muito alta quando a floração é grande ou já está na fase de senescência, podendo ser encontradas concentrações de toxina extracelulares da ordem de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ até mais de 20.000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Matthiensen, Yunes & Codd, 1999; Sivonen & Jones, 1999). Isso deve ser observado pelos operadores das Estações de Tratamento de Água (ETA), uma vez que, devido ao risco para a saúde que as toxinas representam, é fundamental que o processo de tratamento da água remova as células intactas das cianobactérias, conseqüentemente, removendo as toxinas. Caso contrário, quando há toxina dissolvida na água a ser tratada, tecnologias específicas deverão ser aplicadas para removê-las.

De acordo com os estudos de Himberg *et al.* (1989), Lambert, Holmes & Hrudey (1996); Chow *et al.* (1999) e Drikas *et al.* (2001), o tratamento convencional, compreendendo coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração, é muito eficiente na remoção das células intactas de cianobactérias e microalgas. Entretanto, quando há toxina dissolvida na água, este tratamento mostra-se ineficiente. Nesse caso, outras tecnologias devem ser incorporadas ao processo de tratamento, como adsorção em carvão ativado.

A adsorção utilizando carvão ativado em pó (CAP) tem sido a alternativa mais amplamente adotada pelas ETAs (Snoeyink, 1990), incluindo as brasileiras, devido à sua facilidade de aplicação (pode ser utilizado em eventos sazonais), baixo custo, podendo ser aplicado em ETAs já existentes, sem a necessidade de adaptação e construção de novas instalações (Donati *et al.*, 1994; Brasil, 2004; Brasil & Brandão, 2005).

Em função dessa ampla utilização, é necessário avaliar a capacidade de adsorção do CAP utilizado na ETA, a fim de atender o padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde. Segundo essa Portaria, fica estabelecido o Valor Máximo Permitido (VMP) para a cianotoxina microcistina de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ na água tratada. Sendo assim, o CAP utilizado deve ser eficiente para garantir esse VMP.

Em função dos problemas de saúde causados pelas cianotoxinas e seguindo o padrão de potabilidade brasileiro, estabelecido pela Portaria nº 518/2004, o objetivo deste trabalho foi caracterizar cinco CAPs produzidos e comercializados no país, de modo a obter o CAP com maior eficiência na remoção da toxina microcistina.

METODOLOGIA

Para escolher o CAP com maior capacidade de remoção de microcistina, é preciso caracterizá-lo para verificar sua eficiência de remoção. Os CAPs podem ser produzidos a partir de diferentes matérias primas. No Brasil, utiliza-se madeira, osso, casca de coco, antracito e carvão betuminoso e sub-betuminoso. Dependendo da matéria-prima, as características do CAP são distintas. Para a caracterização foram realizados os ensaios de granulometria e índice do Número de Iodo, constantes na norma ABNT/EB-2133 (ABNT, 1991a) que define as especificações para o fornecimento de carvão ativado pulverizado utilizado no tratamento de água para abastecimento público. Também foram determinados distribuição e volume de poros, parâmetros fundamentais para avaliar a eficiência do CAP (Snoeyink, 1990; Coelho & Vazzoler, 2005; Kuroda *et al.*, 2005; Brandão & Silva, 2006). Para a determinação da capacidade adsorptiva do CAP à microcistina, foram estabelecidas as Isotermas de Freundlich para cada CAP estudado. Em função deste ensaio, foi necessário manter, em laboratório, o cultivo de uma cepa tóxica de *Microcystis aeruginosa* para obtenção da toxina microcistina. Cabe ressaltar que a toxina utilizada foi proveniente da lise celular, produzindo um extrato contendo microcistina e compostos intracelulares resultantes dessa lise. A seguir são descritos todos os procedimentos e ensaios realizados.

A) CULTIVO DE *Microcystis aeruginosa* E OBTENÇÃO DE MICROCISTINA

A cepa tóxica da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, cujo inóculo foi fornecido pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – Universidade Federal do Rio de Janeiro (LETC-UFRJ), foi cultivada em laboratório em Erlenmeyer de 6L, em meio de cultura ASM-1, sob aeração, temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e fotoperíodo de 12h com intensidade luminosa de $96 \mu\text{mol de fótons m}^{-2} \text{s}^{-1}$, em câmara de germinação (marca Tecnal, modelo Te401). Após atingir concentração de células da ordem de 10^7 , a cultura era submetida ao processo de congelamento e descongelamento (repetido três vezes) para promover a lise das células e conseqüente liberação da microcistina intracelular para o meio (Brasil & Brandão, 2005, Kuroda *et al.*, 2005 e Azevedo & Magalhães, 2006). Em seguida, o material resultante da lise foi filtrado através de três filtros de fibra de vidro, com porosidades diferentes (1º filtro: Macherey-Nagel GF-1 / poro $1,6 \mu\text{m}$; 2º filtro: Macherey-Nagel GF-3 / poro $0,6 \mu\text{m}$; 3º filtro: Macherey-Nagel GF-5 / poro $0,4 \mu\text{m}$), com auxílio de bomba de vácuo, para separação do material em suspensão. Este filtrado, denominado extrato bruto de microcistina, foi homogeneizado e congelado, em alíquotas de 1L, para utilização nos ensaios das etapas posteriores do trabalho.

B) CARACTERIZAÇÃO DOS CAPS

A Tabela 1 apresenta os CAPs caracterizados com sua identificação e material de origem.

Tabela 1. CAPs utilizados neste estudo.

Identificação do CAP	Material de origem
MAD1	madeira
MAD2	madeira
COCO	casca de coco
OSSO	osso
ANTRA	antracito

Granulometria: realizado de acordo com a norma ABNT/MB-3412 (ABNT, 1991c). O ensaio consiste na passagem, por via úmida, de alíquotas de CAP através de três peneiras: ABNT nº 100, nº 200 e nº 325. O resultado é expresso em porcentagem de massa de CAP passante através de cada peneira.

Índice do Número de Iodo: O Número de Iodo está relacionado com a adsorção de moléculas de pequeno peso molecular, sendo utilizado como indicador da capacidade adsorptiva do CAP e também é um dos parâmetros estabelecidos pela norma ABNT/EB-2133 (ABNT, 1991a). O ensaio foi realizado segundo a norma ABNT/MB-3410 (ABNT, 1991b), sendo que o método baseia-se na obtenção da quantidade, em miligramas, de iodo removido, por meio da adsorção, em 1,0 g de CAP. A quantidade de iodo adsorvida é obtida a partir da medida do residual de iodo após um determinado tempo de contato com o CAP. O resultado é expresso em $\text{mgI}_2.\text{gCAP}^{-1}$.

Distribuição e volume de poros: O material usado na produção do carvão e a forma de ativação produzem CAPs com estrutura interna e distribuição de tamanho de poros distintas, resultando em diferenças nas propriedades adsorptivas (Donati *et al.*, 1994; Di Bernardo & Dantas, 2005). Os grãos de carvão ativado apresentam diferentes tipos de poros, classificados de acordo com o diâmetro, como 1) microporos primários, menor que 1,2 nm; 2) microporos secundários, entre 1,2 e 2 nm; 3) mesoporos, entre 2 e 50 nm, e 4) macroporos, maior que 50 nm (Brandão & Silva, 2006). A distribuição e o volume de poros são as propriedades mais importantes para avaliar a capacidade de adsorção do CAP, pois a máxima adsorção é proporcional ao tamanho da área superficial dentro dos poros que estão acessíveis para ocorrer a adsorção (Donati *et al.*, 1994). Os cinco CAPs foram submetidos à análise de distribuição do tamanho dos poros através da Isoterma Brunauer, Emmett e Teller (BET). Esta isoterma consiste na adsorção de gás nitrogênio ao CAP, a temperatura de 77K. Este procedimento foi realizado em equipamento específico do Centro Tecnológico, da Universidade Federal de Santa Catarina. Com essa técnica também foi possível calcular a área superficial.

C) ISOTERMAS DE FREUNDLICH

O processo de adsorção consiste na acumulação de soluto (substância dissolvida, ou seja, a toxina) na interfase entre um fluido e um sólido, isto é, na interfase entre a água e a superfície do carvão ativado (CA). A molécula adsorvida é chamada adsorvato, enquanto o sólido suspenso ou em contato com a água, onde se dá a adsorção, é chamado de adsorvente. Os adsorvatos são retidos na superfície do adsorvente, através de uma reação reversível, por forças químicas como pontes de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de Van der Waals. As moléculas acumulam-se até atingir o equilíbrio, isto é, até que a reação de adsorção equalize com a reação de dessorção. O tamanho molecular e o tamanho da partícula adsorvente, ou seja, o CA, são importantes na taxa de adsorção, pois o tamanho do adsorvente é que determina o tempo requerido para o transporte dentro dos poros, que são os locais em que ocorre adsorção (Snoeyink, 1990; Di Bernardo & Dantas, 2005).

A isoterma de adsorção é uma representação gráfica da relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de peso de adsorvente (CA), à temperatura constante (Snoeyink, 1990), e a quantidade de adsorvato remanescente em solução no equilíbrio. Além disso, indica a eficiência de adsorção do CA e permite estimar a viabilidade econômica de aplicação de CA comercial para a remoção de uma substância específica. Os principais fatores que determinam a forma da isoterma são o número de substâncias em solução e suas capacidades adsorptivas, a concentração inicial em solução, o grau de competição entre as substâncias pelos locais de adsorção e as características do CA (Ng *et al.*, 2002).

Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água. A Isoterma do modelo de Freundlich é a mais utilizada, pois, mesmo sendo empírica, descreve com precisão

os dados de ensaios de adsorção (Di Bernardo & Dantas, 2005). Está baseada na distribuição do adsorvato entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (água) no equilíbrio (Ng *et al.*, 2002; Kuroda *et al.*, 2005).

A Equação de Freundlich apresenta a seguinte forma:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

q_e é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ($\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$);

C_e é a concentração do adsorvato remanescente em solução, no equilíbrio ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

K e n são coeficientes determinados empiricamente.

Segundo Ng *et al.* (2002), quando os dados da equação são plotados como X-Y, em que $y = \log q_e$ e $x = \log C_e$, a inclinação da curva é $1/n$ e a interceptação do eixo Y é $\log K$.

O ensaio da Isoterma de Freundlich foi realizado baseado na norma ASTM/D3860-98, com concentração inicial de toxina da ordem de $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, conduzido à temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, com tempo de contato de 2 horas, em copos de Becker de 1 L. A toxina utilizada foi proveniente do extrato bruto, obtido através da lise da cultura de *Microcystis aeruginosa*, diluído em água deionizada. Cada recipiente recebeu 500 mL de amostra homogeneizada e concentrações de CAP de zero (controle), 5, 10, 20, 50 e $100 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, mantidas em agitação de 160 RPM, em equipamento de jarros (marca Alfa Tecnoquímica, modelo Alfacit AT700), para manter o CAP em suspensão ao longo do tempo de contato. Após esse tempo, a amostra foi filtrada, com auxílio de bomba de vácuo, em filtro de fibra de vidro Macherey-Nagel GF-5 (poro $0,4 \mu\text{m}$), para remoção do CAP. Uma alíquota de 10mL foi coletada para a análise de microcistina. Os resultados foram expressos de forma gráfica, mostrando a quantidade de microcistina adsorvida por unidade de massa de CAP. Os valores do gráfico foram calculados através da Equação 2:

$$q_e = (C_0V - C_eV)/M \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

q_e = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, em $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$;

C_0 = concentração de microcistina inicial, em $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;

C_e = concentração do adsorvato remanescente em solução, em $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;

M = massa de CAP, em mg;

V = volume de amostra, em L.

No gráfico, o eixo X representa a concentração residual de microcistina (C_e) e o eixo Y, q_e , ambas em escala logarítmica. A extrapolação da reta que intercepta os pontos, para um valor de C_e igual a zero, corresponde à capacidade máxima adsortiva ($C_{\text{máx}}$) do CAP.

A concentração de microcistina utilizada nesses experimentos foi elevada, ocorrendo em casos de grandes florações ou quando os organismos se encontram em todas as fases de crescimento (Matthiensen, Yunes e Codd, 1999). No entanto, facilita a análise do processo de remoção por adsorção. O uso de água deionizada permite uma maior adsorção de microcistina pelo CAP do que utilizando água proveniente de um manancial, pois neste há material orgânico competidor pelos sítios de adsorção do CAP. Além disso, os experimentos realizados com água deionizada permitem uma melhor reprodutibilidade e comparações com estudos de outros autores (Ng *et al.*, 2002).

D) ANÁLISE DE MICROCISTINA

A concentração de toxina contida no extrato bruto, assim como das amostras provenientes das Isotermas foi determinada pelo ensaio ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay),

através do Kit Beacon Microcistina – Placa para determinação de microcistina em água (marca Beacon Analytical Systems Inc.). Em cada ensaio, foram coletados 10 mL de amostra e congelados em frasco de vidro âmbar, até o momento da realização da análise. A faixa de detecção do kit é de 0,1 – 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

E) ANÁLISE ESTATÍSTICA

A concentração de toxina (μg) removida da solução por miligrama de CAP foi determinada por diferença e plotada contra a concentração de toxina residual ($\mu\text{g.L}^{-1}$) (concentração resultante ao final do tempo de contato, isto é, 2 horas). As Isotermas de Freundlich foram construídas na forma linear (Equação 3) e foi avaliado o ajuste (R^2) dos dados ao modelo.

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

Os resultados do ensaio do índice do Número de Iodo foram analisados através da correlação de Pearson (significância $p < 0,05$) entre o volume de poros e a capacidade adsortiva do CAP obtida através das Isotermas de Freundlich (K e $C_{\text{máx}}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de caracterização dos CAPs (granulometria e índice do Número de Iodo) foram realizados anteriormente à Isoterma de Freundlich, que caracteriza o processo adsortivo, pois são ensaios de menor complexidade e fornecem os resultados em poucas horas. Estes ensaios são muito utilizados para escolher o CAP mais eficiente na remoção da substância de interesse. Os resultados destas duas maneiras de caracterização do CAP foram comparados, a fim de verificar a melhor forma de estabelecer o CAP com maior eficiência adsortiva, conforme mostrado a seguir.

A) CARACTERIZAÇÃO DOS CAPS

Granulometria e Número de Iodo: Os CAPs comercializados devem estar de acordo com os parâmetros estabelecidos pela norma ABNT/EB-2133 (Tabela 2). Dentre eles estão a granulometria e o Número de Iodo, que foram analisados para os cinco CAPs deste estudo. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para cada CAP e o resultado fornecido em laudo pela empresa fabricante.

A granulometria é utilizada para que seja conhecido o tamanho dos grãos do CA, uma vez que quanto menores forem os grãos, maior será sua área superficial, ou seja, maior área disponível para ocorrer o processo de adsorção. Já o Número de Iodo está relacionado com a adsorção de moléculas de pequeno peso molecular (Di Bernardo & Dantas, 2005), sendo usado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra de carvão (Brandão & Silva, 2006).

Os resultados da granulometria mostraram que todos os CAPs estão de acordo com os valores mínimos para as peneiras nº 100 e nº 200. No entanto, para a peneira nº 325, os CAPs MAD2, COCO e ANTRA apresentaram valores inferiores ao mínimo estabelecido. Já para o Número de Iodo, somente o CAP OSSO não apresentou o mínimo exigido. A empresa fabricante deste CAP alegou que, como a norma não é aplicada para CAP de origem animal, esses limites não devem ser considerados, especificamente para esse CAP.

Tabela 2. Parâmetros estabelecidos pela norma ABNT/EB-2133 para o fornecimento de carvão ativado pulverizado, utilizado na adsorção de impurezas no tratamento de água para abastecimento público.

Características	Limites
Número de Iodo (mg de I ₂ . g ⁻¹)	600 mín.
Índice de Fenol (g . L ⁻¹)	2,5 máx.
Umidade (% em massa)	8,0 máx.
Massa específica aparente (g . cm ⁻³)	0,20 a 0,75
Granulometria (% em massa passante)	
Peneira ABNT n° 100	99,0 mín.
Peneira ABNT n° 200	95,0 mín.
Peneira ABNT n° 325	90,0 mín.

Tabela 3. Resultados de Granulometria e Número de Iodo dos ensaios realizados e os fornecidos em laudo pelas empresas fabricantes.

CAP	Fabricante				Ensaio deste trabalho			
	Granulometria			Número de Iodo (mg I ₂ . g ⁻¹)	Granulometria			Número de Iodo (mg I ₂ . g ⁻¹)
	(% em massa passante)				(% em massa passante)			
Peneira n° 100	Peneira n° 200	Peneira n° 325		Peneira n° 100	Peneira n° 200	Peneira n° 325		
MAD1	*	*	96,4	767	99,7	99,4	96,0	832
MAD2	*	*	*	*	99,5	97,1	85,7	863
COCO	*	*	100	800 mín.	99,9	96,1	89,6	921
OSSO	90	70	60	200**	99,9	99,6	99,0	98
ANTRA	99 mín.	95 mín.	90 mín.	600 mín.	99,9	98,2	77,1	619

* Dados não apresentados nos laudos.

