



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

AMANDA ALCAIDE FRANCISCO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE *MICROCYSTIS* sp. E
MICROCISTINAS NO TRATAMENTO POR CICLO
COMPLETO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COM
AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

Londrina
2016

AMANDA ALCAIDE FRANCISCO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE *MICROCYSTIS* sp. E
MICROCISTINAS NO TRATAMENTO POR CICLO
COMPLETO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COM
AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda.

Londrina
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F819a Francisco, Amanda Alcaide.
Avaliação da remoção de *Microcystis* sp. e microcistinas no tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado com avaliação ecotoxicológica / Amanda Alcaide Francisco. - Londrina, 2016.
124 f.: il.

Orientador: Emília Kiyomi Kuroda.
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, 2016.
Inclui bibliografia.

1. Cianobactéria - Teses. 2. Água - Bacteriologia - Teses. 3. Água - Purificação - Teses. 4. Carbono ativado - Teses. I. Kuroda, Emília Kiyomi. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. III. Título.

CDU 628.16

AMANDA ALCAIDE FRANCISCO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE *MICROCYSTIS* sp. E
MICROCISTINAS NO TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COM AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Emília Kiyomi Kuroda
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 29 de fevereiro de 2016

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, pela vida, saúde e, também, pelas graças conquistadas ao longo dos anos, dando-me sempre força para continuar e perseguir novas metas.

Aos meus pais Cida e Sergio, pelos esforços empregados desde o início da minha educação e do apoio incondicional. Agradeço, também, a toda minha família pelo carinho e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus amigos pela motivação, auxílio, paciência durante etapas de maior dificuldade, especialmente à Jéssica, thais, Willian, Leo, Edson, Rubiéli, Thayane, a Mariana, Nathália e Bruna pela companhia e amizade.

À minha orientadora Dra. Emília Kiyomi Kuroda pela orientação de Mestrado, como também, por compartilhar seus conhecimentos e experiências, sua amizade e, principalmente, pela dedicação a este trabalho.

Aos professores do programa de mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento pela auxílio e ensinamentos durante as aulas.

Ao meu namorado e companheiro Eduardo Kenji, por compreender a rotina do laboratório, da elaboração da dissertação e ficar comigo nas noites de coleta. Você, com certeza, fez estes dois anos de mestrado muito mais felizes.

À Aline por me ensinar muitas das análises laboratoriais, ensaios de ecotoxicidade e companhia nas caronas.

A todos os colegas do LabSan: Gisela, Marcos, Andressa, Vilson, Renan, Josemarque, Thais, Priscila, Mariane, Thais B., Natielen, Matheus, Jéssica, Andressa IC, Letícia, Aline IC-Jr, Nathália, Murilo e Danilo, que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Ken-ichi Harada do *Laboratory of Environmental Sciences, Faculty of Pharmacy*, Meijo University Nagoya – Aichi – Japão, por conceder a cepa de TAC-95, possibilitando a realização desse trabalho.

À Profa Dra Regina Teresa Rosim Monteiro do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP por colaborar com o laboratório sempre e ceder cepas de microrganismos para os ensaios de ecotoxicidade.

À Profa Dra Odete Rocha do Laboratório de Ecotoxicologia do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar pela ajuda e pelas cepas dos microrganismos para os ensaios de ecotoxicidade.

À Profa Dra Elisa Yoko Hirooka pelas oportunidades e auxílio constante.

Aos professores componentes da banca de defesa pelas sugestões e dicas.

Às empresas, em especial à Alphacarbo, pelas doações de amostras de carvão ativado.

Aos técnicos de laboratório Sr. Carlos Alberto Duarte e ao Sr. Ivan Jorge Alves, pelo suporte e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo auxílio financeiro concedido aos projetos de pesquisa.

À Fundação Aráucaria pelos recursos financeiros concedidos ao grupo de pesquisa.

À todos que colaboraram para a realização de mais uma etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

FRANCISCO, Amanda Alcaide. **Avaliação da remoção de *Microcystis* sp. e microcistinas no tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado com avaliação ecotoxicológica.** 2016. 124 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

RESUMO

O despejo inadequado de efluentes em corpos hídricos pode acelerar o crescimento de algas e cianobactérias, acarretando na eutrofização de rios utilizados como mananciais de abastecimento. A presença das cianobactérias é uma das grandes preocupações para o tratamento de água, uma vez que estes microrganismos podem ser produtores de metabólitos tóxicos, as cianotoxinas, com destaque às microcistinas – MCs, nocivas à saúde humana e animal. As estações de tratamento de água utilizam, em sua maioria, o tratamento por ciclo completo, composto por coagulação, floculação, sedimentação e filtração que, operando em condições adequadas, são capazes de remover células intactas de cianobactérias, porém ineficientes na remoção de MCs dissolvidas. Desse modo, é necessário o emprego de técnicas complementares como adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP ou granular – CAG, eficientes na remoção de MCs extracelulares. Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do tratamento em escala de bancada por ciclo completo associado ou não à adsorção em CAP e CAG na remoção de células de *Microcystis* sp. e MCs com avaliação ecotoxicológica. Para tanto foi preparada água de estudo com densidade celular da ordem de 10^5 cel mL⁻¹ de *Microcystis* sp. e concentração de 20 µg L⁻¹ de MCs. Foi utilizado como coagulante o hidróxi-cloreto de polialumínio e amostrados 14 CAPs e 7 CAGs. Os resultados indicaram que o parâmetro de maior relevância na seleção de carvão ativado a ser empregado na adsorção de MCs está relacionado à distribuição de mesoporos correlacionado ao Índice de Azul de Metileno, destancando-se os CAPs 5 (nacional) e 8 (importado) e os CAGs 5 (nacional) e 7 (importado). No experimento de tratamento por ciclo completo com filtração em areia observou-se que as condições de maior eficiência de coagulação ocorreu para a dosagem de 4,0 mg L⁻¹ de Al e pH 6,7, resultando para as amostras após filtração em remoções de 99,9% de células de *Microcystis* sp., e de 11,3% para as MC extracelulares. Nos experimentos com associação do tratamento por ciclo completo à adsorção em CAP verificou-se que as dosagens de 50 mg L⁻¹ e 40 mg L⁻¹ de CAP5 e CAP8 para os tempos de contato de 30 min e 60 min, respectivamente, removeram 99,9% de células e aproximadamente 99% de MCs extracelulares. Já para o tratamento por ciclo completo seguido de adsorção em CAG após 24 h foi observado que o CAG5 e CAG7 apresentaram remoções de MCs extracelulares de 99,9 e 100%, respectivamente. Os ensaios de ecotoxicidade e os valores de CE50_{72h} em *P. subcapitata*, CE50_{24h} e CE50_{48h} para *C. dubia* e CL50_{24h} para *A. salina*, mostraram que a água de estudo e os filtrados após cada tratamento não apresentaram toxicidade, enquanto a cultura de *Microcystis* sp. e o extrato bruto de MCs resultaram ser tóxicos, resultando na seguinte ordem decrescente de toxicidade em relação aos organismos-teste: *P. subcapitata*, *C. dubia* e *A. salina*.

Palavras-chave: Cianobactérias. Cianotoxinas. Tratamento de água. Carvão ativado. Ecotoxicidade.

FRANCISCO, Amanda Alcaide. ***Microcystis* sp. and microcystins removal evaluation by complete cycle treatment and adsorption on activated carbon with ecotoxicological assessment**. 2016. 124 p. Dissertation (Master's degree in Engineering Buildings and Sanitation) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ABSTRACT

Improper discharge of effluents into water bodies can accelerate the growth of algae and cyanobacteria, resulting in the eutrophication of rivers used as water supply sources. The presence of cyanobacteria is a major concern for water treatment process, since these microorganisms can be producers of toxic metabolites, the cyanotoxins, especially microcystins – MCs, harmful to human and animal health. Water treatment plants commonly use complete cycle treatment, consisting of coagulation, flocculation, sedimentation and filtration that, operating in appropriate conditions, are able to remove intact cells of cyanobacteria but ineffective in dissolved MCs removing. Thus, the use of complementary techniques, such as adsorption on powdered activated carbon - PAC or granular - GAC, efficient in removing extracellular MCs, is needed. Therefore, this study aimed to evaluate the efficiency of full cycle treatment either with or without adsorption on PAC and GAC in removal of *Microcystis* sp. cells and MCs with ecotoxicological evaluation. Therefore, it was prepared water study with cell density of approximately 10^5 cel mL⁻¹ of *Microcystis* sp. and a concentration 20 µg L⁻¹ of MCs. It was used as coagulant polyaluminium hydroxy-chloride and 14 PACs e 7 GACs. The results indicated that the parameter of greatest importance in the selection of the activated carbon to be used in MCs adsorption is related to the distribution of mesoporous correlated with Methylene Blue Index, specially the PACs 5 (national) and 8 (imported) and the GACs 5 (national) and 7 (imported). In the full cycle treatment experiment using sand filtration it was observed that the most efficient conditions for coagulation occurred at the Al dosage of 4.0 mg L⁻¹ and pH 6.7, resulting, for samples after filtration, in 99.9% and 11.3% removal of *Microcystis* sp. cells and extracellular MC, respectively. In experiments combining full cycle treatment and PAC adsorption, it was found that the PAC5 and PAC8 doses of 50 mg L⁻¹ and 40 mg L⁻¹, for contact times of 30 min and 60 min, respectively, were able to remove 99.9% of cells and approximately 99% of extracellular MCs. For the treatment in full cycle followed by adsorption on GAC, after 24 hours it was observed that GAC7 and GAC5 removed 99.9 and 100% of extracellular MCs, respectively. The ecotoxicity tests and the values of CE50_{72h} to *P. subcapitata*, CE50_{24h} and CE50_{48h} to *C. dubia* and CL50_{24h} to *A. salina*, showed that studied water and filtered samples after each treatment had no toxicity, while the *Microcystis* sp. culture and the crude extract of MCs proved to be toxic, resulting in the following descending order of toxicity in relation to the tested organisms: *P. subcapitata*, *C. dubia* and *A. salina*.

Keywords: Cyanobacteria. Cyanotoxins. Water treatment. Activated carbon toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da microcistina-LR (Z e X representam os dois L-aminoácidos variáveis e R1 e R2 são os locais de possíveis metilações.	23
Figura 2 – Adsorção em coluna: (a) com ZTM; (b) sem ZTM.....	34
Figura 3 – Fluxograma do delineamento experimental considerando todos os experimentos realizados	50
Figura 4 – Ilustração do processo de reação do método de imunoenensaio ELISA para análises de cianotoxinas.....	53
Figura 5 – Cepas de TAC 95.....	54
Figura 6 – Fotomicrografias de cianobactérias da espécie <i>Microcystis</i> sp.– TAC95.....	55
Figura 7 – Fluxograma da Caracterização preliminar de CAPs e CAGs.....	57
Figura 8 – Fluxograma do Experimento A: Determinação das condições de adsorção em CAP	57
Figura 9 – Fluxograma do Experimento B: Simulação do tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em CAP e em CAG nacionais selecionados / Jarteste	60
Figura 10 – Equipamento Jarteste e sistema de filtros de laboratório de arei - FLAs	62
Figura 11 – Esquema do sistema de adsorção em CAG com escoamento contínuo e escala de bancada	65
Figura 12 – Fluxograma das atividades e experimentos realizados na caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).....	66
Figura 13 – Fluxograma dos Experimentos C1 e C2 realizados para caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).....	67
Figura 14 – Fluxograma dos Experimentos C3 e C4 realizados para caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).....	70
Figura 15 – Organismos-teste para ensaios de exotoxicidade.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características toxicológicas e gêneros produtores das principaisdas cianotoxinas	22
Tabela 2 – Principais técnicas de tratamento para remoção de células de cianobactérias e cianotoxinas dissolvidas, e expectativa de remoção de cada tratamento	26
Tabela 3 – Resumo das eficiências de remoção e valores residuais de densidade celular e cianotoxinas extracelures após o tratamento de água por tratamento de ciclo completo	30
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do emprego de CAG e CAP no tratamento de água	32
Tabela 5 – Classificação dos poros em função do diâmetro segundo a IUPAC e a principal função associada a cada tipo de porosidade	35
Tabela 6 – Resumo dos principais resultados de caracterização de carvões ativados, em relação à adsorção de MCs para diversos autores.....	36
Tabela 7 – Vantagens e desvantagens da utilização do CAP em diferentes pontos de aplicação	37
Tabela 8 – Resumo das eficiências de remoção e concentração residual de cianotoxinas após a adsorção em CAP e CAG.....	41
Tabela 9 – Definição de alguns termos utilizados na avaliação de ensaios de ecotoxicidade	43
Tabela 10 – Classificação das águas segundo a Resolução CONAMA 357/2005 relacionado aos efeitos de ecotoxicidade aos organismos	48
Tabela 11 – Métodos e equipamentos para caracterização física, química e microbiológica das águas de estudo e das amostras após tratamento.....	56
Tabela 12 – Parâmetros operacionais utilizados no Experimento B1 em Jarteste	61
Tabela 13 – Caracterização das águas de estudo.....	75
Tabela 14 – Caracterização preliminar dos CAPs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de lodo – NI, Índice de Fenol – IF e Índice de Azul de Metileno – IAM.....	76

Tabela 15 – Caracterização preliminar dos CAGs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de lodo – NI e Índice de Azul de Metileno – IAM	76
Tabela 16 – Concentração residual de MCs no efluente do tratamento por ciclo completo após filtração em areia e após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento B3.....	92
Tabela 17 – Caracterização complementar dos CAPs selecionados em função da área de superfície específica (BET) e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro	95
Tabela 18 – Caracterização complementar dos CAGs selecionados em função da área de superfície específica (BET) e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro	96
Tabela 19 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de MCs residuais para os CAPs 5 e 8 ^(*)	102
Tabela 20 – Parâmetros de adsorção de MCs extracelulares	105
Tabela 21 – Valores de Fator de Toxicidade - FT da cultura de <i>Microcystis</i> sp. e de extrato de MCs em relação aos organismos testados.....	108
Tabela 22 – Valores de CI50, CE50 e CL50 em densidade celular (cel mL ⁻¹) da cultura de <i>Microcystis</i> sp. e em concentração de MCs (µg L ⁻¹) do extrato obtidos nos ensaios de ecotoxicidade em <i>A. salina</i> , <i>C. dubia</i> e <i>P. subcapitata</i>	108

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 – Concentração residual de MCs e remoção para os CAPs amostrados / Experimento A1 . ($D_{CAP}= 25 \text{ mg L}^{-1}$; Tempo de contato= 60 mins; pH= 7,0; Agitação= 150 rpm; Temperatura= $25 \pm 1^\circ\text{C}$).....78
- Gráfico 2 – Valores de IAM e concentração residual de MCs para os CAPs amostrados / Experimento A179
- Gráfico 3 – Concentração residual de MCs para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 utilizando-se AE-1 / Experimento A2 (pH= 7,0; Agitação= 150 rpm; Temperatura= $25 \pm 1^\circ\text{C}$)80
- Gráfico 4 – Concentração residual de MCs para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 utilizando-se AE-2 / Experimento A2 (pH= 7,0; Agitação= 150 rpm; Temperatura= $25 \pm 1^\circ\text{C}$)81
- Gráfico 5 – Valor e densidade residual de células de *Microcystis* sp e de turbidez da AE-3 e dos sobrenadantes do Experimento B1 . (Tmr=1min, Gmr=600 s⁻¹, Tf=20min, Gf=20 s⁻¹, Vs=1,0 cm min⁻¹).....83
- Gráfico 6 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, clorofila-a, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares e totais da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento B1 com condições de maior eficiência de coagulação (Tmr=1min, Gmr=600 s⁻¹, Tf=20min, Gf=20 s⁻¹, Vs=1,0 cm min⁻¹; Tfil: 30 min).....85
- Gráfico 7 – Concentração residual de MCs da AE-3 e sobrenadantes para diferentes dosagens do CAP nacional selecionado e tempos de contato de 30 e 60 mins / Experimento B2 (Tmr=1min, Gmr=600 s⁻¹, Tf=20min, Gf=20 s⁻¹, Vs=1,0 cm min⁻¹).....88
- Gráfico 8 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, clorofila-a, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares e totais da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento B2 com condições de maior eficiência de coagulação (Tmr=1min, Gmr=600 s⁻¹, Tf=20min, Gf=20 s⁻¹, Vs=1,0 cm min⁻¹; Tfil: 30 min).....90

Gráfico 9 – Concentração residual de MCs no efluente do tratamento por ciclo completo após filtração em areia e após adsorção com tempo de contato de 20 mins em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento B3.....	92
Gráfico 10 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento C1, para dosagens de 50 e 40 mg L ⁻¹ de CAP8 ^(*) (Tmr=1 min, Gmr=600 s ⁻¹ , Tf=20min, Gf=20 s ⁻¹ , Vs=1,0 cm min ⁻¹ ; Tfil: 30 min).....	98
Gráfico 11 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento C1, para dosagens de 25 e 20 mg L ⁻¹ de CAP8 ^(*) (Tmr=1 min, Gmr=600 s ⁻¹ , Tf=20min, Gf=20 s ⁻¹ , Vs=1,0 cm min ⁻¹ ; Tfil: 30 min).....	100
Gráfico 12 – Concentração residual de MCs do efluente do ciclo completo filtrado em areia após adsorção em CAG5 e CAG7 ^(*) ao longo do tempo / Experimento C2 (Tempo contato=20 mins).....	101
Gráfico 13 – Isotermas de adsorção de MCs residuais para os CAPs 5 e 8 ^(*) ajustadas ao modelo de Freundlich	102
Gráfico 14 – Curvas de ruptura de MCs residuais para os CAGs 5 e 7 ^(*)	104
Gráfico 15 – Valores de CI50, CE50 e CL50 em % volumétrica de amostra de cultura de <i>M. sp.</i> em diferentes organismos-teste.....	107
Gráfico 16 – Valores de CI50, CE50 e CL50 em % volumétrica de amostra de extrato de MCs em diferentes organismos-teste	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A. salina:	Artemia salina
AE	Água de Estudo
C. dubia	Ceriodaphnia dubia
CAP	Carvão Ativado Pulverizado
CAG	Carvão Ativado Granular
CE50	Concentração Efetiva Média
CI50	Concentração de Inibição Média
CL50	Concentração Letal Média
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ELISA	Enzyme Linked Immunosorbent Assay
ETA	Estação de Tratamento de Água
FT	Fator de Toxicidade
HCl	Ácido Clorídrico
IAM	Índice de Azul de Metileno
IF	Índice de Fenol
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JIS	Japanese Industrial Standard
LPS	Lipopolissacarídeos
M. sp.	Microcystis sp.
MCs	Microcistinas
Mdha	N-metildehidroalanina
MON	Matéria Orgânica Natural
MS	Ministério da Saúde
NaOH	Hidróxido de Sódio
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NI	Número de Iodo
P. subcapitata	Pseudokirchneriella subcapitata
PAC	Hidróxi-cloreto de polialumínio
SXT	Saxitoxinas
THM	Trihalometanos
UA	Unidade de Absorbância
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	16
2	OBJETIVO	18
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	CIANOACTÉRIAS	19
3.2	CIANOTOXINAS.....	20
3.2.1	Microcistinas – MCs	22
3.3	TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO CONTENDO CIANOACTÉRIAS E CIANOTOXINAS	24
3.3.1	Remoção de <i>Microcystis</i> sp. e microcistinas por tratamento em ciclo completo	27
3.4	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	31
3.4.1	Modelo de Freundlich	32
3.4.2	Curva de Ruptura.....	33
3.4.3	Propriedades do Carvão Ativado.....	34
3.4.4	Carvão Ativado Pulverizado – CAP	37
3.4.5	Carvão Ativado Granular – CAG	38
3.5	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	42
3.5.1	Organismos utilizados em ensaios de ecotoxicidade	44
3.6	ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS ÀS CIANOACTÉRIAS	46
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	49
4.1	MÉTODOS DE ANÁLISE	51
4.1.1	Contagem Celular de Cianobactérias	51
4.1.2	Análise de Clorofila-a	51
4.1.3	Análise de Microcistinas pelo Método de Imunoensaio <i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i> – ELISA	52
4.2	CEPAS DE MICRORGANISMOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS.....	54
4.3	PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE MCs	55

4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DAS ÁGUAS DE ESTUDO.....	56
4.5	AMOSTRAGEM, SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE CAPs E CAGs.....	56
4.6	EXPERIMENTO A – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO EM CAP / MESA AGITADORA.....	57
4.6.1	Experimento A1 – Seleção dos CAPs de maior eficiência para remoção de MCs.....	58
4.6.2	Experimento A2 – Determinação das condições de maior eficiência de adsorção em CAP nacional selecionado	58
4.7	EXPERIMENTO B – SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CAP E EM CAG NACIONAIS SELECIONADOS / JARTESTE	59
4.7.1	Experimento B1 – Ciclo completo com filtração em areia	61
4.7.2	Experimento B2 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP nacional selecionado e filtração em areia	63
4.7.3	Experimento B3 – Seleção do CAGs de maior eficiência	64
4.8	EXPERIMENTO C – CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS (NACIONAIS E IMPORTADOS).....	65
4.8.1	Experimento C1 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado) e filtração em areia.....	66
4.8.2	Experimento C2 – Ciclo completo com filtração em areia e adsorção em CAGS selecionados (nacional e importado)	67
4.8.3	Experimento C3 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAPs selecionados (nacional e importado)	67
4.8.4	Experimento C4 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAGs selecionados (nacional e importado).....	68
4.9	EXPERIMENTO D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	70
4.9.1	<i>Artemia salina</i>	71
4.9.2	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	72
4.9.3	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75

5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DAS ÁGUAS DE ESTUDO	75
5.2	AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE CAPs E CAGs	75
5.3	EXPERIMENTO A – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO EM CAP / MESA AGITADORA	77
5.3.1	Experimento A1 – Seleção dos CAPs de maior eficiência para remoção de MCs.....	77
5.3.2	Experimento A2 – Determinação das condições de maior eficiência de adsorção em CAP nacional selecionado.....	80
5.4	EXPERIMENTO B – SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CAP E EM CAG NACIONAIS SELECIONADOS / JARTESTE	82
5.4.1	Experimento B1 – Ciclo completo com filtração em areia	82
5.4.2	Experimento B2 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP nacional selecionado e filtração em areia	87
5.4.3	Experimento B3 – Seleção dos CAGs de maior eficiência	91
5.5	EXPERIMENTO C – CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS (NACIONAIS E IMPORTADOS)	94
5.5.1	Experimento C1 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado) e filtração em areia.....	97
5.5.2	Experimento C2 – Ciclo completo com filtração em areia e adsorção em CAGs selecionados (nacional e importado).....	100
5.5.3	Experimento C3 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAPs selecionados (nacional e importado)	101
5.5.4	Experimento C4 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAGs selecionados (nacional e importado).....	104
5.6	EXPERIMENTO D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	106
6	CONCLUSÕES	110
7	BIBLIOGRAFIA	112

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A contaminação dos mananciais utilizados para o abastecimento de água é, em sua maioria, proveniente dos rejeitos produzidos pelas atividades humanas. O despejo de efluentes domésticos, industriais e agrícolas nos corpos hídricos, causam diversos prejuízos à fauna e a flora do entorno, podendo, sob determinadas circunstâncias, favorecer a formação de floração de cianobactérias.

Estes microrganismos destacam-se, por conferirem sabor e odor desagradáveis à água e causarem problemas operacionais aos sistemas de tratamento, mas principalmente pelo potencial de produção de toxinas, conhecidas como cianotoxinas.

Estudos sobre a ocorrência, distribuição e frequência de cianobactérias tóxicas indicam que as neurotoxinas são geralmente menos comuns de ocorrerem no ambiente. Em contraste, as hepatoxinas peptídicas cíclicas, com destaque às microcistinas – MCs, são encontradas com maior frequência, sendo assim mais estudadas (CHORUS; BARTRAM, 1999; FUNASA, 2003; SANT'ANNA *et al.*, 2006).

Para que a população não seja prejudicada pela ingestão de MCs, a água disponibilizada para o abastecimento público deve atender aos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da Saúde, por meio da Portaria MS 2914/2011. Entretanto, muitos estudos relatam que o tratamento por ciclo completo pode ser eficiente para remoção de células intactas, mas é ineficiente para remoção de MCs extracelulares, empregado na maioria das Estações de tratamento de Água – ETAs (CHORUS; BARTRAM, 1999; BETTINA, *et al.*, 2000; DRIKAS *et al.*, 2001; KURODA *et al.*, 2005; TEIXEIRA; ROSA, 2007; SILVA *et al.*, 2012; MOHAMED *et al.*, 2015).

Dentre as técnicas complementares que vêm sendo utilizadas no tratamento de água, visando à remoção de MCs extracelulares, têm-se a adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP ou granular – CAG. O carvão ativado é um tipo de material carbonáceo, caracterizado por possuir área superficial interna elevada e porosidade altamente desenvolvida (COUTINHO *et al.*, 2000), de forma a possibilitar a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa.

A capacidade adsortiva do carvão ativado em relação a um contaminante específico depende de fatores intrínsecos do adsorvente, resultantes basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: volume e distribuição de

poros, forma dos poros, existência de grupos funcionais de superfície, pH, teor de cinzas entre outros (KURODA *et al.*, 2005).

Diversos trabalhos têm comprovado a eficiência da combinação do tratamento por ciclo completo e a adsorção em carvão ativado para remover MCs dissolvidas (HIMBERG *et al.*, 1989; DONATTI *et al.*, 1994; QUEIROZ *et al.*, 2011; NEWCOMBE; NICHOLSON, 2002; HUANG *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2007; ALBUQUERQUE JR *et al.*, 2008; MÜLLER *et al.*, 2009; ZAGO, 2010; HO *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2012).

No entanto, sabe-se que as condições experimentais como pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, atuam diretamente na eficiência da adsorção, podendo favorecer ou dificultar o processo.

Outra preocupação com o aumento da presença de florações de cianobactérias e metabólitos em águas destinadas ao abastecimento está relacionada à Resolução CONAMA 357/2005, que estabelece padrões de enquadramento para os corpos hídricos, considerando o controle de parâmetros específicos e avaliação do potencial de efeitos adversos à biota aquática e possíveis riscos à saúde humana por meio de ensaios ecotoxicológicos. Estes ensaios devem ser realizados empregando-se organismos-teste, de pelo menos dois níveis tróficos diferentes (Resolução CONAMA 430/2011) e podem apresentar informações importantes relacionadas à preservação do ambiente aquático e saúde da população.

Diante do exposto, faz-se necessário investigar as limitações e potencialidades de técnicas usuais de tratamento como a de ciclo completo bem como, de processos complementares que garantam a produção de água segura e com qualidade compatível com a legislação.

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho da técnica de tratamento de água em ciclo completo com filtração em areia, em relação à remoção de *Microcystis* sp. e microcistinas – MCs, associada ou não à adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP e granular – CAG, em escala de bancada.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adquirir, caracterizar e selecionar CAPs e CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional, visando a remoção de MCs extracelulares;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água por ciclo completo na remoção de células de *Microcystis* sp. e MCs;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água por ciclo completo associado à adsorção em CAP e filtração em areia, na remoção de células de *Microcystis* sp. e MCs, simulando os pontos de aplicação de CAP na captação de água bruta e na unidade de mistura rápida;
- Avaliar a eficiência do tratamento de água por ciclo completo com filtração em areia e adsorção em CAG, na remoção de células de *Microcystis* sp. e MCs;
- Avaliar comparativamente CAPs e CAGs selecionados do mercado nacional e internacional em relação à adsorção de MCs;
- Realizar ensaios ecotoxicológicos com o extrato de MCs, cultura de *M. sp.*, a água de estudo antes e depois de cada tratamento com os organismos-teste *Artemia salina*, *Ceriodaphnia dubia* e *Pseudokirchneriella subcapitata*.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CIANOBACTÉRIAS

A eutrofização dos recursos hídricos é considerada, em uma visão mundial, uma das principais causas da deterioração da qualidade da água. A eutrofização dos mananciais de abastecimento é causada pelo excesso de nutrientes, que são acumulados em lagos e reservatórios, decorrente das atividades humanas e associada às condições climáticas. Este fenômeno tem favorecido o desenvolvimento de florações de cianobactérias e microalgas, sob certas condições de luz, temperatura e pH, com percepção do aumento de espécies nocivas, associadas aos efeitos prejudiciais ao ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2010; HEISLER *et al.*, 2008).

As cianobactérias, foram um dos primeiros organismos presentes na Terra e o oxigênio liberado na atmosfera, através do processo de fotossíntese realizado pelas mesmas, foi um precursor para a formação da camada de ozônio no planeta. Enquanto valoriza-se sua importância para a escala evolutiva, sabe-se também que estes microrganismos estão associados às águas eutrofizadas (MUR *et al.*, 1999), representando uma ameaça à saúde pública e ao ambiente.

Estes microrganismos evoluíram para se adaptar aos diversos ambientes no planeta, incluindo os oceanos, as águas doces, as rochas e os solos. Apresentam uma grande variedade de formas e tamanhos, podendo ser encontradas como células individuais, de vida livre, em colônias ou filamentos. São organismos microscópicos, entretanto, quando existem grandes populações, podem ser observadas em crostas e florações (QUIBLIER, 2013).

As cianobactérias desenvolvem-se em diversos meios, porém, ambientes de água doce são os mais favoráveis, uma vez que a maioria das espécies apresenta melhor crescimento em águas neutro-alcálicas (pH 6-9), com variação de temperatura entre 15 e 30°C e concentração elevada de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo. Entretanto, quando necessário, são tolerantes às condições adversas, como reduzidas concentrações de oxigênio, baixas e altas temperaturas (PAERL; HUISMAN, 2008).

As algas azuis, como são também conhecidas as cianobactérias, podem produzir compostos de odor e sabor desagradáveis, com destaque ao 2-

metilisoborneol e à geosmina. No entanto, as pesquisas têm priorizado a investigação da produção de metabólitos prejudiciais, como as cianotoxinas, também sintetizados por estes microrganismos. Devido à ocorrência de intoxicação de pessoas e animais através das cianotoxinas, estas têm-se tornado uma preocupação ambiental e de saúde pública (FALCONER, 1999; GRIFFITHS; SAKER, 2003; AZEVEDO; VASCONCELOS, 2006; BRIAND *et al.*, 2008).

De acordo com Molica e Azevedo (2009), quando submetidas a determinadas condições ambientais, as cianobactérias podem se tornar a porção dominante da comunidade fitoplanctônica de lagos, reservatórios e rios, formando muitas vezes florações, nas quais, verifica-se a presença de diversas espécies de cianobactérias. Este fato constitui uma das grandes preocupações associada a estes microrganismos, uma vez que pode ocorrer a liberação das cianotoxinas (WESTRICK *et al.*, 2010; PAERL *et al.*, 2011; WHITTON, 2012).

A toxicidade das cianobactérias relaciona-se com a biossíntese de cianotoxinas. Entretanto, florações de cianobactérias não necessariamente estão associadas à ocorrência de toxinas, uma vez que nem todas as espécies são tóxicas. As cianobactérias que são produtoras de toxinas devem apresentar informação genética específica para a síntese destes metabólitos (SARAZIN *et al.*, 2002; KURMAYER; CHRISTIANSEN, 2009).

Dentre as diversas espécies existentes de cianobactérias, podem ser encontradas linhagens produtoras ou não de toxinas, porém, pelo menos 40 espécies distintas de linhagens tóxicas já foram identificadas. Dentre elas, as comumente encontradas são as dos gêneros: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Lyngbya*, *Microcystis*, *Nostoc*, *Oscillatoria* e *Planktothrix*. (CHORUS e BARTRAM, 1999; FUNASA, 2003; SANT'ANNA *et al.*, 2006; APELDOORN *et al.*, 2007).

3.2 CIANOTOXINAS

As cianotoxinas constituem grande fonte de produtos naturais tóxicos produzidos por esses microrganismos e, embora ainda não estejam devidamente esclarecidas as causas da produção dessas toxinas, tem-se assumido que esses

compostos tenham função protetora contra herbivoria, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (CARMICHAEL, 1997).

As cianotoxinas podem ser liberadas durante o ciclo de vida celular, mas principalmente com a senescência e lise celular. A súbita liberação de toxinas na água pode apresentar um risco para os animais e os seres humanos, que utilizam a água, principalmente no caso de mananciais de abastecimento (FALCONER, 1998; BRIAND *et al.*, 2003; OBERHOLSTER *et al.*, 2004; CYBIS *et al.*, 2006; DE LA CRUZ *et al.*, 2011).

Para avaliar o risco específico das toxinas de cianobactérias é necessário compreender as suas propriedades químicas e físicas, sua ocorrência nas águas, os fatores que regulam a sua produção e estabilidade no ambiente, bem como a facilidade / dificuldade de remoção e degradação pelas técnicas de tratamento de águas (CYBIS *et al.*, 2006).

De acordo com suas estruturas químicas, as cianotoxinas podem ser incluídas em três grandes grupos: os peptídeos cíclicos, os alcalóides e os lipopolissacarídeos. Em relação à ação farmacológica, podem ser classificadas como: neurotoxinas (anatoxina-a, anatoxina-a(s) e saxitoxinas), caracterizadas por sua ação rápida, podendo causar a morte de mamíferos por parada respiratória após poucos minutos de exposição; hepatotoxinas (microcistinas e cilindrospermopsina) que atuam menos rapidamente e podem acarretar em lesões hepáticas; e as dermatotoxinas que induzem à irritação da pele (CYBIS *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2010; MANTOVANI; MOSER; FAVERO, 2011; MEREL *et al.*, 2013).

Do contato com águas, contendo florações de cianobactérias, podem ser percebidos os seguintes sintomas: dor abdominal, vômito, diarreia, fraqueza, irritação da pele, da membrana mucosa, nos olhos, nariz e garganta, ataques de asma, tremores musculares, náusea, formigamento nas pontas dos dedos, visão turva, dor de cabeça, tontura, febre, hipóxia, cianose, paralisia respiratória ou cardíaca, podendo resultar em morte (CHORUS e BARTRAM, 1999; SVIRCEV e BALTIC, 2011).

Na Tabela 1 são relacionadas as características toxicológicas das principais cianotoxinas, bem como, modo de ação, dose letal e gênero de cianobactérias associados.

Tabela 1 – Características toxicológicas e gêneros produtores das principais das cianotoxinas

Toxina	Ação	Principal Efeito	LD ₅₀ (µg Kg ⁻¹)		Principais Gêneros
			a	b	
Microcistinas	Hepatotóxica	Insuficiência e hemorragia hepática	25-150 (para o mais tóxico)	25-150 (para o mais tóxico)	Mycrocistis, Anabaena, Nostoc, Anabaenopsis, Aphanocapsa
Nodularinas	Hepatotóxica	Insuficiência e hemorragia hepática	30-70	50-200	Nodularia
Cilindrospermopsina	Hepatotóxica	Insuficiência hepática e renal	2100	2000 (24hs) – 200 (5 a 6 dias)	Anabaena, Planktothrix, Aphanizomenon
Anatoxina-a	Neurotóxica	Paralisação muscular	375	200	Anabaena
Anatoxina-a (s)	Neurotóxica	Fraqueza muscular e convulsões	31	20	Cilindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia
Saxitoxinas	Neurotóxica	Convulsão e paralisia	10 (para o mais tóxico)	10	Cilindrospermopsis, Aphanizomenon, Anabaena, Lyngbia
Lipopolissacarídeos (LPS)	Pele, trato gastrointestinal		-	-	Todas

^a VAN APELDOORN et al. (2007)

^b SIVONEN; JONES (1999)

3.2.1 Microcistinas – MCs

As microcistinas – MCs são consideradas as principais representantes das cianotoxinas com distribuição abrangente e ocorrências na Ásia, Europa, África, América do Norte e países escandinavos (FRISTACHI; SINCLAIR, 2008). O nome destas toxinas deriva da espécie *Microcystis aeruginosa*. Outras espécies já estudadas são a *Microcystis viridis*, *Microcystis wesenbergii*, *Microcystis novacekii* e *Microcystis protocystis* (CHORUS, 2001).