** Este é o valor indicado pelo fabricante para carvão de origem animal.

Esses resultados assemelham-se aos fornecidos pelos fabricantes. No entanto, em alguns casos, os dados fornecidos não foram completos (MAD1 e COCO) ou apenas foi expresso o mínimo estabelecido pela norma e não os resultados efetivos da amostra de CAP (ANTRA). Todos admitem que o seu CAP atende ao limites mínimos para ambos parâmetros. Em função disso, para o ensaio do Número de Iodo, e também das Isotermas, os CAPs que não atingiram 95% passante na peneira n° 325 foram utilizados com a granulometria apresentada, pois as ETAs utilizam o CAP da maneira como este é recebido, sem nenhum tipo de pré-tratamento. Por isso, optou-se por não moer os CAPs. O CAP com maior Número de Iodo foi o COCO, indicando uma possível maior capacidade adsorptiva em relação aos demais.

Distribuição e volume de poros: O estudo realizado por Donati *et al.* (1994), em que foram analisadas oito amostras de CAP, verificou que os carvões produzidos a partir da madeira apresentam os maiores volumes de microporos e mesoporos. Os resultados encontrados para as cinco amostras de CAP analisadas (Tabela 4) também mostraram que os CAPs de origem vegetal apresentam maior quantidade desses poros em relação aos demais, variando entre 78 a 88% do volume total de poros. Entretanto, o CAP de antracito (ANTRA) apresentou valores similares aos CAPs de madeira (MAD1 e MAD2) em relação ao volume de poros em todas as categorias. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados por Brandão & Silva (2006).

Tabela 4. Área superficial e distribuição e volumes de poros das cinco amostras de CAP.

CAP	Volume (cm ³ .mg ⁻¹) - % de volume de poros				Área Superficial (BET) (m ² .g ⁻¹)
	Microporos secundários	Microporos total	Mesoporos	Macroporos	
MAD1	0,0768 - 5	1,4378 - 86	0,2127 - 13	0,0295 - 2	782,3
MAD2	0,0841 - 6	1,1464 - 78	0,2842 - 19	0,0414 - 3	862
COCO	0,1209 - 8	1,2900 - 88	0,1361 - 9	0,0439 - 3	857,4
OSSO	0,0136 - 4	0,0920 - 27	0,1821 - 51	0,0761 - 22	126,4
ANTRA	0,0655 - 7	0,7542 - 86	0,0959 - 11	0,0277 - 3	611,2

O índice do Número de Iodo é utilizado como indicador do volume de microporos do carvão, sendo encontrada uma correlação significativa, $r = 0,96$ ($p < 0,05$), entre este índice e o volume de microporos.

B) ISOTERMAS DE FREUNDLICH

Como a substância de interesse foi a microcistina, optou-se por trabalhar com as Isoterma de Freundlich. A partir das curvas isotérmicas (Figura 1) foi possível calcular a capacidade máxima adsorptiva ($C_{\text{máx}}$) de cada CAP, bem como as constantes n e K que caracterizam o processo de adsorção (Tabela 5). A constante n está relacionada com a força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, entre o CAP e a microcistina. Já a constante K relaciona-se com a capacidade do CAP em reter a microcistina (Brasil & Brandão, 2005; Brandão & Silva, 2006).

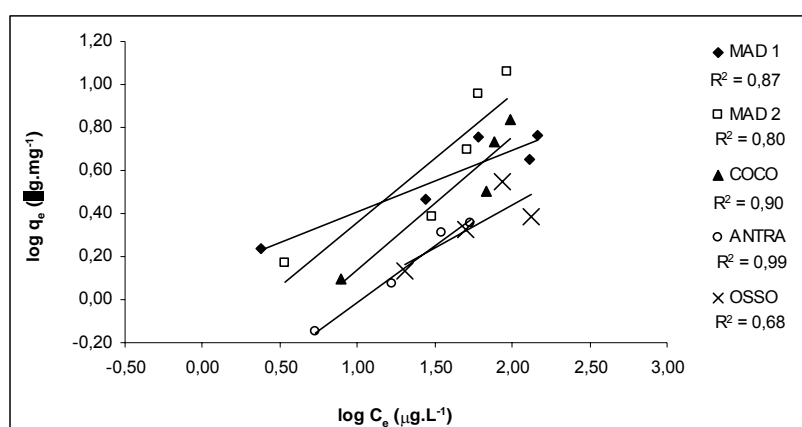


Figura 1. Isotermas de Freundlich para as cinco amostras de CAP analisadas.

Tabela 5. Capacidade máxima adsorptiva ($C_{\text{máx}}$) e constantes n e K obtidas a partir das Isotermas de Freundlich para as cinco amostra de CAP.

CAP	$C_{\text{máx}}$ (μg.mg ⁻¹)	K (μg.mg ⁻¹)	n
MAD1	5,82	1,32	3,47
MAD2	11,37	0,58	1,69
COCO	6,74	0,34	1,63
OSSO	3,31	0,43	2,48
ANTRA	2,66	0,28	1,88

De acordo com os valores de $C_{\text{máx}}$, observa-se que o CAP MAD2 é o que apresenta maior capacidade adsorptiva para microcistina, sendo um resultado de fácil comparação entre os demais CAPs. Entretanto, esse parâmetro pode não expressar a real capacidade adsorptiva dos CAPs analisados, pois são calculados a partir da extrapolação da equação da Isoterma de

Freundlich. Segundo Brandão & Silva (2006), deve-se ter cuidado em não extrapolar a equação para intervalos não testados, uma vez que não há certeza de que os valores obtidos pela equação de Freundlich reproduzam fielmente a situação real em todo o período que antecede a saturação. Assim, a constante K é o parâmetro mais indicado para comparação entre os CAPs, pois foi obtida a partir do intervalo de dados testado. Sendo assim, considerou-se o CAP MAD1 como apresentando a maior capacidade adsorptiva à microcistina ($K = 1,32$). Este mesmo carvão apresentou elevado valor de n (3,47), correspondendo a uma maior irreversibilidade do processo de adsorção.

A análise de correlação entre a $C_{\text{máx}}$ e o volume de mesoporos não apresentou significância ($r = 0,80$; $p < 0,05$), contrário ao obtido por Donati *et al.* (1994). Isso pode ser explicado pelo pequeno número de amostras avaliadas ($n = 5$); porém, a correlação encontrada sugere que estes dois parâmetros estejam relacionados. Entretanto, segundo Lambert, Holmes & Hrudehy (1996), Warhurst *et al.* (1997) e Pendleton, Schumann & Wong (2001), para escolher o carvão que melhor remove microcistina, deve-se considerar que ela é uma molécula relativamente grande, com diâmetro estimado de 1,2 a 2,6 nm, além do volume de microporos secundários e mesoporos do CAP. Assim, observou-se uma correlação significativa, $r = 0,96$ ($p < 0,05$), entre $C_{\text{máx}}$ e o volume de poros dessas categorias.

Não foi observada correlação significativa entre $C_{\text{máx}}$ e o índice do Número de Iodo e nem entre $C_{\text{máx}}$ e a área superficial do CAP. Esses resultados estão de acordo com Donati *et al.* (1994) e confirmam que o CAP utilizado para remoção de microcistina não deve ser escolhido a partir desses índices isolados. Devem ser consideradas as características do processo adsorptivo à microcistina e as características relativas a distribuição e volume de poros (Snoeyink, 1990; Di Bernardo & Dantas, 2005).

O intervalo de concentrações de CAP utilizado no ensaio não foi suficiente para reduzir a concentração inicial de toxina a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, conforme preconizado na Portaria nº 518 do Ministério da Saúde já mencionada anteriormente. Entretanto, o decaimento logarítmico utilizando os residuais de microcistina, pôde ser utilizado para a determinação teórica, e para as mesmas condições experimentais, da concentração de CAP para atingir o referido residual de microcistina (Figura 2).

O ajuste ao decaimento logarítmico foi bom, ou seja, os valores de R^2 não ficaram muito distantes de 1, que indica o ajuste ideal. O mesmo não foi verificado para as Isotermas de Freundlich (Figura 1). Nos experimentos realizados não foi utilizada toxina purificada, mas o produto da lise de células de *Microcystis aeruginosa* diluído em água deionizada. Dessa forma, a água utilizada para a determinação das isotermas, além da microcistina, continha outros compostos orgânicos de origem intracelular. Esses compostos competem com a microcistina pelos sítios de adsorção no carvão ativado. Do ponto de vista prático, a situação estudada se aproxima mais de uma situação real, pois a água bruta captada de um lago eutrofizado com presença de cianobactérias tóxicas e que chega a uma ETA, conterà, além de cianotoxinas, outros compostos orgânicos de origem intracelular liberados com a lise das células, como também compostos orgânicos de outras origens (Brandão & Silva, 2006).

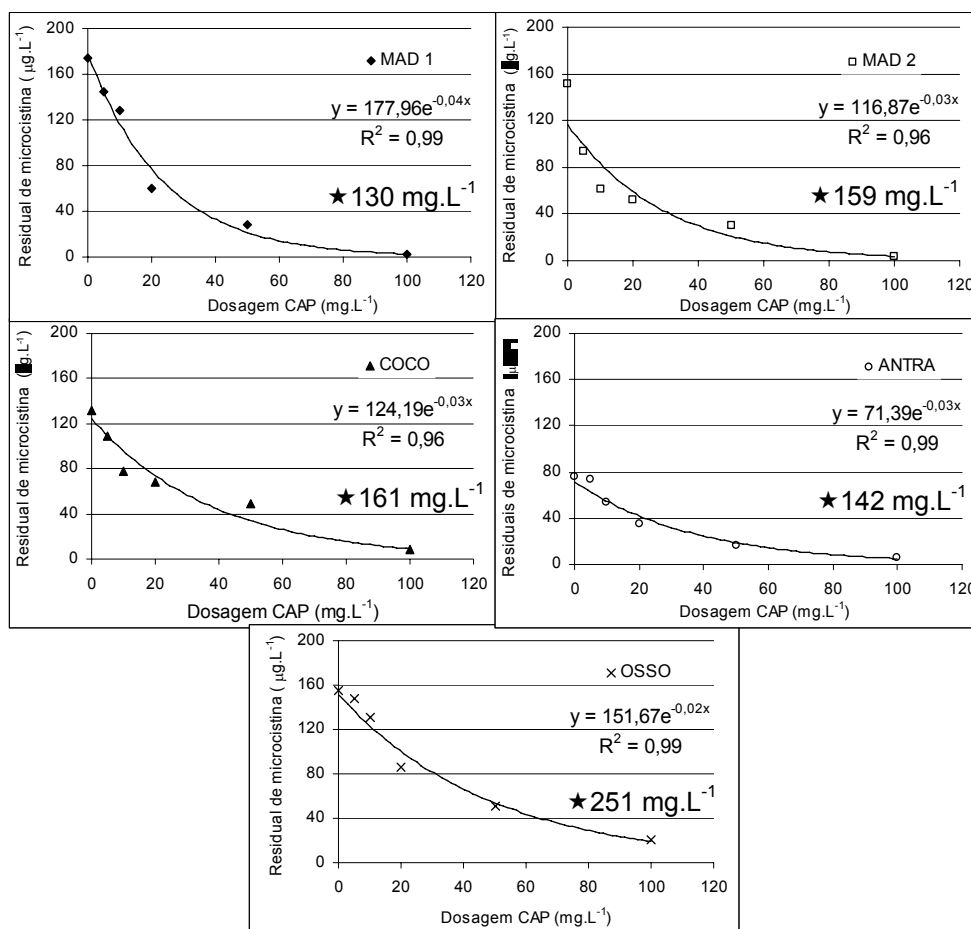


Figura 2. Decaimento logarítmico dos residuais de microcistina para as cinco amostras de CAP analisadas. ★ Corresponde a dosagem de CAP necessária para atingir $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina.

A partir do modelo de decaimento logarítmico também foi possível obter uma equação geral (Equação 4) para o processo adsorptivo de cada um dos CAPs, conforme Brasil (2004):

$$C_R = C_0 \cdot e^{-k_{\text{CAP}} \cdot D} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

C_R : concentração residual de microcistina;

C_0 : concentração inicial de microcistina;

k_{CAP} : constante característica de sistema para determinado CAP;

D : dosagem do CAP.

Linearizando a Equação 4, tem-se:

$$\ln C_R = \ln C_0 - k_{\text{CAP}} \cdot D \quad (\text{Equação 5})$$

Dessa forma, construindo um gráfico, para cada CAP, com os valores de D (utilizados no experimento da Isoterma de Freundlich) na abscissa e $\ln C_R$ na ordenada (Figura 3), obtém-se a equação da reta e, a partir dela, encontra-se o valor de k_{CAP} para cada um dos CAPs.

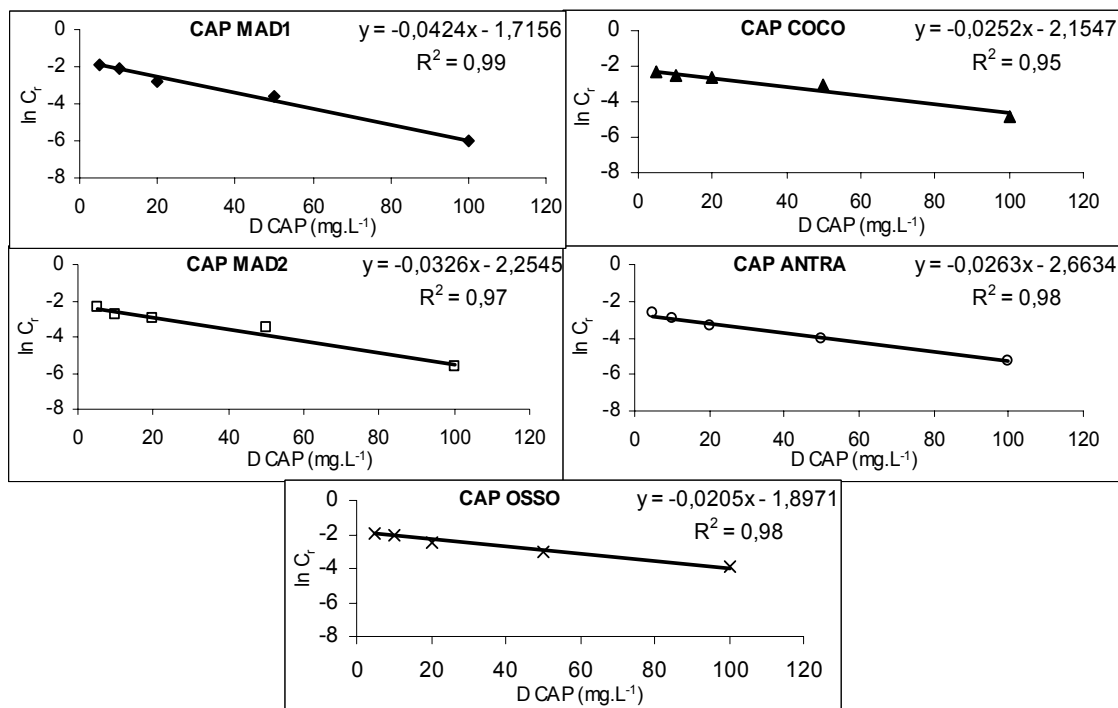


Figura 3. Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem do CAP, para cada amostra estudada, e obtenção da constante k_{CAP} .

Assim, substituindo k_{CAP} da Equação 4 pelo valor encontrado, tem-se a equação geral para cada CAP (Tabela 7).

Tabela 7. Equação geral para o processo adsorptivo utilizando cinco amostras de CAP.

CAP	Equação geral	Constante k_{CAP}
MAD1	$C_R = C_o \cdot e^{-0,0424 \cdot D}$	0,0424
MAD2	$C_R = C_o \cdot e^{-0,0326 \cdot D}$	0,0326
COCO	$C_R = C_o \cdot e^{-0,0252 \cdot D}$	0,0252
OSSO	$C_R = C_o \cdot e^{-0,0205 \cdot D}$	0,0205
ANTRA	$C_R = C_o \cdot e^{-0,0263 \cdot D}$	0,0263

A partir das equações da Tabela 7 pode-se calcular a dosagem necessária de CAP para atingir $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina na água, de acordo com a concentração inicial da toxina. Porém, cabe ressaltar que esses valores não podem ser aplicados em águas naturais que abastecem as ETAs. Isso ocorre, pois os experimentos foram realizados com água deionizada, não contendo compostos orgânicos competidores pelos sítios de adsorção dos CAPs, como ocorre na água bruta (Pendleton, Schumann & Wong, 2001). Assim, a concentração efetiva de CAP deve ser mais elevada, pois esses compostos orgânicos reduzem a eficiência de adsorção do CAP (Donati *et al.*, 1994; Lambert, Holmes & Hrudney, 1996; Lee & Walker, 2006).

CONCLUSÕES

A avaliação da capacidade adsorptiva do CAP constitui-se em uma etapa importante e necessária para a aquisição do CAP pelas ETAs. O índice do Número de Iodo, fornecido pelos fabricantes, não é, isoladamente, um bom indicador da $C_{m\acute{a}x}$ do CAP. Este índice, portanto, não deve ser utilizado individualmente para a escolha do CAP mais eficiente na remoção de

microcistina. A capacidade adsorptiva de um CAP, em relação a microcistina, é melhor avaliada através da Isoterma de Freundlich. A capacidade adsorptiva máxima ($C_{\text{máx}}$) só deve ser utilizada quando for possível calculá-la dentro do conjunto de dados experimentais, caso contrário, deve-se optar pela constante K como parâmetro indicador do processo adsorptivo do CAP.

Também é importante avaliar o volume de microporos secundários e mesoporos do carvão, pois são parâmetros que influenciam na sua capacidade de remoção de microcistina. Os CAPs de madeira avaliados nesse estudo apresentaram essas características e sua maior eficiência para remover a microcistina, em relação os demais CAPs, foi confirmada através dos maiores valores de K e $C_{\text{máx}}$. A adsorção da microcistina utilizando o CAP MAD1 tende a ser ainda mais eficiente, uma vez que a toxina mantém-se mais fortemente aderida ao CAP, em função da irreversibilidade do processo adsorptivo, verificada através do elevado valor da constante n .

A partir das equações gerais do processo adsorptivo para cada CAP é possível calcular a dosagem de CAP que deve ser utilizada para remover a microcistina, de forma que atenda o VMP da Portaria nº 518, em situações em que há variação na concentração da toxina no manancial utilizado para abastecimento público. Assim, recomenda-se a realização dos mesmos experimentos apresentados neste estudo, porém, além da substância de interesse para remoção, deve ser utilizada a água bruta a ser tratada.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à Finep (Financiadora de Estudos e Projetos) pelos recursos destinados ao projeto PROSAB (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico), Edital 4, Tema 1, ao qual este trabalho esteve vinculado.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro concedido (Bolsa de Mestrado).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991a). *Carvão ativado pulverizado – Especificação* – EB-2133, 2p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991b). *Carvão ativado pulverizado – Determinação do Número de Iodo* – MB-3410, 4p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991c). *Carvão ativado pulverizado – Determinação Granulométrica* – MB-3412, 2p.

ASTM – American Society for Testing and Materials (2000). Standard practise for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique – D 3860-98. In: *Standards on activated carbon*, p. 47-49.

AZEVEDO, S. M. F. O. *et al.* First report of microcystis from a Brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Applied Phycology*, n. 6, 1994, p. 261-265.

AZEVEDO, S. M. F. O., MAGALHÃES, V. Metodologia para Quantificação de Cianotoxinas. In: *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. ABES, Rio de Janeiro, 2006. p. 467-503.

BRANDÃO, C. C. S., SILVA, A. S. Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado. In: *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. ABES, Rio de Janeiro, 2006. p. 415-465.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004: estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: *Diário Oficial da União*, n. 59, 26/03/2004, p. 266-270.

BRASIL, C. P. Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2004, 114p.

BRASIL, C. P., BRANDÃO, C. C. S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. 9p.

CEBALLOS, B. S. O., AZEVEDO, S. M. F. O., BENDATE, M. M. A. Fundamentos Biológicos e Ecológicos Relacionados as Cianobactérias. In: *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. ABES, Rio de Janeiro, 2006. p. 23-81.

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

COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H. Capacidade de adsorção frente as isotermas de Langmuir e Freundlich para atrazina em materiais zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. 8p.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2 ed. São Carlos. Ed. Rima, 2005. 1565p.

DONATI, C. *et al.* Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n. 8, 1994, p. 1735-1742.

DRIKAS, M. *et al.* Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal AWWA*, Fev. 2001, p. 100-111.

ESTEVES, F. *Fundamentos de Limnologia*. 2 ed. Interciência. Rio de Janeiro, 1998. 575p.

FUNASA. FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE/MINISTÉRIO DA SAÚDE. Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano. Impactos na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano. FUNASA/MS, Brasília, Brasil, 2003. 56p.

HIMBERG, K. *et al.* The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. *Water Research*, v. 23, n. 8, 1989, p. 979-984.

HUSZAR, V. L. M. *et al.* Cyanoprokaryote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters. *Hydrobiologia*, n. 424, 2000, p. 67-77.

JOCHIMSEN, E. M. *et al.* Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *The New England Journal of Medicine*, v. 338, n. 13, 1998, p. 873-878.

KURODA, E. K. *et al.* Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. 10p.

LAGOS, N. *et al.* The first evidence of paralytic shellfish toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*, isolated from Brazil. *Toxicon*, v. 37, 1999. p. 1359-1373.

LAMBERT, T. W., HOLMES, C. F. B., HRUDEY, S. E. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Water Research*, v. 30, n. 6, 1996, p. 1411-1422.

LEE, J., WALKER, H. W. Effect of Process Variables and Natural Organic Matter on Removal of Microcystin-LR by PAC-UF. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 23, 2006, p. 7336-7342.

MATTHIENSEN, A., YUNES, J. S., CODD, G. A. Ocorrência, distribuição e toxicidade de cianobactérias no estuário da Lagoa dos Patos, RS. *Revista Brasileira de Biologia*, São Carlos, v. 59, n. 3, 1999, p. 361-376.

NG, C. *et al.* Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. *Bioresource Technology*, n. 85, 2002, p. 131-135.

PENDLETON, P., SCHUMANN, R., WONG, S. H. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, n. 240, 2001, p.1-8.

SIVONEN, K., JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. Published on behalf of WHO – World Health Organization by Taylor and Francis. London & New York, 1999. 416p.

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

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

WARHURST, A. M. *et al.* Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, *Moringa oleifera*. *The Science of the Total Environment*, n. 207, 1997, p. 207-211.

3 Uso de Carvão Ativado em Pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público

Artigo será submetido, em língua inglesa, à Revista *ECOLOGICAL ENGINEERING*.

Uso de Carvão Ativado em Pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público

Powdered activated carbon for removal of microcystin in drinking water for public supply

Carla Cristine Müller*

Bióloga pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Mestranda em Ecologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Maria Teresa Raya-Rodriguez

Doutora em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Federal de São Carlos.
Química e professora associada da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Luiz Fernando Cybis

Doutor em Engenharia Sanitária e Ambiental pela The University of Leeds, Inglaterra.
Professor, orientador, pesquisador e consultor do Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH) da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Endereço*: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Biociências - Programa de Pós-Graduação em Ecologia – Av. Bento Gonçalves, 9500 – Prédio 43422 Sala 102 – Caixa Postal 15007 – CEP 91501-970 – Porto Alegre – RS – Tel: (51) 33086771 – Fax: (51) 33086936 – email: ccmuller@terra.com.br

RESUMO

O aumento da eutrofização dos mananciais utilizados como fonte de água para abastecimento vêm aumentando a ocorrência de florações de cianobactérias. Estes microrganismos são potenciais produtores de toxinas que podem causar intoxicação em animais e humanos, além de causar problemas operacionais de tratamento nas Estações de Tratamento de Água (ETAs). Em função do episódio ocorrido em 1996, na cidade de Caruaru, com a morte de 52 pacientes de uma clínica de hemodiálise, devido à intoxicação por microcistina, as autoridades brasileiras vêm se preocupando com a qualidade da água. Segundo a Portaria nº 518/2004, do Ministério da Saúde, a concentração máxima dessa toxina na água tratada deve ser de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Buscando contribuir para a melhoria do processo de remoção de microcistina em ETAs, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção da cianotoxina microcistina utilizando carvão ativado em pó (CAP) e simulando condições de uma ETA convencional. Foram realizados ensaios de adsorção simulando uma seqüência de tratamento compreendendo coagulação, floculação, sedimentação e filtração; utilizando dois CAPs de madeira, dois pontos de aplicação do CAP, três coagulantes (sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio) e concentração de microcistina entre 1 e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Os resultados mostraram que o CAP aliado ao tratamento convencional é eficiente no tratamento de água contendo microcistina, atingindo uma remoção da ordem de 90% dessa toxina, quando o CAP é aplicado na entrada da água bruta à ETA. Além disso, foi verificada a importância da escolha da dosagem adequada de CAP a ser utilizada de acordo com a concentração inicial de toxina na água a ser tratada.

Palavras-chave: microcistina, adsorção, tratamento convencional

INTRODUÇÃO

Os mananciais utilizados como fonte de água para abastecimento têm apresentado, freqüentemente, desenvolvimento de florações de cianobactérias. Isso ocorre porque esses mesmos mananciais também são utilizados para receber águas residuárias industriais e domésticas e drenagem de áreas agrícolas. As florações desses microrganismos são favorecidas pela elevada concentração de nitrogênio e fósforo, provenientes desses despejos, que proporcionam seu rápido crescimento (Yan *et al.*, 2006). Muitos gêneros de cianobactérias são produtores de toxinas, denominadas cianotoxinas, sendo a microcistina a mais monitorada, pois há recomendação da Organização Mundial da Saúde (OMS, 1998) de uma concentração aceitável de 1 µg dessa cianotoxina por litro de água. Esse valor também consta na Portaria nº 518 do Ministério da Saúde do Brasil, de 25 de março de 2004, que “estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências” (BRASIL, 2004).

A microcistina é produzida pelas cianobactérias dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, *Nostoc* e *Planktothrix* (*Oscillatoria*) (Dawson, 1998; Sivonen & Jones, 1999). Caracteriza-se como um heptapeptídeo cíclico, peso molecular entre 800-1100 e com a seguinte estrutura geral: ciclo – (D-alanina¹ – X² – D-MeAsp³ – Z⁴ – Adda⁵ – D-glutamato⁶ – Mdha⁷); em que X e Z são os dois L-aminoácidos variáveis, D-MeAsp³ é D-eritro-ácido metilaspártico, o aminoácido Adda⁵ é ácido-3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico e Mdha⁷ é N-metildeidroalanina (Sivonen & Jones, 1999) (Figura 1). Já foram identificadas mais de 50 variantes de microcistina, diferenciadas pelos dois aminoácidos X e Z (Dawson, 1998).

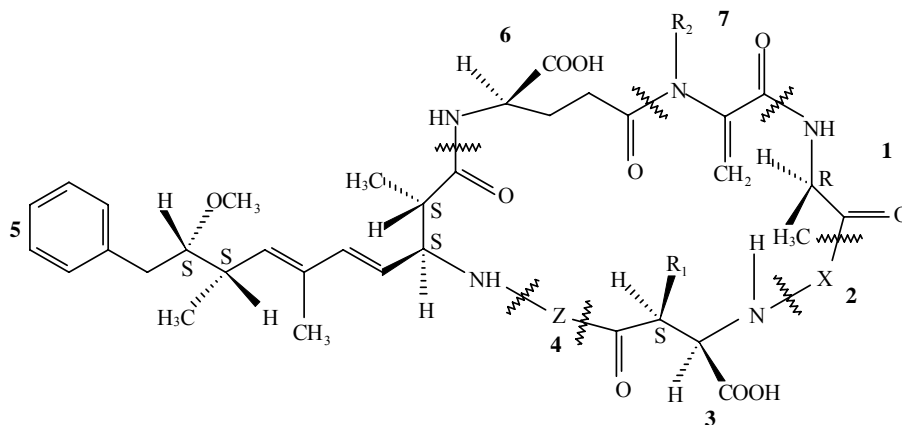


Figura 1. Estrutura molecular geral da microcistina.

Seu efeito tóxico, desencadeado pelo aminoácido Adda, ocorre nos hepatócitos, sendo que a toxina é transportada para o interior das células através de transportadores de membrana, já que não é uma substância permeável, inibindo as proteínas fosfatases 1 e 2A. No interior das células, a microcistina causa rompimento e desorganização do citoesqueleto. Como consequência, o fígado perde sua arquitetura e desenvolve lesões internas graves. Espaços internos são criados pela perda de contato entre as células, que são preenchidos por sangue que flui dos vasos capilares. Isso provoca uma hemorragia intra-hepática, levando à morte (Dawson, 1998; FUNASA, 2003). Os sintomas da intoxicação por esta toxina são diarreia, vômito, fraqueza e palidez (Dawson, 1998).

O primeiro caso documentado de morte humana decorrente da microcistina ocorreu no ano de 1996, com a morte de 52 pacientes de uma clínica de hemodiálise na cidade de Caruaru, Estado de Pernambuco, Brasil (Jochimsen *et al.*, 1998). A água utilizada nas sessões de hemodiálise estava contaminada pela toxina e a intoxicação, nos pacientes, ocorreu por via intra-venosa (Azevedo *et al.*, 2002). Em função desse episódio, o poder público e as companhias responsáveis pelo abastecimento de água têm tomado medidas para controlar e remover essa toxina da água.

No entanto, o tratamento convencional, realizado na maioria das Estações de Tratamento de Água (ETA) brasileiras, não é eficiente para remover essa toxina presente na água, conforme diversos estudos já realizados (Himberg *et al.*, 1989; Lambert, Holmes & Hrudey, 1996; Warhurst *et al.*, 1997; Chow *et al.*, 1999; Drikas *et al.*, 2001; Hoeger *et al.*, 2004; Lee & Walker, 2006). Além do problema das toxinas, as florações de cianobactérias geram outros problemas para as ETAs, como obstrução de filtros, remoção ineficiente quando flutam nos decantadores (Di Bernardo, 1995), além de alterar as características organolépticas da água, conferindo gosto e odor à água tratada (FUNASA, 2003).

As alternativas adotadas pelas ETAs para remoção das toxinas, bem como das substâncias causadoras de gosto e odor, é a utilização de Carvão Ativado em Pó (CAP) ou Carvão Ativado Granular (CAG). O CAP é a alternativa mais barata para ETAs já existentes, pois pode ser aplicado diretamente na água, sem a necessidade de instalações novas; além disso, pode ser utilizado em eventos sazonais (Snoeyink, 1990; Donati *et al.*, 1994; Brasil, 2004; Brasil & Brandão, 2005). Já o CAG tem sido utilizado em ETAs em construção, e principalmente, nos mananciais em que o problema com as cianobactérias é permanente, durante o ano todo (Ferreira Filho, 1996).

No Brasil, já foram registradas florações de cianobactérias produtoras de microcistina, destacando-se as ocorrências nas cidades de Belém/PA (Vieira *et al.*, 2005), São Paulo/SP (Azevedo *et al.*, 1994), Curitiba/PR (Vitola *et al.*, 2003), Caxias do Sul/RS (Frizzo *et al.*, 2004), Rio Grande/RS (Matthiensen, Yunes & Codd, 1999) e também Porto Alegre/RS (Bendati *et al.*, 2005). A cidade de Porto Alegre é abastecida, principalmente, pelo Lago Guaíba, manancial no qual foi observada uma intensa floração de *Planktothrix mougeotii* (Bendati *et al.*, 2005) de 2004 a 2005. Em caso de eventual comprometimento das captações do Lago, a população pode ser abastecida pela represa Lomba do Sabão, considerada um manancial estratégico da cidade. Entretanto, também já foram registradas florações de cianobactérias para esse corpo hídrico (Andriotti *et al.*, 2002).

Baseado nessas inúmeras ocorrências de florações de cianobactérias tóxicas em mananciais utilizados para abastecimento público e na dificuldade das ETAs na remoção de toxina presente na água, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção da cianotoxina microcistina utilizando CAP e simulando condições de uma ETA convencional, como tempo de contato, dosagem do CAP e presença de coagulante químico.

METODOLOGIA

Represa Lomba do Sabão

A represa da Lomba do Sabão, localizada na divisa dos municípios de Porto Alegre e Viamão (Rio Grande do Sul, Brasil), originou-se na década de 40 com a inundação de uma área de várzea, destinada a suprir a ETA construída naquele local. O reservatório, com volume médio

de 2.935.342 m³, é alimentado por seis sub-bacias de arroios de pequeno porte. A área da bacia contribuinte à represa é de 14,28 km², sendo ocupada por, aproximadamente, 24 mil habitantes (DMAE, 1992).

Atualmente, a represa é o único manancial alternativo ao Lago Guaíba para o abastecimento da cidade de Porto Alegre, sendo considerada reserva estratégica em caso de eventual impedimento do uso das captações do Lago (Maizonave *et al.*, 2005). A ETA abastecida pela represa possui tratamento convencional, compreendendo coagulação, floculação, sedimentação, filtração em filtros rápidos de areia e cloração e, atualmente, abastece 41 mil pessoas. Nos primeiros anos de existência da represa não ocorreram problemas relacionados com as características da água que interferissem no processo de tratamento. Porém, com o passar dos anos e por ser um ambiente limitado e restrito, cuja principal fonte de abastecimento é a água da chuva, os problemas inerentes ao reservatório foram se acentuando gradativamente. O uso e ocupação do solo no entorno da represa, associado à ocupação na bacia hidrográfica, são fatores que configuraram alterações neste ecossistema, resultando como principal efeito o crescimento excessivo de algas e macrófitas, o que provoca alterações nas características da água e atinge diretamente os consumidores pelo gosto e odor que a água distribuída pode apresentar, além de provocar interferências no processo de tratamento (Maizonave *et al.*, 2000).

Com o objetivo de avaliar as condições atuais de florações de cianobactérias na represa e as implicações para o abastecimento público, Maizonave *et al.* (2005) realizaram coletas quinzenais, no período de setembro de 2004 a março de 2005, junto ao ponto de captação da ETA abastecida pela represa. Alguns resultados da qualidade da água estão apresentados na Tabela 1. A represa apresenta águas com turbidez baixa, níveis de oxigênio compatíveis com a manutenção da biota aquática e concentrações baixas de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Mesmo assim, foi constatado aumento significativo da carga de nutrientes, acelerando o processo de eutrofização da represa. O fitoplâncton também foi avaliado, com variação de 10³ a 10⁴ org.mL⁻¹ e, de acordo com Maizonave *et al.* (2005), está havendo aumento na biomassa de organismos planctônicos, comparado a outros estudos já realizados no local. Isso vem sendo demonstrado pela maior ocorrência de florações de fitoplâncton e pela presença de macrófitas aquáticas.