Segundo Pietsch *et al.*, (2002), os compostos tóxicos podem ser encontrados no interior ou exterior das células. A toxina intracelular é produzida durante a fase de crescimento exponencial, sendo uma geração suplementar obtida através da fase estacionária do desenvolvimento. Simultaneamente ao decaimento da produção de toxina intracelular, causada pela lise celular, ocorre o crescimento acelerado da concentração de toxinas extracelulares.

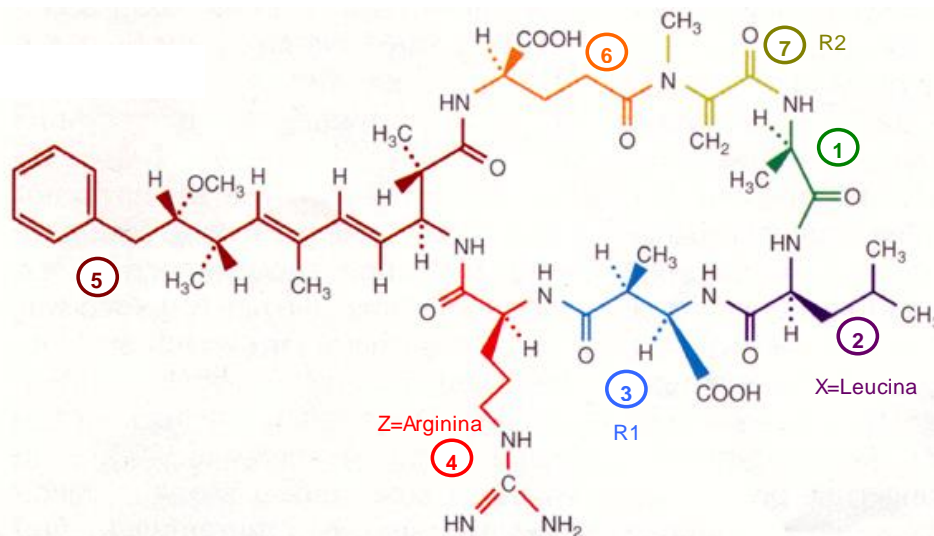
As MCs são compostos que apresentam solubilidade e estabilidade na água, devido à sua estrutura química, sendo capazes de tolerar mudanças nas

características químicas da água, como, variações do pH e temperatura (PAERL, 2009; SIVONEN e JONES, 1999).

A elevada estabilidade em água e a resistência à decomposição química ocorrem devido a estrutura cíclica, tornando-a resistente ao calor, à hidrólise e à oxidação (DE LA CRUZ *et al.*, 2011). São decompostas apenas em altas temperaturas, aproximadamente 40°C, condições ácidas (pH < 1), básicas (pH > 9), fervura ou biodegradação (ORR; JONES, 1998; RAPALA *et al.*, 2002; COUSINS *et al.*, 1996; HARADA *et al.*, 1996).

Estruturalmente, as MCs são heptapeptídeos monocíclicos, com massa molecular varia 800 e 1100 Da, compostos hidrofóbicos, com carga ligeiramente negativa, em uma faixa de pH de 6 a 9 (BOTES *et al.*, 1982^a, b; TEIXEIRA; ROSA, 2007; WESTRICK *et al.*, 2010). A estrutura geral das MCs é Ciclo (D-alanina¹ – X² – D-MeAsp³ – Z⁴ – Adda⁵ – D-glutamato⁶ – Mdha⁷), conforme representado na Figura 1, onde X e Z representam os dois L aminoácidos variáveis, D-MeAsp é o D-eritro-β-metil ácido aspártico e Mdha é a N-metildeidroalanina. O aminoácido menos comum é o Adda, (2S,3S,8S,9S)-3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-4,6-ácido-decadienóico. Variações estruturais nos sete aminoácidos, destacando-se a ocorrência de substituições dos L aminoácidos das posições 2 e 4 e de desmetilações dos aminoácidos das posições 3 e ou 7, têm sido reportados na literatura, para designar os diferentes tipos de MCs (CARMICHAEL, 2006).

Figura 1 – Estrutura química da microcistina-LR (Z e X representam os dois L-aminoácidos variáveis e R1 e R2 são os locais de possíveis metilações).



Ciclo (D-alanina¹ - X² - D-MeAsp³ - Z⁴ - Adda⁵ - D-glutamato⁶ - Mdha⁷)

Fonte: adaptado de CARMICHAEL (2006)

3.3 TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO CONTENDO CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

A água pode conter uma variedade de impurezas como partículas coloidais, elementos químicos, substâncias húmicas, bactérias, algas e outros microrganismos, que dependendo da concentração, podem tornar a água imprópria para consumo humano (SENS *et al.*, 2006).

A escolha da técnica ou processos combinados, de tratamento de água, a ser empregado, está condicionada a diversos fatores, enfatizando-se, a necessidade do conhecimento das características da água bruta, da disponibilidade de estudos de tratabilidade, de condições socioeconômicas, dentre outros fatores (DI BERNARDO *et al.*, 2010).

Os processos de tratamento de água podem ser classificados em duas categorias:

- Baseado na retenção de contaminantes, como clarificação, adsorção e filtração em meio granular e em membranas, que, geralmente, necessita de procedimentos regulares de limpeza e substituição de consumíveis como filtros, carvão ativado e membranas;
- Baseado na degradação ou oxidação química de contaminantes, como radiação ultravioleta, ozonização e cloração, que apesar de dispensarem os procedimentos regulares de limpeza e substituição, podem acarretar a formação de subprodutos, potencialmente prejudiciais à saúde.

A presença de microalgas e cianobactérias em mananciais é um grave problema enfrentado pelas Estações de Tratamento de Água – ETAs, que utilizam tratamento por ciclo completo ou mesmo por filtração direta (SENS *et al.*, 2006), podendo comprometer a qualidade da água para abastecimento e aumentar consideravelmente os custos de operação da ETA (CARMICHAEL, 1996; CODD, 2005; KURIAMA *et al.*, 2012; MEREL *et al.*, 2013).

Algumas espécies de algas podem flotar nos decantadores e causar a obstrução dos filtros com poucas horas de funcionamento, e até mesmo passar pelos filtros causando sabor e odor na água tratada. No entanto, é devido à possibilidade de intoxicação de pessoas e animais que as cianobactérias têm-se

tornado uma preocupação ambiental e de saúde pública de forma generalizada em vários países.

Os processos de tratamento de água para o abastecimento público devem priorizar a remoção de células de cianobactérias, de forma a não provocar o rompimento destas, uma vez que a liberação de metabólitos como as cianotoxinas na água dificulta o tratamento (CHOW, 1999; DRIKAS *et al.*, 2001; DI BERNARDO *et al.*, 2006; MIAO; TAO, 2009; DE JÚLIO, 2010). Os processos devem também reduzir a concentração de cianotoxinas dissolvidas presentes no meio a níveis que garantam a segurança da saúde pública pelo consumo de água.

Existem várias opções técnicas de tratamento para a remoção de cianobactérias e cianotoxinas, com destaque ao: ciclo completo, filtração direta, filtração em múltiplas etapas com a filtração lenta, processos oxidativos, fotocatálise, fenton, processos adsortivos e de filtração em membranas como a nanofiltração e osmose reversa (DI BERNARDO *et al.*, 2010; KURIAMA *et al.*, 2012).

As técnicas oxidativas podem ocorrer com a adição de agentes oxidantes primários como cloro, ozônio, radical hidroxila, cloraminas, permanganato de potássio e dióxido de cloro, sendo empregados antes da adição de coagulantes e da filtração, ou após a desinfecção, atuando como desinfetantes (DE LA CRUZ *et al.*, 2011).

A pré-cloração é uma técnica bastante utilizada com a finalidade de inativar as microalgas e cianobactérias. Porém, quando em mananciais com elevada concentração de fitoplâncton, pode haver a formação dos trihalometanos – THM e outros subprodutos clorados, os quais são considerados potencialmente cancerígenos ou ainda, liberar metabólitos que podem ser tóxicos como as cianotoxinas na água (MONDARDO *et al.*, 2006; KURODA, 2006; SENOGLES *et al.*, 2001). Devido a estes fatos, nas últimas décadas, a pré-oxidação está sendo, relativamente menos empregada (LIBÂNIO, 2010; MIAO *et al.*, 2010; MEREL *et al.*, 2013).

A aplicação de ozônio tem sido utilizada, principalmente, para realizar o processo de desinfecção da água tratada, porém, apesar de ser um oxidante eficiente, sua permanência na água é curta, o que requer a aplicação subsequente de cloro para manutenção de cloro residual na água a ser distribuída.

Por outro lado, a biodegradação de toxinas é uma técnica que vem sendo muito empregada, uma vez que é considerada segura e menos agressiva ao ambiente, como opção de tratamento para remover as cianotoxinas da água.

Para a utilização do tratamento biológico é fundamental determinar os parâmetros de controle para a toxina de interesse, uma vez que a eficiência da biodegradação pode ocorrer de forma diferenciada para cada composto e até determinados limites, dependendo da tecnologia de tratamento empregada (TEIXEIRA; ROSA, 2007; MARUYAMA *et al.*, 2003; RAPALA *et al.*, 2002).

A Tabela 2 apresenta as principais técnicas de tratamento, bem como, a estimativa de remoção de cianobactérias e cianotoxinas frequentemente encontradas em mananciais abastecimento.

Tabela 2 – Principais técnicas de tratamento para remoção de células de cianobactérias e cianotoxinas dissolvidas, e expectativa de remoção de cada tratamento

(continua)

Técnica de tratamento	Expectativa de Remoção		Comentários	Referências
	Células Intactas	Toxina Extra-celular		
Pré-oxidação	-	-	Processo efetivo quando associado à coagulação, mas pode acarretar na lise celular e liberar cianotoxinas no meio	LAM <i>et al.</i> , (1995); PETERSON <i>et al.</i> , (1995); HALL <i>et al.</i> , (2000); HOEGER <i>et al.</i> , (2002); MIAO; TAO, (2009); MA <i>et al.</i> , (2012); ZAMYADI <i>et al.</i> , (2013);
Coagulação/ Sedimentação/ Filtração e Filtração Direta e Dupla Filtração	≅ >90%	≅ <15%	Eficaz na remoção de células e toxinas intracelulares, porém ineficiente na remoção de toxinas dissolvidas	CHORUS; BARTRAM, (1999); BETTINA <i>et al.</i> , (2000); DRIKAS <i>et al.</i> , (2001); KURODA, (2006); TEIXEIRA; ROSA, (2007); GUERRA, (2012); SILVA <i>et al.</i> , (2012); FONSECA, (2014); MOHAMED <i>et al.</i> , (2015);
Coagulação/ Flotação por ar dissolvido/ Filtração	≅ >70%	≅ <15%-		CHORUS; BARTRAM (1999); OLIVEIRA (2005); ASSIS (2006); PEREZ (2008); SANTIAGO (2008); FONSECA (2014);
Filtração lenta	<86%	-	Remoção eficiente para toxinas intracelulares, baixo custo de manutenção, não utiliza coagulantes químicos. A remoção das toxinas dissolvidas está condicionada à formação da camada biológica	KEIJOLA <i>et al.</i> (1988); HUDREY <i>et al.</i> , (1999); KAWAMURA (2000); MELO (2006); TANGERINO <i>et al.</i> , (2006); PIZZOLATTI (2010);
Filtração por membranas	>96%	-	Eficiente na remoção de células e toxinas intracelulares, porém a remoção das dissolvidas depende do poro da membrana e da qualidade de água	CHOW <i>et al.</i> (1997); BRUCHET <i>et al.</i> (1998); KWON; CHO (2005); MIERZWA (2006); QIN <i>et al.</i> , (2006); TEIXEIRA; ROSA, 2007; HO <i>et al.</i> , (2008); CORAL (2009);

Tabela 2 – Principais técnicas de tratamento para remoção de células de cianobactérias e cianotoxinas dissolvidas, e expectativa de remoção de cada tratamento (conclusão)

Dupla Filtração	>90%	-	Eficaz na remoção de células e toxinas intracelulares, porém ineficiente na remoção de toxinas dissolvidas	BRASIL (2004); DI BERNARDO <i>et al.</i> (2006); KURODA (2006); PÁDUA (2006); MACHADO (2011); LAPOLLI <i>et al.</i> (2014); SILVA <i>et al.</i> (2015);
Carvão Ativado Pulverizado (CAP)	-	70 – 99%	Eficiente na remoção de cianotoxina dissolvida. Porém, a presença de outros compostos orgânicos reduz sua capacidade de remoção	LAMBERT <i>et al.</i> (1996); AZEVEDO; OLIVEIRA (2004); KURODA (2006); HUANG <i>et al.</i> (2007); WANG <i>et al.</i> (2007); ALBUQUERQUE JR <i>et al.</i> (2008); GUERRA (2012);
Carvão Ativado Granular (CAG)	-	34 – 99%		HIMBERG <i>et al.</i> (1989); NEWCOMBE; NICHOLSON (2002); QUEIROZ <i>et al.</i> (2005); MÜLLER <i>et al.</i> (2009); HO <i>et al.</i> (2011); QUEIROZ <i>et al.</i> (2011); SHI <i>et al.</i> (2012);
Ozonização	-	>98%	Eficiente na remoção de toxinas dissolvidas	HIMBERG <i>et al.</i> (1989); ROSITANO <i>et al.</i> (2001); NEWCOMBE; NICHOLSON (2004); MONDARDO <i>et al.</i> (2006); AL MOMANI <i>et al.</i> (2008); MIAO; TAO, (2009); AL MOMANI e JARRAH, (2010); WESTRICK <i>et al.</i> (2010); SHARMA <i>et al.</i> (2012);
Biodegradação	-	100%	Eficiente na remoção de cianotoxinas, baixo custo de manutenção, não utiliza coagulantes químicos. Porém, requer longo tempo para ativação e controle do biofilme ativo	JONES; ORR (1994); CHRISTOFFERSEN; LYCK; WINDING (2002); TSUJI <i>et al.</i> (2006); SIMPSON (2008); HASHIMOTO <i>et al.</i> (2008); GIUBBINA (2012), KURIAMA <i>et al.</i> (2012); MINILLO <i>et al.</i> (2013);

3.3.1 Remoção de *Microcystis* sp. e microcistinas por tratamento em ciclo completo

A presença de cianotoxinas nos mananciais de abastecimento acarreta em sérios problemas ao tratamento de água, uma vez que o emprego de algumas tecnologias não são capazes de remover toxinas dissolvidas, de acordo com os níveis aceitáveis para as legislações vigentes (JAMES; FAWELL, 1991; ROSITANO; NICHOLSON, 1994; TEIXEIRA; ROSA, 2007; QIAN *et al.*, 2014).

Os prejuízos à saúde, causados pelas cianotoxinas, principalmente, as microcistinas, têm conduzido ao investimento de esforços pela otimização e busca de técnicas efetivas para a remoção de toxinas, visando o fornecimento de água potável à população (BETTINA *et al.*, 2000).

No tratamento por ciclo completo, a coagulação, floculação e sedimentação ou flotação, tem por objetivo a remoção de material coloidal e em suspensão. Desta forma, não é esperado que este tratamento seja eficiente para remoção de MCs extracelulares.

A adição de coagulantes inorgânicos como sais de alumínio ou ferro neutraliza as cargas superficiais negativas dos coloides, desestabilizando-os pela redução da força de repulsão eletrostática, fazendo com que as forças de atração de Van der Waals sejam dominantes entre as partículas. Conseqüentemente, as partículas tendem a aglomerar e formar partículas cada vez maiores – flocos, para serem subsequentemente removidos por sedimentação ou flotação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010; MEREL *et al.*, 2013).

O tratamento de água por meio do ciclo completo, foi empregado em diversos estudos, tanto em escala de bancada (Jarteste) como em sistema piloto e mostrou-se eficiente para a remoção de células intactas de cianobactérias. Entretanto, na presença de cianotoxinas dissolvidas, esta técnica de tratamento torna-se ineficiente, fazendo-se necessária a utilização de tecnologias complementares como adsorção em carvão ativado, oxidação e filtração em membranas (CHOW, 1999; CHORUS; BARTRAM, 1999; DRIKAS, *et al.*, 2001; NEWCOMBE, NICHOLSON, 2004; TEIXEIRA; ROSA, 2007; DE JULIO, 2010; DIXON *et al.*, 2011; MOHAMED *et al.*, 2015).

Guerra (2012) simulou o tratamento por ciclo completo, para água bruta com adição de $22,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de MCs. Em seguida, submeteu a amostra ao tratamento por ciclo completo, utilizando, como condições coagulação, $9,92 \text{ mg L}^{-1}$ Al (cloreto de polialumínio) e pH de 6,0. Como resultado, verificou-se remoção de 13 a 14% de MCs na sedimentação e de 6 a 7% na filtração, resultando em concentração residual final após tratamento por ciclo completo de, aproximadamente, $18 \text{ de } \mu\text{g L}^{-1}$ MCs, superior ao valor máximo permitido pela legislação brasileira.

Morais (2012) estudou a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e MCs após o emprego do ciclo completo, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante. A água de estudo foi preparada com água bruta do Ribeirão São Bartolomeu e adicionados células e extrato de MCs, resultando em $1,8 \times 10^4 \text{ cel mL}^{-1}$ e $3,27 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Verificou-se, após a sedimentação, a concentração residual de $7,5 \times 10^2 \text{ cel mL}^{-1}$ e remoção de 96% para densidade celular e de $2,76 \mu\text{g L}^{-1}$ e

remoção de 15,6% de MCs. Após a etapa da filtração, obteve-se o residual de 2,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ e remoção de 25,7% para as MCs e $1,2 \times 10^2 \text{ cel mL}^{-1}$ e remoção de 99,3% de *Microcystis aeruginosa*.

Mohamed *et al.* (2015) realizaram experimentos, em escala piloto, para simular o tratamento de água bruta do Rio Nilo, contendo, aproximadamente, $6,6 \times 10^7 \text{ cel mL}^{-1}$, com predominância de *Microcystis aeruginosa* e concentração de MCs de 4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Após as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, verificou-se remoção de 96,8% de células, porém ocorreu o aumento de MCs extracelulares (7,4 $\mu\text{g L}^{-1}$). Depois da filtração, a porcentagem de remoção celular foi de 98,9% e, novamente, foi observado o aumento da concentração de MCs dissolvidas (7,5 $\mu\text{g L}^{-1}$). Sendo assim, verificou-se a ocorrência de lise celular das cianobactérias durante as etapas do tratamento utilizado, não atendendo a legislação vigente.

Na Tabela 3 são mostradas a eficiência de remoção e valores residuais de densidade celular e MCs extracelulares após o tratamento de água por tratamento de ciclo completo.

Tabela 3 – Resumo das eficiências de remoção e valores residuais de densidade celular e cianotoxinas extracelures após o tratamento de água por tratamento de ciclo completo

Características Iniciais	Coagulante	Dosagem	pH	Eficiência de Remoção	Referência
Densidade Celular: $1,0 \times 10^6$ cel mL ⁻¹ MCs: $10,8 \mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de Alumínio	$5,3 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$	6,7	80% de células: 2×10^5 cel mL ⁻¹ 75% de MCs: $2,7 \mu\text{g L}^{-1}$	Chow <i>et al.</i> (1990)
Densidade Celular: $5,0 \times 10^5$ cel mL ⁻¹ MCs: $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de Alumínio	$65 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$	7,2	99,9% de células: 60 cel mL ⁻¹ a - % de MCs: $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$	Drikas <i>et al.</i> (2001)
Densidade Celular: $3,26 \times 10^5$ cel mL ⁻¹ MCs: $8,2 \mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de Alumínio	$120 \text{ mg Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ L}^{-1}$	-	99,9% de células: 1×10^3 cel mL ⁻¹ 41,8% de MCs: $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$	Hoeger <i>et al.</i> (2004)
Densidade Celular: não avaliado MCs: $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de Alumínio	$110 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ mg L}^{-1}$	-	31,6% de MCs: $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$	Jurczak <i>et al.</i> (2005)
Densidade Celular: $3,0 \times 10^4$ cel mL ⁻¹ MCs: $8,8 \mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de Alumínio	$0,23 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$	6,18	99,8% de células: 31 cel mL ⁻¹ 96,2% de MCs: $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	Kuroda (2006)
Densidade Celular: $7,8 \times 10^4$ cel mL ⁻¹ STX: não detectado	Cloreto Férrico	$4,04 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$	6,01	100% de células: 0 cel mL ⁻¹	De Júlio <i>et al.</i> (2009)
Densidade Celular: não avaliado MCs: $22,4 \mu\text{g L}^{-1}$	hidroxi-cloreto de polialumínio – PAC	$9,92 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$	6,0	7% de MCs: $18,0 \mu\text{g L}^{-1}$	Guerra (2012)
Densidade Celular: $1,8 \times 10^4$ cel mL ⁻¹ MCs: $3,27 \mu\text{g L}^{-1}$	Sulfato de Alumínio	$12 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$	6,8	99,3% de células: $1,2 \times 10^3$ cel mL ⁻¹ 25,7% de MCs: $2,43 \mu\text{g L}^{-1}$	Morais (2012)
Densidade Celular: $6,9 \times 10^5$ cel mL ⁻¹ MCs: $15,6 \mu\text{g L}^{-1}$	hidroxi-cloreto de polialumínio – PAC	$22,4 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$	7,0	100% de células: < 100 cel mL ⁻¹ 66% de MCs: $5,3 \mu\text{g L}^{-1}$	Zamyadi <i>et al.</i> (2013)
Densidade Celular: $5,4 \times 10^5$ cel mL ⁻¹ MCs: $52,7 \mu\text{g L}^{-1}$	hidroxi-cloreto de polialumínio – PAC	$4,0 \text{ mg Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$	6,76	99,9% de células: 600 cel mL ⁻¹ 9,3% de MCs: $47,8 \mu\text{g L}^{-1}$	Fonseca (2014)

3.4 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

De acordo com Albuquerque Jr. (2002), a adsorção pode ser caracterizada quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, sendo elas compostas de adsorvato e adsorvente. A concentração do adsorvato numa fase tende a ser maior na interface, com conseqüente acumulação do mesmo sobre a superfície do adsorvente.

A capacidade adsortiva do carvão ativado depende de fatores intrínsecos do adsorvente, resultantes basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: distribuição de volume específico em função do tamanho do poro, área de superfície específica, existência de grupos funcionais de superfície, pH, entre outros. Por outro lado, as condições experimentais como pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, atuam diretamente na eficiência da adsorção, podendo favorecer ou dificultar o processo (KURODA *et al.*, 2005).

Podem ocorrer dois tipos de adsorção: física e química. A diferença fundamental está na força que causa a ligação adsortiva (ALBUQUERQUE JR, 2002). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada (NOLL *et al.*, 1992; FERNANDES, 2005).

Na adsorção química o adsorvato é fixado mais fortemente à superfície do adsorvente através de interações, geralmente, covalentes ou iônicas. As moléculas não são atraídas para todos os pontos da superfície e dirigem-se para os centros ativos (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1997; BRANDÃO; SILVA, 2006). Em muitos casos a adsorção é irreversível, sendo difícil separar o adsorvato do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982; NOLL *et al.*, 1992).

Na potabilização de águas, o carvão ativado pode ser utilizado sob a forma de pó – CAP ou na forma granular – CAG. A forma granular associa-se a poros de maiores diâmetros e a superfície interna possui uma área menor. Já a forma em pó tem uma grande área de superfície interna e pequenos poros (BANSAL; GOYAL, 2005). Estudos apontam que o emprego de carvão ativado, seja em pó ou granular,

é capaz de adsorver as toxinas provenientes das cianobactérias (ROSITANO; NICHOLSON, 1994; QUEIROZ *et al.*, 2005; HUANG, CHENG; CHENG, 2007; HO, *et al.*, 2011; SHI *et al.*, 2012).

Diversos trabalhos apresentam resultados positivos utilizando a adsorção em carvão ativado sozinho ou de forma combinada, para auxiliar no tratamento convencional, visando à remoção de MCs. De acordo com Newcombe (2006), o carvão ativado pode ser eficiente na remoção de todas as cianotoxinas, desde que seja empregado carvão de boa qualidade e em dosagem adequada. A Tabela 4 apresenta as principais vantagens e limitações de se realizar o emprego de CAGs e CAPs no tratamento de água para abastecimento.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do emprego de CAG e CAP no tratamento de água

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

Fonte: SNOEYING; SUMMERS (1990)

3.4.1 Modelo de Freundlich

Para estimar a capacidade de adsorção de determinados adsorventes, é necessário obter informações sobre o equilíbrio de adsorção, definidos através da construção de isotermas, como o modelo de Freundlich. As isotermas em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, a uma determinada temperatura. A construção de isotermas é a ferramenta mais utilizada para especificar o equilíbrio de adsorção e conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente (ZAGO, 2010; SNOEYINK, 1999; MWH, 2005).

A isoterma de Freundlich é utilizada para o ajuste de dados experimentais de adsorção de solutos em superfícies sólidas. Embora empírico, o modelo de Freundlich apresenta a equação que possui o melhor ajuste aos dados

experimentais no tratamento de água, uma vez que descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção, como descrito na equação abaixo (MASSCHELEIN, 1992).

$$q_c = K \cdot C_e^{1/n}$$

Que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\log(q_c) = \log(K) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Em que:

q_e – é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e – é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1});

K e n – são coeficientes determinados empiricamente;

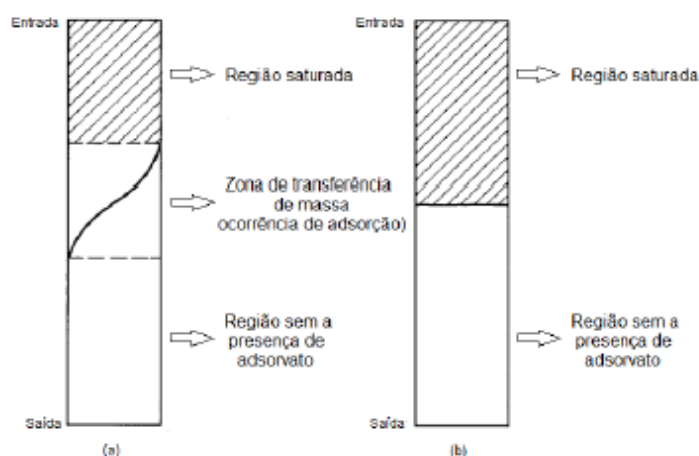
Onde K é a constante indicadora da capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e $1/n$ representa a força de ligação de adsorção. Observa-se que fixando os valores de C_e e $1/n$, quanto maior o valor de K, maior será a capacidade do carvão ativado reter o adsorvato. Já fixando o C_e e o K, tem-se que quanto maior o valor de n mais forte será a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Quando os dados da equação são plotados como X e 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 $\log K$ (ALBUQUERQUE JR, 2002; MÜLLER, 2008; VASQUES, 2008; ZAGO, 2010).

3.4.2 Curva de Ruptura

A adsorção em leito fixo é um processo em estado não estacionário, no qual a representação gráfica desse modo de operação é a curva de ruptura, que indica a concentração de adsorvato no efluente da coluna no tempo de processo (BRINQUES, 2005). Segundo Snoeyink e Summers (1999), em uma coluna de adsorção, à medida que o tempo passa, o adsorvato satura lentamente o leito de CAG e uma região conhecida como zona de transferência de massa – ZTM, se desenvolve e move através do leito. O comprimento da ZTM é importante para a construção da coluna de leito fixo, uma vez que indica a porção do leito que não é utilizada efetivamente para a adsorção (ALBUQUERQUE JR, 2006).

A ZTM pode ser observada na Figura 2 na qual a região com o CAG, situada acima da ZTM, foi completamente saturada com o adsorvato. Já a região abaixo da ZTM ainda não foi exposta ao adsorvato, então a concentração desse determinado composto, na solução efluente, será igual a zero. No interior da ZTM, o grau de saturação do adsorvente varia de zero a 100% (MWH, 2005).

Figura 2 – Adsorção em coluna: (a) com ZTM; (b) sem ZTM



Fonte: SNOEYINK; SUMMERS (1999) – modificado

3.4.3 Propriedades do Carvão Ativado

Segundo Donati *et al.* (1994) e Di Bernardo e Dantas (2005), o carvão ativado é uma substância inerte, que pode ser produzida a partir de diferentes matérias-primas, no qual os precursores mais comuns para o desenvolvimento do carvão ativado são a madeira, a casca de coco ou turfa. Já Bansal e Goyal (2005) definem o carvão ativado como grupo de materiais carbonáceos amorfos, constituído por uma malha de poros interligados formando uma estrutura aleatória, de grande área superficial e com alto grau de porosidade

O material utilizado na produção do carvão e o modo de ativação produzem CAPs e CAGs com estrutura interna e distribuição de tamanho de poros distintos, proporcionando diferenças nas propriedades adsorptivas. A eficiência do processo de adsorção está correlacionado com a superfície específica, tamanho, estrutura dos poros e reatividade dos componentes do material (DONATI *et al.*, 1994; DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Os carvões são compostos por uma estrutura de arranjo de poros que apresentam tamanhos diversificados, sendo classificados de acordo com o seu

diâmetro. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, os poros dos carvões são classificados de acordo com o tamanho médio do diâmetro em: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 – 50 nm), microporos secundários (0,8 – 2 nm) e microporos primários (< 0,8 nm), como descrito na Tabela 5 (IUPAC, 1985).

Tabela 5 – Classificação dos poros em função do diâmetro segundo a IUPAC e a principal função associada a cada tipo de porosidade

Tipo de poro	Diâmetro (nm)	Principal função
Macroporos	> 50	Normalmente são considerados sem importância para a adsorção e a sua função é servir como um meio de transporte para as moléculas gasosas.
Mesoporos	Entre 2 e 50	Adsorção de moléculas grandes como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões que são impregnados com produtos químicos
Microporos	Microporo primário: <0,8 Microporo secundário: 0,8 a 2	Proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, como por exemplo, gases e solventes comuns.

Fonte: IUPAC (1985)

As propriedades físicas dos carvões empregados no tratamento de água incluem área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, número de iodo (NI), número de melação, índice de fenol (IF), índice de azul de metileno (IAM), resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, teor de cinzas, entre outras (BRANDÃO e SILVA, 2006).

Para Di Bernardo e Dantas (2005), os principais parâmetros para avaliar a capacidade adsortiva do carvão ativado estão descritos abaixo:

- Número de Melação: corresponde à capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas grandes;
- Índice de Fenol: É definido pela NBR 12074/1991 como a quantidade (em gramas) de carvão ativado pulverizado necessária para reduzir a concentração de 1 L da solução-padrão de fenol de 200 a 20 mg L⁻¹;
- Índice de Azul de Metileno: Segundo a norma japonesa JIS K 1474/1991 é definido como a quantidade de azul de metileno adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração residual é de 0,24 mg L⁻¹;
- Número de Iodo: É definido pela NBR 12073/1991 como a quantidade de iodo adsorvido em miligrama por grama de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 2,5 g L⁻¹;

O índice de azul de metileno vem sendo utilizado como parâmetro para estimar a mesoporosidade do carvão ativado, em contra partida, o número de iodo está associado à quantidade de microporos presentes na amostra de carvão. Para os CAPs empregados no tratamento de água de abastecimento, a NBR 11834/ 1991, determina o limite mínimo de 600 mg g⁻¹ para o NI e máximo de 2,5 g L⁻¹ para o IF. Na Tabela 6 são apresentadas as principais características dos carvões ativados, auxiliando na seleção dos mesmos para remoção de MCs.

Tabela 6 – Resumo dos principais resultados de caracterização de carvões ativados, em relação à adsorção de MCs para diversos autores

Autores	Matéria-prima	IAM (mg g ⁻¹)	NI (mg L ⁻¹)	Área BET-N2 (m ² g ⁻¹)	Volume Microporos (cm ³ g ⁻¹)		Volume Mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	q _e máx MCs (µg mg ⁻¹)
DONATI <i>et al.</i> (1994)	1-mineral	-	688	863	0,39		0,1	70
	2-côco	-	991	991	0,42		0,02	40
	3-madeira	-	964	1197	0,6		0,49	280
	4-mineral	-	929	1000	0,44		0,05	75
	5-côco	-	956	1067	0,45		0,03	20
	6-turfa	-	590	493	0,23		0,06	20
	7-madeira	-	953	1366	0,72		0,27	220
	8-mineral	-	1023	1329	0,66		0,19	116
BAÇAOUI <i>et al.</i> (2001)	caroço de azeitona	115 a 490	741 a 1495	514 a 1271	0,225 a 0,377		0,217 a 0,557 ø>3,7 nm	-
PENDLETON <i>et al.</i> (2001)	1-madeira	Ativados quimicamente com ácido fosfórico			0,52 ⁽¹⁾	0,33 ⁽²⁾	0,4	189
	2-madeira				0,46 ⁽¹⁾	0,5 ⁽²⁾	0,38	200
	3-madeira				0,42 ⁽¹⁾	0,29 ⁽²⁾	0,26	161
	4-côco	Ativados fisicamente com vapor			0,68 ⁽¹⁾	0,13 ⁽²⁾	0,05	22
	5-côco				0,29 ⁽¹⁾	0,1 ⁽²⁾	0,07	7
KURODA <i>et al.</i> (2005)	1-côco	80,82 ±2,24	884,8 ±2,14	789,55	0,14 ⁽¹⁾	0,30 ⁽²⁾	0,04	3,2
	2-madeira	170,9 ±4,74	1019,0 ±0,27	821,30	0,16 ⁽¹⁾	0,30 ⁽²⁾	0,09	10,1
ALBUQUERQUE JR <i>et al.</i> (2008)	1-macadâmia	-	-	1079,5	0,07 ⁽¹⁾	0,30 ⁽²⁾	0,20	-
	2-côco	-	-	1090,0	0,08 ⁽¹⁾	0,27 ⁽²⁾	0,21	-
	3-cana-de-açúcar	-	-	1174,3	0,10 ⁽¹⁾	0,23 ⁽²⁾	0,39	161,3
	4-côco	-	-	1269,6	0,05 ⁽¹⁾	0,50 ⁽²⁾	0,12	-
	5-madeira	-	-	1550,1	0,00 ⁽¹⁾	0,35 ⁽²⁾	1,06	200,0
MÜLLER <i>et al.</i> (2009)	1-madeira	-	832	782,3	-	0,08 ⁽²⁾	0,21	5,82
	2-madeira	-	863	862	-	0,08 ⁽²⁾	0,28	11,37
	3-côco	-	921	857,4	-	0,12 ⁽²⁾	0,13	6,74
	4-osso	-	98	126,4	-	0,01 ⁽²⁾	0,18	3,31
	5-antracito	-	619	611,2	-	0,06 ⁽²⁾	0,09	2,66

⁽¹⁾ – Microporos primários; ⁽²⁾ – Microporos secundários

Fonte: Kuroda *et al.* (2005), complementada

3.4.4 Carvão Ativado Pulverizado – CAP

De acordo com Duarte (2011), o CAP é dosado na água de maneira contínua ou intermitente por via seca ou úmida na forma de suspensão. 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. Em seguida, o CAP é removido junto com o lodo dos decantadores ou durante a lavagem dos meios filtrantes, dependendo do ponto de aplicação.