Tabela 1. Parâmetros da qualidade da água da Represa da Lomba do Sabão.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Valor mínimo	Valor máximo
Temperatura água (°C)	23,50	3,13	17,50	29,00
Profundidade (m)	5,46	0,74	4,30	6,50
Turbidez (UNT)	6,22	2,24	4,05	11,80
pH	7,64	0,23	7,30	8,00
Oxigênio dissolvido (mgO ₂ .L ⁻¹)	7,30	1,46	5,00	9,20
DBO (mgO ₂ .L ⁻¹)	3,91	1,19	2,50	5,40
Nitrogênio total (mgN.L ⁻¹)	0,75	0,46	0,15	1,70
Fósforo total (mgP.L ⁻¹)	0,07	0,03	0,03	0,14
Clorofila <i>a</i> (µg.L ⁻¹)	49,40	58,60	11,28	199,42

Fonte: Maizonave *et al.* (2005).

Ensaio de Adsorção

As etapas de tratamento de uma ETA convencional foram simuladas, em ensaios de adsorção, compreendendo coagulação – floculação – sedimentação – filtração. A essa seqüência, foi adicionado CAP em dois pontos, correspondendo à entrada de água bruta e a coagulação (Figura 2). A água utilizada nos ensaios foi proveniente da represa Lomba do Sabão, Porto Alegre, Brasil.

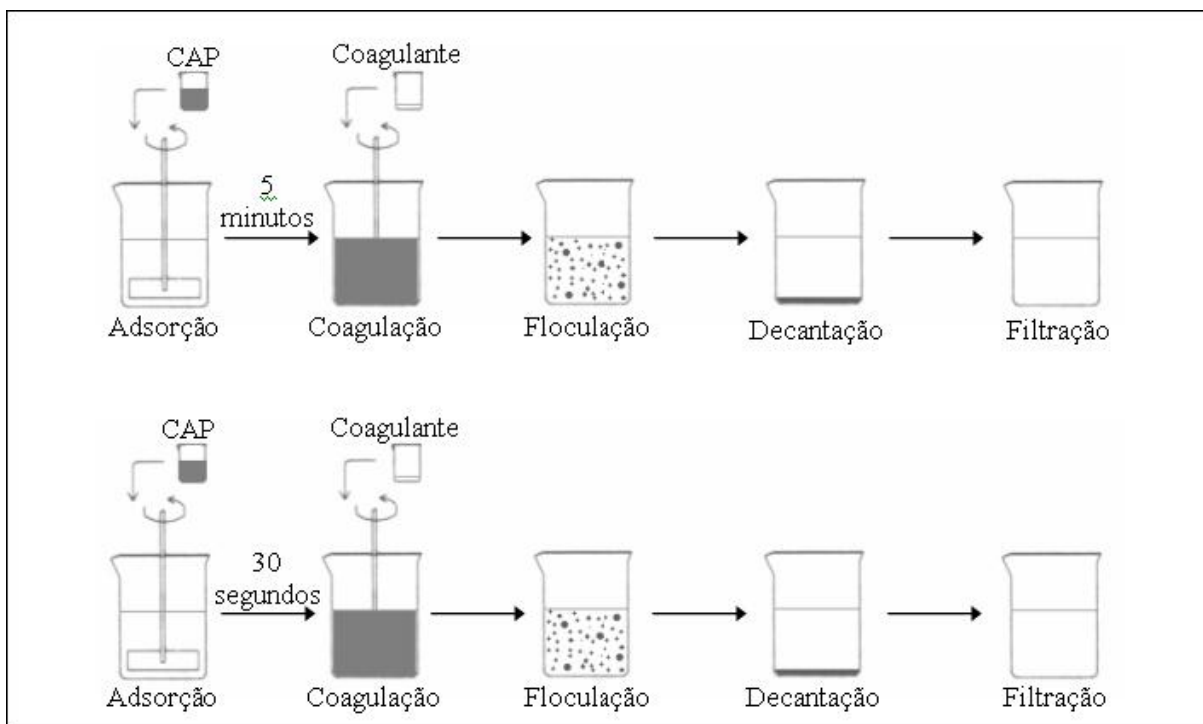


Figura 2. Tratamento convencional incluindo a etapa de adsorção em dois pontos diferentes da seqüência de tratamento.

Os ensaios de adsorção foram realizados, em duplicata, em equipamento de jarros (marca Nova Ética, modelo 218/LDB-06), com 2 L de amostra em cada um dos seis reatores estáticos. A seqüência de tratamento compreendeu coagulação (30 segundos e gradiente de velocidade de 800 s^{-1}) – floculação (25 minutos e gradiente de velocidade de 20 s^{-1}) – sedimentação (30 minutos) – filtração em filtros de laboratório (papel filtro qualitativo) (Figura 3). O procedimento para realização dos ensaios seguiu Di Bernardo, Di Bernardo & Centurione Filho (2002). O CAP foi adicionado no início do experimento, simulando a entrada da água bruta na ETA e, cinco minutos após, foi feita a aplicação do coagulante, pois, de acordo com um dos operadores da ETA, este é tempo decorrente entre a captação da água e o local de aplicação do coagulante (TEMPO 1). O outro ponto de aplicação testado foi 30 segundos antes da aplicação do coagulante, correspondendo ao ponto de aplicação praticado na ETA (TEMPO 2).

Inicialmente foi realizado ensaio preliminar de jarros, a fim de determinar a melhor dosagem do coagulante, através da maior remoção de turbidez, variando a sua concentração de 25, 30, 35, 40, 45 a 50 mg.L^{-1} . No início, e no final do ensaio, foi analisado pH, pelo método potenciométrico (pHmetro marca Quimis, modelo 400A), e turbidez, pelo método nefelométrico (turbidímetro marca Micronal, modelo B250).



Figura 3. Seqüência de etapas do tratamento convencional simulada em equipamento de jarros. Etapa de filtração dos ensaios de adsorção.

Em seguida, foram realizados ensaios de adsorção com adição de extrato de microcistina ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$), utilizando a dosagem de coagulante de 50 mg.L^{-1} e dois CAPs de madeira, chamados de MAD1 e MAD2, pois foram provenientes de indústrias carboníferas distintas. Esses CAPs foram caracterizados por Müller, Raya-Rodriguez & Cybis (2008?). A microcistina utilizada foi proveniente de cultivo, em laboratório, da cepa tóxica da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, e foram utilizadas três dosagens de CAP, sendo a dosagem 1 (D1) calculada através da equação de decaimento logarítmico, obtida a partir da Isoterma de Freundlich de cada CAP, e as dosagens 2 e 3 (D2 e D3) são dosagens maiores (Tabela 2), de acordo com os referidos autores.

Dois coagulantes químicos foram utilizados nos ensaios de adsorção, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ P.A., marca Vetec) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A., marca Synth). As soluções de ambos coagulantes foram preparadas na concentração de 4% com água deionizada. Um terceiro coagulante, policloreto de alumínio (PAC) (fórmula geral: $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$), fornecido pela ETA abastecida pela represa da Lomba do Sabão, também foi testado.

O ensaio de adsorção utilizando o coagulante PAC foi realizado nas condições descritas acima, porém, a dosagem utilizada foi de 20 mg.L^{-1} . Também foram testadas três concentrações iniciais de microcistina (1 , 10 e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$) e duas dosagens de CAP MAD1 para cada uma das três concentrações de toxina. Para a concentração inicial de microcistina de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ foram aplicadas as dosagens de CAP de 20 mg.L^{-1} e 3 mg.L^{-1} ; para $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de toxina inicial, as dosagens de CAP foram 20 mg.L^{-1} e 85 mg.L^{-1} ; para a concentração de toxina inicial de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, as dosagens de CAP foram 20 mg.L^{-1} e 160 mg.L^{-1} . A dosagem de CAP de 20 mg.L^{-1} corresponde a aplicada pela ETA e as de 3 , 85 e 160 mg.L^{-1} foram determinadas, teoricamente, através da equação geral do processo adsorptivo do CAP MAD1 e considerando um residual de microcistina inferior a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, pois esta é a concentração máxima permitida para água tratada pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, conforme citado anteriormente. Os cálculos dessas dosagens estão descritos no trabalho de Müller, Raya-Rodriguez & Cybis (2008?). A Tabela 2 apresenta um resumo das condições experimentais testadas.

Tabela 2. Condições experimentais dos ensaios de adsorção.

Coagulante	Dosagem de coagulante (mg.L ⁻¹)	Concentração de microcistina (µg.L ⁻¹)	CAP	Tempo de contato - CAP	Dosagem de CAP (mg.L ⁻¹)
Sulfato de alumínio	50	100	MAD1	Tempos 1 e 2	130, 160 e 190
			MAD2	Tempos 1 e 2	160, 190 e 220
Cloreto férrico	50	100	MAD1	Tempos 1 e 2	130, 160 e 190
			MAD2	Tempos 1 e 2	160, 190 e 220
Policloreto de alumínio	20	1	MAD1	Tempo 1	3 e 20
		10			20 e 85
		100			20 e 160

Ao final dos ensaios de adsorção, uma amostra para análise de microcistina (10 mL) foi coletada, após a saída dos filtros, e submetida a nova filtração, em filtro de fibra de vidro (Macherey-Nagel GF-5 / abertura 0,4 µm), e armazenada até o momento da análise.

Análise de Microcistina

A concentração de toxina contida na amostra inicial, assim como nas amostras provenientes dos ensaios de adsorção foi determinada pelo ensaio ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay), através do Kit Beacon Microcistina – Placa para determinação de microcistina em água (marca Beacon Analytical Systems Inc.). Em cada ensaio, foram coletados 10 mL de amostra e congelados em frasco de vidro âmbar, até o momento da realização da análise. A faixa de detecção do kit é de 0,1 – 2,0 µg.L⁻¹.

Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas com os dados transformados em logaritmo natural (ln), a fim de tornar a distribuição dos dados próxima à distribuição normal. As diferenças entre os tempos de contato foram determinadas utilizando análise de variância (ANOVA) dos residuais de microcistina, seguida de teste de hipóteses de Newman-Keuls, para estabelecer as diferenças significativas entre os tempos, de acordo com as diferentes dosagens de CAP utilizadas. Para verificar a diferença entre o desempenho dos CAPs e dos coagulantes (sulfato de alumínio e cloreto férrico) também foi aplicada ANOVA dos residuais de microcistina, pois esta variável foi utilizada para mais de uma comparação (tempo de contato, tipo de CAP e tipo de coagulante). No entanto, somente foram usados os valores de remoção de microcistina que atenderam o VMP da Portaria nº 518, ou seja, valores abaixo de 1 µg.L⁻¹. Já para os ensaios utilizando o coagulante policloreto de alumínio, ao residuais de microcistina das diferentes dosagens de CAP, aplicadas de acordo com a concentração inicial da toxina, foram comparadas através de *t*-testes. Um valor de *p* de 0,05 foi aceito como nível de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de adsorção com os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico (Tabelas 3 e 4) mostraram que a dosagem de CAP (D1) obtida diretamente da Isoterma de Freundlich (Müller, Raya-Rodriguez & Cybis, 2008?) não foi suficiente para remover a microcistina da água a uma concentração abaixo de 1 µg.L⁻¹, conforme Portaria nº 518 do Ministério da Saúde. Como a Isoterma foi realizada com água deionizada, o resultado obtido

era esperado, uma vez que na água bruta utilizada existem impurezas que não estão presentes na água deionizada. Essas substâncias competem com a microcistina pelos sítios de adsorção do carvão, por isso, a dosagem do CAP deve ser mais elevada (Mouchet & Bonnélye, 1998; Lawton & Robertson, 1999). A maior dosagem utilizada (D3) foi a única que permitiu a remoção de microcistina abaixo de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, atingindo uma eficiência de remoção de 99%, correspondendo a um acréscimo de 40% à dosagem D1 do CAP.

Tabela 3. Resultados dos residuais de microcistina dos ensaios de adsorção utilizando o coagulante sulfato de alumínio e os CAPs MAD1 e MAD2.

	MAD1				MAD2			
	TEMPO 1 Média ± DP	R (%)	TEMPO 2 Média ± DP	R (%)	TEMPO 1 Média ± DP	R (%)	TEMPO 2 Média ± DP	R (%)
D1	8,3 ± 0,277	91	26,3 ± 8,170	71	9,6 ± 2,16	89	6,0 ± 2,52	93
D2	3,5 ± 2,181	96	12,8 ± 0,542	86	6,3 ± 4,82	93	4,2 ± 0,10	95
D3	0,6 ± 0,082	99	7,7 ± 1,131	91	0,8 ± 0,03	99	3,2 ± 0,07	96

Média ± DP = média ± desvio padrão; R = remoção de microcistina

MAD1 → D1 = 130 mg.L⁻¹; D2 = 160 mg.L⁻¹; D3 = 190 mg.L⁻¹

MAD2 → D1 = 160 mg.L⁻¹; D2 = 190 mg.L⁻¹; D3 = 220 mg.L⁻¹

Tabela 4. Resultados dos residuais de microcistina dos ensaios de adsorção utilizando o coagulante cloreto férrico e os CAPs MAD1 e MAD2.

	MAD1				MAD2			
	TEMPO 1 Média ± DP	R (%)	TEMPO 2 Média ± DP	R (%)	TEMPO 1 Média ± DP	R (%)	TEMPO 2 Média ± DP	R (%)
D1	1,3 ± 0,096	99	10,3 ± 1,489	89	1,5 ± 0,224	98	13,9 ± 1,956	85
D2	0,5 ± 0,030	99	8,3 ± 0,116	91	1,2 ± 0,002	99	6,3 ± 0,206	93
D3	0,3 ± 0,089	99	6,8 ± 0,213	93	0,4 ± 0,065	99	2,2 ± 0,001	98

Média ± DP = média ± desvio padrão; R = remoção de microcistina

Média ± DP = média ± desvio padrão

MAD1 → D1 = 130 mg.L⁻¹; D2 = 160 mg.L⁻¹; D3 = 190 mg.L⁻¹

MAD2 → D1 = 160 mg.L⁻¹; D2 = 190 mg.L⁻¹; D3 = 220 mg.L⁻¹

A necessidade de utilizar uma maior dosagem de CAP em função dos compostos competidores pelos sítios de adsorção do carvão também foi verificada no estudo de Maatouk *et al.* (2002). A remoção de 63 ng.L^{-1} de microcistina na água bruta, através de uma seqüência de tratamento de água compreendendo pré-cloração, coagulação, floculação, adsorção em 20 e 40 mg CAP.L⁻¹ e filtração lenta em filtros de areia, foi de 45% com 20 mg CAP.L⁻¹, e maior do que 98% com 40 mg CAP.L⁻¹. Na determinação da Isoterma de Freundlich, Lambert, Holmes & Hrudehy (1996) constataram redução da capacidade adsortiva do CAP, através do parâmetro *K*, comparando experimentos realizados com água MilliQ e água natural.

A aplicação do coagulante, nos ensaios de adsorção, foi realizada em dois momentos diferentes da seqüência de tratamento, ou seja, nos tempos 1 e 2 explicados anteriormente. O ponto de entrada da água bruta (TEMPO 1) apresentou os melhores resultados, com diferença significativa comparando-se com o TEMPO 2 ($p = 0,0002$), uma vez que o maior tempo de

contato entre o CAP e a microcistina permite uma remoção mais eficiente. No entanto, para o CAP MAD2, quando foi utilizado o coagulante sulfato de alumínio, para as menores dosagens de CAP (D1 e D2), o TEMPO 2 mostrou-se mais eficiente na remoção da microcistina do que o TEMPO 1.

Somente no TEMPO 1, e utilizando a maior dosagem de CAP, foi atingido o VMP da Portaria nº 518. Cook, Newcombe & Sztajnbok (2001) avaliaram a remoção de substâncias causadores de gosto e odor (geosmina e MIB) utilizando CAP. Seus resultados indicaram que a aplicação do CAP 30 minutos antes da adição do coagulante permitiria o máximo tempo de contato do CAP sem afetar a turbidez da água. Embora, a diferença entre os tempos de contato avaliados no presente estudo seja pequena, já foi possível detectar uma diferença significativa entre a remoção da microcistina entre eles.

Ferreira Filho (1996) avaliou a remoção de substâncias causadoras de gosto e odor na água bruta que abastece a ETA do Alto da Boa Vista, Estado de São Paulo, e verificou que a maior eficiência de remoção para esses compostos também ocorreu com a aplicação de CAP na entrada da água bruta à ETA. Ainda segundo esse autor, e também de acordo com Brandão & Silva (2006), a vantagem de aplicação do CAP na captação da água bruta se dá pelo maior tempo de contato entre o CAP e os compostos presentes na água. Porém, compostos além da substância de interesse podem reduzir a sua capacidade de remoção ou, caso a captação seja muito próxima à ETA, o tempo de contato pode ser reduzido, comprometendo a vantagem desse ponto de aplicação. Já a aplicação do CAP imediatamente antes da adição do coagulante (TEMPO 2 dos ensaios realizados) pode reduzir a eficiência do processo de adsorção pela precipitação do hidróxido metálico (proveniente do coagulante) na superfície externa do CAP.