A aplicação do CAP, em associação ao ciclo completo, pode ocorrer na captação de água bruta na ETA, o que proporciona maior tempo de contato entre o carvão e a água, auxiliando o processo de adsorção, ou na etapa da coagulação, geralmente utilizado, possibilitando boa mistura e tempo de contato razoável, porém pode haver interferência cruzada nos processos de coagulação e de adsorção. A adição de CAP pode ocorrer, também, na entrada dos filtros para minimizar, as interferências no processo de adsorção. Porém, deve-se observar que esse procedimento pode prejudicar a qualidade da água filtrada e reduzir a duração da carreira de filtração (MÜLLER, 2008).

De acordo com Snoeyink e Summers (1990) o emprego do CAP ocorre, principalmente, para controlar os gostos e odores na água tratada, e assim como descrito por Müller (2008), a aplicação do CAP no tratamento é fundamental para remoção destes parâmetros organolépticos. Logo, antes de determinar o ponto de aplicação do carvão é necessário considerar o tempo de contato e ponto de aplicação dos produtos químicos, garantindo, desse modo, a qualidade da água distribuída. A Tabela 7 apresenta os principais pontos de aplicação de CAP, bem como suas vantagens e desvantagens.

Tabela 7 – Vantagens e desvantagens da utilização do CAP em diferentes pontos de aplicação

Ponto de Aplicação	Vantagens	Desvantagens
Captação	Longo tempo de contato	Maior consumo de carvão devido à competição das impurezas da água bruta
Antes da Mistura Rápida	Excelente mistura e não há interferência por parte do coagulante	Alguma competição por parte de impurezas que poderiam ser removidas por ação do coagulante
Mistura Rápida	Boa mistura e tempo de contato razoável	Interferência do coagulante na adsorção
Antes do Filtro	Competição entre o adsorvato de interesse e outras impurezas diminui	Passagem do carvão e comprometimento da água filtrada. Redução da carreira de filtração.

Fonte: Adaptado por BRADY (1990)

Himberg *et al.* (1989) avaliou a remoção de MCs, com concentração inicial variando de 32 a 65 $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio, com e sem a associação do CAP. Observou-se que sem o emprego da adsorção houve pequena redução da concentração de MCs, removendo apenas 18%, ao passo que após a aplicação do CAP, com dosagem de 5 mg L^{-1} , foi verificado a redução máxima de 34%. A baixa porcentagem de eficiência pode ter ocorrido, uma vez que neste trabalho, os autores não realizaram nenhuma seleção prévia relacionada à caracterização do CAP ou à dosagem, que comparada a outros estudos, é relativamente baixa.

Queiroz *et al.* (2005) avaliaram a remoção de MCs, adicionada às águas do lago Paranoá, resultando em concentração máxima de 60 $\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio e quatro CAPs, sendo três de madeira e um de origem animal, com tempo de contato de 2 hrs. Através dos resultados, verificou, que apenas dosagens de 60 mg L^{-1} de CAP1 (endocarpo de côco), atenderia a Portaria MS 2914/2011 e que para os demais CAPS, dosagens de 100 mg L^{-1} não foram capazes de atingir valores inferiores a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs.

Ho *et al.* (2011) avaliaram a eficiência do emprego de CAP para realizar a remoção de MCs, em escala de bancada, aplicando o carvão isoladamente, sem associação a algum tipo de tratamento. Para tanto, foi adicionado extrato purificado, composto das variantes MCLR, MCLA, MCYR e MCRR, à água bruta das ETAs Swan Reach, Waikerie e Warragamba, na Austrália, resultando em concentração de 22,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs dissolvidas. Verificou-se apenas que as dosagens de CAP acima de 50 mg L^{-1} foram suficientes para atender à legislação vigente de concentração residual máxima de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs.

3.4.5 Carvão Ativado Granular – CAG

A utilização de CAG no processo de tratamento de água ocorre, geralmente, na forma de meios filtrantes, através dos quais a água permeia, possibilitando a ligação do composto de interesse à superfície dos poros do carvão por adsorção, até o momento em que o carvão não é mais capaz de reter substâncias. Nesta fase, o carvão precisa ser retirado, reativado ou substituído por outro (BRANDÃO; SILVA, 2006; MÜLLER, 2008).

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 filtrada passe pelo CAG para remover compostos orgânicos dissolvidos (BRANDÃO; SILVA, 2006; MÜLLER, 2008).

O emprego da adsorção em CAG é uma alternativa para remover matéria orgânica natural – MON, cianotoxinas e compostos orgânicos voláteis, geralmente, após as etapas do tratamento por ciclo completo, a fim de possibilitar o aumento da vida útil do filtro de carvão. Quando comparado ao tratamento utilizando o CAP, o carvão granular apresenta maior eficiência adsortiva, e facilidade de operação, apesar de apresentar maior custo para a implantação dos filtros (DI BERNARDO *et al.*, 2006; SVRCEK e SMITH, 2004).

Guerra (2012) simulou o tratamento por ciclo completo seguido por filtração em CAG, para a água bruta com adição de $22,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de MCs. Após a realização dos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, verificou-se a ineficiência deste tratamento para remoção de MCs dissolvidas. Logo, o efluente filtrado, passou pelo CAG1 e CAG2 e foram observadas concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de MCs, valor limite estabelecido pela Portaria MS 2914/2011, apenas para o tempo de contato de 4 e 2 horas, respectivamente. Apesar do elevado tempo de contato, somente após o emprego do CAG verificou-se a remoção eficiente de MCs.

Huang, Cheng e Cheng (2007) avaliaram a remoção de MC – LR da água bruta proveniente da ETA Fen-San, com adição de extrato de MCs, utilizando 3 tipos de CAGs. A concentração inicial de MCs variou de 15 a $250 \mu\text{g L}^{-1}$ e verificou-se elevada remoção para o CAG3, a base de madeira, que apresentou maior volume de mesoporos e macroporos. Este estudo permitiu observar que, a capacidade adsortiva dos carvões sofrem uma redução quando realizados com água bruta, contendo matéria orgânica.

Wang *et al.* (2007) realizaram experimentos de adsorção e biodegração, utilizando água tratada e adicionando extrato de MCs com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ com as variantes MC – LR e MC – LA. Para o filtro sem atividade biológica, verificou-se percentuais de remoção de 70% para MC –LR e de 40% para MC – LA, após seis meses de operação dos filtros. Para os filtros com atividade biológica,

constatou-se remoções de 100%, para as duas variantes de MCs, no mesmo período de tempo, evidenciando que a associação entre microrganismos, envolvidos na biodegradação, e o CAG apresentam taxa de remoção superiores ao emprego do filtro apenas com carvão.

Na Tabela 8 é mostrado um resumo das eficiências e os valores residuais de MCs extracelulares encontrados após a adsorção em CAP e CAG.

Tabela 8 – Resumo das eficiências de remoção e concentração residual de cianotoxinas após a adsorção em CAP e CAG

Características Iniciais	Carvão Ativado – Características	Dosagem / massa-altura de carvão	Tempo de contato	Eficiência de Remoção	Referência
MCs: 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Granular Origem: animal (osso) NI: 200 $\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$ Mesoporos desenvolvidos	Altura do filtro: 10,7 cm Altura de CAG: 4,5 cm	0,29 min	97,8% de MCs: 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$	Oliveira e Azevedo (2004)
MCs: 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Pulverizado Origem: vegetal (coco) NI: 900 $\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$ Microporos desenvolvidos	10, 30, e 50 mg L^{-1}	2 horas	10 mg L^{-1} CAP: 57,4%: 21,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ 30 mg L^{-1} CAP: 90,0%: 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ 50 mg L^{-1} CAP: 99,0%: 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	Brasil <i>et al.</i> (2005)
MCs: 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Granular Origem: vegetal (madeira) NI: 1000 $\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$ Mesoporoso (0,76 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Massa de CAG: 5,0 g	15 min	70,0% de MCs: 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Wang <i>et al.</i> (2007)
MCs: 13,4 mg L^{-1}	Granular Origem: vegetal (coco) NI: 1019 $\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$ Mesoporoso (0,21 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Massa de CAG: 9,3 g	10 min	98,0% de MCs: 13,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	Albuquerque Jr <i>et al.</i> (2008)
SXTs: 74,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Pulverizado Origem: vegetal (madeira) NI: 920,7 $\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$ Microporoso (0,33 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	5, 20 e 50 mg L^{-1}	30 min	5 mg L^{-1} CAP: 50,0%: 37,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ 20 mg L^{-1} CAP: 58,0%: 43,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ 50 mg L^{-1} CAP: 68,0%: 51,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Veronezi-Viana <i>et al.</i> (2009)
MCs: 22,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Pulverizado Origem: mineral Microporoso (0,02 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	5, 25, 50 e 100 mg L^{-1}	30 min	5 mg L^{-1} CAP: 10,0%: 19,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ 25 mg L^{-1} CAP: 60,0%: 8,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ 50 mg L^{-1} CAP: 80,0%: 4,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ 100 mg L^{-1} CAP: 98,0%: 0,44 $\mu\text{g L}^{-1}$	Ho <i>et al.</i> (2011)
MCs: 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Pulverizado Origem: madeira Mesoporoso (0,28 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	20 e 85 mg L^{-1}	5 min	20 mg L^{-1} CAP: 88,0%: 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ 85 mg L^{-1} CAP: 98,0%: 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	Muller (2008)
MCs: 22,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	Granular Origem: vegetal (coco) NI: 900 $\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$ Microporoso (0,21 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Massa de CAG: 31,79 g	0,75 min	94,7% de MCs: 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	Guerra (2012)
MCs: 19,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Granular Origem: vegetal (coco) NI: 900 $\text{mg I}_2 \text{g}^{-1}$	Massa de CAG: 40,9 g	0,86 min	>95% de MCs: < 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	Santos <i>et al.</i> (2014)

3.5 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Para a avaliação da qualidade de um corpo hídrico ou da eficiência de tratamento, geralmente, são empregadas análises físico-químicas, que identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas. Entretanto, é importante utilizar os testes de toxicidade e ecotoxicidade para que seja avaliado o efeito dessas substâncias sobre a biota aquática e possíveis riscos à saúde humana (COSTA *et al.*, 2008).

Para realizar testes aplicando os princípios de ecotoxicologia é necessário selecionar os organismos-teste. Segundo Magalhães e Ferrão-Filho (2008), um organismo-teste deve atender aos seguintes critérios:

- Ser abundante e de grande disponibilidade,
- Apresentar significativa representação ecológica dentro das biocenoses;
- Apresentar conhecimento prévio de sua biologia, fisiologia e hábitos alimentares;
- Apresentar sensibilidade constante e apurada, ser de fácil cultivo e, se possível, ser nativos.

Os ensaios de toxicidade, utilizando organismos aquáticos, são realizados considerando os fatores bióticos, que estão relacionados ao estágio de vida, tamanho, idade e estado nutricional dos organismos. De acordo com ZAGATTO e BERTOLETTI, (2008), tais parâmetros podem afetar os resultados dos ensaios de toxicidade aquáticos, uma vez que organismos jovens apresentam maior sensibilidade em relação às substâncias tóxicas, optando-se, assim, pela utilização destes.

Para que os testes de ecotoxicidade apresentem maior confiabilidade, é recomendável o emprego de mais de um organismo-teste e, se possível, de níveis tróficos diferentes, uma vez que cada organismo possui uma sensibilidade distinta quando exposto a compostos tóxicos, e não seria sensato inferir que os resultados dos efeitos tóxicos sobre uma espécie seja o mesmo para outra (SILVA; POMPÊO; PAIVA, 2015).

Os testes de toxicidade podem ser classificados em agudos e crônicos, resultando em diferenças no tempo de duração e nas respostas finais obtidas. Os

testes de toxicidade aguda são utilizados para medir os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies aquáticas, durante um curto período de tempo, em relação ao período de vida do organismo-teste. O objetivo desta avaliação é definir a concentração de um agente tóxico que seria capaz de produzir uma resposta específica mensurável em um organismo-teste ou população, em um período de tempo relativamente curto, geralmente de 24 a 96 h. O efeito averiguado em testes agudos é a letalidade ou alguma outra manifestação do organismo que a antecede como, o estado de imobilidade.

Os testes de toxicidade crônica avaliam os efeitos de compostos tóxicos sobre espécies aquáticas por um período de tempo relativamente maior, que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida do organismo teste. Uma determinada substância tóxica pode não apresentar efeitos tóxicos sobre organismos aquáticos, em testes de toxicidade aguda, entretanto, este fato não permite concluir que a mesma não seja tóxica para eles. Os resultados obtidos em testes de toxicidade crônica são geralmente expressos como Concentração de efeito não observado – CENO ou Concentração de efeito observado – CEO, mas também podem ser expressos como Concentração efetiva média – CE50.

Os parâmetros de avaliação, as definições e os tempos de exposição utilizados para avaliar a ecotoxicidade de uma dada amostra são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Definição de alguns termos utilizados na avaliação de ensaios de ecotoxicidade

Parâmetro	Definição	Tempo de Exposição
DL50	Dose letal média: dose de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 – 96 h
CL50	Concentração letal média: concentração de amostra que causa mortalidade de 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 – 96 h
CE50	Concentração efetiva média: concentração de amostra que causa efeito agudo (por ex, imobilidade) a 50% dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 ou 48 h
CI50	Concentração de inibição média: concentração de amostra que causa inibição de 50% na reprodução ou no crescimento dos organismos no tempo de exposição e condições do teste	24 – 96 h
CENO	Concentração de efeito não observado: maior concentração de agente tóxico que não causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	7 dias
CEO	Concentração de efeito observado: menor concentração de agente tóxico que causa efeito deletério estatisticamente significativo nos organismos no tempo de exposição e nas condições do teste	7 dias
FT	Fator de Toxicidade: adimensional, expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio	24 – 96 h

Fonte: adaptado de Costa *et al.* (2008)

3.5.1 Organismos utilizados em ensaios de ecotoxicidade

Diversas espécies de organismos vêm sendo empregadas em ensaios de ecotoxicidade, gerando assim subsídios importantes para uma melhor avaliação e caracterização dos efeitos agudos e crônicos de diversos agentes tóxicos e corpos hídricos. Os principais grupos de organismos utilizados nos testes são as microalgas, microcrustáceos, equinoides, poliquetas, oligoquetas, peixes e bactérias, representando assim os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008).

- Algas

A utilização de algas como um indicador biológico é importante, pois como produtores primários, eles se situam na base da cadeia alimentar e qualquer alteração na dinâmica do seu meio, pode de alguma forma afetar os níveis tróficos seguintes. Entre as vantagens da utilização das algas pode se destacar a sua grande sensibilidade às alterações do meio ambiente e o fato do seu ciclo de vida ser curto, o que possibilita a observação de efeitos tóxicos em várias gerações (REGINATTO, 1998).

Algumas algas que são comumente utilizadas em ensaios de ecotoxicidade devido ao seu rápido crescimento e pela facilidade de serem preparadas e cultivadas em laboratório são as algas de água doce como *Chorella vulgaris*, *Scenedesmus subspicatus* e *Selenastrum capricornutum* (*Pseudokirchneriella subcaptata*).

- Crustáceos

Os crustáceos de água doce da ordem Cladocera e gênero *Daphnia* e *Ceriodaphnia* são conhecidas como pulgas d'água e medem cerca de 0,1 a 5,0 mm de comprimento e possuem carapaça transparente bivalve. Esses organismos são muito utilizados em ensaios de ecotoxicidade, pois são amplamente distribuídos nos corpos de água doce, possuem um ciclo de vida relativamente curto e são facilmente cultivados em laboratórios. Sua reprodução em condições naturais ocorre por partenogênese, ou seja, assexuadamente. Os ovos diploides eclodem dando origem

às fêmeas, podendo uma única fêmea produzir uma sucessão de gerações (CESAR; SILVA; SANTOS, 1997).

A *Daphnia magna* presente em ecossistemas de água doce é considerada como consumidor primário e se alimenta de fitoplâncton e de matéria orgânica, sendo sua principal alimentação: algas, bactérias e fungos. Este microcrustáceo constitui um importante elo entre os níveis inferiores e superiores da cadeia alimentar, exercendo um papel fundamental na comunidade zooplanctônica (MENDES, 2004).

Já a *Artemia salina* é um pequeno crustáceo de água salgada e também é uma espécie bastante utilizada nos ensaios de ecotoxicidade. A utilização desta espécie apresenta a vantagem de seus ovos resistirem à secagem e estocagem por longos períodos de tempo. Os ovos podem ser adquiridos facilmente no mercado e estes eclodem em um período de 1 – 2 dias, estando prontos para a sua utilização. O uso da *Artemia salina* nos ensaios de ecotoxicidade é interessante quando se pretende avaliar a toxicidade de efluentes que apresentam alta salinidade, uma vez que este parâmetro é um fator crítico para as espécies de água doce (COSTA *et al.*, 2008).

Takenaka *et al.*, (2007) realizou diversos testes utilizando os dafinídeos *C. dubia* e *C. silvestri*, para avaliar a toxicidade de extrato bruto de MCs, produzidas a partir do cultivo de *Microcystis* sp e para água de estudo, com concentração da ordem de $1,0 \times 10^5$ cel mL⁻¹ de *M. sp.* e 20 µg L⁻¹ de MCs, que foi submetida ao tratamento por ciclo completo e adsorção em CAG. Como resultado observou que:

- As concentrações mais elevadas dos extratos (80 e 160 mg L⁻¹ para Barra Bonita e 100 mg L⁻¹ para Promissão) afetaram adversamente a sobrevivência e a reprodução dos dafinídeos, enquanto baixas concentrações não tiveram efeito tóxico e aparentemente estimularam maior reprodução. Os resultados evidenciaram efeitos adversos à biota aquática e possíveis riscos à saúde humana, sendo necessária a implantação de medidas para reverter o processo de eutrofização;
- Após ensaios de simulação de tratamento por ciclo completo, em escala de bancada e utilizando o sulfato de alumínio como coagulante, observou-se toxicidade para a *C. dubia* e a *C. silvestri*, uma vez que foi observado imobilidade para 100% dos organismos. Este resultado ocorreu, provavelmente, devido ao residual de alumínio presente no efluente. Em seguida, água de estudo foi

submetida à filtração direta seguida da adsorção em CAG e como resultado foi observado imobilidade para aproximadamente 20% dos organismos, demonstrando baixa toxicidade para o efluente tratado com carvão.

Ferrão-Filho *et al.* (2009) avaliaram o potencial da utilização de *Daphnia gessneri* e *Moina micrura* para o biomonitoramento de reservatórios eutrofizados. Para tanto, os autores realizaram teste de toxicidade aguda para amostras com elevada densidade de *Anabaena* spp., *Microcystis aeruginosa* e *Microcystis botrys* e extratos com concentração máxima de 3800 $\mu\text{g g}^{-1}$. Como resultado verificaram que estes organismos são extremamente sensíveis em bioensaios de toxicidade, apresentando $\text{CL}_{50_{48\text{h}}}$ de 91,2%.

Batista, Suzuki e Kuroda (2013), realizaram ensaios de toxicidade utilizando extratos das cepas de *Microcystis* TAC95, NPLJ4 e NPDC, na qual as duas primeiras são produtoras de MCs e a última não produz concentrações significativas desta toxina. Para a realização dos testes foram utilizados como organismos-teste a *Artemia salina*, a *Pseudokirchneriella subcapitata*, a *Ceriodaphnia dubia* e a *Daphnia magna*. Como resultado, foi observado que a cepa de maior toxicidade foi a TAC95 com $\text{CL}_{50_{24\text{h}}}$ de 3675,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs para a *A. salina*, $\text{CE}_{50_{24\text{h}}}$ de 835,2 de MCs para a *D. magna* e $\text{CE}_{50_{24\text{h}}}$ de 584,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs para *C. dubia* e $\text{CI}_{50_{72\text{h}}}$ de 417,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs para a *P. subcapitata*.

Herrera, Echeverri e Ferrão-Filho (2015) avaliaram a toxicidade de MCs presentes em reservatórios colombianos, utilizando os organismos *Moina micrura*, *Daphnia laevis* e *Daphnia similis*. Os organismos foram expostos à concentração de MC-LR da ordem de 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ de extrato liofilizado e como resultado observou-se $\text{CL}_{50_{48\text{h}}}$ de 175, 296 e 382 mg L^{-1} , para *D. similis*, *D. laevis* e *M. micrura*, respectivamente.

3.6 ASPECTOS LEGAIS RELACIONADOS ÀS CIANOBACTÉRIAS

A água destinada ao consumo humano deve atender requisitos mínimos para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos, sem acarretar prejuízos a saúde da população (DI BERNARDO *et al.*, 2010). Para tanto, esta água deve atender às especificações da Portaria MS 2914/2011, que define os padrões de

potabilidade incluindo dentre vários outros, os níveis máximos de cianotoxinas na água tratada.

Dentre as preocupações associadas às cianobactérias, a principal delas é a capacidade de produzir cianotoxinas, que podem afetar organismos além daqueles presentes na comunidade aquática, pondo em risco a saúde animal e humana. Tais compostos são capazes de gerar intoxicações e efeitos crônicos, portanto, é imprescindível a realização de análises dos corpos d'água e da água potável para verificar a presença das mesmas (CARMICHAEL, 1994).

O artigo 37 da Portaria MS 2914/2011, explicita que a água potável deve estar em conformidade com o padrão de cianotoxinas, expresso no anexo VIII, limitando o Valor Máximo Permitido – VMP de MCs na água para consumo humano em $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Vale ressaltar que este valor limite refere-se à somatória de todas as variantes de MCs conhecidas, considerando ainda as contribuições da fração intracelular e extracelular na amostra analisada.

As cianobactérias são utilizadas como parâmetro de avaliação na referida legislação, uma vez que a ingestão de água contendo estes microrganismos e suas toxinas podem trazer prejuízos à saúde da população. Sendo assim, no Anexo XI foi determinada que a frequência de monitoramento deverá ser realizada mensalmente se a densidade celular for inferior a $10.000 \text{ cel mL}^{-1}$. Porém, se apresentar valores superiores a esta, a frequência passará a ser semanal. Adicionalmente, o anexo XII estabelece a frequência semanal de monitoramento de cianotoxinas na água da saída do tratamento caso a densidade de cianobactérias seja maior ou igual a $20.000 \text{ células mL}^{-1}$.

Numa abordagem sistêmica, a Portaria nº 2914/2011, no artigo 40, prevê ainda o monitoramento de clorofila-a no manancial utilizado para o abastecimento da população. Para este parâmetro, não é estabelecido um valor máximo permitido, entretanto, o artigo 40 recomenda a análise deste parâmetro como indicador do potencial aumento da densidade de cianobactérias. Caso a concentração de clorofila-a seja aumentada de 2 vezes ou mais, deve-se proceder nova coleta de amostra para quantificar as cianobactérias no ponto de captação do manancial, para a reavaliação da frequência de amostragem destes microrganismos.

Em relação aos testes de toxicidade, a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece padrões de enquadramento para os corpos hídricos de acordo com a Tabela 10.

Tabela 10 – Classificação das águas segundo a Resolução CONAMA 357/2005 relacionado aos efeitos de ecotoxicidade aos organismos

Águas Doces	Classe I	Não deve ser verificado efeito tóxico crônico aos organismos
	Classe II	Não deve ser verificado efeito tóxico crônico aos organismos
	Classe III	Não deve ser verificado efeito tóxico agudo aos organismos
	Classe IV	-
Águas Salinas	Classe I	Não deve ser verificado efeito tóxico crônico aos organismos
	Classe II	Não deve ser verificado efeito tóxico agudo aos organismos
	Classe III	-
Águas Salobras	Classe I	Não deve ser verificado efeito tóxico crônico aos organismos
	Classe II	Não deve ser verificado efeito tóxico agudo aos organismos
	Classe III	-

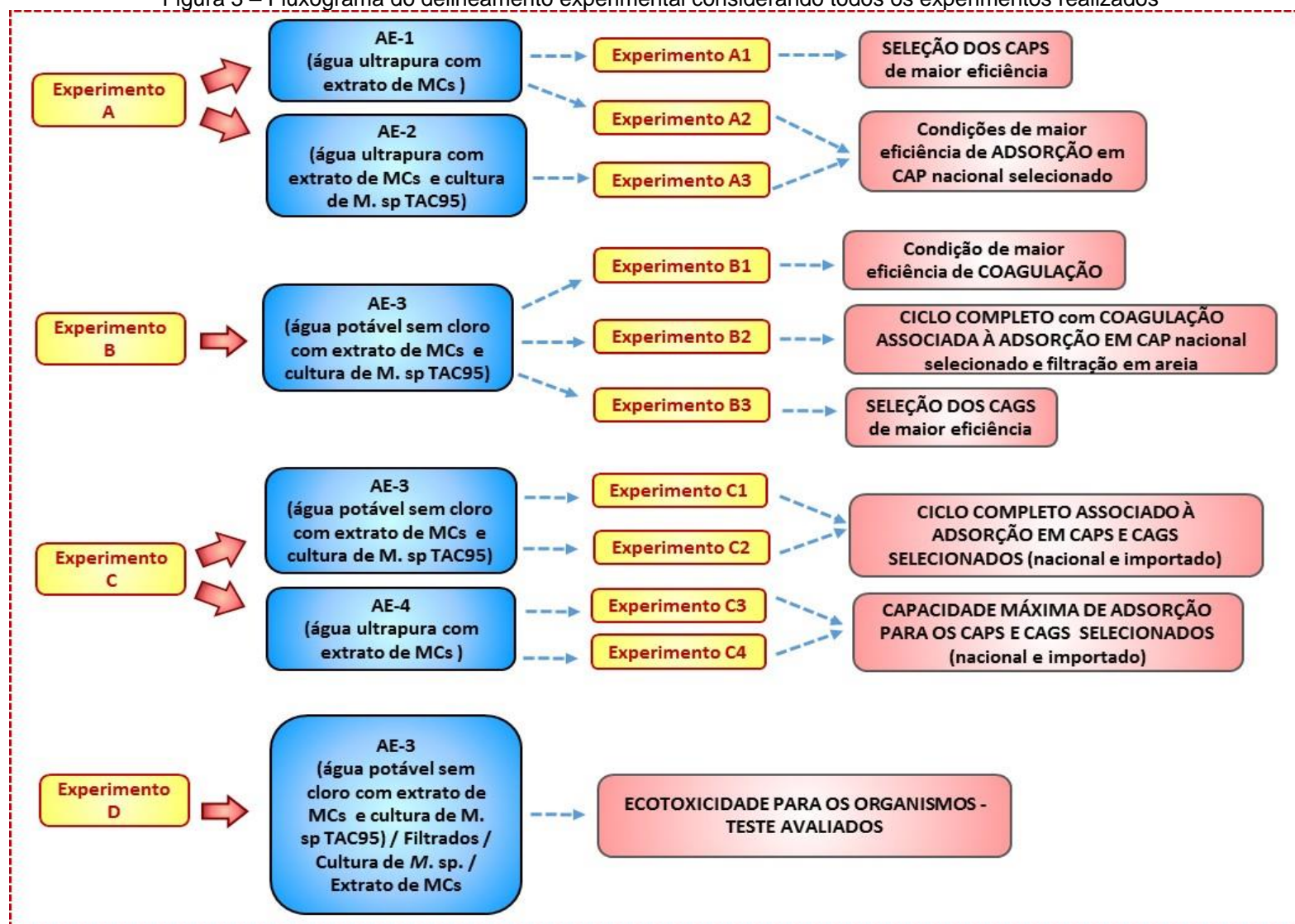
Fonte: BRASIL (2005)

A Resolução 430/2011 do CONAMA complementa a Resolução 357/05 e estabelece que os ensaios para avaliação de ecotoxicidade devem ser realizados com organismos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliar a remoção de *Microcystis* sp. e de MCs, pela técnica de tratamento de ciclo completo, associada à adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP e granular – CAG, em escala de bancada, com avaliação ecotoxicológica, foram implementados os métodos e realizados os experimentos no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual de Londrina – UEL, descritos no Fluxograma de delineamento experimental apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma do delineamento experimental considerando todos os experimentos realizados



Fonte: o autor (2016)

4.1 MÉTODOS DE ANÁLISE

4.1.1 Contagem Celular de Cianobactérias

A determinação da contagem celular de cianobactérias foi realizada segundo o método 10200 F segundo APHA, AWWA, WEF, (2012) com adaptações, com alíquotas de 10 µL, previamente fixadas em formol a 4%, em câmara de Neubauer Para uniformizar a precisão de contagem efetuou-se diluições em água ultrapura até que se obtivesse entre 100 e 250 células por quadrante. O número de células foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$\text{Densidade de Celular (cel mL}^{-1}\text{)} = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ indivíduos contados}}{\text{n}^{\circ} \text{ quadrantes contados}} \times 25 \times \text{diluição} \times 10^4 \quad \text{Equação 1}$$

As baixas densidades de cianobactérias encontradas nos efluentes dos processos de tratamento pesquisados inviabilizaram a contagem por métodos diretos tais como Neubauer, Sedgwick Rafter, Fuchs Rosenthal, Thoma, Sêmen, Bürker, entre outros, sendo necessária a implementação do método de sedimentação em câmaras, descrito por Utermöhl, (1958). De acordo com este método as amostras foram fixadas em lugol a 0,3% em temperatura ambiente, a fim de evitar a formação de bolhas de ar durante a sedimentação das células nas nas câmaras de contagem. Além de preservar as amostras, o uso do lugol favorece a sedimentação devido o aumento do peso específico das células. Foram utilizadas câmaras de sedimentação de diferentes volumes (de 2 mL a 40 mL).

O tempo de sedimentação foi determinado de acordo com Margalef (1983). O procedimento de contagem foi realizado por meio de transectos, utilizando-se um microscópio invertido da marca Motic, modelo AE2000, com aumento máximo de 1000x. Cada célula foi considerada como um indivíduo e a densidade foi expressa em indivíduos por mL (cel mL⁻¹) após contagem em duplicata.

4.1.2 Análise de Clorofila-a

Para análise de clorofila-a, foi utilizado o método espectrofotométrico 10200 H segundo APHA, AWWA, WEF, (2012) com adaptações. Para verificar a

concentração de clorofila-a nas águas de estudo, nas amostras dos sedimentados e dos filtrados, foram utilizados volumes de 1000, 2000 e 3000 mL, respectivamente. As amostras foram filtradas em membrana tipo GF / C marca Macherey-Nagel (MN), sob baixa iluminação e, em seguida, as membranas foram submetidas à extração em 7 mL de acetona 90 % a 4°C por, no mínimo, 12 horas. Posteriormente, os extratos foram centrifugados a 1520 g, por 15 minutos, para a retirada do material particulado e leitura da absorbância a 665 nm do sobrenadante, descontando-se a interferência de particulados a 750 nm. A quantificação de clorofila-a foi realizada pela Equação 2, apresentada a seguir:

$$\text{Clorofila - a } (\mu\text{g L}^{-1}) = 26,73 \times (665\text{nm} - 750\text{nm}) \times \frac{v}{V \times s} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

v – volume do solvente (mL);

V – volume da amostra filtrada (L);

s – comprimento ótico da cubeta (cm);

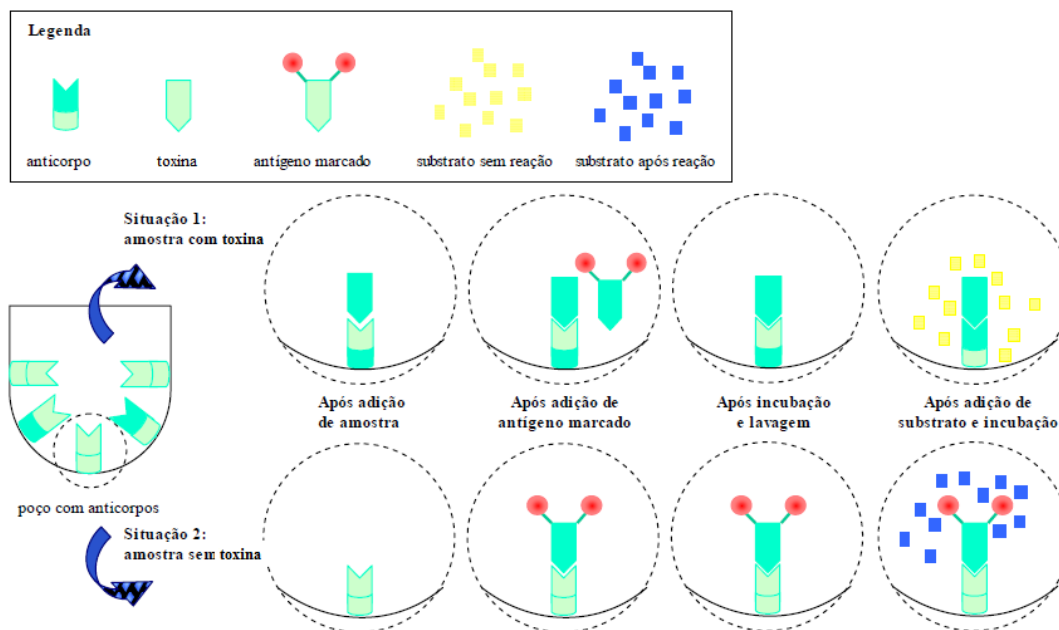
26,73 – coeficiente de absorção específica da clorofila-a em solução aquosa de acetona 90%;

4.1.3 Análise de Microcistinas pelo Método de Imunoensaio *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay* – ELISA

As análises de microcistinas – MCs totais por imunoensaio ELISA foram realizadas utilizando kits de placas da Beacon *Analytical Systems Inc*. O método de imunoensaio ELISA utilizado baseia-se na competição direta entre dois tipos de antígenos: a toxina presente na amostra, seguida da toxina marcada.

Assim, os resultados das análises por imunoensaio ELISA são expressos, neste caso, na forma de equivalentes de toxinas totais. O processo de reação do método é ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração do processo de reação do método de imunoenensaio ELISA para análises de cianotoxinas



Fonte: Adaptado de KURODA (2006)

As curvas de calibração foram construídas e validadas, antes de cada bateria de análise, com o emprego de padrão externo com concentração previamente conhecida, se a porcentagem de recuperação resultasse entre 80 e 130 % (faixa estabelecida pelo fabricante para validação da curva de calibração). O limite de detecção do método é estimado pelo fabricante em torno de 0,16 $\mu\text{g/L}$ de MCs. As análises foram realizadas em duplicata, sendo estas consideradas válidas se os valores de coeficiente de variação – CV máximo resultassem inferiores a 15 %.

As análises foram realizadas com emprego de micropipetas automáticas de volume variáveis devidamente calibradas e reservadas especificamente para esse fim. Para todos os experimentos, amostras de 2 mL foram coletadas, filtradas em membrana de éster de celulose, com porosidade média de 0,45 μm , e congeladas a -20°C , até o momento de análise da concentração residual de MCs extracelulares. Para as MCs totais, amostras de 2 mL foram coletadas, submetidas a 3 séries de congelamento/descongelamento, e congeladas a -20°C , até o momento de análise.

Para análise, as amostras foram diluídas em água ultra pura de forma a possibilitar a quantificação pela curva de calibração com faixa de concentração entre 0 e 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para MCs totais. Cada kit contém uma placa de reação com 96 poços e requer 50 μL de amostra.

4.2 CEPAS DE MICRORGANISMOS E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

Para a realização dos experimentos foi utilizada a cepa toxigênica de *Microcystis sp.* TAC95, selecionada por produzir grandes quantidades de microcistina – LR – MC-LR. A cepa TAC95 foi cedida pelo Prof. Dr. Ken-ichi Harada do *Laboratory of Environmental Sciences, Faculty of Pharmacy, Meijo University Nagoya – Aichi – Japão*.

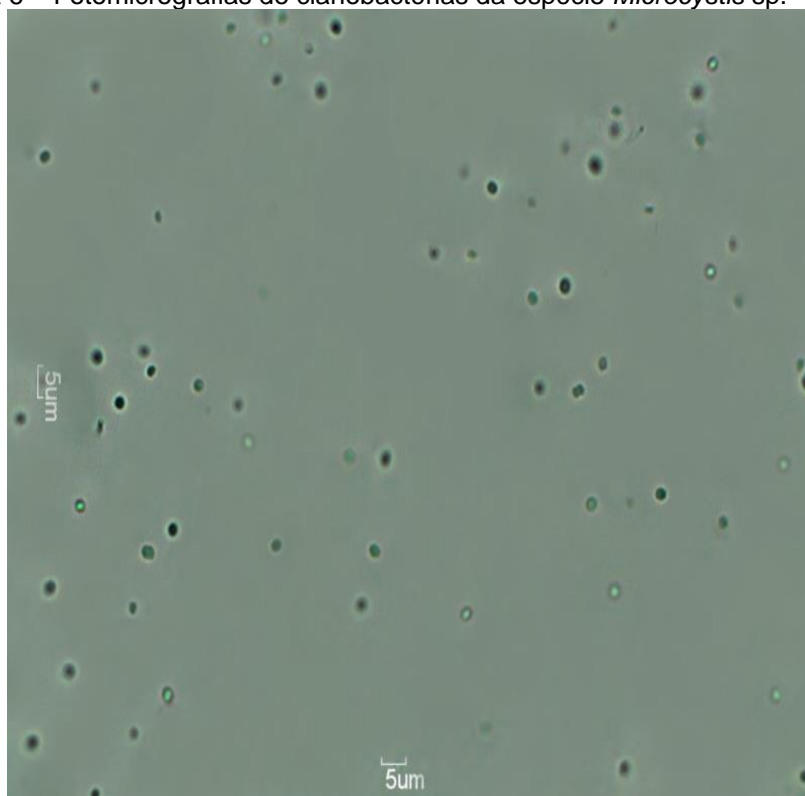
A cultura da cepa TAC95 (Figura 5) foi mantida através de inoculações quinzenais em meio ASM-1 (GORHAM, 1964) estéril (autoclavado a 121°C durante 20 min) a 10%, em triplicata, em tubos de ensaio de 22 mL com 10 mL de meio e, em duplicata, em erlenmeyers de 125 mL com 20 mL de meio. Para o desenvolvimento das culturas, as cepas foram mantidas à temperatura de 25°C e iluminação de $35 \mu\text{ε m}^{-2} \text{s}^{-1}$, com fotoperíodo de 12 h d⁻¹ e agitação manual diária.

Figura 5 – Cepas de TAC 95



Fonte: o autor (2016)

Sob essas condições, as culturas da cepa TAC95, apresentaram, 15 dias após inoculação, densidades celulares de 10^7 cel mL⁻¹ e concentrações de MCs da ordem de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ e células individualizadas, com tamanho médio de 5 μm , como apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Fotomicrografias de cianobactérias da espécie *Microcystis* sp. – TAC95

Fonte: o autor (2016)

4.3 PREPARAÇÃO DOS EXTRATOS DE MCs

Para produção dos extratos de MCs optou-se pelo desenvolvimento das culturas em mesocosmos de *Microcystis* sp. – TAC95, em frascos transparentes de 20L para cultura com tampa e sistema de aeração autoclavável. As cepas foram inoculadas a 20% e mantidas sob mesmas condições especificadas para as condições de cultivo, com aeração contínua por 15 dias.

Posteriormente, as culturas foram centrifugadas a 1521 x g por 20 minutos, para obtenção de biovolume. Após descarte do sobrenadante, os biovolumes foram congelados a -20°C e submetidos a 3 séries de congelamento/descongelamento, liofilizados, macerados e ressuspensos em água ultrapura. Por fim, o extrato foi filtrado em membrana de fibra de vidro, com porosidade média de 0,2 µm Millipore, e armazenado a -20°C até momento de uso.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DAS ÁGUAS DE ESTUDO

Para a caracterização física, química e microbiológica das águas de estudo e das amostras produzidas, durante os tratamentos propostos, foram empregados os parâmetros, métodos analíticos e equipamentos apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Métodos e equipamentos para caracterização física, química e microbiológica das águas de estudo e das amostras após tratamento

Parâmetro	Ref. APHA, AWWA, WEF (2012)	Método	Equipamento (modelo/marca)
pH	4500 B	Potenciométrico	pHmetro: Digimed DM-2P Agitador: FISATOM 761
Temperatura (°C)	-	Termômetro de Hg	-
Turbidez (uT)	2320 B	Nefelométrico	Turbidímetro 2100Q
Cloro (mg L ⁻¹)	4500 CL	Espectrofotométrico	Colorímetro DR890
Clorofila-a (µg L ⁻¹)	10200 H	Espectrofotométrico com extração em acetona 90%	Espectrofotômetro MN
Alumínio (mg L ⁻¹)	3500	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN
Absorbância 254 nm (UA)	5910	Espectrofotométrico	Espectrofotômetro MN
Densidade cianobactérias (cel mL ⁻¹)	10200 F	Contagem celular Neubauer e Utermöhl	Microscópio óptico e Microscópio invertido
Microcistinas Extracelulares (µg L ⁻¹)	-	Imunoensaio ELISA com filtração em membrana com porosidade média de 0,45 µm	Quick ELISA
Microcistinas Totais (µg L ⁻¹)	-	Imunoensaio ELISA	Quick ELISA

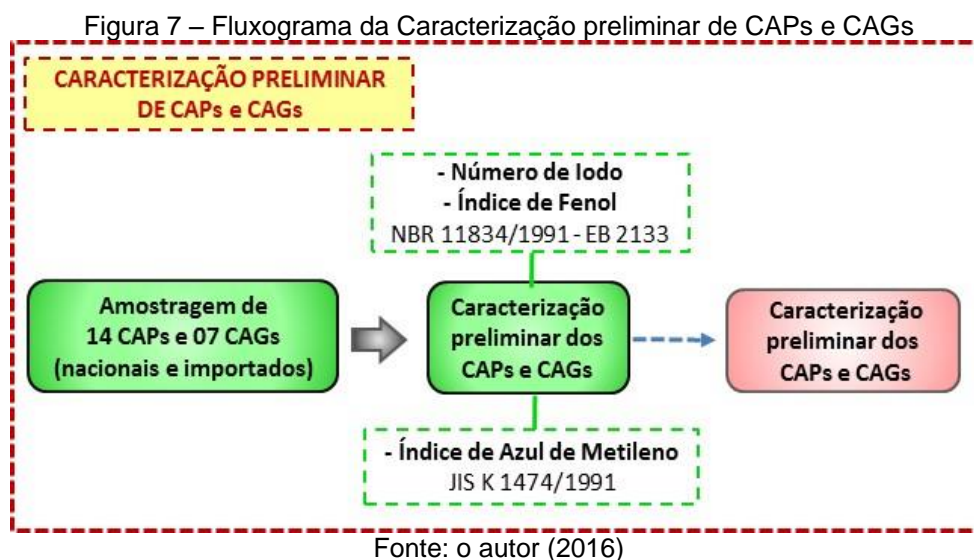
Fonte: o autor (2016)

4.5 AMOSTRAGEM, SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE CAPs E CAGs

Foram adquiridas amostras de CAPs e CAGs disponíveis comercialmente no mercado nacional e internacional, com características diversificadas em relação à origem, matéria prima, método de ativação e propriedades físico-químicas.

Após a amostragem dos 14 CAPs e dos 7 CAGs, os mesmos foram caracterizados de acordo com o Número de lodo – NI e Índice de Fenol – IF,

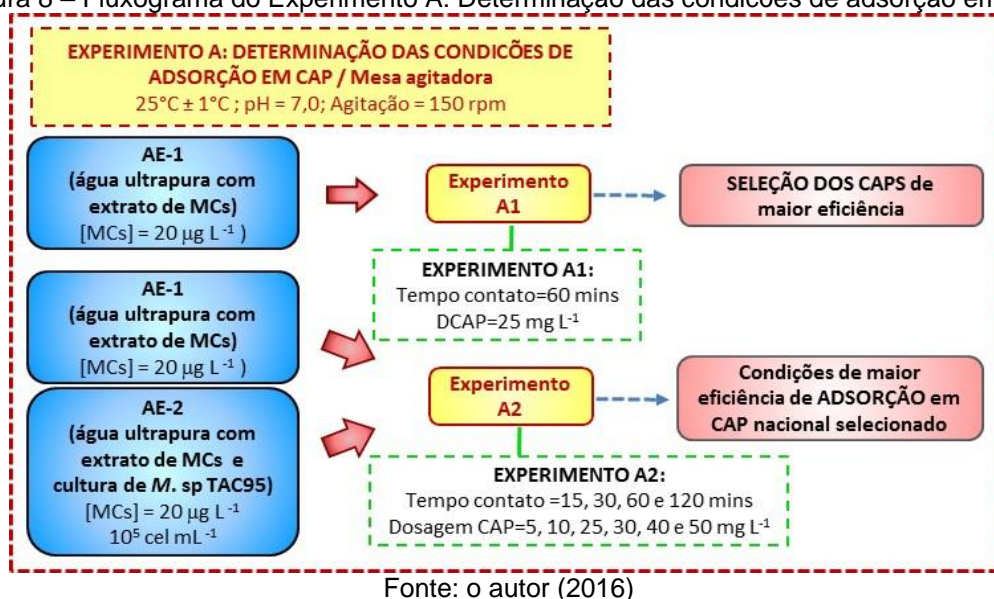
segundo a NBR 11834/1991 – EB 2133 e Índice de Azul de Metileno – IAM, conforme a JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474/1991 e fluxograma apresentado na Figura 7. Essas análises foram realizadas no Laboratório da Empresa AlphaCarbo em Guarapuava-PR.



4.6 EXPERIMENTO A – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO EM CAP / MESA AGITADORA

Para determinação das condições de adsorção em CAP, foram realizados os Experimentos A1 e A2, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma do Experimento A: Determinação das condições de adsorção em CAP



4.6.1 Experimento A1 – Seleção dos CAPs de maior eficiência para remoção de MCs

Para a realização do Experimento A1, foi utilizada a água de estudo 1 – AE-1, preparada com água ultrapura e extrato de MCs, de forma a resultar em concentração da ordem de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. A dosagem adotada de CAP foi de 25 mg L^{-1} , considerando dados da literatura e que dosagens superiores a esta poderiam adsorver completamente as MCs, impossibilitando a seleção do CAP.

Para dosagem, as suspensões de CAPs foram preparadas a partir da adição das massas de CAPs, previamente secas em estufa a 103°C por 24 h, em tampão fosfato de Sorensen ($\text{pH} = 7,0$), conforme Morita e Assumpção, (2009), a fim de evitar alterações significativas nos valores de pH e influenciar na eficiência do processo de adsorção, comprometendo a seleção do CAP.

Foram avaliados 14 CAPs, dos quais 11 são de produção nacional e 3 são importados. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada, em frascos de vidro com volume reacional de 20 mL, sob agitação de 150 rpm, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ em mesa agitadora com controle de temperatura e iluminação NT 214 da marca Nova Técnica. Em função das concentrações residuais de MCs extracelulares após 60 mins, foram selecionados os CAPs de maior eficiência (nacional e importado). A análise da concentração residual de MCs extracelulares foi realizada de acordo com o método descrito no item 4.1.3.

4.6.2 Experimento A2 – Determinação das condições de maior eficiência de adsorção em CAP nacional selecionado

Considerando os custos associados e dificuldades para aquisição de CAPs importados visando à possibilidade de aplicação em escala real, optou-se nesse experimento, por utilizar apenas o CAP nacional de maior eficiência para remoção de MCs.

Assim, o Experimento A2, teve como objetivo determinar as condições de maior eficiência de adsorção, quanto à dosagem de CAP e o tempo de contato empregados. Para tanto, foram preparadas com água ultrapura duas águas de estudo: AE-1 e AE-2, com adição de extrato de MCs e cultura de TAC95, de forma a

resultar em concentração de MCs e densidade celular de *M. sp.* da ordem de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e 10^5 cel mL^{-1} , respectivamente, de acordo com a Figura 8.

Optou-se pelo uso da AE-2, com adição de células, considerando as condições de uma situação real de manancial eutrofizado e também, buscando investigar a influência da presença de células, na eficiência da adsorção de MCs.

Foram empregadas as dosagens de CAP de 5, 10, 25, 30, 40 e 50 mg L^{-1} e tempos de contato de 15, 30, 60 e 120 min para determinar as condições de maior eficiência de adsorção do CAP nacional selecionado. O volume de reação foi de 40 mL, com luminosidade de $70 \mu\text{ε m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a fim de manter as condições de cultivo. As demais condições experimentais foram as mesmas empregadas no Experimento A1 para seleção dos CAPs.

Para os respectivos tempos de contato, amostras de 2 mL foram coletadas e preparadas para análise de MCs extracelulares, de acordo com o item 4.1.3. A condição de maior eficiência foi selecionada considerando o limite de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela Portaria MS 2914/2011, no menor tempo de contato.

4.7 EXPERIMENTO B – SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CAP E EM CAG NACIONAIS SELECIONADOS / JARTESTE

Para a realização da simulação do tratamento por ciclo completo associada à adsorção, foi utilizada a água de estudo tipo 3 – AE-3, preparada com água potável isenta de cloro e adição de cultura de TAC95 e extrato de MCs, de forma a resultar em densidade celular de *M. sp.* e concentração de MCs da ordem de 10^5 cel mL^{-1} e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

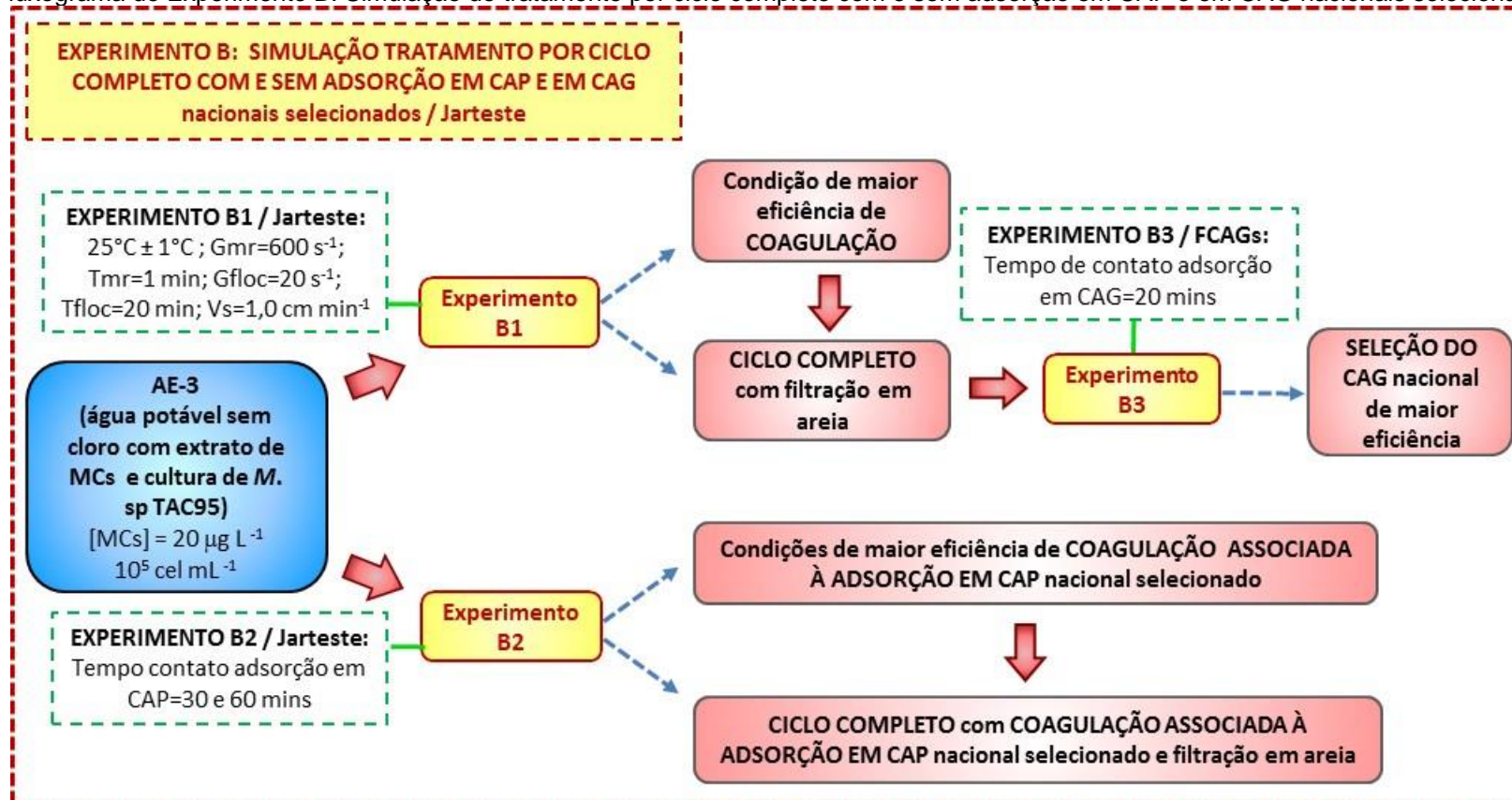
Foram realizados os experimentos, em escala de bancada e equipamento Jarteste, relacionados a seguir e ilustrados no fluxograma da Figura 9.

Experimento B1 – Ciclo completo com filtração em areia;

Experimento B2 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP nacional selecionado e filtração em areia;

Experimento B3 – Seleção dos CAGs de maior eficiência.

Figura 9 – Fluxograma do Experimento B: Simulação do tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em CAP e em CAG nacionais selecionados / Jarteste



Fonte: o autor (2016)

4.7.1 Experimento B1 – Ciclo completo com filtração em areia

Para a determinação das condições de maior eficiência de coagulação para a AE-3, foram realizados ensaios em escala de bancada, em Jarreste, simulando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação.

Este equipamento é composto de 6 jarros de acrílico transparente de 2 L, tacômetro digital para visualização da rotação (até 600 rpm \pm 2 %), o que confere gradiente de velocidade de até 1.200 s⁻¹, dispositivo para aplicação de produtos químicos e coleta simultânea de água nos 6 jarros.

Considerando dados da literatura e condições de aplicação em escala real, os parâmetros operacionais utilizados no Experimento B1 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros operacionais utilizados no Experimento B1 em Jarreste

Tempo de mistura rápida – Tmr	60 s
Gradiente de velocidade média de mistura rápida – Gmr	600 s ⁻¹
Tempo de floculação – Tf	20 min
Gradiente de velocidade média da floculação – Gf	20 s ⁻¹
Velocidade de sedimentação – Vs	1,0 cm min ⁻¹

Fonte: FONSECA (2014)

Para desenvolver o Experimento B1, foram utilizados os seguintes produtos químicos:

- Hidróxido de sódio: com massa específica = 1,013 kg L⁻¹ como alcalinizante;
- Solução comercial de ácido clorídrico: com concentração de 36,5% e massa específica = 1,190 kg L⁻¹ como acidificante;
- Solução comercial de hidróxi-cloreto de polialumínio líquido: com 10,54% (m/m) de Al₂O₃, massa específica = 1,28 kg L⁻¹, da Guaíba Química Indústria e Comércio LTDA, como coagulante.

Considerando os resultados obtidos por Fonseca (2014), foram utilizadas as dosagens de 2,0; 4,0 e 6,0 mg L⁻¹ de Al para valores de pH de 6,0; 6,5; 6,7 e 7,0. Para selecionar a dosagem de alumínio e pH que apresentaram condições de maior eficiência de coagulação, foram coletadas alíquotas de amostras do sobrenadante,

para a avaliar a remoção de turbidez e densidade celular, como descrito no item 4.1.1.

Após a determinação das condições de maior eficiência de coagulação, a AE-3 foi submetida às etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, simulando, deste modo, o tratamento por ciclo completo, em escala de bancada.

O sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs foi constituído por seis filtros, cada um contendo corpo em acrílico transparente de 19 mm de diâmetro, 40 cm de altura e areia aderida na parede interna, de modo a evitar formação de correntes preferenciais durante a filtração. A cota de saída de água filtrada foi posicionada, aproximadamente, 1 cm acima do topo da camada de areia com espessura de 15 cm. A taxa de filtração utilizada em todos os experimentos foi da ordem de $180 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e o tempo de filtração – T_{fil} foi de 30 mins.

De acordo com testes preliminares realizados por Kuroda, De Paula e Di Bernardo (2002), optou-se neste trabalho pelo uso de areia tipo 2, com faixa granulométrica entre 0,42 e 0,84 mm e tamanho efetivo – D_{10} de 0,62 mm, a fim de possibilitar que a variação das condições de coagulação fosse refletida na qualidade dos efluentes produzidos em relação aos parâmetros de desempenho analisados. Os FLAs acoplados ao equipamento Jarteste, podem ser observados na Figura 10.

Figura 10 – Equipamento Jarteste e sistema de filtros de laboratório de areia – FLAs



Fonte: o autor (2016)

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo, para águas contendo células de *Microcystis* sp. e MCs, foram coletadas amostras, após sedimentação e após filtração, para caracterização em relação aos parâmetros de desempenho: densidade celular, turbidez, clorofila-a, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares e totais.

4.7.2 Experimento B2 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP nacional selecionado e filtração em areia

No Experimento B2, foram realizados experimentos em escala de bancada, em Jarteste, utilizando a AE-3 e os mesmos parâmetros operacionais descritos na Tabela 12, simulando as etapas de coagulação associada à adsorção em CAP, floculação e sedimentação.

Neste Experimento, foram testadas as dosagens de 20, 25, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ do CAP selecionado (Experimento A1), para:

- Tempo de contato de 60 minutos: simulando a adição de CAP na captação de água bruta, mantendo o carvão em contato com as MCs até a etapa de sedimentação. Assim, as suspensões de CAP foram adicionadas aos jarros contendo AE-3 e mantidas sob agitação de 20 s⁻¹ por 30 minutos, com ajuste do pH de forma a garantir o pH coagulação, antes do início do experimento;
- Tempo de contato de 30 minutos: simulando a adição de CAP, logo após a coagulação até a etapa de sedimentação. Assim, as suspensões de CAP foram adicionadas aos jarros 1 min após o início da coagulação e sem ajuste de pH.

A seleção da melhor dosagem de CAP para cada tempo de contato foi definida pela menor dosagem de CAP que apresentou valor residual de MCs inferior à 1,0 µg L⁻¹, limite estabelecido pela Portaria MS 2914/2011.

Após a definição das condições de maior eficiência de adsorção, foram reproduzidos experimentos em escala de bancada, em Jarteste, simulando as etapas de coagulação associada à adsorção em CAP, floculação, sedimentação e filtração em areia. Os parâmetros operacionais do Jarteste e do sistema de filtração de areia utilizados, bem como os de desempenho foram os mesmos descritos no Experimento B1.

4.7.3 Experimento B3 – Seleção do CAGs de maior eficiência

Para a seleção do CAG de maior eficiência, foram utilizados 7 CAGs, dos quais 6 são de produção nacional, e apenas 1 é importado. Os CAGs foram previamente secos em estufa a 103°C por 24 h, pesados e imersos em água ultrapura sob agitação de 15 rpm em mesa agitadora por 24 h, a fim de saturar os poros de adsorção.

Para realização do Experimento B3, foram produzidos e armazenados 16 L do efluente final produzido para a condição de maior eficiência de coagulação, obtida no Experimento B1, após o tratamento por ciclo completo com filtração em areia. O experimento foi realizado em escala de bancada, com escoamento contínuo e duração de 24 hs, segundo Kawahigashi *et al.*, (2014) e ilustrado na Figura 11

O sistema de adsorção em CAG foi composto por:

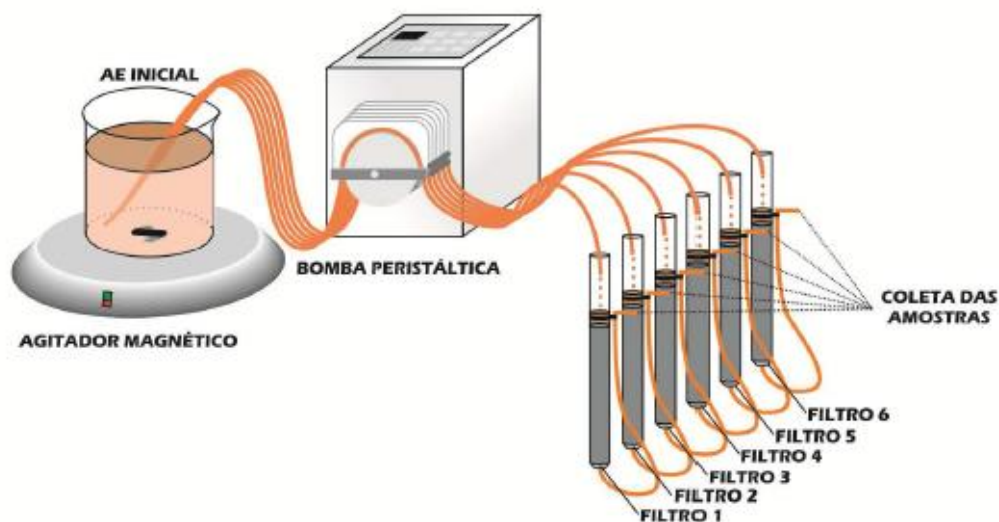
- Um béquer com capacidade volumétrica de 5 L para o acondicionamento do efluente produzido após o tratamento por ciclo completo, disposto sobre um agitador magnético para manter a homogeneidade do mesmo durante o ensaio;
- Uma bomba peristáltica (Ismatec – ISM947C) de 12 canais para alimentação simultânea, contínua e independente dos 6 filtros, por meio de mangueiras (Tygon, com diâmetro interno – DI de 1,14 mm);
- Filtros de carvão ativado granular – FCAG cada qual contendo corpo em acrílico transparente de 18 mm de diâmetro, 40 cm de altura de areia aderida na parte interna, de modo a evitar a formação de correntes preferenciais durante o processo de adsorção/filtração, com altura de 9 cm de CAG devidamente compactados.

A bomba peristáltica foi previamente regulada e aferida para conduzir simultaneamente uma vazão constante de 0,80 mL min⁻¹ para o topo de cada um dos FCAG, resultando em um tempo de contato de 20 minutos.

Para selecionar o CAG de maior eficiência para adsorção de MCs foram coletadas para todos os FCAGs, durante o experimento, alíquotas de 2 mL nos tempos de 0,25, 0,5; 1, 6, 12, 18 e 24 hs e preparadas para análise de MCs de acordo com o item 4.1.3. O CAG que apresentou maior capacidade de adsorção de

MCs, com menor concentração residual ao longo do experimento foi selecionado como o de maior eficiência.

Figura 11 – Esquema do sistema de adsorção em CAG com escoamento contínuo e escala de bancada



Fonte: KAWAHIGASHI (2014)

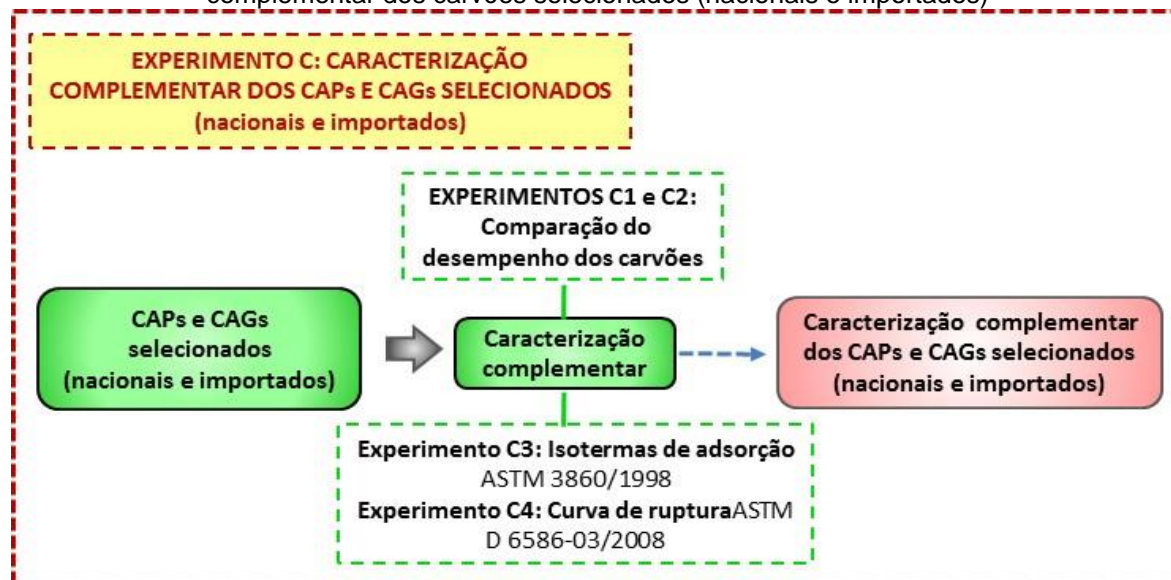
4.8 EXPERIMENTO C – CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS (NACIONAIS E IMPORTADOS)

Após seleção dos CAPs de maior eficiência no Experimento A1 foi realizada a caracterização da área de superfície específica (BET) e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro, por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (equipamento Autosorb 1MP – Quantachrome), no Laboratório de Materiais Carbonosos da UNIMEP em Piracicaba-SP. Os cálculos das áreas e dos volumes específicos de microporos e de mesoporos foram realizados utilizando os métodos gráficos α -plot e t-plot.

Para efeito de comparação, foram reproduzidos novos experimentos de simulação de ciclo completo combinado à adsorção, utilizando os CAPs e CAGs selecionados nacionais e importados. Para averiguar a capacidade máxima adsortiva dos CAPs e CAGs selecionados, em relação à adsorção de MCs extracelulares, foram construídas isotermas de adsorção e curvas de rupturas, respectivamente.

Na Figura 12 é apresentado um fluxograma das atividades e experimentos realizados na caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).

Figura 12 – Fluxograma das atividades e experimentos realizados na caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados)



Fonte: o autor (2016)

4.8.1 Experimento C1 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado) e filtração em areia

Para comparar a eficiência entre os CAPs selecionados (nacional e importado), foram realizados experimentos em Jar teste simulando o tratamento por ciclo completo, com emprego dos parâmetros operacionais e de desempenho descritos no Experimento B2.

Para tanto, foram utilizadas as condições de coagulação associada à adsorção para o CAP nacional, no Experimento B2, para os tempos de contato de 30 e 60 minutos. Para avaliar comparativamente a eficiência dos CAPs importado em relação ao nacional, foram utilizadas para adsorção com CAP importado, dosagens iguais e 50% inferiores às determinadas para o CAP nacional selecionado, para os mesmos tempos de contato.

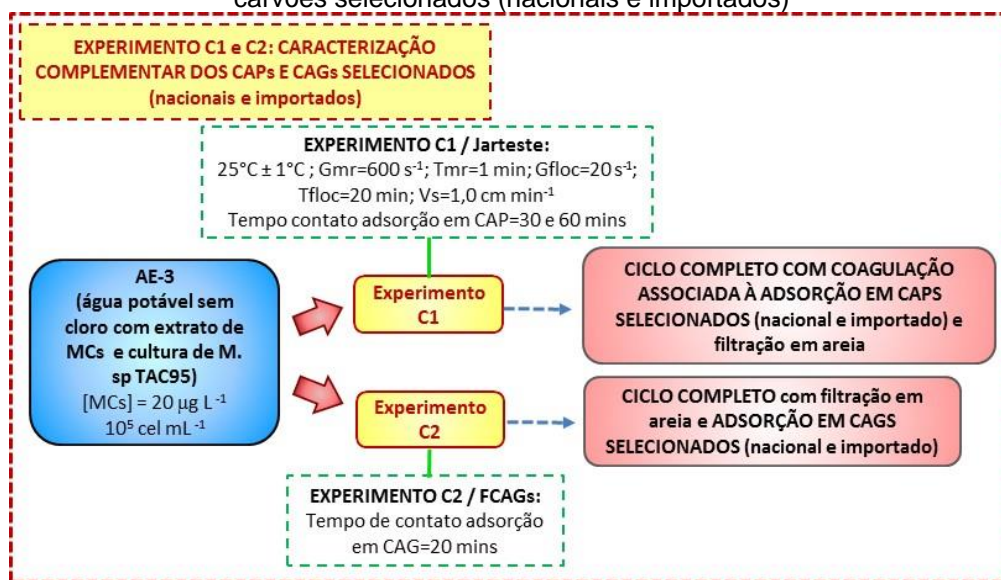
4.8.2 Experimento C2 – Ciclo completo com filtração em areia e adsorção em CAGs selecionados (nacional e importado)

Para comparar a eficiência entre os CAGs selecionados (nacional e importado), foram realizados experimentos em Jarreste simulando o tratamento por ciclo completo seguido de filtração/adsorção em CAG. Com exceção da duração da etapa de adsorção em CAG, a qual foi de 72 horas, os parâmetros operacionais do Jarreste, do sistema de filtração em areia e de filtração/adsorção em CAG foram os mesmos descritos nos Experimentos B1 e B3, respectivamente.

A coleta de amostras foi realizada a cada 1 hora, para o primeiro dia e a cada 3 horas, para o segundo e o terceiro dias. A avaliação da eficiência foi realizada em relação às concentrações residuais de MCs, para os efluentes dos FCAGs.

Na Figura 13 é apresentado um fluxograma dos Experimentos C1 e C2 realizados para caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).

Figura 13 – Fluxograma dos Experimentos C1 e C2 realizados para caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados)



Fonte: o autor (2016)

4.8.3 Experimento C3 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAPs selecionados (nacional e importado)

Para determinar a capacidade máxima de adsorção de MCs para os CAPs selecionados (nacional e importado) foi realizado o Experimentos C3, segundo a

ASTM D 3860/98, com modificações, utilizando a água de estudo 4 – AE-4, com concentração de MCs da ordem de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, sem adição de células de *M. sp.*.