Os resultados das análises de pH não mostraram alteração pela aplicação do CAP e nem devido aos diferentes tempos de contato. O valor médio foi de 6,85 com desvio padrão de 0,179. A turbidez média, após a filtração, foi de 0,29 UNT, com desvio padrão de 0,088. Estes resultados estão de acordo com os limites definidos pela Portaria nº 518 para água tratada (BRASIL, 2004). O pH deve estar na faixa de 6,0 a 9,5 e a turbidez até 1 UNT para água pós-filtração ou pré desinfecção, sendo recomendável um valor abaixo de 0,5 UNT para assegurar a adequada eficiência de remoção de enterovírus, cistos de *Giardia spp.* e oocistos de *Cryptosporidium sp.* Esta Portaria ainda recomenda, enfaticamente, que, para a filtração rápida, se estabeleça como meta a obtenção de efluente filtrado com valores de turbidez inferiores a 0,5 UNT em 95% dos dados mensais e nunca superiores a 5,0 UNT.

Comparando-se os residuais de microcistina entre os ensaios utilizando os CAPs MAD1 e MAD2, não foi verificada diferença significativa entre eles, sendo que o seu desempenho na remoção da toxina, nas condições avaliadas, são equivalentes. No entanto, verificou-se diferença significativa entre os coagulantes, sendo observada maior remoção de toxina utilizando o cloreto férrico. Além disso, utilizando o coagulante cloreto férrico também foi verificada remoção de microcistina abaixo de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, com a D2 do CAP MAD1, diferindo, significativamente, da D2 do CAP MAD2 ($p = 0,0002$). Segundo Müller, Andrade & Cybis (2007) o processo de adsorção parece sofrer interferência do coagulante sulfato de alumínio, diminuindo a eficiência do CAP. Já o coagulante cloreto férrico interfere menos ou não interfere neste processo, permitindo maior remoção da toxina.

Himberg *et al.* (1989) realizaram experimentos de laboratório para avaliar a remoção de microcistina, em concentração inicial de 32 a $65 \mu\text{g.L}^{-1}$, utilizando diferentes seqüências de tratamento. Na seqüência composta por floculação com sulfato de alumínio, filtração e

cloração, a remoção da toxina foi de 11-18% enquanto que utilizando o cloreto férrico, foi de 0-16%. Estas seqüências promoveram uma pequena redução da toxina inicial, não sendo adequadas para o tratamento de água contendo tal toxina. Já a seqüência compreendendo 5 mg CAP.L⁻¹, floculação com sulfato de alumínio, filtração e cloração, mostrou uma remoção de toxina entre 20 e 34%. Mesmo esse percentual de remoção ainda é baixo. Pode-se considerar que essa seqüência é eficiente na remoção de microcistina, pois, com o aumento da dosagem de CAP, atinge-se remoções da ordem de 99%, como demonstrado pelos resultados do presente trabalho.

Percentuais de remoção de microcistina da ordem de 90% também foram encontrados por Lambert, Holmes e Hruđey (1996). Avaliando a remoção da toxina numa ETA com processo de tratamento envolvendo aplicação de 30 mg CAP.L⁻¹, coagulação com sulfato de alumínio, floculação, filtração e cloração, a remoção de microcistina foi de 7 a 90%, sendo que os maiores percentuais de remoção foram verificados para concentração inicial de toxina maiores do que 0,5 µg.L⁻¹.

A partir dos resultados dos experimentos anteriores, foi realizado ensaio de adsorção com o coagulante policloreto de alumínio. Esse coagulante era utilizado na ETA abastecida pela represa da Lomba do Sabão, que foi utilizada como água de estudo. A concentração de microcistina utilizada nos ensaios com os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico foi muito elevada, só ocorrendo no ambiente em eventuais florações, como observado por Matthiensen, Yunes & Codd (1999) no estuário da Laguna dos Patos, Estado do Rio Grande do Sul. As concentrações mais freqüentes de toxina dissolvida na água estão na faixa de 0,1 a 10 µg.L⁻¹ (Sivonen & Jones, 1999). Da mesma forma, as dosagens de CAP utilizadas nos mesmos ensaios, acima de 100 mg.L⁻¹, também não são praticadas nas ETAs. A aplicação de CAP nas ETAs, primeiramente para remover gosto e odor da água, e, posteriormente, expandida para a remoção de outros contaminantes (Lawton & Robertson, 1999), como a microcistina, é realizada em concentrações baseadas naqueles compostos. Bendati *et al.* (2005) acompanharam um evento de floração de *Planktothrix mougeotii* que deteriorou as características organolépticas da água do Lago Guaíba (Porto Alegre/RS), porém, não foi demonstrada sua toxicidade para microcistina. Neste caso, foram utilizadas dosagens de CAP de, no máximo, 40 mg.L⁻¹ nas ETAs abastecidas pela água do Lago.

Assim, o experimento com o coagulante policloreto de alumínio foi realizado para verificar a aplicação da equação geral do processo adsorptivo do CAP MAD1, calculando a dosagem de CAP necessária para remover a microcistina abaixo de 1 µg.L⁻¹, de acordo com a concentração de microcistina na água bruta, proposto por Müller, Raya-Rodriguez & Cybis (2008?) para o CAP MAD1. Também foi feita uma comparação entre a remoção de microcistina por essa dosagem de CAP calculada e a dosagem normalmente utilizada nas ETAs. A concentração de CAP obtida através da equação foi acrescida 40% de CAP, conforme eficiência de remoção mostrada através dos resultados dos ensaios anteriores. A Tabela 6 apresenta os residuais de microcistina desse experimento. As dosagens calculadas a partir da equação geral, acrescida de 40% de CAP, são comparáveis com os resultados obtidos através da equação gerada por Brasil (2004) a partir de Isotermas de Freundlich utilizando água bruta do Lago Paranoá.

Tabela 6. Resultados dos residuais de microcistina do ensaio de adsorção utilizando o coagulante policloreto de alumínio e o CAP MAD1.

Microcistina inicial ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CAP (mg.L^{-1})	Microcistina residual Média \pm DP	R (%)
1	3*	0,5 \pm 0,02	36
	20**	0,2 \pm 0,01	75
10	85*	0,2 \pm 0,03	98
	20**	1,2 \pm 0,14	87
100	160*	0,7 \pm 0,02	99
	20**	35,9 \pm 0,43	54

Média \pm DP = média \pm desvio padrão; R = remoção de microcistina

* Dosagem calculada através da equação geral do processo adsorptivo do CAP MAD1

** Dosagem comumente utilizada nas ETAs

A comparação feita entre as dosagens de CAP utilizadas para a mesma concentração inicial de toxina mostrou que elas diferem significativamente ($p < 0,05$). Portanto, as dosagens comumente utilizadas nas ETAs só são eficientes na remoção de concentrações iniciais de microcistina baixas, da ordem de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Estes resultados servem como um alerta para a determinação da dosagem de CAP a ser utilizada na remoção de microcistina. Cada vez se torna mais fundamental ter conhecimento da concentração da toxina no manancial e saber qual é o seu valor desejado na água tratada, uma vez que a ocorrência de florações de cianobactérias tóxicas vem aumentando em mananciais utilizados para abastecimento da população.

Medidas devem ser tomadas a fim de controlar e minimizar os efeitos causados pela eutrofização dos corpos hídricos. Já é sabido que o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias tóxicas decorre dos despejos de esgotos domésticos e industriais e do incremento do aporte de nutrientes, principalmente, fósforo e nitrogênio (Yan *et al.*, 2006). Além disso, muitos mananciais utilizados para o abastecimento, também recebem o efluente final de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Vasconcelos e Pereira (2001) constataram a presença de floração de *Microcystis aeruginosa* em uma ETE, em Portugal, e relatam que pode ser uma fonte de contaminação da cianotoxina microcistina para a água potável, além da transferência ao longo da cadeia alimentar pelo acúmulo em organismos aquáticos.

CONCLUSÕES

A frequência com que as florações de cianobactérias tóxicas vêm se desenvolvendo em mananciais utilizados para abastecimento está aumentando em todo o mundo. Por isso, os resultados apresentados demonstraram ser imprescindível a avaliação das condições do uso de CAP na remoção de microcistina, de acordo com a água bruta a ser tratada, como dosagem, tempo de contato e tipo de coagulante. A equação geral do processo adsorptivo demonstrou ser uma ferramenta útil para a determinação da dosagem de CAP aplicada pelas ETAs. A partir dela, pode-se calcular a dosagem de CAP necessária para obter-se uma concentração mínima de toxina desejada na água tratada, de acordo com a concentração inicial de toxina na água bruta.

O uso de CAP, associado ao tratamento convencional, mostrou-se eficiente na remoção de microcistina, com remoção da ordem de 99%. Nas condições estudadas, não foi verificada diferença na eficiência de adsorção entre os CAPs MAD1 e MAD2. Entretanto, em termos econômicos, o CAP MAD1 é mais vantajoso, pois utilizando uma concentração menor foram obtidos resultados sem diferenças significativas em relação ao CAP MAD2. Porém, foi verificada diferença entre os coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico. O uso desse coagulante parece não interferir no processo adsorptivo e, assim, não diminui a eficiência do CAP.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à Finep (Financiadora de Estudos e Projetos) pelos recursos destinados ao projeto PROSAB (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico), Edital 4, Tema 1, ao qual este trabalho esteve vinculado.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro concedido (Bolsa de Mestrado).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRIOTTI, C. C. *et al.* Avaliação da biodiversidade planctônica na ETA Lomba do Sabão (Porto Alegre, RS). In: *III Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental*, 2002, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: ABES, 2002. 6p.

AZEVEDO, S. M. F. O. *et al.* First report of microcystis from a Brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Applied Phycology*, n. 6, 1994, p. 261-265.

AZEVEDO, S. M. F. O. *et al.* Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil. *Toxicology*, n. 181-182, 2002, p. 441-446.

BENDATI, M. M. *et al.* Ocorrência de floração de cianobactéria *Planktothrix mougeotii* no Lago Guaíba em 2004: atuação do DMAE no abastecimento público. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. 6p.

BRANDÃO, C. C. S., SILVA, A. S. Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado. In: *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. ABES, Rio de Janeiro, 2006. p. 415-465.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004: estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília: *Diário Oficial da União*, n. 59, 26/03/2004, p. 266-270.

BRASIL, C. P. *Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2004, 114p.

BRASIL, C. P., BRANDÃO, C. C. S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. 9p.

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

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

DAWSON, R. M. The toxicology of microcystins. *Toxicon*, v. 36, n. 7, 1998, p. 953-962.

DEPARTAMENTO MUNICIPAL DE ÁGUA E ESGOTOS. *Estudo das águas represadas na Lomba do Sabão*. V. 3, Porto Alegre: DMAE, 1992. 66p.

DI BERNARDO, L. *Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento*. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 140p.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos. Ed. Rima, 2002. 237p.

DONATI, C. *et al.* Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n. 8, 1994, p. 1735-1742.

DRIKAS, M. *et al.* Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal AWWA*, Fev. 2001, p. 100-111.

FERREIRA FILHO, S. S. Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 1, n. 4, 1996, p. 131-143.

FUNASA. FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE/ MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano. Impactos na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano*. FUNASA/MS, Brasília, Brasil, 2003. 56p.

FRIZZO, E. E. *et al.* Implantação do monitoramento fitoplanctônico, com ênfase em cianobactérias e cianotoxinas, nos mananciais de abastecimento do município de Caxias do Sul, RS. In: *VIII Exposição de Experiências Municipais em Saneamento/34ª Assembléia Nacional da ASSEMAE*, 2004, Caxias do Sul. Anais ... Caxias do Sul, 2004. p. 421-424.

HIMBERG, K. *et al.* The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. *Water Research*, v. 23, n. 8, 1989, p. 979-984.

HOEGER, S. J. *et al.* Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon*, v. 43, 2004, p. 639-649.

JOCHIMSEN, E. M. *et al.* Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *The New England Journal of Medicine*, v. 338, n. 13, 1998, p. 873-878.

LAMBERT, T. W., HOLMES, C. F. B., HRUDEY, S. E. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Water Research*, v. 30, n. 6, 1996, p. 1411-1422.

LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J. Physico-chemical methods for the removal of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) from potable waters. *Chem. Soc. Rev.*, v. 28, 1999, p. 217-224.

LEE, J., WALKER, H. W. Effect of Process Variables and Natural Organic Matter on Removal of Microcystin-LR by PAC-UF. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 23, 2006, p. 7336-7342.

MAATOUK, I. *et al.* Seasonal variation of microcystin concentrations in the Saint-Caprais reservoir (France) and their removal in a small full-scale treatment plant. *Water Research*, v. 36, 2002, p. 2891-2897.

MAIZONAVE, C. R. M. *et al.* Reservatório da Lomba do Sabão – Qualidade da Água e Problemas Operacionais no Tratamento. *Ecos Pesquisa*, Ano 2, nº 3. 2000. 25p.

MAIZONAVE, C. R. M. *et al.* Avaliação planctônica do reservatório da Lomba do Sabão (Porto Alegre, RS) com ênfase na ocorrência de cianobactérias: implicações para o abastecimento público. In: *23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005, Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. 8p.

MATTHIENSEN, A., YUNES, J. S., CODD, G. A. Ocorrência, distribuição e toxicidade de cianobactérias no estuário da Lagoa dos Patos, RS. *Revista Brasileira de Biologia*, São Carlos, v. 59, n. 3, 1999, p. 361-376.

MOUCHET, P.; BONNÉLYE, V. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *J Water SRT – Aqua*, v. 47, n. 3, 1998, p. 125-141.

MÜLLER, C. C.; ANDRADE, H. M. S.; CYBIS, L. F. A. Avaliação da eficiência de remoção de microcistina utilizando carvão ativado pulverizado em água de abastecimento público. In: *24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2007, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: ABES, 2007. 9p.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. A. Isotermas de Freundlich para microcistina em diferentes tipos de carvão ativado em pó utilizados no tratamento de

água para abastecimento público. [Artigo submetido a *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2008?].

OMS. *Guidelines for Drinking-water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information*. 2 Ed. Adendo ao v. 2. Organização Mundial de Saúde, Genebra, 1998.

SIVONEN, K., JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. Published on behalf of WHO – World Health Organization by Taylor and Francis. London & New York, 1999. 416p.

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

VASCONCELOS, V. M.; PEREIRA, E. Cyanobacteria diversity and toxicity in a wastewater treatment plant (Portugal). *Water Research*, v. 35, n. 5, 2001, p. 1354-1357.

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

VITOLA, C. R. R. *et al.* Estudo da migração vertical diária das cianobactérias na represa do Irai e a avaliação das cianotoxinas. In: *IV Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu*, 2003, Curitiba. Anais... Curitiba, 2003. 4p.

WARHURST, A. M. *et al.* Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, *Moringa oleifera*. *The Science of the Total Environment*, n. 207, 1997, p. 207-211.1

YAN, H. *et al.* Adsorption of microcystins by carbon nanotubes. *Chemosphere*, v. 62, 2006, p. 142-148.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As florações de cianobactérias e, em número crescente, aquelas de gêneros potencialmente tóxicos, são um problema mundial, que também têm ocorrido em diversas regiões brasileiras, conforme estudos já citados. O problema torna-se mais grave, pois esses microrganismos estão se desenvolvendo em mananciais de superfície utilizados para abastecimento público.

A solução utilizada pelas Companhias de Saneamento brasileiras para conter o excessivo desenvolvimento das algas e cianobactérias, ou seja, a aplicação de algicidas, principalmente, sulfato de cobre, já não pode ser utilizada em qualquer situação. A Portaria nº 518 restringe o seu uso para situações em que o número de células de cianobactérias, no manancial, seja inferior a $20.000 \text{ cél.mL}^{-1}$. Essa restrição deve-se ao conhecimento do metabolismo das cianobactérias na produção de toxinas.

As toxinas são produzidas durante a fase de crescimento das células e permanecem armazenadas no seu interior enquanto a membrana celular estiver intacta (toxinas intracelulares). A concentração de toxinas no meio aquático (toxinas extracelulares) é baixa, comparando-se à concentração no interior dos organismos. Dessa forma, só haverá elevadas concentrações de toxina extracelular quando for produzida por grandes florações de cianobactérias e/ou quando as células estiverem no período de senescência (fase da vida em que as células começam a morrer, liberando toxinas intracelulares para o meio). Assim, o uso de algicidas pode ser catastrófico, uma vez

que pode promover a lise de células de toda a população de cianobactérias de uma floração e as toxinas podem ser liberadas completamente para o ambiente em três dias (SIVONEN; JONES, 1999).

Baseado nesse conhecimento, é de fundamental importância que as ETAs tenham a capacidade de tratar a água bruta que apresente toxinas dissolvidas. Caso contrário, essas toxinas permanecerão na água tratada, gerando risco à saúde humana. Como já apresentado, quando ingeridas através da água tratada, as toxinas podem provocar danos neurotóxicos ou hepatotóxicos nos seres humanos e, dependendo da concentração ingerida, é possível que levem o indivíduo à morte.