O Experimento C3 foi realizado em escala de bancada, em frascos de vidro com volume reacional de 50 mL, sob agitação de 150 rpm, temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ em mesa agitadora com controle de temperatura NT 214, da Nova Técnica.

As suspensões de CAPs foram preparadas a partir da adição das massas de CAPs, previamente secas em estufa a 103°C por 24 h, em tampão fosfato de Sorensen (pH = 7,0) e foram utilizadas as dosagens de 5, 10, 20, 25, 30, 40, e 50 mg L^{-1} .

As amostras foram coletadas a cada 3 h e imediatamente filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de $0,45 \mu\text{m}$ e congeladas a -20°C , até o momento da análise. O tempo de equilíbrio foi definido quando a diferença entre as concentrações residuais de MCs, para cada dosagem de CAP, resultaram inferiores a 5% em análises consecutivas.

Após a obtenção das concentrações residuais de MCs, os dados foram ajustados para a isoterma de Freundlich para obtenção do coeficiente de correlação de Pearson (R^2) e da capacidade de máxima adsorção para os CAPs, conforme a Equação 3.

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

Em que:

q_e – quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e – concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1});

K e n – coeficientes determinados empiricamente;

4.8.4 Experimento C4 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAGs selecionados (nacional e importado)

Para determinar as curvas de ruptura para os CAGs selecionados (nacional e importado), em relação às MCs, foram realizados novos experimentos, segundo a ASTM D 6586-03/2008, com adaptações, conforme métodos descritos no item 4.7.3, utilizando a AE-4, com concentração de MCs da ordem de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, sem adição de células de *Microcystis sp.* Neste experimento, foram utilizados apenas dois FCAGs,

contendo os CAGs selecionados (nacional e importado), com altura de 4,5 cm de CAG devidamente compactados e uma vazão de alimentação constante de 0,40 mL min⁻¹ encaminhada ao topo dos filtros.

As amostras foram coletadas a cada 3 h e imediatamente filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 µm e conduzidas à análise de MCs. O tempo de equilíbrio ou de encerramento do experimento foi definido, a partir do momento em que a concentração de MCs no efluente de saída do filtro igualasse à de entrada. Utilizando as concentrações residuais obtidas ao longo do experimento, foram construídas as curvas de ruptura para os dois CAGs e calculadas as capacidades adsorptivas considerando os tempos útil (correspondente ao início de transpasse quando a concentração de MCs residuais atinge 5%) – $q_{e\text{útil}}$ e o tempo de exaustão (correspondente ao tempo quando a concentração de MCs residuais se iguala à concentração inicial) – $q_{e\text{total}}$, utilizando a Equação 4.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times Q \times t \quad \text{Equação 4}$$

q_e – quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$);

C_0 – concentração inicial de MCs na fase líquida ($\mu\text{g L}^{-1}$);

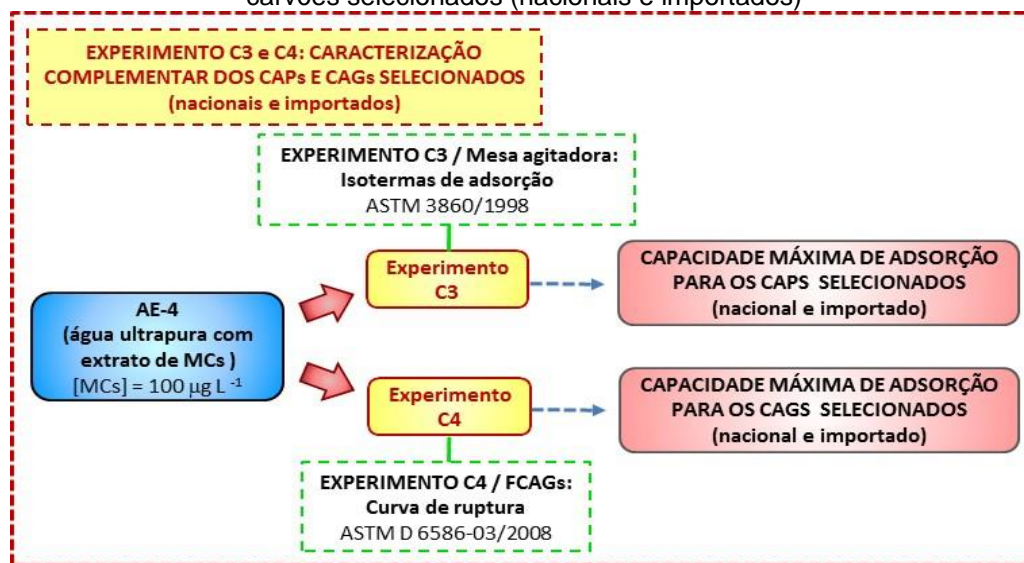
C_f – concentração final de MCs na fase líquida ($\mu\text{g L}^{-1}$);

Q – vazão de entrada no topo do filtro (L h^{-1});

t – tempo de saturação do CAG (h);

Na Figura 14 é apresentado um Fluxograma dos Experimentos C3 e C4 realizados para caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados).

Figura 14 – Fluxograma dos Experimentos C3 e C4 realizados para caracterização complementar dos carvões selecionados (nacionais e importados)



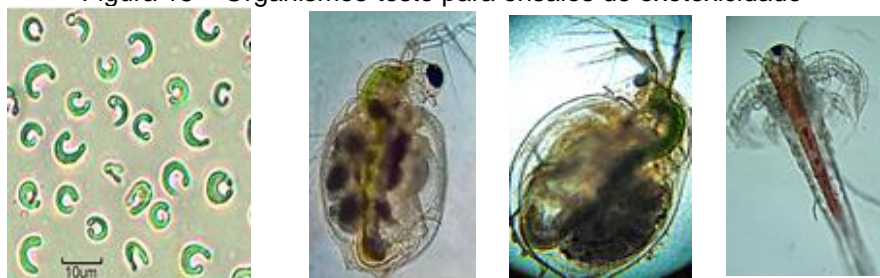
Fonte: o autor (2016)

4.9 EXPERIMENTO D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Foram realizados ensaios crônicos de inibição de ecotoxicidade em *Pseudokirchneriella subcapitata* e ensaios agudos em *Artemia salina* e *Ceriodaphnia dubia*. Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com a AE-3, e as amostras produzidas em cada tratamento proposto, com exceção do tratamento em ciclo completo seguido por filtração/adsorção em CAG, uma vez que o objetivo deste tratamento foi compará-lo ao CAP, em relação à adsorção de MCs.

Os organismos-teste utilizados para os ensaios de ecotoxicidade foram *Artemia salina* (Petrobrás N-2588/1996), *Daphnia magna* (ABNT, 2004), *Ceriodaphnia dubia* (ABNT, 2005) e *Pseudokirchneriella subcapitata* (BLAISE *et al.* 2000) e são ilustrados na Figura 15.

Figura 15 – Organismos-teste para ensaios de exotoxicidade



P. subcapitata

C. dubia

D. magna

A. salina

Fonte: POZETTI (2014)

Fonte: Adaptado de Kawahigashi (2012)

As cepas de *P. subcapitata*, *D. magna* e *C. dubia* e os protocolos para os ensaios ecotoxicológicos foram gentilmente cedidos pela Profa Dra Odete Rocha do Laboratório de Ecotoxicologia do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar e pela Profa Dra Regina Monteiro do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA da Universidade de São Paulo – USP.

4.9.1 *Artemia salina*

4.9.1.1 Ensaios de ecotoxicidade em *A. salina* (PETROBRÁS N-2588/1996)

Para a eclosão dos ovos de *A. salina* (de alta eclosão da Maramar Aquacultura Com. Imp. Exp. Ltda – ME), estes foram incubados por 48 horas em solução salina artificial com pH entre 8 e 9 e à temperatura de 27° a 30° C com iluminação constante de 60 – 100 w. Para isso, foi utilizada uma caixa plástica compartimentada por divisória contendo orifícios (da ordem de 2 mm) uniformemente distribuídos, de forma a permitir a passagem de náuplios de *A. salina*, por fototropismo, após impedimento de passagem de luz em um dos compartimentos com papel alumínio.

Os ensaios foram realizados em tubos de ensaio de 10 mL em 4 réplicas para cada uma das concentrações de AE-3 e das amostras obtidas após as técnicas de tratamentos propostos, limitados a 90% com ajuste de pH entre 8,0 e 9,0, controles negativo e positivo para um volume total de 5 mL.

Após a preparação de todos os tubos com as concentrações preestabelecidas, com o auxílio de uma pipeta Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada, colocou-se 10 náuplios de *A. salina* por tubo, e estes foram mantidos sob iluminação à temperatura de 27° a 30° C por 24 h. O controle negativo (branco) foi realizado com a solução salina e o controle positivo, com solução de dicromato de potássio em meio salino com concentração de 0,2 g L⁻¹.

Após a exposição de 24 h, o número de organismos vivos e mortos em cada tubo era quantificado para posteriormente determinar a concentração da amostra que causou mortalidade de 50% dos organismos após exposição de 24 h – CL50_{24h} as condições do teste. A CL50_{24h} foi obtida por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95%.

4.9.2 *Ceriodaphnia dubia*

4.9.2.1 Manutenção e cultivo de *C. dubia* (ABNT, 2005)

A cepa de *C. dubia* foi mantida à temperatura controlada de 22° C e iluminação de 35 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ com fotoperíodo de 12 h d^{-1} em incubadora BOD (Tecnal – TE371). Seu cultivo foi realizado seguindo normas padronizadas (ABNT, 2005) em água reconstituída com adição de soluções específicas para atender às seguintes características: pH 7,0 – 7,6 e dureza entre 40 e 48 mg $\text{CaCO}_3 \text{L}^{-1}$, seguida de aeração por um período de pelo menos 12 h antes da sua utilização. A renovação da água de cultivo das culturas estoque e a alimentação foram realizadas 2 vezes por semana com auxílio de pipetas Pasteur de diâmetro adequado e ponta arredondada.

Para avaliar possíveis interferências causadas por superpopulação e facilitar a manutenção dos organismos no laboratório foram realizados testes preliminares considerando a proporção recomendada (ABNT, 2005) de 70 org L^{-1} e a proporção testada de 100 org L^{-1} . Pelos resultados dos testes preliminares foi verificado que não houve diferenças significativas em relação às proporções testadas. Desta forma, optou-se pela manutenção dos organismos na proporção de 100 org L^{-1} .

Os organismos foram alimentados com uma suspensão algal de *P. subcapitata* concentrados na fase exponencial de crescimento considerando a concentração de 1×10^5 cél mL^{-1} org L^{-1} e alimento composto constituído de levedura (fermento biológico seco dissolvido em água deionizada) e ração de peixe Tetramim fermentada (na proporção de 1:1) para uma concentração de 1 mL L^{-1} .

4.9.2.2 Ensaios de ecotoxicidade em *C. dubia* (ABNT, 2005)

Os ensaios de ecotoxicidade utilizando *C. dubia* consistiram na exposição de 5 neonatas com idade entre 6 e 24 h para diferentes diluições da AE-3 e das amostras obtidas após as técnicas de tratamentos propostos, com água reconstituída para volume total de 10 mL em placas de cultivo celular em polipropileno (TPP). Para cada concentração da amostra e controle negativo (água reconstituída) foram feitas 3 réplicas. Os experimentos foram mantidos na temperatura controlada de 22° C, sem iluminação e sem alimentação. No início e final dos testes foram realizadas as medidas dos parâmetros de pH, condutividade e dureza.

Após o período de exposição foi realizada a contagem dos organismos imóveis e mortos em estereoscópio (Motic – SMZ140 FBLED) e seus resultados foram expressos como concentração efetiva mediana da amostra que causa efeito a 50% da população exposta após 24 h – CE50_{24h} e 48 h – CE50_{48h} obtidas por cálculo estatístico usando o programa Trimmed Spearman-Kärber com intervalo de confiança de 95% (HAMILTON *et al.* 1977). O ensaio foi validado se a porcentagem de organismos imóveis ou mortos no controle negativo resultasse inferior a 10% (ABNT, 2004).

4.9.3 *Pseudokirchneriella subcapitata*

4.9.3.1 Manutenção e cultivo de *P. subcapitata* (BLAISE *et al.* 2000)

A cepa de *P. subcapitata* foi mantida por inoculações quinzenais sob o bico de Bunsen em meio ASM-1 estéril, autoclavado a 121° C durante 20 minutos. A cultura foi mantida em triplicata em tubos de ensaio de 22 mL contendo 10 mL de meio e em erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de meio à temperatura controlada de 25° C e iluminação de 35 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ com fotoperíodo de 12 h d^{-1} em incubadora BOD (Tecnal – TE371) e agitação diária ou aeração contínua.

4.9.3.2 Ensaio de ecotoxicidade em *P. subcapitata* (BLAISE *et al.*, 2000)

O protocolo utilizado para a realização dos testes em *P. subcapitata* foi baseado na metodologia de Blaise *et al.*, (2000). A validade dos testes para este ensaio de ecotoxicidade foi condicionada às seguintes premissas: o coeficiente de variação de cinco amostras controle, com tempo de exposição igual a 72 horas, não pode exceder a 40%; e a densidade celular nos frascos de controle deve aumentar por um fator de no mínimo 16 ($1,16 \times 10^5$ cél mL^{-1}).

Para o ensaio, as diferentes concentrações da AE-3 e das amostras obtidas após as técnicas de tratamentos propostos, diluídas com solução tampão de bicarbonato de sódio, foram preparadas em vials de 5 mL contendo 2,5 mL de volume total, onde populações estimadas de *P. subcapitata* da ordem de $1,00 \times 10^5$ cél mL^{-1} foram expostas. Estes frascos permaneceram vedados com filme plástico transparente e incubados sob luz contínua por 72 h e a uma temperatura de 25°C, em mesa agitadora NT 214, da Nova Técnica.

Após este período, foi avaliada a toxicidade por meio da % de inibição realizando-se a contagem das células com auxílio de microscópio óptico (Motic-BA210), em câmara de Neubauer e os resultados foram tratados no programa estatístico Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON *et al.*, 1977) com intervalo de confiança de 95% e expressos em CE50_{72h} – concentração efetiva média que causa um efeito crônico a 50% dos organismos após 72 h de exposição.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DAS ÁGUAS DE ESTUDO

Para realizar os experimentos, as quatro águas de estudo foram, inicialmente, caracterizados quanto à concentração inicial de MCs e densidade celular de *Microcystis* sp., como apresentado na Tabela 13. De acordo com a literatura e consultas a sistemas de tratamento de água, tais valores são representativos de mananciais eutrofizados, possibilitando a avaliação da eficiência das técnicas investigadas para uma condição real de aplicação.

Tabela 13 – Caracterização das águas de estudo

Água de Estudo	Concentração de MCs Extracelular ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Densidade Celular (cel mL^{-1})
AE-1	19,28	-
AE-2	18,95	2,51 E+05
AE-3	19,44	4,02E+05
AE-4	99,60	-

Fonte: o autor (2016)

5.2 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE CAPs E CAGs

Os CAPs e CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional com condições diversificadas de origem, matéria prima, método de ativação e propriedades físicas e químicas foram amostrados, tratados pelos índices de 1 a 14 e 1 a 7, respectivamente, e foram caracterizados, preliminarmente, em relação ao número de iodo – NI, índice de fenol – IF, índice de azul de metileno – IAM cujas características são relacionados nas Tabela 14 e Tabela 15.

Para os CAPs amostrados, observou-se que dentre os carvões nacionais, todos tiveram ativação física e com exceção do CAP 12, que tem origem animal, os demais são de origem mineral e vegetal provenientes do babaçu, pinus, madeira e coco. Os CAPs importados, são origem mineral com ativação química.

Dentre os CAGs amostrados, observou-se que os nacionais são de origem vegetal e animal provenientes do endocarpo de côco e de osso com ativação física, enquanto o importado tem origem mineral com ativação química.

Tabela 14 – Caracterização preliminar dos CAPs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de Iodo – NI, Índice de Fenol – IF e Índice de Azul de Metileno – IAM

Índice	Origem	Ativação	Matéria-prima	IF (g L ⁻¹)	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)
1	Vegetal	Física	Babaçu	2,1	853	75
2	Vegetal	Física	Babaçu	-	934	88
3	Vegetal	Física	Pinus	2,3	629	42
4	Vegetal	Física	Pinus	-	862	108
5	Vegetal	Física	Pinus	2,1	942	134
6 ^(*)	Mineral	Química	Mineral betuminoso	-	966	142
7 ^(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,1	1130	203
8 ^(*)	Mineral	Química	Carvão Mineral	2,2	1098	199
9	Vegetal	Física	Madeira	-	1019	171
10	Vegetal	Física	Madeira	-	765	116
11	Vegetal	Física	Madeira	-	621	98
12	Animal	Física	Osso	-	4	16
13	Vegetal	Física	Madeira	-	465	67
14	Vegetal	Física	Côco	3,1	770	133

^(*) CAPs importados
Fonte: o autor (2016)

Tabela 15 – Caracterização preliminar dos CAGs amostrados em relação à origem, método de ativação, matéria-prima, Número de Iodo – NI e Índice de Azul de Metileno – IAM

Índice	Origem	Matéria-prima	NI (mg g ⁻¹)	IAM (mg g ⁻¹)
1	Vegetal	Endocarpo côco	936	54
2	Vegetal	Endocarpo côco	910	79
3	Animal	Osso	21	11
4	Vegetal	Endocarpo côco	850	-
5	Vegetal	Endocarpo côco	976	190
6	Vegetal	Endocarpo côco	845	81
7 ^(*)	Mineral	Carvão Mineral	1117,44	199

^(*) CAG importado
Fonte: o autor (2016)

Para o tratamento de água, de acordo com a NBR 11834/1991 o limite mínimo do número de iodo – NI para carvões a serem utilizados em Estações de Tratamento de Águas é de 600 mg g⁻¹, o limite máximo de índice de fenol – IF é de 2,5 g L⁻¹ e nenhuma menção é feita em relação ao índice de azul de metileno – IAM. Desse modo, os CAPs 12, 13 e 14 não se enquadram nos padrões de fornecimento de CAP para aplicação no tratamento de água para abastecimento público.

O NI está relacionado à microporosidade do carvão ativado por requerer poros com abertura inferior a 1 nm (EL-HENDAWY *et al.*, 2001), o IAM está relacionado à

mesoporosidade do carvão ativado, uma vez que requer poros com abertura próxima a 2 nm (WARHURST *et al.*, 1997).

Segundo Warhust *et al.*, (1997) e Pendleton, Schumann e Wong (2001), a molécula de MC é relativamente grande, com tamanho médio estimado entre 1,2 a 2,6 nm, e massa molecular entre 950 a 1050 Da. Assim espera-se que para águas contendo MCs, os CAPs e CAGs que apresentam porosidade com predominância de mesoporos possam ser mais eficientes em relação aos microporosos. Logo, de acordo com os resultados de IAM, os CAPs nacionais 5, 9 e 14 e os importados 7^(*) e 8^(*), e os CAGs nacional 5 e importado 7^(*), devem ser os mais apropriados para adsorção de MCs.

5.3 EXPERIMENTO A – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO EM CAP / MESA AGITADORA

5.3.1 Experimento A1 – Seleção dos CAPs de maior eficiência para remoção de MCs

No Experimento A1, foi utilizada a AE-1, preparada com água ultrapura e extrato de MCs, com concentração de 19,28 $\mu\text{g L}^{-1}$ e dosagem de CAP de 25 mg L^{-1} . Os resultados de concentração residual de MCs, para os 14 CAPs utilizados no Experimento A1, cujo objetivo foi selecionar o carvão nacional e o importado de maior eficiência, são apresentados no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Concentração residual de MCs e remoção para os CAPs amostrados / Experimento A1 .
($D_{CAP} = 25 \text{ mg L}^{-1}$; Tempo de contato= 60 mins; pH= 7,0; Agitação= 150 rpm; Temperatura= $25 \pm 1^\circ\text{C}$)



(*) CAPs importados

Fonte: o autor (2016)

Para o Experimento A1, esperava-se que o CAP9 apresentasse resultados melhores, uma vez que o valor de IAM resultou maior. Porém, os melhores resultados, em relação à remoção de MCs na AE-1, ocorreram com o carvão nacional CAP 5, com o qual resultou em concentração residual de $1,48 \mu\text{g L}^{-1}$ e remoção de 92,3%, após adsorção.

Dentre os carvões importados, o CAP7(*) e o CAP8(*) apresentaram as menores concentrações residuais de MCs, sendo elas, $0,31$ e $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente com remoção de 98,4%. Os CAPs importados resultaram em concentrações residuais de MCs muito próximas, são originários da mesma matéria-prima e foram submetidos ao mesmo processo de ativação, portanto, optou-se pela utilização de apenas um deles nos experimentos subsequentes, o CAP8(*).

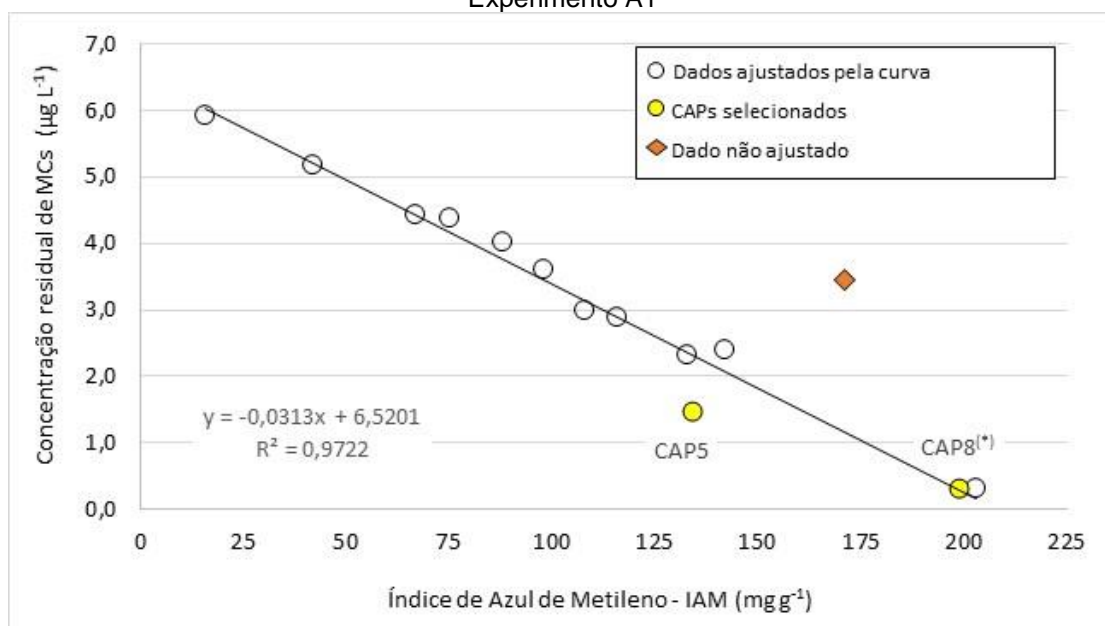
Embora, dentre os carvões nacionais, o CAP5 tenha sido o selecionado, a concentração residual de MCs na amostra coletada após adsorção, não atendeu ao limite estabelecido pela Portaria MS 2914/2011 e o valor foi superior ao residual observado para o CAP8(*). Segundo Albuquerque Júnior (2006), que avaliou a caracterização e ativação de carvões ativados de origem mineral e vegetal, os carvões de origem mineral possuem estrutura porosa mais favorável à adsorção de MCs em relação ao carvão vegetal, justificando a elevada remoção do CAP8(*), de origem mineral em relação ao CAP5, de origem vegetal.

Entretanto, Donati *et al.*, (1994) e Mohamed *et al.*, (1998) observaram que carvões provenientes da madeira apresentaram maior capacidade adsortiva em relação à molécula de MCs. Devido à divergência entre os autores e dados obtidos na literatura, para seleção do CAP em relação à adsorção de MCs, antes de considerar apenas a origem do carvão, deve-considerar o IAM, índice relacionado aos mesoporos do carvão. De acordo com estes autores e Kuroda *et al.*, (2005) existe grande correlação entre as MCs e o volume de mesoporos do CAP.

De uma forma geral, de acordo com o esperado e dados da literatura (DONATI *et al.* 1994, PENDLETON *et al.*, 2001 e KURODA *et al.*, 2005), os CAPs nacional e importado selecionados que apresentaram maior eficiência na adsorção de MCs corresponderam àqueles que resultaram em maiores valores de IAM e também de mesoporosidade.

Os resultados de MCs residuais obtidos no Experimento A1 foram correlacionados aos dados de caracterização NI, IF e IAM. Para o NI e IF, verificou-se baixa correlação ($R^2 = 0,5997$ – NI e $0,0082$ – IF), como era esperado, uma vez que estes índices estão relacionados à microporosidade do carvão. No Gráfico 2, de acordo com as expectativas, verificou-se relação direta entre as concentrações residuais de MCs e os valores de IAM, com coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9722$.

Gráfico 2 – Valores de IAM e concentração residual de MCs para os CAPs amostrados / Experimento A1



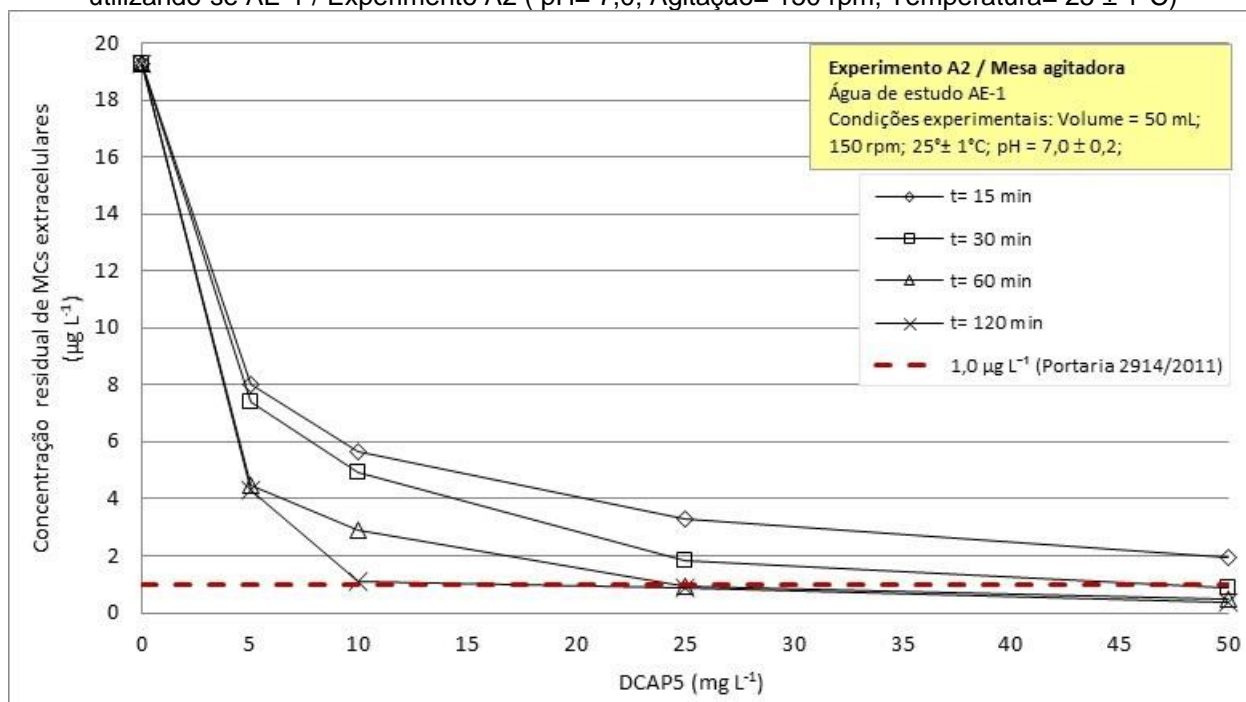
Fonte: o autor (2016)

5.3.2 Experimento A2 – Determinação das condições de maior eficiência de adsorção em CAP nacional selecionado

A fim de determinar as condições de maior eficiência de adsorção para o CAP nacional selecionado no Experimento A1 – CAP5, foi realizado o Experimento A2, a AE-1 foi preparada com água ultrapura e extrato de MCs, com concentração de $19,28 \mu\text{g L}^{-1}$ e a AE-2 com concentração de $18,95 \mu\text{g L}^{-1}$ e densidade celular de $2,51 \times 10^5$ de *Microcystis* sp. A condição de maior eficiência foi selecionada considerando o limite de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela Portaria MS 2914/2011, no menor tempo de contato.

O Gráfico 3 apresenta os resultados obtidos para a AE1, no qual verificou-se, para todas as dosagens de CAP, que os valores de pH resultaram próximos à neutralidade, entre 6,88 e 6,90.

Gráfico 3 – Concentração residual de MCs para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 utilizando-se AE-1 / Experimento A2 (pH= 7,0; Agitação= 150 rpm; Temperatura= $25 \pm 1^\circ\text{C}$)



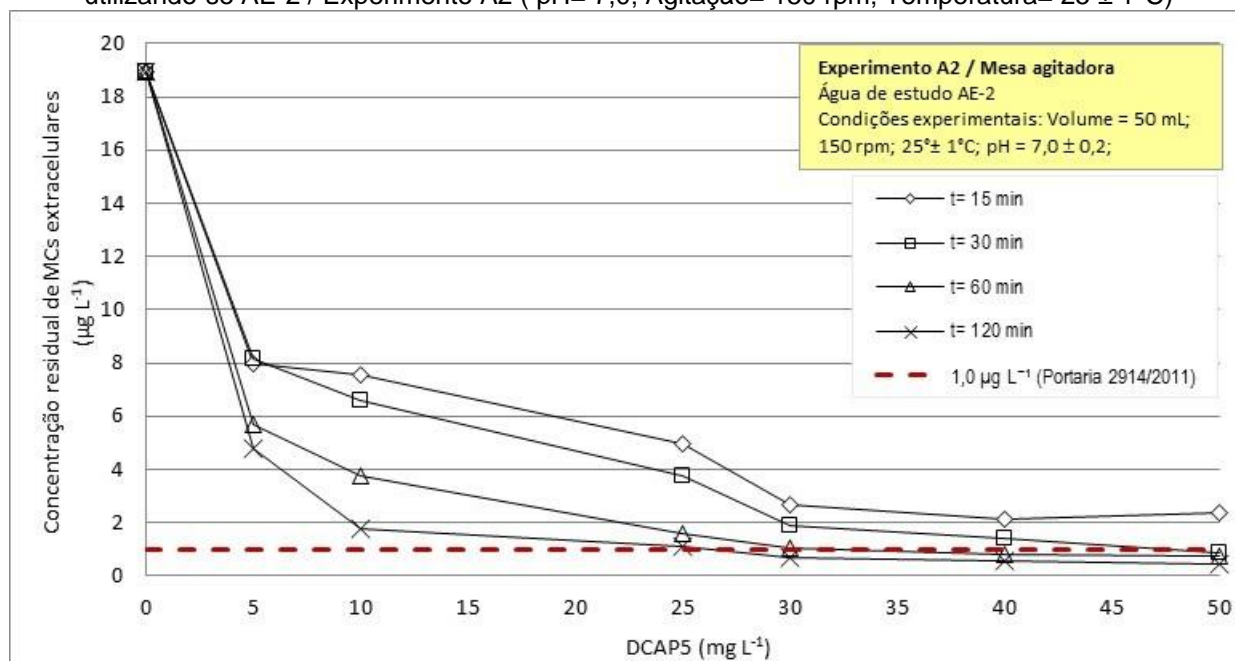
Fonte: o autor (2016)

Observou-se que as dosagens de 5 e 10 mg L^{-1} de CAP5 não foram suficientes para reduzir a concentração de MCs a valores inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a Portaria MS 2914/2011, mesmo para o tempo de contato de 120 min. Já para as dosagens de 25 e 50 mg L^{-1} foram obtidas concentrações residuais inferiores a este

limite, com valores de MCs de 0,94 e 0,86 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, a partir de 60 e 30 minutos, não necessitando de tempo de contato maior, como 120 min.

O Gráfico 4 apresenta os resultados obtidos para a AE-2, no qual verificou-se novamente a pequena variação do pH (6,81 e 6,84).

Gráfico 4 – Concentração residual de MCs para diferentes tempos de contato e dosagens de CAP5 utilizando-se AE-2 / Experimento A2 (pH= 7,0; Agitação= 150 rpm; Temperatura= 25 \pm 1°C)



Fonte: o autor (2016)

As dosagens de 5, 10 e 25 mg L^{-1} de CAP 5 não foram suficientes para reduzir a concentração de MCs a valores inferiores a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a Portaria MS 2914/2011, mesmo para o tempo de contato de 120 minutos. Para as dosagens de CAP de 40 e 50 mg L^{-1} , foram observadas concentrações residuais inferiores ao valor estabelecido pela Portaria MS 2914/2011, com residuais de MCs de 0,90 e 0,81 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os tempos de contato de 60 e 30 minutos, respectivamente. Logo não seria necessário tempo de contato superior (120 min) para atender ao valor limite definido pela legislação.

Comparando-se os resultados obtidos com as águas de estudo AE-1 e AE-2, pôde-se constatar que para as mesmas condições experimentais (dosagem de CAP e tempo de contato) a presença de células de *Microcystis* sp. dificultou o processo de adsorção de MCs, requerendo uma dosagem maior para o mesmo tempo de contato.

Assim, considerando uma situação real de manancial eutrofizado com águas contendo MCs e células de cianobactérias, as condições de adsorção em CAP nacional selecionado que passaram a produzir efluente com qualidade compatível à Portaria MS 2914/2011 foram: dosagens de CAP de 40 e 50 mg L⁻¹ para os tempos de contato de 60 e 30 minutos, respectivamente.