Já é de amplo conhecimento que o processo de tratamento de água convencional não é suficiente para a remoção dessas toxinas. Diversos autores, já mencionados, realizaram estudos com a hepatotoxina microcistina, demonstrando que a etapa de adsorção em carvão ativado, incorporada ao tratamento convencional, permite uma remoção dessa toxina atingindo o nível de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, sugerido pela OMS (1998) e que também se encontra na legislação brasileira (Portaria nº 518).

Na tentativa de servir como auxílio aos responsáveis pelo tratamento de água, o trabalho apresentado no Capítulo 2 objetivou caracterizar cinco amostras de CAP produzidas por indústrias carboníferas brasileiras e que são encontradas comercialmente para aquisição pelas ETAs quanto a sua capacidade de adsorver microcistina.

Os dados apresentados mostraram que os laudos fornecidos pelas carboníferas podem não corresponder ao CAP adquirido ou simplesmente mencionam o valor mínimo estabelecido em legislação e não informam o real dado da amostra. Brandão e Silva (2006) salientam que a caracterização do CAP pode variar de acordo com o lote do produto, a armazenagem, a preparação da suspensão de CAP (forma comumente utilizada para aplicação do CAP nas ETAs), equipamentos de dosagem entre outros. Estes fatores devem ser cuidadosamente observados e controlados pelas companhias de saneamento durante a aquisição do produto, como forma de garantir a maior eficiência do processo.

O índice do Número de lodo, utilizado como indicador da microporosidade do CAP, bem como diversos índices, mencionados por Di Bernardo e Dantas (2005), não são bons indicadores da capacidade adsortiva do CAP à microcistina. Levando em consideração esse índice, a amostra de carvão de casca de coco seria a mais eficiente. No entanto, a sua capacidade de remover microcistina foi superada pelos CAPs de madeira, quando realizadas as Isotermas de Freundlich (Figura 1, Capítulo 2), que permitem avaliar a capacidade adsortiva do carvão à substância de interesse. Nesse experimento, o CAP foi exposto a uma solução contendo microcistina (proveniente da lise de uma cultura da cepa tóxica de *Microcystis aeruginosa*) por um tempo de contato de duas horas e, ao final, foi verificada a sua capacidade de remover a toxina.

A partir dos resultados desse experimento (APÊNDICE A), foi possível ajustar os dados de residuais de microcistina ao modelo de decaimento logarítmico. Assim, de acordo com a proposta de Brasil (2004), foram estabelecidas equações gerais do

processo adsorptivo (APÊNDICE B) de cada CAP estudado (Tabela 7, Capítulo 2). Estas equações possibilitam a realização do cálculo da dosagem necessária de CAP para remoção de microcistina, levando em consideração a sua concentração na água bruta e a concentração desejada na água tratada.

Embora os experimentos tenham sido realizados com água deionizada, foi verificada uma aplicabilidade imediata pelas companhias de saneamento. Recomenda-se que as ETAs avaliem o CAP adquirido, verificando a capacidade adsorptiva ao composto de interesse. A realização de experimentos semelhantes ao apresentado acima, porém, utilizando a água bruta tratada pela ETA, fornecem dados que podem auxiliar na operação da ETA em casos de florações de cianobactérias tóxicas e que exista toxina dissolvida na água e precisa ser removida.

Entretanto, avaliar a capacidade adsorptiva do CAP e estabelecer a dosagem que deve ser utilizada para remover determinada substância da água não são os únicos parâmetros que devem ser determinados para o tratamento da água com, por exemplo, microcistina. Também é preciso fazer a aplicação do CAP em determinado ponto do processo de tratamento para que o CAP produza o resultado desejado. Nesse sentido, foram realizados os experimentos apresentados no Capítulo 3.

Os resultados apresentados são de experimentos simulando o processo de tratamento convencional da água, compreendendo as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, utilizando água bruta da Represa Lomba do Sabão adicionada da cianotoxina microcistina. O objetivo desses experimentos foi avaliar o ponto de aplicação do CAP, nessa seqüência, em que a remoção de

microcistina fosse maior. Também foram utilizados dois coagulantes químicos (sulfato de alumínio e cloreto férrico), para verificar possível interferência destes no processo adsorptivo; além de duas amostras de CAP de madeira, produzidas por indústrias carboníferas distintas (MAD1 e MAD2). Além disso, foram testadas três dosagens de CAP para verificar com qual delas o residual de microcistina resultante, após o tratamento da água, ficaria igual ou abaixo de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A aplicação do CAP na entrada da água bruta mostrou-se mais eficiente do que a aplicação imediatamente antes da adição do coagulante, pois propiciou um maior tempo de contato entre o CAP e as substâncias adsorvíveis, ou seja, a microcistina (Tabelas 3 e 4, Capítulo 3). Entretanto, apenas a maior dosagem de CAP removeu a toxina abaixo de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. A dosagem menor foi obtida a partir dos residuais de microcistina do ensaio das Isotermas de Freundlich (Figura 2, Capítulo 2), o qual foi realizado com água deionizada. Assim, essa dosagem representa a quantidade necessária de CAP para reduzir a microcistina à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, desde que o experimento seja realizado nas mesmas condições experimentais. No caso da utilização de água natural, contendo compostos orgânicos e outras substâncias competidoras pelos sítios de adsorção do CAP, a dosagem de CAP para produzir o mesmo residual de toxina será maior (SNOEYINK, 1990); ou seja, foi com a maior dosagem utilizada, correspondendo a um acréscimo de 40% à menor dosagem, que o residual de toxina de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi atingido.

A utilização do coagulante sulfato de alumínio pareceu interferir no processo de adsorção, pois os residuais de microcistina foram maiores ao final da seqüência de tratamento, comparados ao experimento utilizando cloreto férrico. Uma possível

causa dessa redução na adsorção pode ser devido à formação de precipitados na superfície do CAP, reduzindo a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção da toxina (FERREIRA FILHO, 1996).

Quanto aos CAPs utilizados, não foi verificada diferença de desempenho nas condições estudadas. No entanto, o CAP MAD1 pareceu apresentar vantagem econômica, pois são obtidos os mesmos resultados que com o CAP MAD2, porém, com menores dosagens.

Embora os experimentos acima tenham sido realizados com os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio, a ETA abastecida pela água bruta da Represa Lomba do Sabão utilizava o coagulante policloreto de alumínio. Assim, foi realizado ensaio de adsorção com esse coagulante, simulando a seqüência de tratamento convencional, incluindo a etapa de adsorção em CAP (MAD1) na entrada da água bruta. À água bruta foram adicionadas três concentrações diferentes de microcistina, 1, 10 e 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, que podem ocorrer em mananciais superficiais em períodos de floração de cianobactérias tóxicas. A concentração desejada de microcistina residual na água tratada foi de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou menos.

O objetivo desse experimento foi testar a utilização da equação geral do processo adsorptivo obtida para o CAP MAD1, proposta no Capítulo 2. Cabe ressaltar que os experimentos que originaram essa equação foram realizados com água deionizada, por isso, as dosagens de CAP calculadas a partir dela só podem ser diretamente aplicadas às mesmas condições experimentais. Assim, de acordo com os ensaios de

adsorção anteriores, foi acrescido 40% de CAP à dosagem obtida pela equação geral.

Os resultados demonstraram que a equação foi obtida com sucesso, pois os residuais de microcistina inicialmente desejados foram atingidos (Tabela 6, Capítulo 3). Além disso, foi comparada a dosagem de CAP usualmente aplicada nas ETAs (principalmente para remoção de substâncias causadoras de gosto e odor). Os resultados indicaram que essa dosagem promoveu uma remoção adequada somente para concentrações iniciais de microcistina da ordem de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Portanto, sugere-se que as companhias de saneamento avaliem o CAP adquirido para uso nas ETAs. Ensaio de adsorção como os realizados nesse trabalho são possíveis de serem executados pelos operadores das Estações. Recomenda-se, no entanto, a utilização da própria água bruta que abastece a ETA. A interpretação dos resultados dos ensaios através do modelo de decaimento logarítmico e a obtenção da equação geral do processo adsorptivo para o CAP adquirido, podem servir como ferramentas úteis na operação diária da ETA, facilitando a determinação da dosagem de CAP necessária de acordo com a concentração de microcistina presente na água bruta.

De acordo com o presente trabalho, fica claro que existem soluções que podem ser incorporadas ao tratamento convencional para uma remoção eficiente da cianotoxina microcistina. Apesar disso, a utilização do CAP apenas remove a toxina, não resolvendo o problema da sua produção. Deve-se pensar em soluções para reduzir, ou até mesmo evitar, o desenvolvimento de florações em mananciais utilizados para

abastecimento público. Esses mananciais devem ser protegidos dos despejos de águas residuárias e resíduos agrícolas. É preciso tratar os efluentes de forma que eles não sejam responsáveis pela eutrofização acelerada desses mananciais. Dessa forma, controlando os fatores que proporcionam o desenvolvimento das florações de cianobactérias tóxicas, as ETAs terão condições de produzir uma água tratada de alta qualidade.

No entanto, os despejos poluidores, depositados no sedimento dos corpos hídricos, estão sendo acumulados durante um longo tempo. Os nutrientes, principalmente, nitrogênio e fósforo, levam muito tempo para serem consumidos ou eliminados do sistema. O fósforo presente no sedimento, dependendo da dinâmica e das condições físico-químicas das águas, pode ser disponibilizado para a coluna d'água. Nesse processo, cianobactérias e microalgas podem utilizá-lo, proporcionando inúmeros eventos de florações, especialmente nos mananciais onde esses eventos já tenham sido registrados.

Sendo assim, a solução para os problemas causados pelas cianobactérias, que tem influência direta na qualidade da água tratada para consumo humano, pode ser alcançada de médio a longo prazo, desde que sejam iniciadas, o mais breve possível, medidas para minimizar as fontes causadoras de desequilíbrio no meio aquático.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRIOTTI, C. C. *et al.* Avaliação da biodiversidade planctônica na ETA Lomba do Sabão (Porto Alegre, RS). In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 3, 2002, Porto Alegre, RS. [*Anais eletrônicos...*] Porto Alegre: ABES, 2002. CD-ROM.

AZEVEDO, S. M. F. O. *et al.* First report of microcystis from a Brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Applied Phycology*, v. 6, p. 261-265, 1994.

AZEVEDO, S. M. F. O. *et al.* Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil. *Toxicology*, n. 181-182, p. 441-446, 2002.

BENDATI, M. M. *et al.* Ocorrência de floração de cianobactéria *Planktothrix mougeotii* no Lago Guaíba em 2004: atuação do DMAE no abastecimento público. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. [*Anais eletrônicos...*] Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

BRASIL, C. P. *Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativadas em Pó Produzidos no Brasil*. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

BRANDÃO, C. C. S.; SILVA, A. S. Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado. In: PÁDUA, V. L. (Coord.) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 10, p. 415-465.

BRASIL, C. P.; BRANDÃO, C. C. S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. [*Anais eletrônicos...*] Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade

da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasília, n. 59, p. 266-270, Mar. 2004.

CEBALLOS, B. S. O., AZEVEDO, S. M. F. O., BENDATE, M. M. A. Fundamentos Biológicos e Ecológicos Relacionados as Cianobactérias. In: PÁDUA, V. L. (Coord.) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 2. p. 23-81.

CHISWELL, R. K. *et al.* Stability of cylindrospermopsin, the toxin from the cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*. Effects of pH, temperature and sunlight on decomposition. *Environmental Toxicology and Water Quality*, *In press*, 1999 *apud* SIVONEN, K., JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.) *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 3. p. 41-112.

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

CODD, G. A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control. *Ecological Engineering*, v. 16, p.51-60, 2000.

CODD, G. A.; MORRISON, L. F.; METCALF, J. S. Cyanobacterial toxins: risk management for health protection. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 203, p. 264-272, 2005.

COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H. Capacidade de adsorção frente as isothermas de Langmuir e Freundlich para atrazina em materiais zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. [*Anais eletrônicos...*] Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, n. 53, p.58-63, Mar. 2005.

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

CYBIS, L. F. A. *et al.* Gerenciamento Ambiental Integrado da Qualidade da Água dos Reservatórios do Sistema Salto de Hidrelétrica (RS). 2005. CD-ROM. Relatório Científico – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CYBIS, L. F. A. *et al.* *Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: Caso da Represa Lomba do Sabão e Lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.* Rio de Janeiro: ABES, 2006. 64 p.

DAWSON, R. M. The toxicology of microcystins. *Toxicon*, v. 36, n. 7, p. 953-962, 1998.

DI BERNARDO, L. *Métodos e técnicas de tratamento de água.* Rio de Janeiro: ABES, 1993. 2 v.

DI BERNARDO, L. *Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento.* Rio de Janeiro: ABES, 1995. 140 p.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água.* São Carlos: Rima, 2002. 237 p.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água.* 2. ed. São Carlos: Rima, 2005. 1565 p.

DONATI, C. *et al.* Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.

DRIKAS, M. *et al.* Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal of the American Water Works Association*, p. 100-111, Fev. 2001.

FERREIRA FILHO, S. S. Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 1, n. 4, p. 131-143, 1996.

FUNASA. FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE/MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano. Impactos na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano*. Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 2003. 56 p.

FRIZZO, E. E. *et al.* Implantação do monitoramento fitoplanctônico, com ênfase em cianobactérias e cianotoxinas, nos mananciais de abastecimento do município de Caxias do Sul, RS. In: Exposição de Experiências Municipais em Saneamento, 8 / Assembléia Nacional da ASSEMAE, 34, 2004, Caxias do Sul, RS. [Anais da ...] Caxias do Sul, 2004. p. 421-424.

HAIDER, S. *et al.* Cyanobacterial toxins: a growing environmental concern. *Chemosphere*, v. 52, p.1-21, 2003.

HARADA, K. I. *et al.* Stability of microcystins from cyanobacteria – III. Effect of pH and temperature. *Phycologia*, n. 35 (suplemento 6), p. 83-88, 1996 *apud* SIVONEN, K., JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.) *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 3. p. 41-112.

HIMBERG, K. *et al.* The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. *Water Research*, v. 23, n. 8, p. 979-984, 1989.

HOEGER, S. J. *et al.* Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon*, v. 43, p. 639-649, 2004.

JOCHIMSEN, E. M. *et al.* Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *The New England Journal of Medicine*, v. 338, n. 13, p. 873-878, 1998.

JONES, G. L.; NEGRI, A. P. Persistence and degradation of cyanobacterial paralytic shellfish poison (PSP) in freshwaters. *Water Research*, v. 31, p. 525-533, 1997.

KUIPER-GOODMAN, T.; FALCONER, I.; FITZGERALD, J. Human health aspects. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.) *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 4. p. 113-154.

KURODA, E. K. *et al.* Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. [Anais eletrônicos...] Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

LAMBERT, T. W.; HOLMES, C. F. B.; HRUDEY, S. E. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Water Research*, v. 30, n. 6, p. 1411-1422, 1996.

LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J. Physico-chemical methods for the removal of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) from potable waters. *Chemical Society Reviews*, v. 28, p. 217-224, 1999.

LEE, J.; WALKER, H. W. Effect of Process Variables and Natural Organic Matter on Removal of Microcystin-LR by PAC-UF. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 23, p. 7336-7342, 2006.

MAATOUK, I. *et al.* Seasonal variation of microcystin concentrations in the Saint-Caprais reservoir (France) and their removal in a small full-scale treatment plant. *Water Research*, v. 36, p. 2891-2897, 2002.

MAIZONAVE, C. R. M. *et al.* Avaliação planctônica do reservatório da Lomba do Sabão (Porto Alegre, RS) com ênfase na ocorrência de cianobactérias: implicações para o abastecimento público. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. [Anais eletrônicos...] Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

MATSUNAGA, S. *et al.* Anatoxin-a (S), a potent anticholinesterase from *Anabaena flos-aquae*. *Journal of the American Chemical Society*, v. 111, p. 8021-8023, 1989 *apud* SIVONEN, K., JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.) *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 3. p. 41-112.

MATTHIENSEN, A., YUNES, J. S., CODD, G. A. Ocorrência, distribuição e toxicidade de cianobactérias no estuário da Lagoa dos Patos, RS. *Revista Brasileira de Biologia*, São Carlos, v. 59, n. 3, 1999, p. 361-376.

MOUCHET, P.; BONNÉLYE, V. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*, v. 47, n. 3, p. 125-141, 1998.

MUR, L. R.; SKULBERG, O. M.; ULKILEN, H. Cyanobacteria in the environment. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.) *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 2. p. 15-40.

NG, C. *et al.* Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. *Bioresource Technology*, v. 85, p. 131-135, 2002.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE – OMS. *Guidelines for Drinking-water Quality. Health Criteria and Other Supporting Information*. 2 Ed. Genebra: Organização Mundial de Saúde, 1998. Adendo ao v. 2.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S. H. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, p.1-8, 2001.

SÁ, J. C. *et al.* Avaliação da influência da espessura da camada de areia do filtro lento em águas contendo *Microcystis aeruginosa*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande, MS. [Anais eletrônicos...] Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.

SIVONEN, K., JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.) *Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management*. London: E & FN Spon, 1999. cap. 3. p. 41-112.