5.4 EXPERIMENTO B – SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO POR CICLO COMPLETO COM E SEM ADSORÇÃO EM CAP E EM CAG NACIONAIS SELECIONADOS / JARTESTE

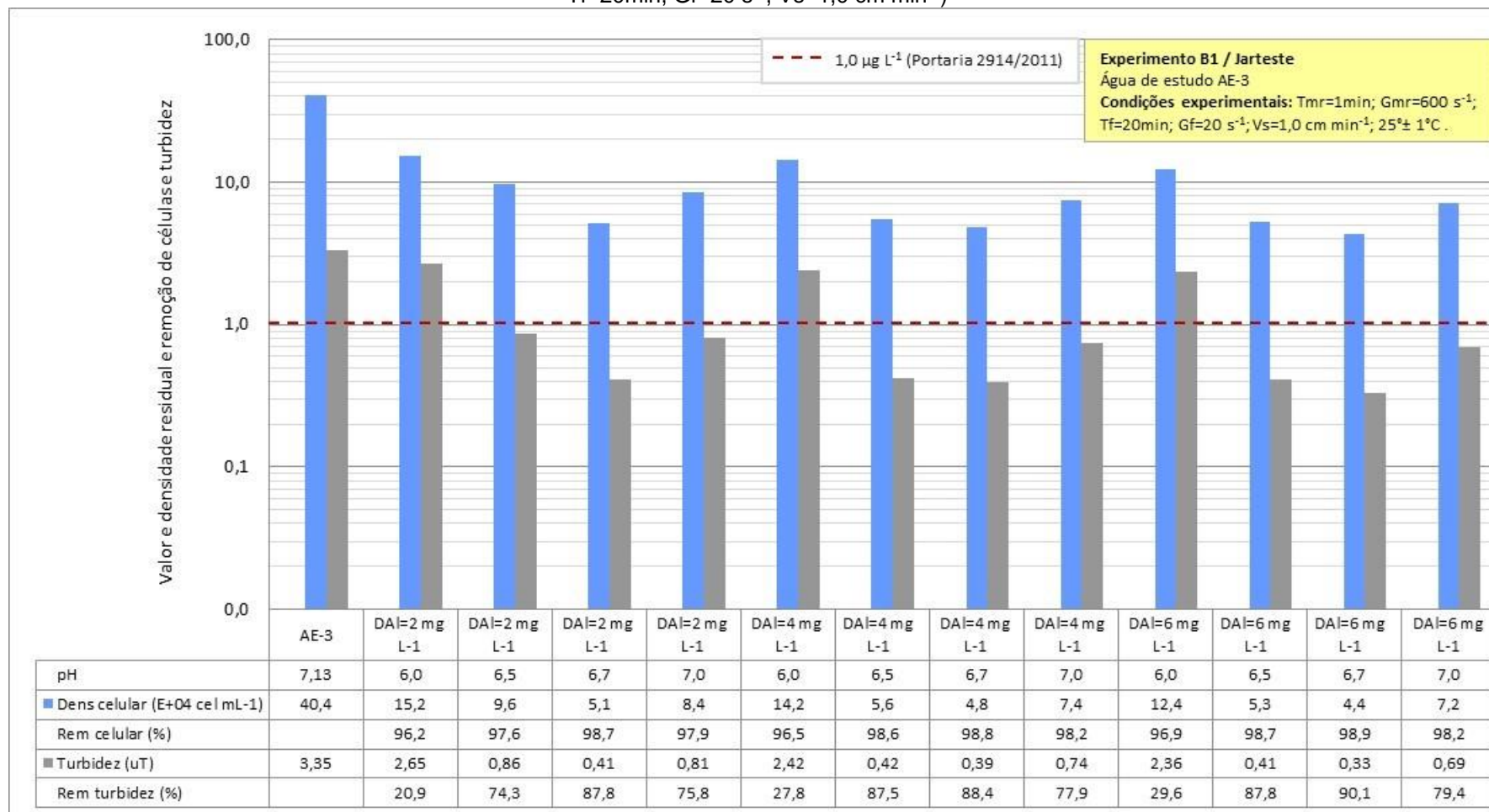
Os Experimentos B1, B2 e B3 foram realizados com a água de estudo AE-3 preparada com adição de extrato de MCs e cultura de *Microcystis* sp., em água potável isenta de cloro, resultando em 19,44 µg L⁻¹ de MCs extracelulares e 30,75 µg L⁻¹ de MCs totais e em 4,02x10⁵ cel mL⁻¹ de *M. sp.*

5.4.1 Experimento B1 – Ciclo completo com filtração em areia

Para simulação do tratamento por ciclo completo, primeiramente, foi determinada a condição de maior eficiência de coagulação, empregando as etapas de coagulação, floculação e sedimentação. Os resultados do Experimento B1 são apresentados no Gráfico 5.

De uma forma geral, comparando-se os valores residuais de densidade celular e turbidez pôde-se observar que as maiores remoções ocorrem para o pH de 6,7; independente da dosagem de alumínio aplicada, corroborando os resultados obtidos por Fonseca (2014). Para este valor de pH, as dosagens de alumínio de 4,0 e 6,0 mg L⁻¹ apresentaram as maiores eficiências de remoção desses parâmetros, com diferença de apenas 2%, o que não justifica a adoção da maior dosagem. Assim, selecionou-se como condição de maior eficiência de coagulação: dosagem de 4,0 mg L⁻¹ e pH 6,7.

Gráfico 5 – Valor e densidade residual de células de *Microcystis* sp e de turbidez da AE-3 e dos sobrenadantes do Experimento B1 . (Tmr=1min, Gmr=600 s⁻¹, Tf=20min, Gf=20 s⁻¹, Vs=1,0 cm min⁻¹)



Dal:dosagem de alumínio

Fonte: o autor (2016)

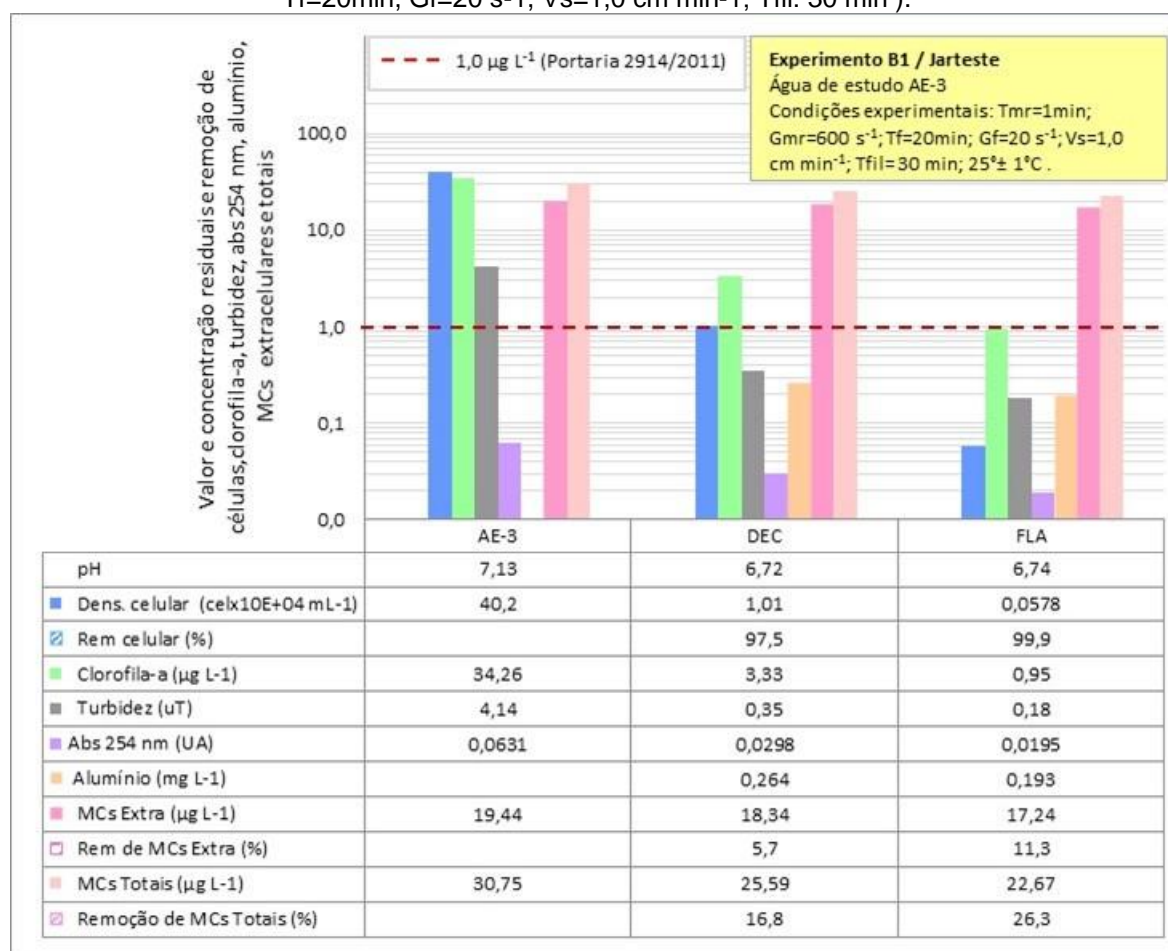
Para a seleção da dosagem do PAC, considerou-se também a concentração residual de alumínio na água após tratamento, uma vez que de acordo com a Portaria MS 2914/2011, o limite máximo permitido de alumínio é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). É importante monitorar este parâmetro, uma vez que o alumínio é um composto neurotóxico associado à encefalopatias graves. Estão sendo realizadas pesquisas associando à ingestão de alumínio à incidência do mal de Alzheimer, doença cerebral degenerativa (FREITAS, BRILHANTE & ALMEIDA, 2001). Logo a ingestão de água contendo concentração superior à estabelecida na legislação pode acarretar prejuízos à saúde.

Chow *et al.*, (1999) investigaram condições de maior eficiência de coagulação, em escala de bancada, utilizando o sulfato de alumínio, para águas naturais do reservatório South Para, na Austrália, contendo $4,5 \times 10^5 \text{ cel mL}^{-1}$ de *Microcystis aeruginosa*. Após a realização de ensaios de coagulação, obteve como melhor resultado: dosagem de alumínio de $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ e pH de 6,7; condições próximas às obtidas neste trabalho.

Sun *et al.*, (2012) avaliaram as condições de coagulação, em escala de bancada, que que acarretariam em menor lise celular, evitando a liberação de cianotoxinas dissolvidas. Para tanto, foram adicionadas culturas de *Microcystis aeruginosa* da ordem de $2 \times 10^6 \text{ cel mL}^{-1}$ às águas naturais do reservatório Queshan Reservoir. Após comparar diferentes concentrações de alumínio, agitação rápida e lenta, verificou-se como melhor condição de coagulação a dosagem de $4,7 \text{ mg L}^{-1}$ de Al, mistura rápida de 250 rpm com tempo de 1 min e mistura lenta de 20 rpm com tempo de 20 min. Apesar de não fazer menção ao pH utilizado, as demais condições se aproximam das utilizadas neste estudo.

Em seguida, foi realizado o experimento de reprodução do tratamento por ciclo completo, incluindo a filtração em areia, para a condição de maior eficiência de coagulação determinada, cujos resultados estão apresentados no Gráfico 6. Para avaliar a eficiência deste tratamento, foram caracterizadas as amostras do sobrenadante – DEC e do filtrado em areia – FLA, em relação aos parâmetros de densidade celular, turbidez, clorofila-a, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares e totais.

Gráfico 6 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, clorofila-a, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares e totais da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento B1 com condições de maior eficiência de coagulação (Tmr=1min, Gmr=600 s-1, Tf=20min, Gf=20 s-1, Vs=1,0 cm min-1; Tfil: 30 min).



AE-3: Água de estudo tipo 3; DEC: amostra decantada; FLA: amostra filtrada

Fonte: o autor (2016)

Na etapa de sedimentação, verificou-se remoção celular de 97,5% e densidade porcentagens de remoção residual de $1,01 \times 10^4$ cel mL⁻¹, superior à redução obtida no experimento anterior. Na filtração, a remoção celular foi de 99,9% e a densidade residual de *Microcystis* sp. foi 578 cel mL⁻¹. Tais valores evidenciam a elevada eficiência do tratamento por ciclo completo, especialmente na etapa de filtração, para retenção de células intactas e, conseqüentemente de MCs intracelulares (CHORUS; BARTRAM, 1999; DRIKAS *et al.*, 2001; LIBÂNIO, 2010; ALBUQUERQUE JR, 2006; TEIXEIRA & ROSA, 2007; KURODA *et al.*, 2006; 2010, DI BERNARDO *et al.*, 2006).

Em relação às MCs totais e extracelulares, observou-se, após etapa da sedimentação, concentrações residuais de 25,59 e 18,34 µg L⁻¹ com remoções de 6,8 e 5,7%, respectivamente. Após filtração, os residuais de MCs totais e

extracelulares foram de 22,67 e 17,24 $\mu\text{g L}^{-1}$, que corresponderam às remoções de 26,3 e 11,3%, respectivamente.

As concentrações residuais de MCs totais e extracelulares observadas ao final do tratamento por ciclo completo, evidenciaram a reduzida eficiência dessa técnica para remoção de MCs dissolvidas. Logo, existe a necessidade de realizar à associação de técnicas complementares ao tratamento por ciclo completo, como descrito por Himberg *et al.*, (1989); Newcombe e Nicholson, (2004); Lambert *et al.*, (1996), Chow *et al.* (1999), Drikas *et al* (2001), De Júlio, (2009); Dixon *et al.*, (2011), entre outros autores.

Guerra (2012) realizou o tratamento por ciclo completo para água de estudo contendo 22,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs e verificou, após a filtração em areia, concentrações residuais de 18,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs, apresentando remoções da ordem de 18%. Morais (2012) obteve resultados similares, apesar da baixa concentração de MCs na água de estudo (3,27 $\mu\text{g L}^{-1}$). Após filtração obteve valores residuais de 2,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ com remoção de 25,7%, o que comprova que mesmo com baixas concentrações de MCs, o ciclo completo não é capaz de produzir água com qualidade compatível à Portaria MS 2914/2011. Tais valores corroboram os resultados obtidos neste estudo, enfatizando a necessidade de associar o tratamento por ciclo completo à uma técnica complementar, eficiente especialmente na remoção de toxinas dissolvidas.

Em relação à clorofila-a, absorvância 254 nm e turbidez, verificou-se que houve elevada redução destes parâmetros no tratamento por ciclo completo. Na sedimentação, observou-se a remoções de 90,3%, 52,8% e 91,5% (com concentrações residuais de 3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$; 0,0298 UA e 0,35 uT). Após filtração, estas remoções foram ainda mais elevadas apresentando reduções de 97,2%, 69,1% e 95,7% (com concentrações remanescentes de 0,95 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,0195 UA e 0,18 uT). Estes parâmetros estão diretamente relacionados à presença de cianobactérias e portanto, de acordo com os resultados obtidos, acompanharam a redução da densidade celular *M. sp.*, demonstrando a eficiência do tratamento por ciclo completo na remoção de células.

A Portaria MS 2914/2011, no Anexo II, determina que o valor máximo permitido de turbidez, após o tratamento de água, por técnica que faz uso da filtração rápida, é de 0,5 uT, em 95% das amostras analisadas (BRASIL, 2011). Sendo assim,

verificou-se que, nas condições de estudo, a água tratada por ciclo completo, atendeu ao limite de turbidez, já na etapa de sedimentação.

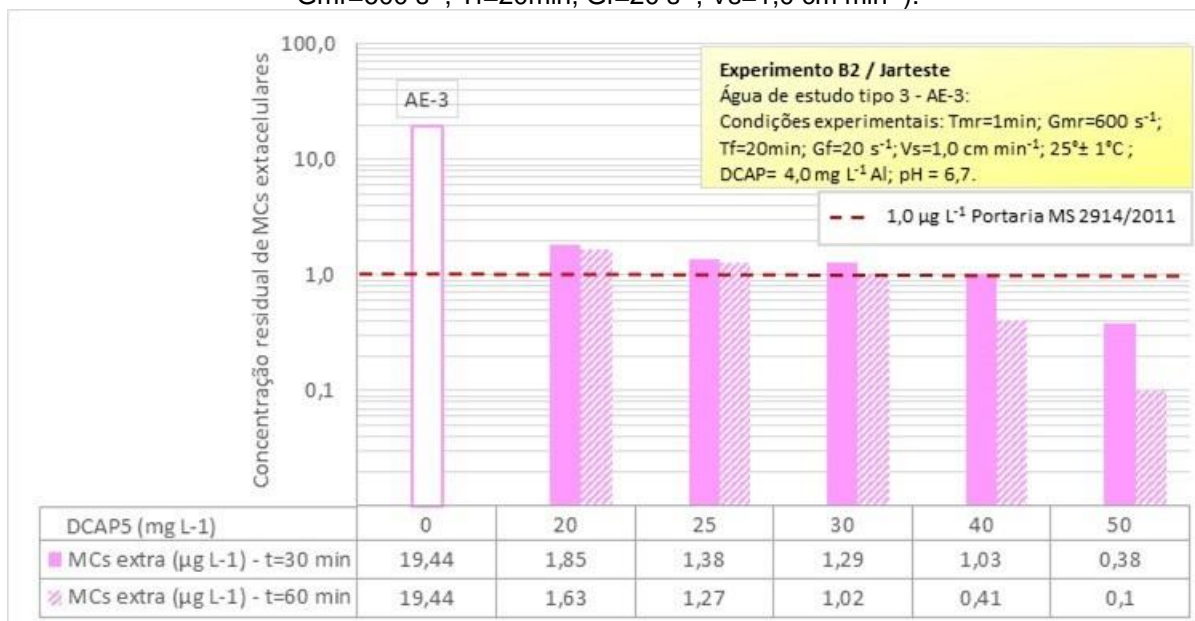
Com o objetivo de controlar a qualidade da água tratada por ciclo completo também em relação à concentração residual de alumínio, devido aos efeitos prejudiciais à saúde, foi realizada a análise de alumínio residual, após as etapas de sedimentação e filtração. A Portaria MS 2914/2011, do Ministério da Saúde, no anexo X, enquadra o alumínio no padrão organoléptico de potabilidade, e limita a concentração máxima de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ deste metal na água tratada (BRASIL, 2011). Ao final do tratamento por ciclo completo no experimento de reprodução, a concentração residual de alumínio foi de $0,19 \text{ mg L}^{-1}$, atendendo ao limite estabelecido pela referida legislação.

Considerando os resultados obtidos para o tratamento por ciclo completo, pôde-se observar que esta técnica mostrou-se eficiente para remoção de células de *M. sp* e, conseqüentemente, de MCs intracelulares, entretanto, pouco efetiva para remoção de MCs extracelulares. Sendo assim, para atender a Portaria MS 2914/2011 e garantir a qualidade de água, o tratamento por ciclo completo requer a associação à técnicas complementares eficientes na remoção de MCs extracelulares.

5.4.2 Experimento B2 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP nacional selecionado e filtração em areia

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP, foram realizados novos experimentos para definir as dosagens do CAP nacional selecionado no Experimento A1 – CAP 5, que corresponderam às maiores remoções de MCs extracelulares. Para tanto, foram investigadas as dosagens de 20, 25, 30, 40 e 50 mg L^{-1} de CAP com tempos de contato de 30 e 60 minutos e empregados os parâmetros operacionais de Jarreste descritos na Tabela 12. Os resultados obtidos de concentração residual de MCs nos sobrenadantes estão apresentados no Gráfico 7.

Gráfico 7 – Concentração residual de MCs da AE-3 e sobrenadantes para diferentes dosagens do CAP nacional selecionado e tempos de contato de 30 e 60 mins / Experimento B2 (T_{mr}=1min, G_{mr}=600 s⁻¹, T_f=20min, G_f=20 s⁻¹, V_s=1,0 cm min⁻¹).



Fonte: o autor (2016)

Para o tempo de contato de 30 min, verificou-se que as dosagens de 20, 25, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ de CAP, resultaram em concentrações residuais de 1,85; 1,38; 1,29; 1,03 e 0,38 µg L⁻¹ de MCs, respectivamente. Sendo assim, apenas a dosagem de 50 mg L⁻¹ de CAP foi capaz de produzir efluente com qualidade compatível à Portaria MS 2914/2011, apresentando valor residual abaixo de 1,0 µg L⁻¹ de MCs.

Para as mesmas dosagens e tempo de contato de 60 min, as concentrações residuais de MCs foram de 1,63; 1,27; 1,02; 0,41 e 0,10 µg L⁻¹, respectivamente. Logo, a dosagem de CAP necessária para atender a Portaria MS 2914/2011, para o tempo de contato de 60 min foi a de 40 mg L⁻¹, inferior à requerida para o tempo de contato de 30 min.

De acordo com o esperado, estas dosagens foram as mesmas encontradas no Experimento A2, realizado em mesa agitadora e volume reacional de 40 mL com a AE-2, contendo MCs e células de *M. sp.*, no qual pôde-se constatar que a adsorção com CAP, requer a dosagem de 50 mg L⁻¹ de CAP, para o tempo de contato de 30 min e de 40 mg L⁻¹ de CAP, para o tempo de contato de 60 min, para que a legislação vigente seja atendida, associado ou não à coagulação. Desse modo, evidencia-se novamente, a limitada contribuição das etapas de coagulação, floculação e sedimentação para remoção de MCs dissolvidas.

O estudo desenvolvido por Ho *et al.*, (2011) verificou a remoção de MCs, utilizando a adsorção em CAP, para amostras contendo $22 \mu\text{g L}^{-1}$ de MCs, produzidas a partir da adição de extratos de MCs purificadas à água bruta proveniente da ETA Waikerie, na Austrália. Foram averiguadas as dosagens de 5, 10, 25, 50 e 100 mg L^{-1} de CAP e observada àquela capaz de reduzir a concentração inicial de MCs a valores inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Como resultado, verificou que apenas dosagens superiores a 50 mg L^{-1} de CAP com tempo de contato de 30 minutos seria capaz de atender à legislação.

Müller (2008) avaliou a eficiência da adsorção em CAP, proveniente de madeira, aplicado 5 minutos antes da coagulação, para uma água de estudo contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de MCs e dosagens de 20 e 85 mg L^{-1} de CAP. Segundo a autora, a dosagem de 20 mg L^{-1} foi empregada, uma vez que é comumente utilizada nas ETAs, já a dosagem de 85 mg L^{-1} foi obtido através da equação específica do processo adsorptivo estudado. Como resultado, foram obtidos valores residuais de 1,2 e $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de MCs, para as respectivas dosagens de CAP.

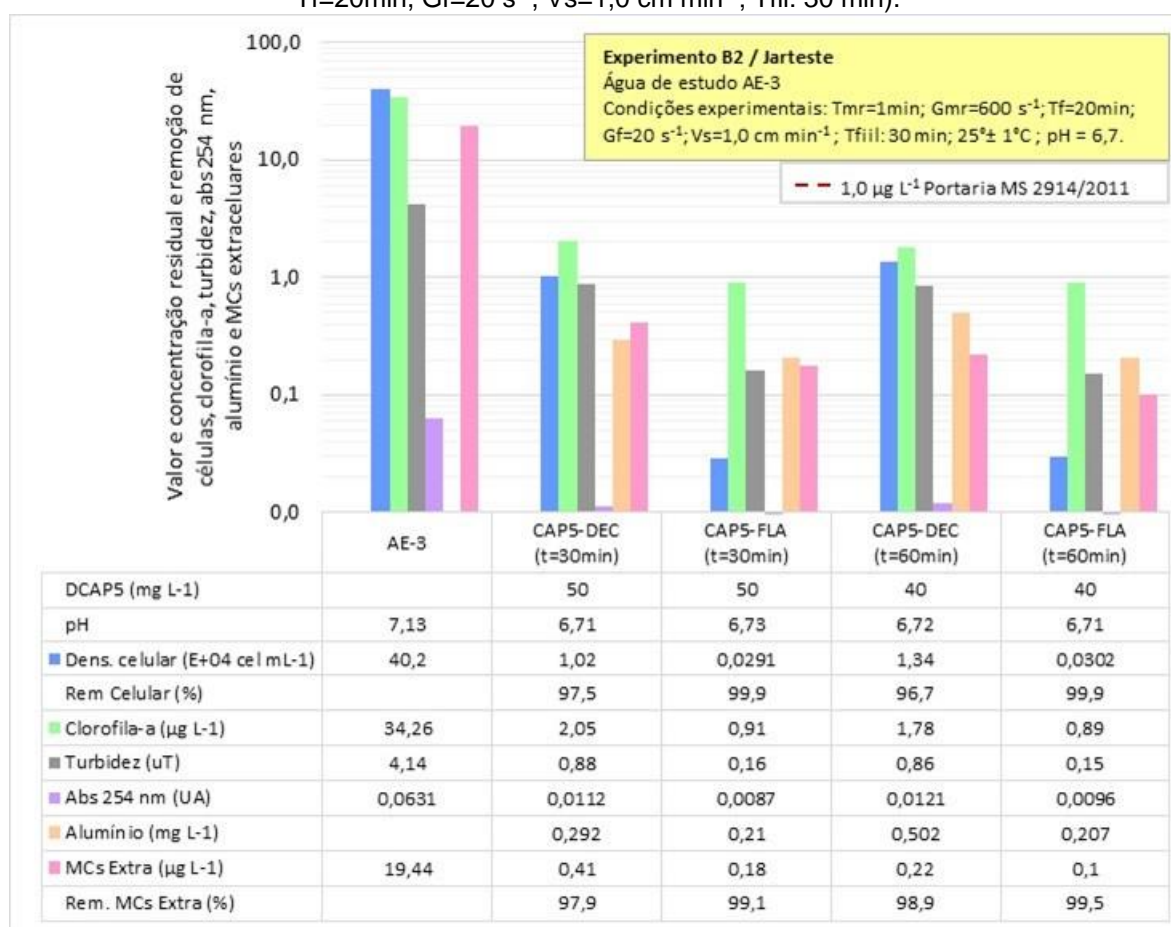
De modo geral, observou-se com os resultados dos experimentos e em dados da literatura, a necessidade de empregar dosagens de 50 mg L^{-1} de CAP, para atender ao limite máximo de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de MCs, para o tratamento de águas contendo MCs dissolvidas da ordem de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ou superior. Entretanto, é imprescindível a realização de testes preliminares para selecionar a dosagem de CAP necessária, para a amostra de estudo.

Considerando os resultados obtidos, foram realizados experimentos de reprodução para simulação do tratamento de água por ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAP e filtração em areia, para as seguintes situações:

- Aplicação da dosagem de 40 mg L^{-1} de CAP; simulando a adição de CAP na captação de água bruta, mantendo o carvão em contato com as MCs até o início da sedimentação e totalizando 60 minutos de tempo de contato;
- Aplicação da dosagem de 50 mg L^{-1} de CAP, simulando a adição de CAP, 1 min após o início da coagulação até a etapa de sedimentação e totalizando 30 minutos de tempo de contato.

Para avaliar a eficiência do tratamento por ciclo completo, foram caracterizadas as amostras do sobrenadante – CAP-DEC e do filtrado em areia – CAP-FLA, em relação aos parâmetros de desempenho: densidade celular, turbidez, clorofila-a, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares. Os resultados estão apresentados no Gráfico 8.

Gráfico 8 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, clorofila-a, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares e totais da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento B2 com condições de maior eficiência de coagulação ($T_{mr}=1\text{min}$, $G_{mr}=600\text{ s}^{-1}$, $T_f=20\text{min}$, $G_f=20\text{ s}^{-1}$, $V_s=1,0\text{ cm min}^{-1}$; T_{fil} : 30 min).



Fonte: o autor (2016)

De acordo com os valores observados no Gráfico 8, verificou-se que os parâmetros de turbidez, densidade celular, alumínio residual, clorofila-a e 254 nm, nas etapas de sedimentação e filtração, empregando as dosagens de 50 e 40 mg L⁻¹ para os tempos de contato de 30 e 60 mins, respectivamente, não apresentaram diferenças relevantes de remoção, quando comparados aos resultados obtidos no Experimento B1, realizado com o emprego do tratamento por ciclo completo e filtração em areia sem adsorção.

Para avaliar a eficiência de remoção de MCs, foram realizadas análises residuais apenas para as MCs extracelulares, uma vez que não foi possível separar as células de *M. sp.* das partículas de CAP e que o procedimento de lise celular para liberação das MCs intracelulares acarretaria no prolongamento do tempo de contato do CAP com as amostras.

Sendo assim, em relação as MCs extracelulares verificou-se, para dosagem de CAP de 50 mg L⁻¹ e tempo de contato de 30 min, na etapa de sedimentação e filtração, remoções de 97,9 e 99,1% e valores residuais de 0,41 e 0,18 µg L⁻¹, respectivamente. Para os experimentos realizados com dosagem de CAP de 40 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 min, obteve-se, na etapa de sedimentação e filtração, remoções de 98,9 e 99,5% e concentrações residuais de 0,22 µg L⁻¹ e 0,10 µg L⁻¹, respectivamente.

Observando os resultados obtidos para MCs extracelulares, verificou-se que o maior tempo de contato e menor dosagem de CAP, apresentou maiores percentuais de remoção para as etapas de sedimentação e filtração, porém, a Portaria MS 2914/2011, em relação às MCs, foi atendida para as duas condições do experimento.

De modo geral, pode-se concluir que o tratamento por ciclo completo associado à adsorção, foi capaz de produzir efluente com baixas concentrações de MCs e dos demais parâmetros avaliados, demonstrando ser uma alternativa técnica eficiente para o tratamento de água contendo células de *M. sp.* e MCs.

5.4.3 Experimento B3 – Seleção dos CAGs de maior eficiência

Com o objetivo de selecionar os CAGs de maior eficiência em relação à remoção de MCs, foi utilizado o efluente final do tratamento por ciclo completo com filtração em areia, com concentração de 17,24 µg L⁻¹ de MCs extracelulares e 22,67 de MCs totais e 578 cel mL⁻¹ de *M. sp.* No Gráfico 9 e na Tabela 16 estão apresentados os resultados de concentração residual de MCs extracelulares após filtração em areia (tratamento por ciclo completo) e após adsorção com tempo de contato de 20 mins obtidos para cada CAG ao longo do tempo.

Gráfico 9 – Concentração residual de MCs no efluente do tratamento por ciclo completo após filtração em areia e após adsorção com tempo de contato de 20 mins em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento B3

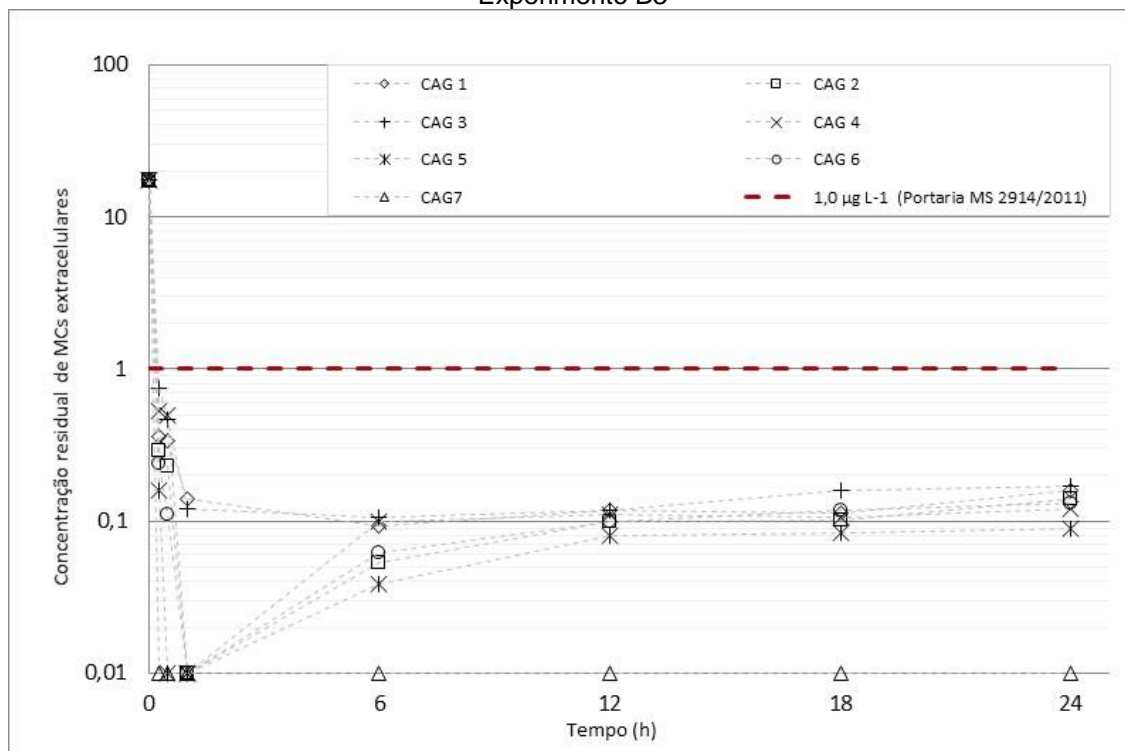


Tabela 16 – Concentração residual de MCs no efluente do tratamento por ciclo completo após filtração em areia e após adsorção em diferentes CAGs ao longo do tempo / Experimento B3

Tempo (h)	CAG1	CAG2	CAG3	CAG4	CAG5	CAG6	CAG7
0	17,44	17,44	17,44	17,44	17,44	17,44	17,44
0,25	0,36	0,29	0,74	0,53	0,16	0,24	0
0,5	0,34	0,23	0,47	0,50	0	0,11	0
1	0,14	0	0,12	0	0	0	0
6	0,0	0,05	0,11	0,10	0,04	0,06	0
12	0,12	0,10	0,12	0,11	0,08	0,10	0
18	0,11	0,10	0,16	0,11	0,08	0,12	0
24	0,16	0,14	0,17	0,12	0,08	0,13	0

Fonte: o autor (2016)

Comparando-se os valores de MCs extracelulares obtidos ao longo do experimento, observou-se sistematicamente, concentrações residuais inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ao longo do tempo para todos os CAGs avaliados, atendendo ao valor limite estabelecido pela Portaria MS 2914/2011.

As amostras coletadas nos tempos de 15 e 30 mins apresentaram as maiores concentrações residuais de MCs, provavelmente, devido à fase de transição e saturação remanescente dos poros adsorptivos, ao passo que as menores concentrações foram observadas para o tempo de contato de 1 h. Para as demais coletas, verificou-se concentrações residuais abaixo do limite de detecção de 0,16

$\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs, observando elevada remoção deste parâmetro quando comparado aos resultados obtidos no Experimento B1, utilizando o emprego de tratamento por ciclo completo sem adsorção em CAP.

Para o tempo de 24 hs foi realizada a última coleta e observou-se que os FCAGs 2, 4, 5 e 7^(*), apresentaram os menores residuais de MCs, com valores abaixo do limite de detecção. Foram observadas concentrações residuais de MCs apenas para os FCAGs 1 e 3, com concentrações de 0,16 e 0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Confirmando a hipótese apresentada na discussão do Experimento A1 e por diversos autores (Donati *et al.*, 1994, Pendleton *et al.*, 2001 e Kuroda *et al.*, 2005), pôde-se constatar que a adsorção de MCs está associada diretamente ao volume de mesoporos presentes no carvão, uma vez que os CAGs 5 e 7^(*), com os maiores IAM (190 e 199 mg g^{-1} , respectivamente), apresentaram maior remoção de MCs para todos os tempos e o CAG3, com menor IAM (11 mg g^{-1}) apresentou os maiores residuais de MCs. Desse modo, para os Experimentos C2 e C4, serão empregados os CAGs 5 e 7^(*).

Lambert *et al.* (1996) avaliaram a remoção de MCs com concentração inicial de aproximadamente de 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ empregando o tratamento por ciclo completo com filtração em areia, filtração/adsorção em CAG e cloração. Na coagulação e sedimentação observou-se o aumento da concentração residual (3,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) dessas toxinas, evidenciando a ocorrência de lise celular nessas etapas. Após filtração em areia, a concentração verificada foi de 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs e após adsorção em CAG e cloração, o residual foi de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs. Sendo assim foi possível constatar, mesmo com concentração inicial baixa, a eficiência da filtração/adsorção em CAG para remoção de MCs extracelulares.

O estudo realizado por Oliveira e Azevedo (2004), utilizando concentrações de MCs de 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, avaliou a capacidade adsortiva para três CAGs: CAG1 de origem vegetal, microporos desenvolvidos e tempo de contato de 0,15 min, o CAG2 e CAG3 com mesoporos desenvolvidos e de origem mineral e animal e tempo de contato de 0,15 e 0,29 min, respectivamente. Considerando o residual de MCs, observou-se que o CAG3 apresentou melhor desempenho, removendo 97,8% das MCs, seguido pelo CAG2, com percentual de remoção de 80% e o CAG1, com remoção da ordem de 65%.

Os resultados obtidos por Oliveira e Azevedo, (2004) corroboram com o presente trabalho, em relação aos mesoporos, uma vez que carvões mesoporosos podem adsorver elevadas concentrações de MCs. Entretanto, discordam quanto ao material de partida, uma vez que o melhor CAG para o presente estudo foi o de origem vegetal e para o trabalho desenvolvido por Oliveira e Azevedo (2004) foi o CAG de origem animal.

Guerra (2012) realizou o tratamento de águas contendo células de cianobactérias e MCs, por ciclo completo associado à filtração/adsorção para os CAGs 1 e 2, com tempo de contato de 45 seg (tempo teórico), utilizando efluente obtido após filtração em areia, com concentração de MCs de $18,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Observou para o CAG1 e CAG2 valores residuais de MCs inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, até 8 e 2 hs, respectivamente. Entretanto após este período de tempo, os valores residuais de MCs aumentaram. O autor apresentou volume de microporos de 0,210 e de 0,209 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para os CAGs 1 e 2, respectivamente, mas não determinou os volumes específicos de mesoporos nem os IAMs dos CAGs empregados, dificultando qualquer inferência sobre a capacidade adsortiva em relação às MCs, para estes carvões.

De acordo com os resultados observados na literatura e obtidos no Experimento B3, pôde-se constatar que o emprego da filtração/adsorção, utilizando CAG foi eficiente na remoção de MCs extracelulares e que os CAGs com maior volume de mesoporos desenvolvidos e elevados valores de IAM apresentaram maior capacidade de adsorção de MCs dissolvidas, de modo a atender a legislação vigente no período do experimento.

5.5 EXPERIMENTO C – CARACTERIZAÇÃO COMPLEMENTAR DOS CARVÕES SELECIONADOS (NACIONAIS E IMPORTADOS)

Considerando os resultados dos Experimentos A1 e B3, realizados para seleção respectivamente, dos CAPs e CAGs, de maior capacidade adsortiva para MCs, foram selecionados os CAPs 5 (nacional) e 8^(*) (importado) e os CAGs 5 (nacional) e 7^(*) (importado).

Em relação às análises das áreas de superfícies específicas (BET) e distribuição de volume específico em função do tamanho do poro para os CAPs selecionados (Tabela 17), pôde-se constatar que:

- O CAP 5 apresentou área de superfície específica (BET) total de 874,7 m² g⁻¹, sendo que os microporos contribuíram com uma área de 609,9 m² g⁻¹ (70%). Do volume específico total de poros de 0,547 cm³ g⁻¹, os microporos contribuíram com aproximadamente 46% (0,250 cm³ g⁻¹), sendo 0,109 cm³ g⁻¹ de microporos primários (<0,8 nm) e 0,141 cm³ g⁻¹ de microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de 267,8 m² g⁻¹ (30%) e o volume específico de poros de 0,297 cm³ g⁻¹ (54%).
- O CAP 8^(*) apresentou área de superfície específica (BET) total de 1074 m² g⁻¹, sendo que os microporos contribuíram com uma área de 642,5 m² g⁻¹ (60%). Do volume total de poros de 0,844 cm³ g⁻¹, os microporos contribuíram com aproximadamente 30% (0,249 cm³ g⁻¹), sendo 0,056 cm³ g⁻¹ de microporos primários (<0,8 nm) e 0,193 cm³ g⁻¹ de microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de 431,5 m² g⁻¹ (40%) e o volume específico de poros de 0,595 cm³ g⁻¹ (70%).

Tabela 17 – Caracterização complementar dos CAPs selecionados em função da área de superfície específica (BET) e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros		CAP	
		5	8 ^(*)
Área de superfície específica (BET) (m ² g ⁻¹)	Microporo	609,9 (70%)	642,5 (60%)
	Mesoporo	267,8 (30%)	431,5 (40%)
	Total	874,7	1074
Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)	Microporo Primário (<0,8 nm)	0,109 (20%)	0,056 (6%)
	Microporo secundário (0,8 a 2 nm)	0,141 (26%)	0,193 (23%)
	Mesoporo (2 a 50 nm)	0,297 (54%)	0,595 (70%)
	Total	0,547	0,844

Fonte: o autor (2016)

Analisando os dados da Tabela 17, pode-se observar que os carvões selecionados apresentaram mesoporosidade bem desenvolvida com volume específico de poros de 0,297 e 0,595 cm³ g⁻¹, comparados aos resultados do volume de mesoporos do CAP nacional selecionado por Kuroda *et al.*, (2005), que apresentou volume de mesoporos de 0,09 cm³ g⁻¹.

Comparando-se os valores dos volumes específicos de mesoporos dos CAPs 5 e 8^(*) pôde-se comprovar a hipótese de que os CAPs de maior IAM, correspondem aos de maior volume específico de mesoporos, que constituem os sítios de adsorção de moléculas orgânicas de elevada massa molecular, como as MCs.

Do mesmo modo, foi realizada a análise das áreas de superfícies específicas (BET) e distribuição de volume específico em função do tamanho do poro para os CAGs selecionados (Tabela 18) e pôde-se constatar que:

- O CAG 5 apresentou área de superfície específica (BET) total de 818,27 m² g⁻¹, sendo que os microporos contribuíram com uma área de 717,1 m² g⁻¹ (88%). Do volume específico total de poros de 0,419 cm³ g⁻¹, os microporos contribuíram com aproximadamente 75% (0,323 cm³ g⁻¹), sendo 0,035 cm³ g⁻¹ de microporos primários (<0,8 nm) e 0,288 cm³ g⁻¹ de microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de 101,17 m² g⁻¹ (12%) e o volume específico de poros de 0,106 cm³ g⁻¹ (25%).
- O CAG 7^(*) apresentou área de superfície específica (BET) total de 1021 m² g⁻¹, sendo que os microporos contribuíram com uma área de 807,9 m² g⁻¹ (79%). Do volume total de poros de 0,554 cm³ g⁻¹, os microporos contribuíram com aproximadamente 64% (0,353 cm³ g⁻¹), sendo 0,140 cm³ g⁻¹ de microporos primários (<0,8 nm) e 0,213 cm³ g⁻¹ de microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm). Em relação aos mesoporos, a área de BET foi de 213,1 m² g⁻¹ (21%) e o volume específico de poros de 0,201 cm³ g⁻¹ (36%).

Tabela 18 – Caracterização complementar dos CAGs selecionados em função da área de superfície específica (BET) e da distribuição de volume específico em função do tamanho do poro

Parâmetros da caracterização dos poros		CAG	
		5	7 ^(*)
Área de superfície específica (BET) (m ² g ⁻¹)	Microporo	717,1 (88%)	807,9 (79%)
	Mesoporo	101,1 (12%)	213,1 (21%)
	Total	818,2	1021
Volume específico em função do tamanho do poro (cm ³ g ⁻¹)	Microporo Primário (<0,8 nm)	0,035 (8%)	0,140 (25%)
	Microporo secundário (0,8 a 2 nm)	0,288 (67%)	0,213 (39%)
	Mesoporo (2 a 50 nm)	0,106 (25%)	0,201 (36%)
	Total	0,429	0,554

Fonte: o autor (2016)

De uma forma geral, os valores de volume específico de mesoporos dos CAGs selecionados resultaram bem inferiores aos dos CAPs selecionados. No entanto, dados similares foram encontrados na literatura (Albuquerque Júnior *et al.*, 2006; Kuroda *et al.*, 2005).

Albuquerque Jr *et al.*, (2006) utilizaram 2 CAGs comerciais com volumes de mesoporos de 0,03 e de 0,04 cm³ g⁻¹. A produção de CAGs a partir de bagaço de cana de açúcar e de côco, sob condições otimizadas de ativação, resultaram no aumento de mesoporosidade com volumes de 0,39 e 0,21 cm³ g⁻¹, respectivamente.

Assim, conforme constatado na caracterização preliminar e nos Experimentos A1 e B3, os carvões selecionados CAPs 5 (nacional) e 8^(*) (importado) e CAGs 5 (nacional) e 7^(*) (importado) apresentaram os maiores valores de IAM e mesoporosidade bem desenvolvida em relação aos dados da literatura. Logo, espera-se que a capacidade adsortiva desses carvões seja também elevada.

Para realizar comparação entre os CAPs e CAGs nacionais selecionados e importados, foram realizados novos experimentos de simulação de tratamento por ciclo completo combinado à adsorção. Para a caracterização complementar dos carvões, foram construídas as isotermas e curvas de ruptura, para os CAPs e CAGs nacionais e importados, respectivamente, buscando avaliar a máxima capacidade adsortiva de cada um.

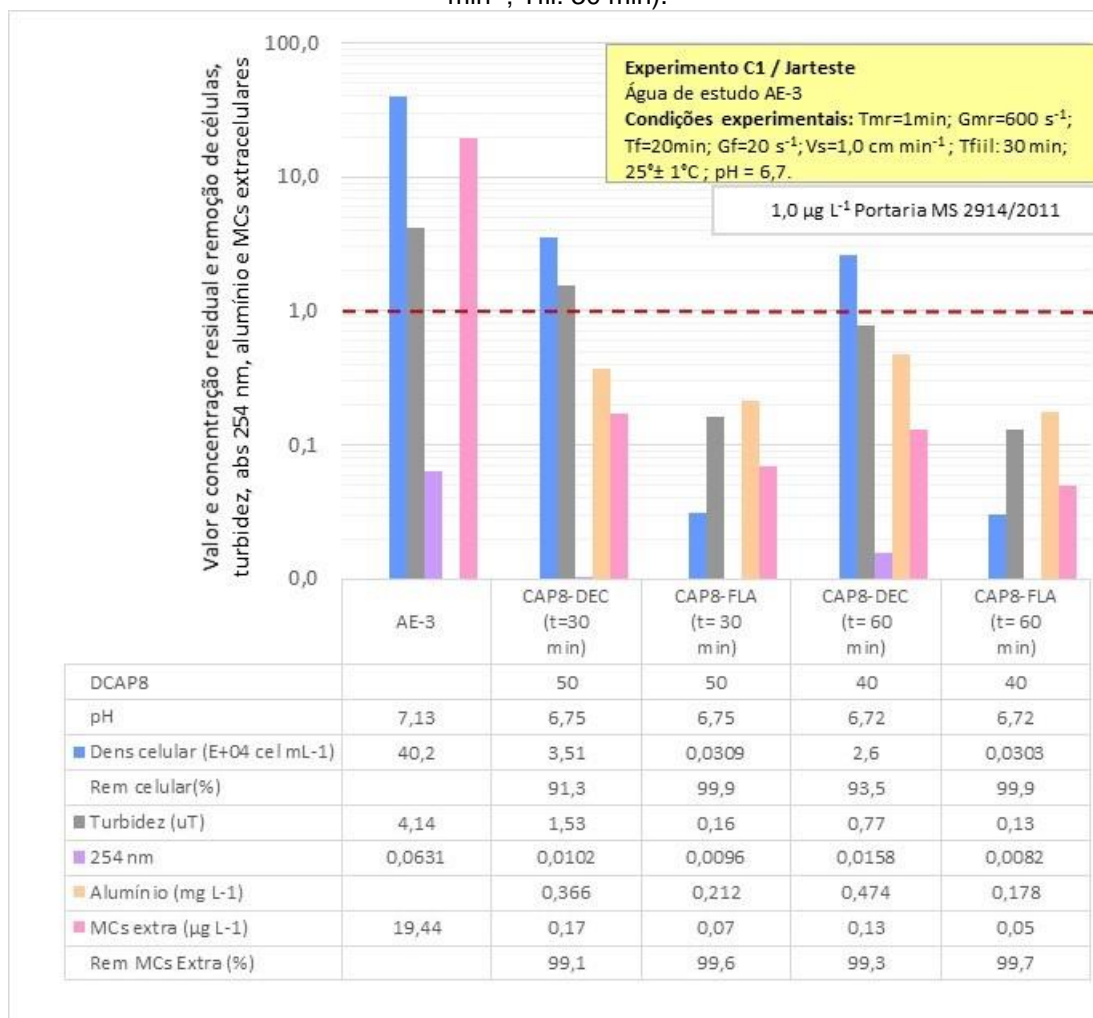
5.5.1 Experimento C1 – Ciclo completo com coagulação associada à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado) e filtração em areia

Para verificar a remoção de MCs para os CAPs selecionados importado – CAP8^(*), em relação ao nacional – CAP5, foram realizados experimentos de reprodução, simulando as etapas de coagulação associada à adsorção em CAP, floculação, sedimentação e filtração em areia. Foram empregadas as mesmas condições de coagulação associada à adsorção para o CAP5, determinadas no Experimento B2: dosagens de 50 e 40 mg L⁻¹ de CAP5 e CAP8^(*), para os tempos de contato de 30 e 60 mins, respectivamente.

Para avaliar comparativamente a eficiência do CAP importado em relação ao nacional, foram utilizadas para adsorção com CAP8^(*), dosagens iguais e 50% inferiores às determinadas para o CAP5: dosagens de 25 e 20 mg L⁻¹ de CAP8^(*) para os tempos de contato de 30 e 60 mins, respectivamente. Os resultados do

Experimento C1, para as dosagens de 50 e 40 mg L⁻¹ de CAP8^(*) estão apresentados no Gráfico 10.

Gráfico 10 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento C1, para dosagens de 50 e 40 mg L⁻¹ de CAP8^(*) (Tmr=1min, Gmr=600 s⁻¹, Tf=20min, Gf=20 s⁻¹, Vs=1,0 cm min⁻¹; Tfil: 30 min).



Fonte: o autor (2016)

Em relação aos parâmetros de densidade celular, turbidez, abs 254 nm e alumínio, pôde-se observar que para as dosagens de CAP8^(*) de 50 mg L⁻¹ com tempo de contato de 30 mins e de 40 mg L⁻¹ com tempo de contato de 60 mins, os valores residuais e ordens de remoção foram similares aos obtidos com o emprego do CAP5, para as duas condições (dosagem e tempo de contato), nas etapas de sedimentação e filtração.

As maiores diferenças foram observadas em relação às MCs extracelulares, uma vez que para a dosagem de CAP8^(*) de 50 mg L⁻¹ e tempo de contato de 30 mins, verificou-se, na sedimentação e filtração, concentrações residuais de 0,17 e 0,07 μg L⁻¹ de MCs e remoções de 99,1 e 99,6%, respectivamente. De modo similar, para a dosagem de CAP8^(*) de 40 mg L⁻¹ e tempo de contato de 60 mins, verificou-se, na sedimentação e filtração, concentrações residuais de 0,13 e 0,05 μg L⁻¹ de MCs e remoções de 99,3 e 99,7%, respectivamente.

Comparando estes resultados com os obtidos no Experimento B2, para as mesmas condições de adsorção, observou-se que o CAP8^(*), já na etapa da sedimentação, apresentou concentração residual de MCs inferior à verificada na filtração com o CAP5 (0,18 μg L⁻¹ de MCs). Além disso, as concentrações residuais de MCs com o CAP8^(*) resultaram cerca de 50% menores em relação às obtidas com o CAP5 no Experimento B2, evidenciando assim, a maior capacidade adsortiva do CAP8^(*) para adsorção de MCs, como era esperado, uma vez que os valores de IAM e de volume específico de mesoporos foram maiores (199 mg g⁻¹ e 0,297 cm³ g⁻¹) em relação aos do CAP5 (134 mg g⁻¹ e 0,595 cm³ g⁻¹).

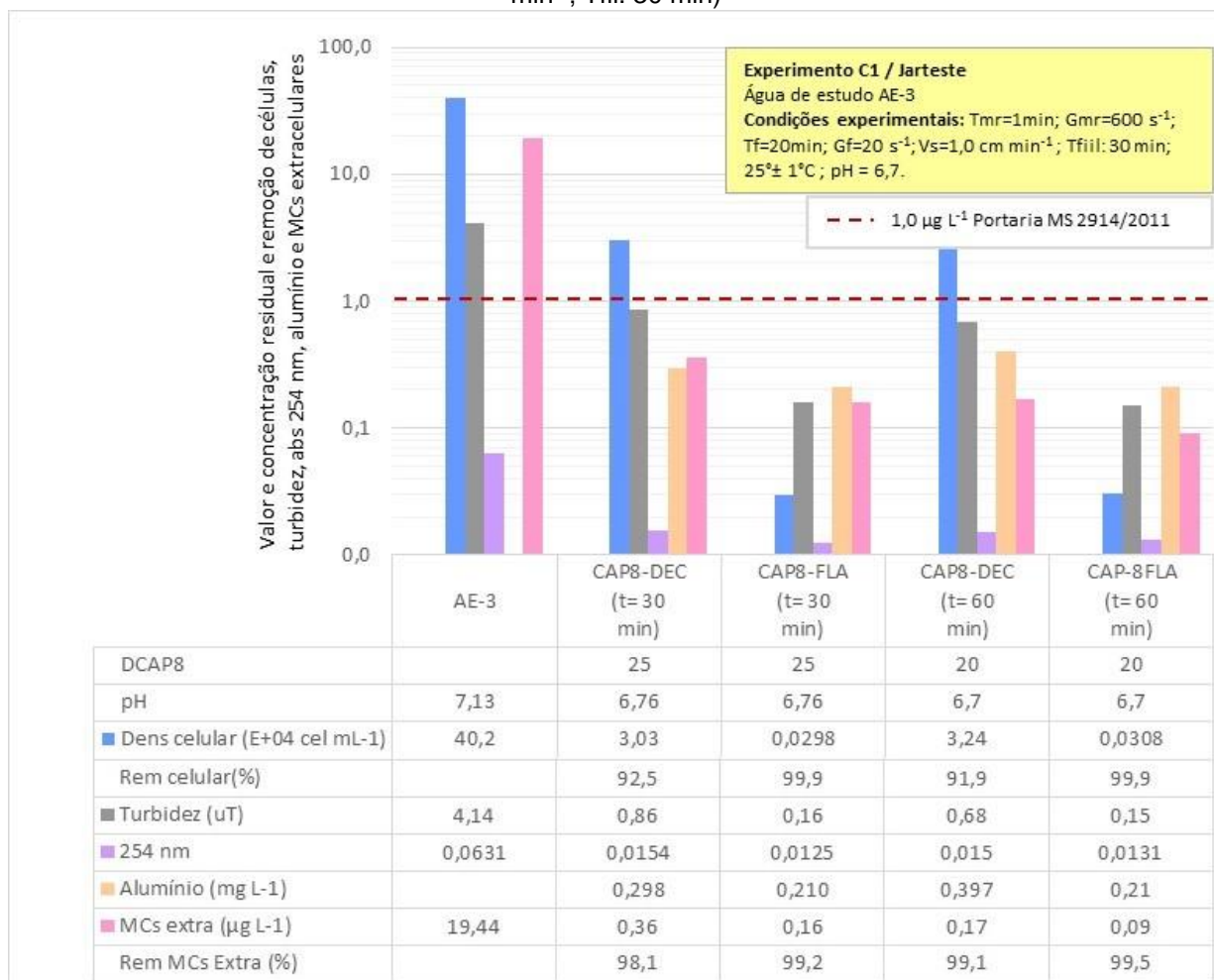
A aplicação de dosagens 50% inferiores de CAP8^(*) (25 e 20 mg L⁻¹ com tempos de contato de 30 e 60 mins, respectivamente) apresentaram concentrações residuais e ordens de remoções próximas às obtidas no experimento B2 com o CAP5 em relação aos parâmetros de densidade celular, turbidez, abs 254 nm, alumínio e também para MCs extracelulares, como apresentado no Gráfico 11.

A aplicação de dosagens 50% inferiores de CAP8^(*) (25 e 20 mg L⁻¹ com tempos de contato de 30 e 60 mins, respectivamente) apresentaram concentrações residuais e ordens de remoções próximas às obtidas no experimento B2 com o CAP5 em relação aos parâmetros de densidade celular, turbidez, abs 254 nm, alumínio e também para MCs extracelulares.

Em relação às MCs dissolvidas a dosagem de 25 mg L⁻¹ de CAP8^(*) e tempo de contato de 30 mins, apresentou, nas etapas de sedimentação e filtração, valores residuais de 0,36 e 0,16 μg L⁻¹ de MCs e remoções de 98,1 e 99,2%, respectivamente. Para a dosagem de 20 mg L⁻¹ de CAP8 e tempo de contato de 60 mins, nas etapas de sedimentação e filtração, observaram-se concentrações residuais de 0,17 e 0,09 μg L⁻¹ de MCs e remoções de 99,1 e 99,5%, respectivamente.

Os resultados obtidos com o emprego de dosagens 50% inferiores às utilizadas para o CAP5 no Experimento B2, confirmaram a elevada eficiência do CAP8^(*) importado em relação ao CAP5 nacional na remoção de MCs.

Gráfico 11 – Valor e concentração residual de densidade celular, turbidez, absorvância 254 nm, alumínio e MCs extracelulares da AE-3 e dos sobrenadantes e filtrados do Experimento C1, para dosagens de 25 e 20 mg L⁻¹ de CAP8^(*) (Tmr=1min, Gmr=600 s⁻¹, Tf=20min, Gf=20 s⁻¹, Vs=1,0 cm min⁻¹; Tfil: 30 min)

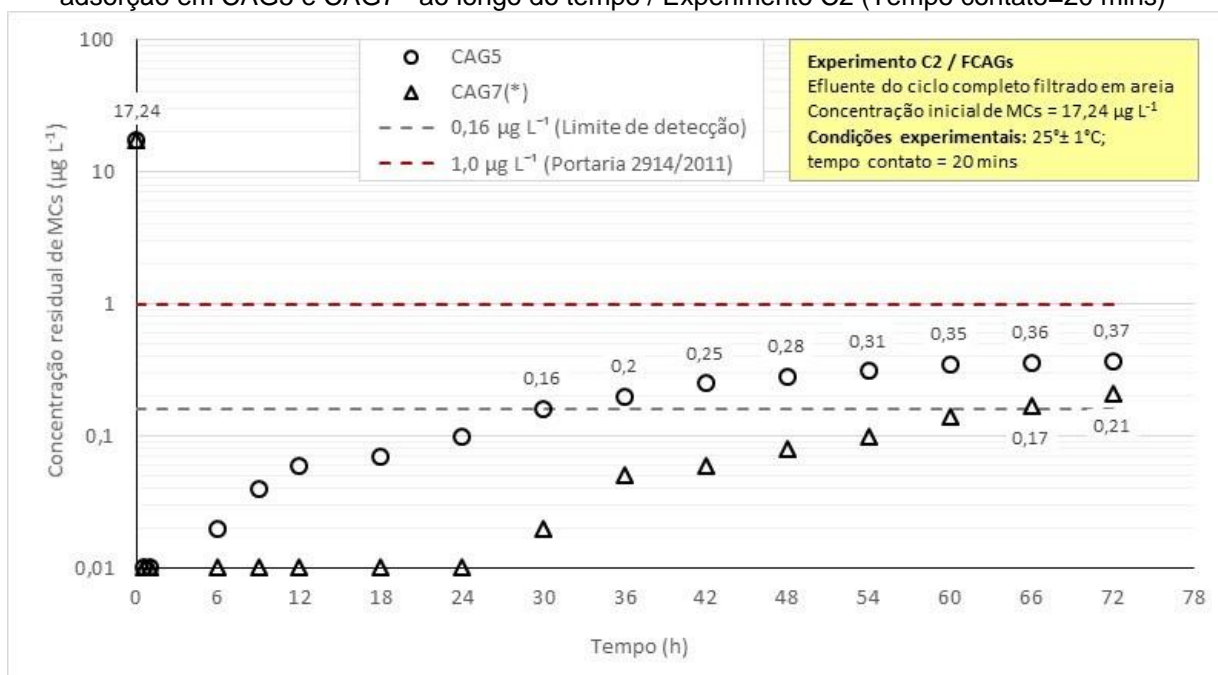


Fonte: o autor (2016)

5.5.2 Experimento C2 – Ciclo completo com filtração em areia e adsorção em CAGs selecionados (nacional e importado)

Para verificar a remoção de MCs para os CAGs selecionados importado – CAG7^(*), em relação ao CAG5, de fabricação nacional, foram realizados experimentos de acordo com o item 4.7.3, utilizando o efluente do ciclo completo filtrado em areia, com concentração de MCs extracelulares de 17,24 µg L⁻¹. Os resultados do Experimento C2 estão apresentados no Gráfico 12.

Gráfico 12 – Concentração residual de MCs do efluente do ciclo completo filtrado em areia após adsorção em CAG5 e CAG7^(*) ao longo do tempo / Experimento C2 (Tempo contato=20 mins)



Fonte: o autor (2016)

Comparando os resultados obtidos para os CAGs, verificou-se que o CAG7^(*) apresentou residuais de MCs somente a partir de 30 h do início do experimento, enquanto o CAG5 não apresentou remoção de 100% das MCs para nenhum tempo de contato. No entanto, as concentrações superiores ao limite de detecção – LD ocorreram somente após 30 e 66 hs para os CAGs 5 e 7^(*), respectivamente, com valores residuais de 0,16 e 0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$, bem inferiores ao limite de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pela Portaria MS 2914/2011. As maiores concentrações residuais ocorreram no último tempo de coleta (72 h), com valores de 0,37 e 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ de MCs, para os CAGs 5 e 7^(*), respectivamente.

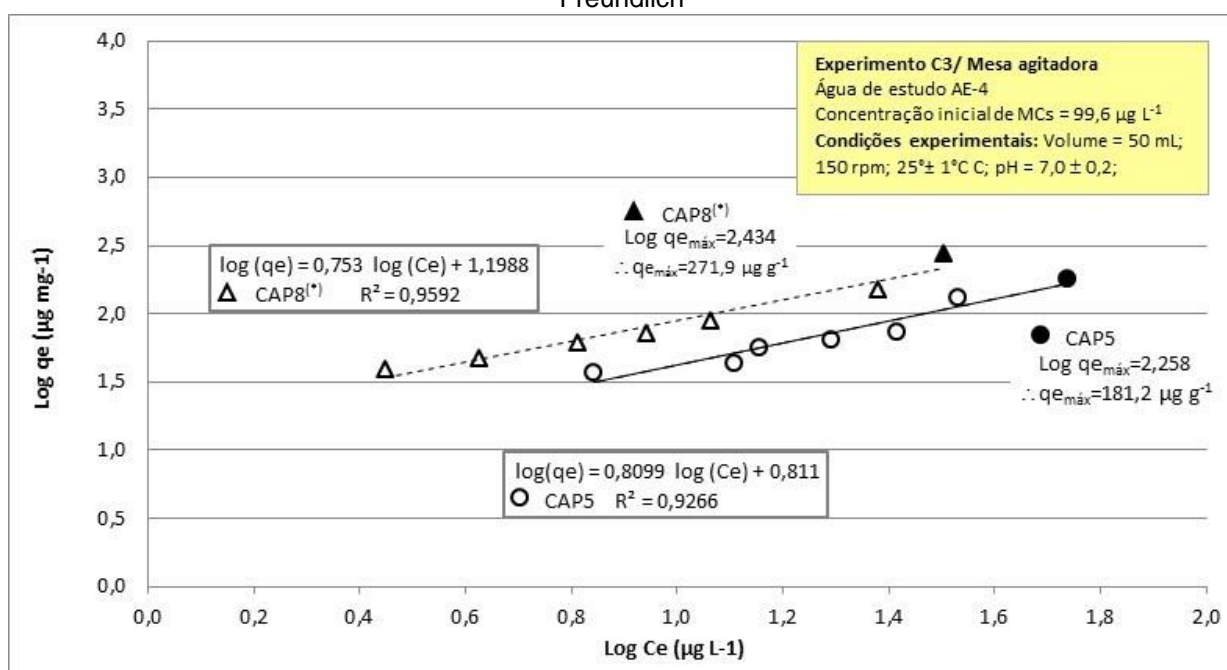
Estes resultados confirmam a superioridade do CAG7^(*) quando comparado ao CAG5, em relação à adsorção de MCs. Este fato já era esperado pois os valores de IAM e especialmente de volume específico de mesoporos foram maiores (199 mg g^{-1} e 0,201 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) em relação aos do CAP5 (190 mg g^{-1} e 0,106 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

5.5.3 Experimento C3 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAPs selecionados (nacional e importado)

As isotermas de adsorção foram elaboradas, de acordo com o modelo de Freundlich, com a utilização da água de estudo tipo 4 – AE-4, com concentração de

MCs de $99,60 \mu\text{g L}^{-1}$, sem adição de células de *Microcystis* sp.. As isotermas de adsorção, para os CAPs 5 e 8^(*), foram determinadas em relação às concentrações residuais de MCs extracelulares, no tempo de equilíbrio, para cada dosagem de CAP, como observado no Gráfico 13, e apresentaram valores de correlação de Pearson (R^2) de 0,9266 para o CAP5 e 0,9592 para o CAP8.

Gráfico 13 – Isotermas de adsorção de MCs residuais para os CAPs 5 e 8^(*) ajustadas ao modelo de Freundlich



Fonte: o autor (2016)

Após elaboração das isotermas de adsorção para os CAPs 5 e 8^(*) foram calculados os valores de capacidade máxima de adsorção para MCs de $181,2$ e $271,9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, confirmando a maior eficiência do CAP 8^(*), quando comparado ao CAP 5, como era esperado em função dos resultados de caracterização e de experimentos anteriores (A1, A2, C1). A Tabela 19 apresenta os parâmetros obtidos para as isotermas de adsorção de MCs extracelulares, para os CAPs 5 e 8^(*) ajustados ao modelo de Freundlich.

Tabela 19 – Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção de MCs residuais para os CAPs 5 e 8^(*)

CAP	K	1/n	R^2	$qe_{\text{máx}} (\text{mg g}^{-1})$
5	6,47	0,8099	0,9266	181,2
8 ^(*)	15,80	0,753	0,9592	271,9

Fonte: o autor (2016)

De acordo Brasil e Brandão (2005) e Brandão e Silva, (2006), na equação de Freundlich, a constante n está relacionada com a força de ligação entre os agentes da adsorção, ou seja, entre o CAP e a MC e o K está associado à capacidade do CAP em manter as ligações às moléculas de MCs. Sendo assim, fixando-se os valores de C_e e $1/n$ quanto maior for o valor de K , maior é a capacidade de adsorção do carvão.

Kuroda *et al.* (2005) desenvolveram isotermas de adsorção para carvões selecionados: 1 – granular, proveniente do endocarpo de côco, IAM de $80,82 \text{ mg g}^{-1}$ e volume de mesoporos de $0,04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; e 6 – pulverizado, proveniente de madeira, IAM de $170,94 \text{ mg g}^{-1}$, com volume de mesoporos de $0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Utilizando a concentração inicial de MCs de $747 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, verificou para os carvões 1 e 6, valores de capacidade máxima adsortiva de 3,2 e $10,1 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$, respectivamente.

Albuquerque Jr *et al.*, (2008) construíram isotermas, segundo o modelo de Freundlich, para CAPs comercial e para os produzidos, sob condições otimizadas de ativação, a partir de pinus, macadâmia, endocarpo e mesocarpo de côco e bagaço de cana de açúcar, utilizando concentrações de extratos de MCs variando de 6 a 11 mg L^{-1} . Os autores verificaram maiores volumes de mesoporos para os CAPs de pinus ($1,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e cana de açúcar ($0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), tendo resultado em capacidades adsortivas de 200 e $161,3 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$, respectivamente.

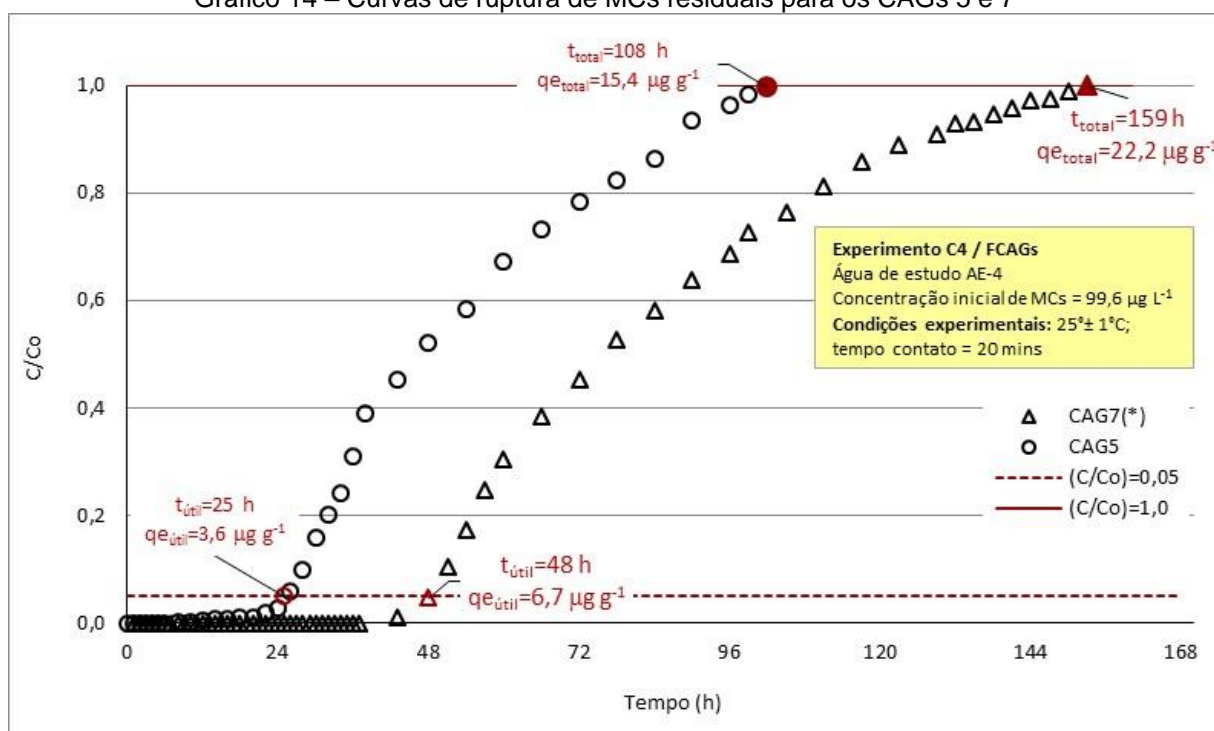
Muller, Raya-Rodriguez Cybis (2009) avaliaram a capacidade adsortiva de cinco CAPs produzidos a partir madeira, côco, osso e antracito, para uma água de estudo com concentração de MCs de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, utilizando o modelo de Freundlich. Dentre os CAPs avaliados, foi observado que o de madeira (MAD1), com volume de mesoporos de $0,2842 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, apresentou maior capacidade de adsorção de MCs, com valor de $11,37 \text{ } \mu\text{g mg}^{-1}$.

Na Tabela 3 foi apresentado um resumo dos principais resultados de caracterização de carvões ativados, em relação à adsorção de MCs, em trabalhos citados na literatura correspondente. Sendo assim, em função da variedade de carvões disponíveis comercialmente no mercado, pôde-se constatar, para remoção de MCs, a importância da realização de uma seleção prévia criteriosa dos materiais adsortivos, considerando, principalmente, os parâmetros IAM, volume de mesoporos e capacidade máxima de adsorção, para otimizar a eficiência do processo.