SNOEYINK, V. L. Adsorption of organic compounds. In: PONTIUS, F. W. (Ed.). *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Nova York: Mc Graw Hill, 1990. cap. 13. p. 781-867.

STEVENS, D. K.; KRIEGER, R. I. Stability studies on the cyanobacterial nicotinic alkaloid anatoxin-a. *Toxicon*, v. 29, p. 167-179, 1991.

SVRCEK, C.; SMITH, D. W. Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*. v. 3, p. 155-185, 2004.

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

VITOLA, C. R. R. *et al.* Estudo da migração vertical diária das cianobactérias na represa do Irai e a avaliação das cianotoxinas. In: Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu, 4, 2003, Curitiba, PR. [*Anais ...*] Curitiba, 2003. CD-ROM.

WARHURST, A. M. *et al.* Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, *Moringa oleifera*. *The Science of the Total Environment*, v. 207, p. 207-211, 1997.

6 ANEXOS

ANEXO 1 – NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS DA REVISTA ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

REGULAMENTO PARA APRESENTAÇÃO DE CONTRIBUIÇÕES

1. OBJETIVOS

O presente regulamento objetiva uniformizar a apresentação dos artigos a serem encaminhados para publicação na Revista Engenharia Sanitária e Ambiental.

2. FORMAS DE CONTRIBUIÇÃO

As possíveis formas de contribuição são:

- Artigo Técnico
- Nota Técnica
- Matéria Técnica
- Discussão de Nota ou Artigo Técnico
- Tradução de Trabalho
- Bibliografia Comentada

2.1. Artigo Técnico é uma exposição completa e original, totalmente documentada e interpretada, de um trabalho de relevância.

2.2. Nota Técnica corresponde a um relato sumário de um trabalho com resultados ainda parciais, ao desenvolvimento de considerações técnicas relativas a algum aspecto da Engenharia Sanitária e Ambiental ou alguma outra abordagem sumária pertinente, a juízo do Conselho Editorial.

2.3. Matéria Técnica é a abordagem de um assunto atual, relacionado com Engenharia Sanitária e Ambiental, sob a forma de matéria, encomendada a um especialista pelo Conselho Editorial.

2.4. Discussão compreende uma avaliação crítica ou uma ampliação do conteúdo de uma Nota ou Artigo Técnico publicado nesta Revista. As discussões serão publicadas, sempre que possível, conjuntamente com a resposta do(s) autor(es). A Revista tem como linha editorial o incentivo à publicação das contribuições para discussão.

2.5 Tradução de Trabalho publicado originalmente em outros idiomas também será aceita, desde que julgada pelo Conselho Editorial como de relevância técnica ou científica para a comunidade brasileira.

2.6. Bibliografia Comentada, compreendendo comentários de livros e de publicações técnicas de expressão, na Seção “Livros”.

2.7. Atualidade Técnica, composta por nota de pequena extensão, informando novas tendências na área, publicada na Seção “Atualidades Técnicas”.

Não serão aceitos trabalhos já publicados ou submetidos a publicação em outros veículos, ou que produzam em promoção comercial de determinada marca, produto ou empresa.

3. ENCAMINHAMENTO DAS CONTRIBUIÇÕES

Os textos deverão ser encaminhados à Sede Nacional da ABES, Av. Beira Mar, 216 – 13º andar – Castelo – 20021-060 - Rio de Janeiro – RJ, sob a forma de disquetes novos ou CD, em duas vias, com o nome do trabalho e respectivo(s) autor(es), acompanhados três vias impressas e revisadas. Ao se proceder ao encaminhamento da contribuição, o autor deve explicar claramente a sua forma, enquadrando-a em uma das sete possibilidades descritas no item 2 do presente regulamento.

4. ARTIGO E NOTA TÉCNICA

4.1. Os textos deverão ser fornecidos em arquivos que utilizem o formato do processador de texto MS. Word for Windows 97 ou superior.

4.2. O arquivo em disco, contendo o texto integral do artigo deverá ser denominado “nnnnnn.doc”, onde “nnnnnn” é uma palavra-chave que permita a identificação do trabalho.

Exemplo: água, esgoto, chuvas, drenagem, lixo etc.

4.3. O texto integral do trabalho não poderá exceder 15 (quinze) páginas para Artigo Técnico e 8 (oito) páginas para Nota Técnica, atendendo ao formato estabelecido nos itens a seguir.

4.4. O trabalho deverá seguir a seguinte seqüência de apresentação:

- Título do trabalho em português e em inglês
- Nome do(s) autor(es)

- Currículo resumido(s)do(s)autor(es)
- Endereço para correspondência: comercial incluindo instituição e departamento
- Resumo em português e em inglês
- Palavras-chave em português e inglês
- Texto do trabalho
- Cabeçalho: inserir, nas páginas ímpares o título resumido do trabalho (máximo de 60 caracteres), fonte Times New Roman, corpo 8
- Agradecimentos (caso houver)
- Referências
- Anexos (caso houver)

4.5. O texto deverá ser formatado para um tamanho de página A-4, com margens superior, inferior, esquerda e direita de 2,5cm. As páginas deverão ser devidamente numeradas. Deve ser empregada fonte Times New Roman, corpo 12, exceto no título que deverá ter corpo 16. O espaçamento entre as linhas deverá ser simples.

4.6. Após o título deverão aparecer o nome, formação e cargo atual do (s) autor (es), centralizados. No caso de mais de um autor, cada nome deverá iniciar em uma nova linha. Em seguida deverão constar o endereço, telefone, fax e endereço eletrônico do autor principal.

4.7. O corpo do trabalho deve ser organizado segundo um encadeamento lógico, através de subtítulos “Introdução”, “Metodologia”, “Resultados”, “Discussão”, “Conclusões” e “Referências”. Na redação, não deve ser empregada a primeira pessoa e o estilo a ser adotado deve ser objetivo e sóbrio, compatível com o recomendável para um texto científico.

4.7.1. Deverá ser evitada a subdivisão do texto em um grande número de subtítulos ou itens, admitindo-se um máximo de cabeçalhos de terceira ordem.

4.7.2. O texto dos artigos deverá ser cuidadosamente verificado, já que será reproduzido exatamente nas mesmas condições em que for recebido pela ABES, exceto no que diz respeito à programação visual. Termos grafados em itálico ou negrito poderão ser utilizados no corpo do artigo.

5. DISCUSSÕES

O formato das discussões, onde aplicável, deverá seguir as mesmas diretrizes para os Artigos Técnicos e Notas Técnicas, sendo que o número máximo de páginas é 4 (quatro).

6. TRADUÇÃO DE TRABALHO

A tradução pode seguir o mesmo padrão do texto original. O tradutor deverá considerar a possibilidade de adequar alguns itens, como apresentação de quadros e figuras, bem como a lista de referências, ao formato descrito neste Regulamento.

7. BIBLIOGRAFIA COMENTADA E ATUALIDADE TÉCNICA

O estilo de apresentação é livre. No título da Bibliografia Comentada deve constar uma referência clara da obra avaliada, incluindo editora, edição e ano, e no texto deve ser explicado como adquirir a obra e, se possível, seu custo. O número máximo é de 2 (duas) página para a Bibliografia Comentada e para a Atualidade Técnica.

8. FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

As figuras e ilustrações podem ser elaboradas empregando software, sendo reproduzidas diretamente dos originais submetidos pelo (s)autor(es). Para tanto, devem ser observados os seguintes critérios:

8.1. Os arquivos das figuras e ilustrações, sem bordas ao redor, devem ser inseridas no arquivo do texto, de maneira que possam ser editados através do MS Word for Windows.

8.1.1. Os textos e legendas não devem ficar muito pequenos ou muito grandes em relação à figura.

8.2. Embora a sua inclusão não seja aconselhável, as fotografias deverão ser inseridas em resolução mínima: 150 dpi.

8.3. Todos os gráficos, desenhos, figuras e fotografias devem ser denominados de “Figura”, e numerados seqüencialmente em algarismos arábicos. Toda figura deve ser mencionada no texto.

8.4. As figuras devem ser intercaladas nos locais apropriados, e apresentar um título.

9. QUADROS E TABELAS

Os quadros e tabelas deverão atender os seguintes critérios:

- Apresentação: Os quadros devem ser claros e objetivos, sem linhas de grade. As unidades correspondentes a todos os termos usados devem ser claramente identificadas.

- Denominação e Numeração: Todos os quadros ou tabelas devem ser denominados “Tabela” e numerados seqüencialmente em algarismos arábicos. Toda tabela deve ser mencionada no texto.
- Dimensão Máxima: Uma tabela não poderá ser maior do que uma folha A-4.
- Posição no Texto: As tabelas devem aparecer, preferencialmente, intercaladas nos locais apropriados do texto, a critério do autor. Quando forem intercaladas, o autor deve indicar claramente no texto o local desejado para a sua inserção.
- Título: Cada tabela, além da numeração, deve possuir um título.

10. EQUAÇÕES

As equações podem ser editadas pela equipe responsável pela programação visual. Portanto, os seguintes critérios devem ser satisfeitos:

- Apresentação: As equações devem ser claras e legíveis, com a mesma fonte do corpo do texto, sem a utilização de itálico ou negrito.
- Denominação e Numeração: Todas as equações e fórmulas devem ser denominadas de “Equação” e numeradas seqüencialmente em algarismos arábicos. A numeração junto à equação deve ser entre parênteses.
- Símbolos: Todos os símbolos usados devem ser definidos imediatamente após a equação (caso não tenham sido definidos anteriormente), incluindo as suas unidades ou dimensões.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

As referências citadas no texto e listadas ao final do trabalho deverão estar de acordo com a norma NBR 6023/2002. A título de esclarecimento são apresentadas algumas diretrizes:

11.1. As referências citadas no texto devem conter o sobrenome do (s) autor (es), em caixa baixa, seguido pelo ano da publicação, observando-se os seguintes critérios:

- Quando houver mais de um trabalho, as citações devem ser em ordem alfabética.
- Trabalhos com mais de três autores devem ser referenciados ao primeiro autor, seguido por “et al”.
- Quando houver mais de uma publicação do mesmo autor, no mesmo ano, o ano da publicação deve ser seguido dos componentes “a, b, c...”, em ordem alfabética.

Exemplos: ... estudos efetuados por Silva (1994a, 1994b) e por Machado et al. (1995) revelaram...; ... estudos recentes (Souza, 1993; Silva, Wilson & Oliveira, 1994; Machado et al., 1995) revelaram...

11.2. Ao final do trabalho deverá ser apresentada uma lista de todas as referências citadas no texto, de acordo com os seguintes critérios, entre outros:

- As referências devem ser relacionadas em ordem alfabética, de acordo com o sobrenome do primeiro autor.
- Devem ser referenciados todos os autores, contendo o sobrenome seguido pelas iniciais de cada autor, separados por vírgulas. Exemplo: SMITH, P.J.; WATSON, L.R.M.; GREEN, C.M...
- No caso em que houver mais de três autores, indica-se apenas o primeiro, seguido por et al.
- O título do periódico referenciado deverá ser apresentado em itálico. As indicações de volume, número e página deverão ser identificadas pela letra inicial (“v”, “n” ou “p”), seguida de ponto. Não devem ser utilizadas aspas antes e depois do título do trabalho.

Exemplo: JEWELL, W.J., NELSON, Y.M., WILSON, M.S. Methanotrophic bacteria for nutrient removal from wastewater: attached film systems. *Water Environment Research*, v. 64, n. 6, p. 756-65, Sept./Oct. 1992.

- O título do livro deve ser apresentado em itálico. Devem ser incluídos a edição, o local, a editora, a data e o número de páginas:

Exemplo: FRANÇA, J.L. et al. *Manual para normalização de publicações técnico-científicas*. 5 ed. Belo Horizonte. Ed. UFMG, 2001.211 p.

- Em capítulos de livros e trabalhos de congressos, a obra principal (título do livro ou denominação do congresso) vem precedida da expressão “In”.

Exemplo: CAIXINHAS, R.D. Avaliação do impacto ambiental de empreendimentos hidro-agrícolas. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 5, 1992, Lisboa. Anais... Lisboa: APRH, 1992. P. 203-11.

12. JULGAMENTO

Após avaliação prévia realizada pela coordenação editorial quanto aos aspectos de apresentação do trabalho, serão enviadas cópias a três especialistas da área, indicados pelos editores científicos da ABES.

12.1. Serão levadas em consideração, no julgamento do trabalho, a obediência às disposições regulamentares, além de: relacionamento do tema à Engenharia Sanitária e Ambiental; adequação do

título, do resumo e das palavras-chave; existência de encaminhamento lógico; publicação em outro veículo e qualidade da contribuição.

13. CLASSIFICAÇÃO

Em função da análise do Conselho Editorial o trabalho será classificado segundo uma das seguintes categorias: Aceito, sem modificações; Aceito, com sugestão de revisões; Devolvido, com sugestões de revisões e incentivo a nova submissão e Recusado.

14. COMUNICAÇÃO AOS AUTORES

O autor principal será comunicado do resultado da avaliação. Os trabalhos não selecionados serão devolvidos ao autor principal com as devidas explicações.

15. RESPONSABILIDADES E DIREITOS

A qualidade da apresentação do trabalho, bem como seu conteúdo e originalidade, são responsabilidade exclusiva do(s) autor (es). Os autores que encaminharem seus trabalhos cedem à ABES os respectivos direitos de reprodução e/ou publicação. Os casos omissos serão resolvidos pelos editores científicos do periódico.

ANEXO 2 – NORMAS PARA SUBMISSÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS DA REVISTA ECOLOGICAL ENGINEERING



<http://www.elsevier.com>

ECOLOGICAL ENGINEERING

The Journal of Ecosystem Restoration

Guide for Authors

Electronic Submission

From now on, all should be submitted electronically through Elsevier Editorial System (EES) which can be accessed at <http://ees.elsevier.com/ecoleng>

With the submitted manuscript authors should provide the names, addresses, e-mail addresses and fax numbers of four suggested reviewers.

Submission of a paper implies that it has not been published previously, that it is not under consideration for publication elsewhere, and that if accepted it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, without the written consent of the publisher.

Paper Submission

(a) All papers will be peer reviewed.

(b) Papers must be in English. Use professional help if English is not your mother tongue.

(c) Manuscripts must be in double-spaced form with wide margins. A font size of 12 pt is required. The corresponding author should be identified (include a Fax number and E-mail address). Full postal addresses must be given for all co-authors. Authors should consult a recent issue of the journal or the journal's website (<http://www.elsevier.com/locate/ecoleng>) for style if

possible. The Editors reserve the right to adjust style to certain standards of uniformity.


(d) No page charges apply for the *Ecological Engineering*.

(e) Corresponding authors will receive 25 reprints free of charge. Extra reprints and copies of the issue can be ordered on the form that will accompany the proofs.

(f) Submitted papers should be accompanied by a list of four potential referees with names, addresses, telephone numbers and e-mail addresses.

Manuscripts

English is the official language of the journal. Manuscripts should be typed in double spacing on consecutively numbered sheets of A4 size white paper allowing wide margins of at least 3 cm on both sides as well as top and bottom. The title of the paper should be concise and informative. It should be followed by the author's full name, academic or professional affiliations and addresses. An abstract, not exceeding 200 words, should then follow. It should identify the main points of the paper, not be a repetition of the title and, as far as possible, replace rather than supplement a "concluding" summary. The text should be divided into well-defined sections, each headed by a caption, e.g., Abstract, Introduction, Experimental, Results, Discussion, Acknowledgements, References. Avoid (or define, at first use) any non-standard abbreviations, unfamiliar terms, symbols and acronyms. The telephone and Fax numbers of the corresponding author should be included on the first page of the article. Authors are also requested to provide keywords (5-10) for indexing purposes.

Authors can also keep a track on the progress of their accepted article, and set up e-mail alerts informing them of changes to their manuscript's status, by using the "Track a Paper" feature of Elsevier's  <http://www.elsevier.com/trackarticle>.

English language help service: Upon request, Elsevier will direct authors to an agent who can check and improve the English of their paper (before submission). Please contact authorsupport@elsevier.com for further information.

Electronic manuscripts

It is essential that the floppy disk submitted for publication is the final corrected version of the article and exactly matches

the accompanying final manuscript. Illustrations will be handled conventionally. The preferred storage medium is a disc in MS-DOS (or MS-DOS compatible) format, although other systems are acceptable, e.g., Macintosh. Please specify the type of computer and word-processing package used (do not convert your textfile to plain ASCII). Ensure that the letter "l" and digit "1" (also letter "O" and digit "0") have been used properly, and format your article (tabs, indents, etc.) consistently. Non-standard characters (Greek letters, mathematical symbols, etc.) should be used consistently throughout the text; please make a list of such characters and provide a key. Do not allow your word processor to introduce word splits and do not use a "justified" layout. Please adhere strictly to the general instructions on style/arrangement and, in particular, the reference style of the journal. Further information may be obtained from the Publisher.

Tables

Tables should be typed in double spacing on separate pages and numbered in arabic numerals according to their sequence in the text. Each table should have a brief descriptive heading which makes its general meaning understandable without reference to the text.

Electronic Illustrations

Submitting your artwork in an electronic format helps us to produce your work to the best possible standards, ensuring accuracy, clarity and a high level of detail.

General points

- Always supply high-quality printouts of your artwork, in case conversion of the electronic artwork is problematic.
- Make sure you use uniform lettering and sizing of your original artwork.
- Save text in illustrations as "graphics" or enclose the font.
- Only use the following fonts in your illustrations: Arial, Courier, Helvetica, Times, Symbol.
- Number the illustrations according to their sequence in the text.
- Use a logical naming convention for your artwork files, and supply a separate listing of the files and the software used.
- Provide all illustrations as separate files and as hardcopy printouts on separate sheets.
- Provide captions to illustrations separately.
- Produce images near to the desired size of the printed version.

Files can be stored on diskette, ZIP-disk or CD (either MS-DOS or Macintosh). This journal offers electronic submission services and graphic files can be uploaded via <http://www.ees.elsevier.com/ecoleng>.

Non-electronic illustrations Provide all illustrations as high-quality printouts, suitable for reproduction (which may include reduction) without retouching. Number illustrations consecutively in the order in which they are referred to in the text. They should accompany the manuscript, but should not be included within the text. Clearly mark all illustrations on the back (or - in case of line drawings - on the lower front side) with the figure number and the author's name and, in cases of ambiguity, the correct orientation. Mark the appropriate position of a figure in the article.

Captions Ensure that each illustration has a caption. Supply captions on a separate sheet, not attached to the figure. A caption should comprise a brief title (not on the figure itself) and a description of the illustration. Keep text in the illustrations themselves to a minimum but explain all symbols and abbreviations used.

Colour Illustrations Submit colour illustrations as original photographs, high-quality computer prints or transparencies, close to the size expected in publication, or as 35 mm slides. Polaroid colour prints are not suitable. If, together with your accepted article, you submit usable colour figures then Elsevier will ensure, at no additional charge, that these figures will appear in colour on the web (e.g., ScienceDirect and other sites) regardless of whether or not these illustrations are reproduced in colour in the printed version. For colour reproduction in print, you will receive information regarding the costs from Elsevier after receipt of your accepted article. For further information on the preparation of electronic artwork, please see <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>. Please note: Because of technical complications which can arise by converting colour figures to 'grey scale' (for the printed version should you not opt for colour in print) please submit in addition usable black and white prints corresponding to all the colour illustrations.

Supplementary Data

Elsevier now accepts electronic supplementary material to support and enhance your scientific research. Supplementary files offer the author additional possibilities to publish supporting applications, movies, animation sequences, high-resolution images, background datasets, sound clips and more. Supplementary files supplied will be published online

alongside the electronic version of your article in Elsevier web products, including ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com/>. In order to ensure that your submitted material is directly usable, please ensure that data is provided in one of our recommended file formats. Authors should submit the material in electronic format together with the article and supply a concise and descriptive caption for each file. For more detailed instructions please visit <http://www.elsevier.com/locate/ecoleng>.

Units, abbreviations, footnotes

Authors are recommended to use SI units. If non-SI units are used, a conversion factor to SI units should be provided. Authors should follow the recommendations of the IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units, *Pure and Applied Chemistry*, 21 (1970) 1, and its appendices. Widely accepted forms of abbreviations should be used. The full expression followed by the abbreviation should be given the first time it appears in the text. Footnotes should only be used if absolutely essential. They must be indicated by asterisks. They should not be numbered and included with the references.

References

References in the text start with the name(s) of the author(s) followed by the publication date in brackets, e.g., Jones (1960) has shown the importance of... or,... has been described (Jones, 1960; Brown, 1961)...; using chronological order. The reference list is in alphabetical order and typed (double-spaced) on sheets separate from the text. The full title of the paper should be given. Examples:

Moore, J.N. and S.N. Luoma, 1990. Hazardous wastes from large-scale metal extraction: a case study. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1278-1285.

Novotny, V. and G. Chesters, 1981. *Handbook of Nonpoint Pollution: Sources and Management*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, 89 pp

Baker, L.A., P.L. Brezonik and C. Kratzer, 1985. Nutrient loading models for Florida lakes. In: J.F. Taggart and L.M. Moore (Eds), *Lake and Reservoir Management*, Vol. 1, North American Lake Management Society, Washington, DC, pp. 253-258.

Abbreviations for the titles of journals should follow the

system used by Chemical Abstracts.

Proofs

One set of proofs will be sent to the author to be checked for printer's errors. In the case of two or more authors please indicate to whom the proofs should be sent.

Offprints The corresponding author, at no cost, will be provided with a PDF file of the article via e-mail or, alternatively, 25 free paper offprints. The PDF file is a watermarked version of the published article and includes a cover sheet with the journal cover image and a disclaimer outlining the terms and conditions of use.

7 APÊNDICES

APÊNDICE A – Residuais de microcistina do experimento da Isoterma de Freundlich utilizando as cinco amostras de CAP.

Tabela A.1. Residuais de microcistina resultantes do experimento da Isoterma de Freundlich para o CAP MAD1.

CAP (mg.L ⁻¹)	Residuais de microcistina (µg.L ⁻¹)			
	1	2	Média	Desvio padrão
0	175,9	171,2	173,6	3,3
5	162,2	127,3	144,7	24,7
10	147,9	109,1	128,5	27,5
20	59,6	60,6	60,1	0,7
50	32,1	23,5	27,8	6,1
100	2,9	1,9	2,4	0,7

Tabela A.2. Residuais de microcistina resultantes do experimento da Isoterma de Freundlich para o CAP MAD2.

CAP (mg.L ⁻¹)	Residuais de microcistina (µg.L ⁻¹)			
	1	2	Média	Desvio padrão
0	151,6	150,3	151,0	1,0
5	94,6	92,9	93,7	1,2
10	59,1	62,9	61,0	2,7
20	54,5	48,6	51,6	4,2
50	29,2	31,4	30,3	1,6
100	3,4	3,4	3,4	0,0

Tabela A.3. Residuais de microcistina resultantes do experimento da Isoterma de Freundlich para o CAP COCO.

CAP (mg.L ⁻¹)	Residuais de microcistina (µg.L ⁻¹)			
	1	2	Média	Desvio padrão
0	158,4	105,4	131,9	37,5
5	103,6	114,8	109,2	7,9
10	76,7	78,3	77,5	1,1
20	67,6	69,5	68,5	1,3
50	49,9	47,7	48,8	1,5
100	9,4	6,3	7,9	2,2

Tabela A.4. Residuais de microcistina resultantes do experimento da Isoterma de Freundlich para o CAP OSSO.

CAP (mg.L ⁻¹)	Residuais de microcistina (µg.L ⁻¹)			
	1	2	Média	Desvio padrão
0	155,7	155,7	155,7	0,0
5	145,4	151,5	148,5	4,3
10	132,56	129,9	131,2	1,9
20	62,9	108,4	85,6	32,1
50	56,6	44,2	50,4	8,7
100	19,4	21,1	20,2	1,2

Tabela A.5. Residuais de microcistina resultantes do experimento da Isoterma de Freundlich para o CAP ANTRA.

CAP (mg.L ⁻¹)	Residuais de microcistina (µg.L ⁻¹)			
	1	2	Média	Desvio padrão
0	76,2	74,9	75,5	0,9
5	74,8	72,2	73,5	1,9
10	37,3	69,7	53,5	22,9
20	34,5	36,1	35,3	1,1
50	20,9	12,8	16,9	5,7
100	6,8	4,0	5,4	2,0

APÊNDICE B - Cálculo da constante kCAP da equação de decaimento logarítmico para os residuais de microcistina.

As equações gerais do processo adsorptivo, calculadas para cada CAP, foram determinadas, teoricamente, através da equação de decaimento logarítmico obtida a partir da Isoterma de Freundlich (ARTIGO 1), conforme Tabela B.1.

Tabela B.1. Equação de decaimento logarítmico para cada um dos CAPs estudados.

CAP	Equação de decaimento logarítmico
MAD1	$y = 177,96e^{-0,04x}$
MAD2	$y = 116,87e^{-0,03x}$
COCO	$y = 124,19e^{-0,03x}$
OSSO	$y = 151,67e^{-0,02x}$
ANTRA	$y = 71,39e^{-0,03x}$

A partir das equações da Tabela B.1 obteve-se a equação geral do modelo de decaimento logarítmico:

$$C_r = C_0 \cdot e^{-k_{CAP} \cdot D} \quad \text{Equação B.1.}$$

Onde:

C_r : concentração residual de microcistina;

C_0 : concentração inicial de microcistina;

k_{CAP} : constante característica de sistema para determinado CAP;

D : dosagem do CAP.

Linearizando a Equação B.1, tem-se:

$$\ln C_r = \ln C_0 - k_{CAP} \cdot D \quad \text{Equação B.2}$$

Dessa forma, é possível construir um gráfico com os valores de D na abscissa e $\ln C_r$ na ordenada (Figura B.2). A partir da equação da reta obtida, encontra-se o valor de k_{CAP} para cada CAP.

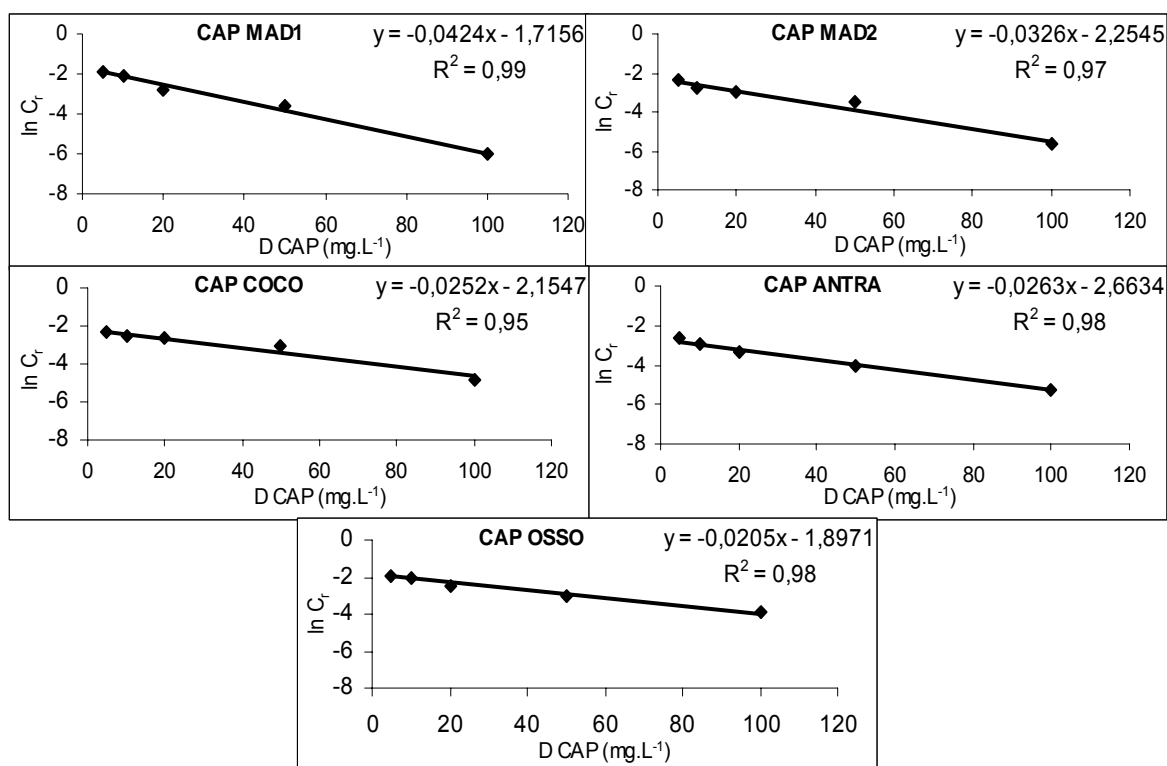


Figura B.2. Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem do CAP, para cada amostra estudada.

Assim, substituindo o valor de k_{CAP} na Equação B.1, obteve-se uma equação geral para todos os CAPs, apresentadas na Tabela B.2 abaixo.

Tabela B.2. Equação geral do processo adsorptivo para todos os CAPs estudados.

CAP	Equação de decaimento logarítmico
MAD1	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,0424 \cdot D}$
MAD2	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,0326 \cdot D}$
COCO	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,0252 \cdot D}$
OSSO	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,0205 \cdot D}$
ANTRA	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,0263 \cdot D}$

A partir da equação geral do processo adsorptivo do CAP MAD1 (Tabela B.2) foi possível calcular as dosagens de CAP que foram utilizadas no ensaio de jarros utilizando o coagulante policloreto de alumínio (PAC), apresentado no ARTIGO 2. A concentração residual de microcistina, ao final do ensaio, deveria ser menor do que $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Então, atribui-se o valor $0,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ para os cálculos das dosagens de CAP.

Tabela B.3. Concentrações iniciais de microcistina utilizadas no ensaio de adsorção com coagulante policloreto de alumínio e respectiva dosagem de CAP MAD1 para um residual de toxina inferior a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Concentração inicial de microcistina ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Dosagem de CAP a partir da Equação Geral (mg.L^{-1})	Dosagem de CAP (mg.L^{-1}) + 40% *	Dosagem de CAP segundo Brasil (2004)
1	115	160	170
10	60	85	90
100	2	3	4

* Dosagem utilizada nos ensaios de adsorção.

No entanto, cabe ressaltar que os dados utilizados foram provenientes da Isoterma de Freundlich, em que a toxina microcistina foi dissolvida em água deionizada. De acordo com os resultados apresentados, no ARTIGO 2, dos ensaios de adsorção com os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio, verificou-se que, para haver remoção de microcistina abaixo da concentração de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, foi necessário 40% a

mais de CAP em relação à concentração resultante do cálculo teórico a partir da Isoterma de Freundlich.

Brasil (2004) realizou um estudo semelhante com o CAP MAD1. Para esse CAP foi determinada a Isoterma de Freundlich utilizando água bruta do Lago Paranoá, localizado em Brasília/DF, e adição do coagulante PAC, o mesmo utilizado no ensaio de jarros do presente trabalho. Aplicando os cálculos descritos acima aos dados da referida autora, como mostra a Tabela B.3, verifica-se que as dosagens encontradas são semelhantes. A variação encontrada deve-se às diferenças certamente existentes entre as águas brutas, distintas entre os trabalhos.

APÊNDICE C – Resultados de pH e turbidez ao final dos ensaios de adsorção.

Tabela C.1. Resultados de pH ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD1 e o coagulante sulfato de alumínio.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	7,19	6,87	7,03	0,23	6,82	6,85	6,84	0,02
D2	6,98	7,05	7,02	0,05	6,82	6,86	6,84	0,03
D3	6,94	6,93	6,94	0,01	6,80	6,79	6,80	0,01

Tabela C.2. Resultados de turbidez ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD1 e o coagulante sulfato de alumínio.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	0,20	0,20	0,20	0,00	0,27	0,29	0,28	0,01
D2	0,17	0,24	0,21	0,05	0,24	0,21	0,23	0,02
D3	0,18	0,20	0,19	0,01	0,20	0,25	0,23	0,04

Tabela C.3. Resultados de pH ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD1 e o coagulante cloreto férrico.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	6,59	6,61	6,60	0,01	6,67	6,60	6,64	0,05
D2	6,72	6,74	6,73	0,01	6,86	6,62	6,74	0,17
D3	6,61	6,55	6,58	0,04	6,84	6,82	6,83	0,01

Tabela C.4. Resultados de turbidez ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD1 e o coagulante cloreto férrico.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	0,37	0,43	0,40	0,04	0,61	0,43	0,52	0,13
D2	0,30	0,40	0,35	0,07	0,32	0,28	0,30	0,03
D3	0,43	0,23	0,33	0,14	0,24	0,26	0,25	0,01

Tabela C.5. Resultados de pH ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD2 e o coagulante sulfato de alumínio.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	6,84	6,85	6,85	0,01	7,31	7,25	7,28	0,04
D2	6,87	6,95	6,91	0,06	7,20	7,10	7,15	0,07
D3	7,07	6,89	6,98	0,13	7,07	7,10	7,09	0,02

Tabela C.6. Resultados de turbidez ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD2 e o coagulante sulfato de alumínio.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	0,19	0,16	0,18	0,02	0,29	0,30	0,30	0,01
D2	0,25	0,29	0,27	0,03	0,32	0,25	0,29	0,05
D3	0,16	0,20	0,18	0,03	0,25	0,24	0,25	0,01

Tabela C.7. Resultados de pH ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD2 e o coagulante cloreto férrico.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	6,69	6,73	6,71	0,03	6,67	6,72	6,70	0,04
D2	6,78	6,81	6,80	0,02	6,70	6,82	6,76	0,08
D3	6,96	6,83	6,90	0,09	6,84	6,84	6,84	0,00

Tabela C.8. Resultados de turbidez ao final do ensaio de adsorção utilizando o CAP MAD2 e o coagulante cloreto férrico.

CAP (mg.L ⁻¹)	TEMPO 1				TEMPO 2			
	1	2	Média	Desvio	1	2	Média	Desvio
				Padrão				Padrão
D1	0,30	0,33	0,32	0,02	0,31	0,28	0,30	0,02
D2	0,31	0,34	0,33	0,02	0,41	0,43	0,42	0,01
D3	0,28	0,35	0,32	0,05	0,32	0,31	0,32	0,01