5.5.4 Experimento C4 – Determinação da capacidade máxima de adsorção para os CAGs selecionados (nacional e importado)

As curvas de ruptura foram elaboradas utilizando a água de estudo tipo 4 – AE-4, com concentração de MCs de $99,60 \mu\text{g L}^{-1}$, para obtenção da capacidade máxima de adsorção dos CAGs selecionados nacional e importado, 5 e 7^(*), respectivamente, em relação à adsorção de MCs. No Gráfico 14 estão apresentadas as curvas de ruptura para cada carvão.

Gráfico 14 – Curvas de ruptura de MCs residuais para os CAGs 5 e 7^(*)



Fonte: o autor (2016)

Após a obtenção das curvas de ruptura para os CAGs 5 e 7^(*), foram calculados os valores das capacidades útil – $q_{e_{\text{útil}}}$ e total – $q_{e_{\text{total}}}$ de adsorção para MCs, ou seja, para quando $C/C_0 = 0,05$ e para quando $C/C_0 = 1$, respectivamente. Sendo assim, foram obtidos $q_{e_{\text{útil}}}$ e $q_{e_{\text{total}}}$ de $3,6$ e $15,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para os tempos de 25 e 108 h para o CAG5 e de $6,7$ e $22,2 \mu\text{g g}^{-1}$ para os tempos de 48 e 159 h para o CAG7^(*), como pode ser observado na Tabela 20.

Tabela 20 – Parâmetros de adsorção de MCs extracelulares

CAG	Isotermas para MCs extracelulares ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	$T_{5\%}$ (hs)	t_t (hs)	$q_{e\text{útil}}$ ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	$q_{e\text{total}}$ ($\mu\text{g mg}^{-1}$)
5	25	108	0,0035	0,016
7 ^(*)	49	159	0,0068	0,022

Fonte: o autor (2016)

De acordo com os resultados obtidos, observou-se maior capacidade adsorptiva para o CAG7^(*) em relação ao CAG5, para os dois parâmetros de avaliação $q_{e\text{útil}}$ e $q_{e\text{total}}$, como era esperado, uma vez que os resultados de caracterização preliminar e de volume mesoporos apresentaram valores de IAM de 199 e de 190 mg g^{-1} e volume de mesoporos de 0,201 e 0,106 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Albuquerque Júnior *et al.*, (2008) construíram curvas de rupturas para avaliar a capacidade máxima de adsorção de quatro CAGs, sendo dois disponíveis comercialmente AC-B e AC-F, com volume de mesoporos de 0,03 e 0,04 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente, e dois produzidos a partir do endocarpo do côco (CS) e do bagaço da cana de açúcar (SCB), com volume de mesoporos de 0,21 e 0,39 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Para as curvas de ruptura foi utilizada água de estudo com concentração de MCs extracelulares variando de 12,5 a 19,1 mg L^{-1} e como resultado obteve, em ordem decrescente de capacidade adsorptiva total, valores de 12,82; 10,12; 8,02 e 4,11 $\mu\text{g mg}^{-1}$, para os CAGs SBC, AC-B, AC-F e CS, respectivamente.

Observando os valores obtidos por Albuquerque Júnior *et al.*, (2008) e comparando-os aos observados neste estudo, verifica-se a baixa capacidade adsorptiva dos CAGs 5 e 7^(*). Entretanto, deve-se considerar as diferenças entre as condições de estudo como a concentração inicial de MCs, variando de 12,5 a 19,1 mg L^{-1} , a vazão empregada de 10,5 mL min^{-1} e a altura de CAG na coluna de 2,4 cm. Além disso, os autores utilizaram o CAG produzido sob condições controladas na forma de fibras.

Apesar dos baixos valores de capacidade adsorptiva obtidos para os CAGs 5 e 7^(*), pôde-se observar que para concentrações da ordem de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, os CAGs foram capazes de atender à Portaria MS 2914/2011 por 17 e 42 horas, respectivamente. Em relação à eficiência dos CAGs na adsorção de MCs, observou-se neste e nos experimentos de adsorção em carvão, a importância de se realizar

uma seleção prévia, considerando, principalmente, os parâmetros IAM e volume de mesoporos.

5.6 EXPERIMENTO D – ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

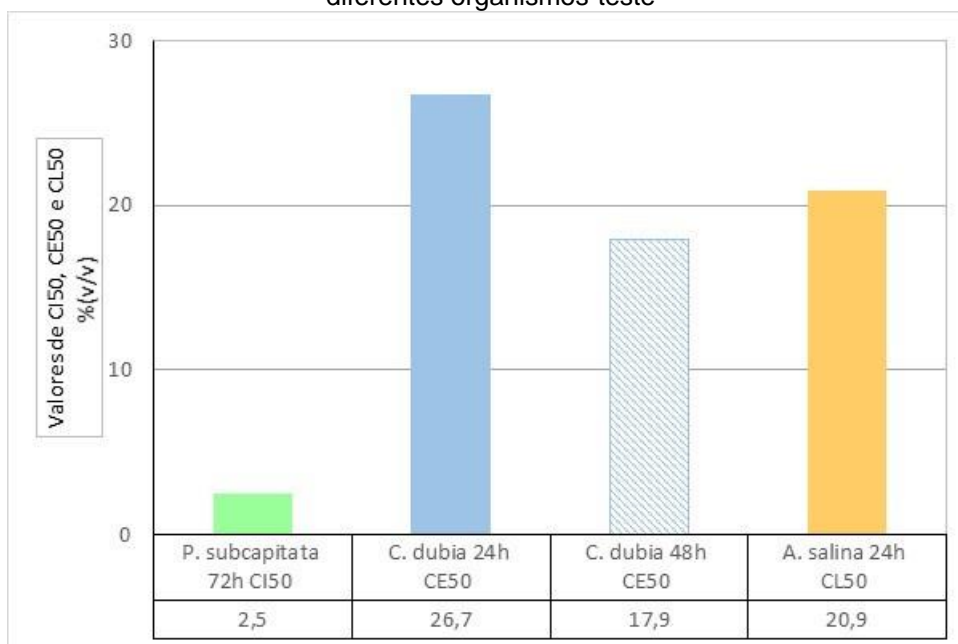
Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com as amostras AE-3 e resultantes dos tratamentos após filtração (FLA) e adsorção seguida de filtração (FLA-CAP5) para os tempos de contato de 30 min e 60 min, cultura de *Microcystis* sp. e extrato de MCs. No entanto, não foram observados efeitos tóxicos para os organismos-teste utilizados para a AE-3 e as amostras dos tratamentos. Tal fato deve-se, provavelmente, à baixa densidade celular e concentração de MCs, na AE-3 com valores de $4,02 \times 10^5$ cel mL⁻¹ para densidade de *Microcystis* sp. e 20 µg L⁻¹ para as MCs, sendo que as concentrações residuais nas amostras após tratamento resultaram ainda menores, com remoções de 99,9% de células e de 99% de MCs.

Takenaka (2007) avaliou o efeito tóxico à *C. dubia* para a água de estudo ($1,5 \times 10^5$ cel mL⁻¹ de *Microcystis* spp. e 20 µg L⁻¹ de MCs) e após o tratamento por coagulação, filtração em areia e filtração em CAG. E, ao contrário do obtido no presente estudo, verificou toxicidade para a *C. dubia* na água de estudo e após a filtração rápida em areia. Já para os filtrados, após a adsorção em carvão, não foi observada toxicidade a este organismo.

Nos Gráficos 15 e 16 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de ecotoxicidade expressos em CI50_{72h} para *P.subcapitata*, CE50_{24h} e CE50_{48h} para *C. dubia* e CL50_{24h} para *A. salina*, em relação às amostras da cultura de *Microcystis* sp., com densidade celular da ordem de 10^7 cel mL⁻¹ e concentração de 2198,1 µg L⁻¹ de MCs, e do extrato com concentração de 5598,1 µg L⁻¹ de MCs, respectivamente.

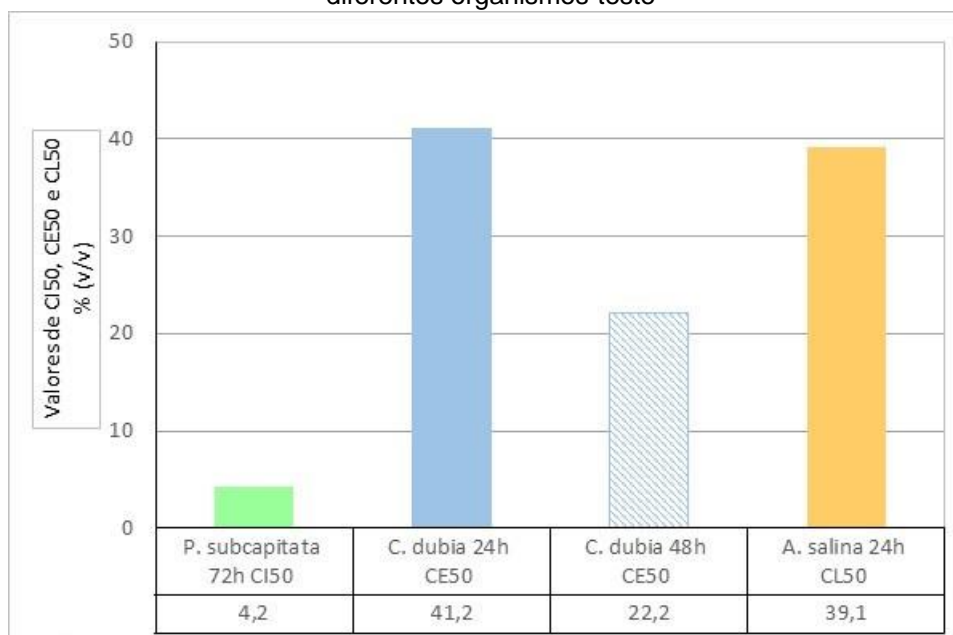
Considerando os resultados obtidos de CI50_{72h} em *P.subcapitata*, CE50_{48h} em *C. dubia* e CL50_{24h} em *A. salina*, após a exposição dos organismos-teste em cultura de *Microcystis* sp. e em extrato de MCs, foi observada maior toxicidade para a *P. subcapitata*, seguida pela *C. dubia* e o menor efeito tóxico para *A. salina*. A mesma ordem de sensibilidade foi verificada por Batista, Suzuki e Kuroda (2013) para a mesma cepa de *Microcystis* sp. (TAC-95) e outras duas do mesmo gênero.

Gráfico 15 – Valores de CI50, CE50 e CL50 em % volumétrica de amostra de cultura de *M. sp.* em diferentes organismos-teste



Fonte: o autor (2016)

Gráfico 16 – Valores de CI50, CE50 e CL50 em % volumétrica de amostra de extrato de MCs em diferentes organismos-teste



Fonte: o autor (2016)

Na Tabela 21 são apresentados os fatores de toxicidade – FT ou seja, a menor diluição da amostra em % (volume/volume) na qual não se observa o efeito deletério sobre os organismos-teste: *P. subcapitata*, *C. dubia* e *A. salina*.

Tabela 21 – Valores de Fator de Toxicidade - FT da cultura de *Microcystis* sp. e de extrato de MCs em relação aos organismos testados

Organismo-teste	Cultura de <i>Microcystis</i> sp.	Extrato de MCs
<i>P.subcapitata</i> CI50 _{72h}	50	25
<i>C. dubia</i> CE50 _{24h}	10	6,7
<i>C. dubia</i> CE50 _{48h}	10	6,7
<i>A. salina</i> CL50 _{24h}	4	3,3

Fonte: o autor (2016)

Assim como observado em relação aos valores de CI50_{72h} em *P.subcapitata*, CE50_{48h} em *C. dubia* e CL50_{24h} em *A. salina*, os valores de FT obtidos tanto para a cultura de *Microcystis* sp. como para o extrato de MCs indicaram a mesma ordem de sensibilidade dentre os organismos testados, tendo apresentado maior toxicidade para a *P. subcapitata*, seguida pela *C. dubia* e o menor efeito tóxico para *A. salina*.

Na Tabela 22 são apresentados os valores de CI50_{72h} para a *P. subcapitata*, a CE50_{48h} para a *C. dubia* e a CL50_{24h} para a *A. salina* correspondentes aos parâmetros densidade celular da cultura de *Microcystis* sp., concentração de MCs e porcentagem % (volume/volume).

Tabela 22 – Valores de CI50, CE50 e CL50 em densidade celular (cel mL⁻¹) da cultura de *Microcystis* sp. e em concentração de MCs (µg L⁻¹) do extrato obtidos nos ensaios de ecotoxicidade em *A. salina*, *C. dubia* e *P. subcapitata*

Organismo-teste	Cultura de <i>Microcystis</i> sp.			Extrato de MCs	
	Densidade celular na cultura (cel mL ⁻¹)	MCs (µg L ⁻¹)	%(v/v)	Concentração de MCs (µg L ⁻¹)	%(v/v)
<i>P.subcapitata</i> CI50 _{72h}	2,5x10 ⁵	53,5	2,5	235,1	4,2
<i>C. dubia</i> CE50 _{24h}	2,7x10 ⁶	577,5	26,7	2309,2	41,2
<i>C. dubia</i> CE50 _{48h}	1,8x10 ⁶	384,9	17,9	1241,6	22,2
<i>A. salina</i> CL50 _{24h}	2,1x10 ⁶	449,1	20,9	2239,2	39,2

Fonte: o autor (2016)

De acordo com os FTs apresentados e analisando a Tabela 22, em relação à exposição dos organismos-teste à cultura de *Microcystis* sp., pôde-se observar que a CI50_{72h} em *P. subcapitata* correspondeu a 2,5x10⁵ cel mL⁻¹ e concentração de MCs de 53,5 µg L⁻¹, a CE50_{48h} em *C. dubia* correspondeu a 1,85x10⁶ cel mL⁻¹ e 577,5 µg L⁻¹ e a CL50_{24h} em *A. salina* correspondeu a 2,1x10⁶ cel mL⁻¹ e 449,1 µg L⁻¹. Em relação à exposição ao extrato de MCs, pôde-se observar que a CI50_{72h} em *P. subcapitata* correspondeu a 235,1 µg L⁻¹, a CE50_{48h} em *C. dubia* correspondeu a 1241,6 µg L⁻¹ e a CL50_{24h} em *A. salina* correspondeu a 2239,2 µg L⁻¹.

Batista, Suzuki e Kuroda (2013) avaliaram a toxicidade do extrato de MCs aos mesmos organismos-teste empregados no presente estudo, e observaram, em relação às MCs, para a *P. subcapitata* o valor de CI50 de 417,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, para a *C. dubia* o valor de CE50 de 584,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para a *A. salina* o valor CL50 de 3675,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Sendo assim, em relação aos valores de CE50 e CL50, as concentrações obtidas pelos autores foram maiores que as observadas neste trabalho.

De modo geral, a partir dos valores observados de CE50, CL50 e CI50 em porcentagem volumétrica e concentração de MCs das amostras para a *P. subcapitata*, *C. dubia* e *A. salina*, nas Tabela 21 e Tabela 22, pôde-se verificar que a cultura de *Microcystis* sp., com concentrações inferiores de MCs, apresentou maior toxicidade que o extrato de MCs. Deste modo, pode-se inferir que outros compostos bioativos presentes na cultura podem conferir maior toxicidade aos organismos do que as próprias MCs.

Takenaka, Dellamano-Oliveira e Rocha (2007), Okumura *et al.* (2007) e Jungmann e Benndorf (1994) observaram o mesmo comportamento em relação aos dafinídeos em seus respectivos estudos e justificaram este fato à possibilidade do efeito estar relacionado aos lipopolissacarídeos, presentes na parede celular desta cianobactéria, como observado também por Trabeau *et al.* (2004).

6 CONCLUSÕES

Para águas contendo células de *Microcystis* sp e microcistinas – MCs da ordem de 10^5 cel mL⁻¹ e 20 µg L⁻¹, submetidas ao tratamento por ciclo completo com e sem adsorção em carvão ativado pulverizado – CAP e granular – CAG, pôde-se concluir que:

- O tratamento por ciclo completo composto por coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia mostrou-se eficiente na remoção de células de *M. sp.* e MCs intracelulares, porém, ineficiente em relação à remoção MCs extracelulares, tendo apresentado concentrações residuais superiores a 1,0 µg L⁻¹, valor limite estabelecido para Portaria MS 2914/2011.
- A combinação do tratamento de ciclo completo com filtração em areia e coagulação associada à adsorção em CAPs selecionados (nacional e importado) mostrou ser uma alternativa técnica eficiente para remoção de MCs extracelulares, considerando sua aplicação tanto na captação de água bruta como na mistura rápida, para os tempos de 60 e 30 mins, respectivamente.
- O tratamento por ciclo completo com filtração em areia seguido de adsorção em CAGs selecionados (nacional e importado) foi eficiente para a remoção de MCs extracelulares.
- Para a remoção de células, clorofila-a, turbidez e abs 254 nm (UA) verificou-se que os tratamentos por ciclo completo com e sem adsorção apresentaram elevada eficiência na remoção desses parâmetros.

Em relação aos CAPs e CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional amostrados, pôde-se concluir que:

- O Índice de Azul de Metileno – IAM e o volume de mesoporos, mostraram ser parâmetros importantes a serem considerados na seleção de CAPs e CAGs, visando a remoção de MCs extracelulares.
- Em relação aos resultados obtidos nos experimentos, dentre os CAPs e CAGs selecionados, os importados apresentaram maior capacidade adsortiva em

relação às MCs extracelulares, quando comparados aos nacionais, provavelmente devido ao processo de produção e ativação destes materiais.

- Os valores da capacidade de adsorção obtidos nas isotermas ajustadas ao modelo de Freundlich, bem como nas curvas de ruptura confirmaram os resultados experimentais e a caracterização em relação ao IAM e volume de mesoporos, evidenciando a superioridade dos carvões importados em relação aos nacionais.

Em relação aos ensaios de ecotoxicidade, pôde-se concluir que:

- Não foram observados efeitos tóxicos para os organismos-teste utilizados para água de estudo AE-3 e as amostras após os tratamentos;
- Outros compostos bioativos presentes na cultura podem conferir maior toxicidade aos organismos do que as próprias MCs, uma vez que a cultura de *Microcystis* sp., com concentrações inferiores de MCs, apresentou maior toxicidade que o extrato de MCs.
- Os valores de $CI_{50_{72h}}$ em *P.subcapitata*, $CE_{50_{48h}}$ em *C. dubia* e $CL_{50_{24h}}$ em *A. salina* e os valores de FT obtidos tanto para a cultura de *Microcystis* sp. como para o extrato de MCs resultaram na seguinte ordem decrescente de toxicidade em relação aos organismos-teste: *P. subcapitata*, *C. dubia* e *A. salina*.

7 BIBLIOGRAFIA

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante *Remazol black B*. 2002. 88 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Estadual de Pernambuco, UFPE, 2002.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. **Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistinas**. 2006. 239 f. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2006.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; MÉNDEZ, M. O. A.; COUTINHO, A. R.; FRANCO, T. T. Removal of Cyanobacteria Toxins from Drinking Water by Adsorption on Activated Carbon Fibers. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 371 -380, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique – D3860-1998. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standards on activated carbon*. Philadelphia, 2000. p. 47-49.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests – D 6586- 03/2008. Wiscosin, 2008, p. 1- 6.

APELDOORN, M. E.; EGMOND, H. P.; SPEIJERS, G. J. A.; BAKKER, G. J. I.; et al. Toxins of cyanobacteria. **Molecular Nutrition & Food Research**, v.51, n. 1, p.7-60, 2007.

APHA, AWWA, WEF **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF). 22 ed. Washington: APHA, 2012.

ASSIS, R. S. S.. **Remoção de *Microcystis aeruginosa* e Microcistinas por Flotação por Ar Dissolvido – Estudo em Escala de Bancada Utilizando Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico como Coagulantes**. 2006. 137p. Dissertação de Mestrado. (Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade de Brasília, Brasília, DF.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT, Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: **EB – 2133**. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea). **NBR 12713**. São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera). **NBR 13373**. São Paulo, 2005.

AZEVEDO, S. M. F. O.; VASCONCELOS, V. M. Toxinas de cianobactérias: causas e consequências para a saúde pública. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (orgs) Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações. São Carlos: RiMa, 2006.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Taylor and Francis Group: London, p. 351-353, 2005.

BATISTA, A. D.; SUZUKI, L. Y.; KURODA, E. E. Avaliação da toxicidade de extratos de cepas de cianobactérias com diferentes organismos-teste. **IX Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 11, p. 186 – 201, 2013.

BETTINA, C.H.; STEFAN, J.H.; DANIEL, R.D. Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. **Environmental Toxicol**, v. 108, p. 113–122, 2000.

BLAISE, C.; FORGET, G.; TROTTIER, S. Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72-h exposure *Selenastrum capricornutum* assay. **Journal of Environmental Toxicology**. New York, v. 15, p. 352-359, 2000. Special Issue: Watertox Bioassays.

BOTES, D. P.; VILJOEN, C. C.; KRUGER, H.; WESSELS, P. L.; WILLIAMS, D.H. Configuration assignments of the amino acid residues and the presence of N-methyl dehydroalanine in toxins from the blue-green alga *Microcystis aeruginosa*. **Journal of Chemistry**, v. 1, p. 2747 – 2748, 1982b.

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

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.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução no 357, 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. Brasília, 2005.

_____, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no 430 de 13 de maio de 2011**. Complementa e altera a Resolução no 357 de 2005, Brasília, 2011.

_____. Ministério da Saúde. Portaria n. ° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2011.

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, Campo Grande: **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES**, 2005.

BRIAND, J. F.; JACQUET, S.; BERNARD, C.; HUMBERT, J. F. Health hazards for terrestrial vertebrates from toxic cyanobacteria in surface water ecosystems. **Veterinary Research**, v. 34, n. 4, p. 361–377, 2003.

BRIAND, E.; GUGGER, M.; FRANÇOIS, J.C.; BERNARD, C.; HUMBERT, J. F.; QUIBLIER, C. Temporal variations in the dynamics of potentially microcystin-producing strains in a bloom-forming *Planktothrix agardhii* (cyanobacteria) population. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 74, p. 3839 – 3848, 2008.

BRINQUES, G. B. **Adsorção de toluene de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. 148 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2005.

CARMICHAEL W.W.; AN, J.S.; AZEVEDO, S.M.F.O.; LAU, S.; RINEHART, K.L.; JOCHIMSEN, E.M.; HOLMES, C.E.M & SILVA, J.B. Analysis for microcystins involved in outbreak of liver failure and death of humans at a hemodialysis center in Caruaru, Pernambuco, Brazil. **IV Simpósio da Sociedade Brasileira de Toxicologia**, 1996.

CARMICHAEL, W. W. The cyanotoxins. **Advances in Botanical Research**, v.27. 1997. p.211-212.

CESAR, A.; SILVA, S.L.R.; SANTOS, A.R. **Testes de toxicidade aquática no controle da poluição**. Universidade Santa Cecília – UNISANTA – Santos, São Paulo, 1997.

CHORUS, I. Cyanotoxins: occurrence, causes and consequences. Berlin: **Spring Verlag**, 2001.

CHORUS, I., BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO)**. Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

CHOW, C. W. K., HOUSE, J., VELZEBOER, R. M. A., DRIKAS, M., BURCH, M. D., STEFFENSEN, D. A. The impact of conventional water treatment processes on cells of *Cyanobacterium Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33, n°. 15, p. 3253 – 3262, 1999.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 1981. 377 p.

CODD, G. A.; LINDSAY, J.; YOUNG, F. M.; MORRISON, L. F.; METCALF, J. S. Harmful cyanobacteria: from mass mortalities to management measures. In:

HUISMAN, J.; MATTHIJS, H. C. P.; VISSER, P. M.. Harmful cyanobacteria. **Springer**, p. 1 – 23, 2005.

CORAL L. A.. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. 199f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2009.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R; ENPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COUSINS, I. T.; BEALING, D. J.; JAMES, H. A.; SUTTON, A. Biodegradation of microcystin-LR by indigenous mixed bacterial populations. *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 481–485, 1996.

COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose. In: **2º Encontro brasileiro de adsorção**, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor), p. 139-144, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; MAIZONAVE, C. R. M.; WERNER, V. R. Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba de Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB**, Rio de Janeiro: ABES, 2006, 64p.

DE LA CRUZ, A. A.; ANTONIOU, M. G.; PELAEZ, M.; HISKIA, A.; SONG, W.; O'SHEA, K. E.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D. Can we effectively degrade microcystins? – implications for impact on human health status. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, v. 1, p. 19 – 37, 2011.

DE JÚLIO, M.; FIORAVANTE, D. A.; SELHORST FILHO, O.; DE JÚLIO, T. S.; OROSKI, F. I. Avaliação da remoção de cianobactérias e saxitoxinas da água bruta afluyente à ETA Pitangui de Ponta Grossa/PR, utilizando os diagramas de coagulação para o cloreto férrico e o reagente de Fenton. **Holos Environment**, v. 9, n. 2, 2009.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ed, São Carlos: Editora LDiBe, 2005.

DI BERNARDO, L.; LUCA, S. J.; KURODA, E. K.; PEGORER, M. G. L. Oxidação. 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. **Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB**. Belo Horizonte: SERMOGRAF. 504p, 2006.

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

DIXON, M. B.; RICHARD, Y.; HO, L.; CHOW, C. W. K.; O'NEILL, B. K.; NEWCOMBE, G. A. coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration—multiple barrier approach for removing toxins from two australian cyanobacterial blooms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n 2, p, 1553 – 1559, 2011.

DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R. E NEWCOMBE, G. Mycrocystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.

DRIKAS, M.; CHOW, C. W. K.; HOUSE, J.; BURCH, M. D. Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. **Journal American Water Works Association – AWWA**, p. 100 -111, 2001.

DUARTE, M. A. C. Tratamento de água para consume humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração. 318 f. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. **Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs colloids and surfaces A: physicochemical and engineergins aspects**, vol. 180, p.209-221, 2001.

EWERTS, H; SWANEPOEL, A.; DU PREEZ, H. H. Efficacy of conventional drinking water treatment processes in removing problem-causing phytoplankton and associated organic compounds. **Water SA**, v. 39, n. 5, p. 739 – 949, 2013.

FALCONER, I.R. An overview of problems caused by toxic blue-green algae (cyanobacteria) in drinking and recreational water. **Environmental Toxicology**, v. 14, n. 1, p. 5–12, 1999.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 78 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

FONSECA, G. L. **Avaliação da remoção de cianobactérias e cianotoxinas pela técnica de tratamento de ciclo completo em escala de bancada**. 81 f. Dissertação de Mestrado – Programa de pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento – Universidade Estadual de Londrina, 2014.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982. 684 p.

FREITAS, M. B.; BRILHANTE, O. M.; ALMEIDA, L. M. Importância da análise de água para a saúde pública em duas regiões do Estado do Rio de Janeiro: enfoque para coliformes fecais, nitrato e alumínio. **Caderno de Saúde Pública**, v. 17, n. 3, p. 651 – 660, 2001.

FRISTACH, A.; SINCLAIR, J. L. Occurrence of cyanobacterial harmful algal blooms workgroup report. In: Hudnell KH, (coord.). **Cyanobacterial harmful algal blooms:**

state of the science and research needs. New York, USA: Springer; p. 45–103, 2008.

FUNASA. Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano. Brasília: **Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde**, 2003.

GRIFFITHS D. J.; SAKER, M. L. The Palm Island mystery disease 20 years on: a review of research on the cyanotoxin cylindrospermopsin. *Environmental Toxicology*, v. 18, n. 2, p. 78–93, 2003.

GUERRA, A. B. **AVALIAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA DO EMPREGO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR NA POTABILIZAÇÃO DE ÁGUAS EUTROFIZADAS DO SEMIÁRIDO NORDESTINO.** 98 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Estadual da Paraíba, UFPB, 2011.

HARADA, K. I.; TSUJI, K., WATANABE, M. F.; KONDO, F. Stability of microcystins from cyanobacteria. III. Effect of pH and temperature. *Phycologia*, v. 35, n. 6, p. 83–88, 1996.

HEISLER, J.; GLIBERT, P. M.; BURKHOLDER, J. M.; ANDERSON, D. M.; COCHLAN, W.; DENNISON, W. C.; *et al.* Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. *Harmful Algae*, v. 8, n. 1, p. 2 -13, 2008.

HERRERA, N. A.; ECHEVERRI, L. F.; FERRÃO-FILHO, A. S. Effects of phytoplankton extracts containing the toxin microcystin-LR on the survival and reproduction of cladocerans. *Toxicon*, v. 95, n. 1, p. 38 – 45, 2015.

HIMBERG, K.; KEIJOLA, A.M.; HIISVIRTA, L.; PYYSALO, H.; SIVONEN, K. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. *Water Research*, v. 23, p. 979 – 984, 1989.

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*, v. 45, n. 9, p. 2954 – 2964, 2011.

HOEGER, S.J.; HITZFELD, B.C.; DIETRICH, D.R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants. *Toxicology and Applied Pharmacology*. v. 203, 231–242, 2002.

HUANG, W. J.; CHENG, B. L.; CHENG, Y. L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, n.141, p. 115–122, 2007.

IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JAMES, H.; FAWELL, J. Detection and Removal of Cyanobacterial Toxins from Freshwaters. **Foundation for Water Research**: Buckinghamshire, Marlow, UK. 38 p.,1991.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD – JIS K 1474. **Test Methods for activated carbon**. Japanese Standards Association, Tokyo, 1991.

JUNGMANN, D.; BENNDORF, J. Toxicity to *Daphnia* of a compound extracted from laboratory and natural *Microcystis* spp., and the role of microcystins. **Freshwater Biology**. n. 32. p. 13-20, 1994

KAWAHIGASHI, F; MENDES, M. B.; ASSUNÇÃO JR, V, G.; GOMES, V. H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E. Y.; KURODA, E. E. Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n.3, p. 235 – 244, 2014.

KAWAMURA, S. Design of basic treatment process units. In: integrated design and operation of water treatment facilities. KAWAMURA, S. (Org.). 2. Ed. John Wiley and Sons: EUA. p. 59-342, 2000.

KURIAMA, F; KURODA; E. K.; GUERGOLETTTO, K. B.; GARCIA, S.; NOBREGA, G. M. A.; TSUJI; HARADA, K.; HIROOKA, E. Y. Potencial de biodegradação de microcistinas por microrganismos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 181 - 186, 2012.

KURMAYER, R.; CHRISTIANSEN, G. The genetic basis of toxin production in cyanobacteria. **Freshwater Reviews**, v. 2, n. 1, p. 31–50, 2009.

KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção**. 2006. 276 f. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

KURODA, E.K.; JÚNIOR, E. C. A.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. 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, Campo Grande: **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental** – ABES, 2005.

LAM, A.K.Y.; PREPAS, E.E.; SPINK, D.; HRUDEY, S.E., Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: implications for human health. **Water Research**. v. 29, p. 1845–1854, 1995.

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.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**, Ed. 3, Campinas – SP, Editora Átomo, 2008. LIBÂNIO, 2010.

MA, J.; LIU, W., Effectiveness and mechanism of potassium ferrate (VI) preoxidation for algae removal by coagulation. **Water Research**, v. 26, 871–878, 2002.

MAGALHÃES, D. P.; FILHO, A. S. F. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.

MANTOVANI, D.; MOSER, A. S.; FAVERO. CIANOBACTÉRIAS EM RESERVATÓRIOS BRASILEIROS E SEUS PREJUÍZOS À SAÚDE PÚBLICA. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 4, n. 1, p. 145 – 155, 2011.

MARGALEF, R. 1983. **Limnologia**. Editora Omega, Barcelona, 1100 p.

MARUYAMA, T.; KATO, K.; YOKOYAMA, A.; TANAKA, T.; HIRAISHI, A.; PARK, H. D. Dynamics of microcystin-degrading bacteria in mucilage of *Microcystis*. **Microbial Ecology**, v. 46, n. 2, p. 279 – 288, 2003.

MASSCHELEN, W. J. Adsorption. In: Unit processes in drinking water treatment. New York: **Marcel Dekker**, p.321 – 363, 1992.

MENDES, J.C. **Caracterização dos efluentes líquidos, em termo de ecotoxicidade, gerados na disposição de RSU nos aterros do entorno de Criciúma – SC**. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, 2004.

MEREL, S.; WALKER, D.; CHICANA, R.; SNYDER, S.; BAURÈS, S.; THOMAS, O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303 – 327, 2013.

MIAO, H.; TAO, W. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 187 – 83, 2009.

MIAO, H. F.; QIN, F.; TAO, G. J.; TAO, W.Y.; RUAN, W. Q. Detoxification and degradation of microcystin-LR and -RR by ozonation. **Chemosphere**, v. 79, p. 355 – 361, 2010.

MIERZWA, J. C. Processo de separação por membranas para tratamento de água. In: PADUA, V. L. (coordenador). 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**. p. 335-380, 2006.

MOHAMED, Z. A.; CARMICHAEL, W. W.; AN, J.; EL-SHAROUNY, H. M. Activated carbon removal efficiency of microcystins in aqueous cell extract of *Microcystis aeruginosa* and *oscillatoria tenuis* strains isolated from egyptian freshwaters. England: John Wiley & Sons, p. 197, 1998.

MOHAMED, Z. A.; MOHAMED, A. D., MOHAMED, I. A., AHMAD, K. E., WESAM, M. E. Occurrence of cyanobacteria and microcystin toxins in raw and treated waters of the Nile River, Egypt: implication for water treatment and human health. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 716 – 727, 2015.

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

MONDARDO, R. I. SENS, M. L. FILHO, L. C. M. **Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 11, n 4 out/dez 2006.

MÜLLER, C. C. Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento. 121 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2008.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n 1, p. 29 – 28, 2009.

MUR, L. R.; SKULBERG, M. O.; UTKILEN, H. Cyanobacteria in the environment. In: Chorus I; Bartram J., Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO)**. Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

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

MWH. **Water treatment: principles and design**. USA: Jonh Wiley & Sons. 2 ed, 1698p.,2005.

NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B. Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, n. 5-6, p. 271-275, 2002.

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

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis Publisher: Michigan, 1992.

OBERHOLSTER, P. J.; BOTHA, A. M.; GROBBELAAR, J.U. *Microcystis aeruginosa*: source of toxic microcystins in drinking water. **African Journal of. Biotechnology**, v. 3, n. 3, p. 159 – 168, 2004.

OLIVEIRA, A. C. P.; AZEVEDO, S. M. F. O. Avaliação da capacidade de adsorção e saturação de microcistinas por carvão ativado granular utilizados em sistema de purificação de água de centro de diálise. **Jornal Brasileiro de Nefrologia**, v. 26, n. 3, p. 121 – 128, 2004.

OLIVEIRA, M. M.; FILHO, M. V. S.; BASTOS, J. C.; NEVES; M. H. C. B.

Toxinas de cianobactérias e microalgas marinhas: um desafio para a ecotoxicologia aquática. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, v. 4 n. 1, p. 57-80. 2010.

OKUMURA, D. T.; SOTERO-SANTOS, R. B.; TAKENAKA, R. A.; ROCHA, O., Evaluation of cyanobacteria toxicity in tropical reservoirs using crude extracts bioassay with cladocerans. **Ecotoxicology**, n. 16. p. 263-270, 2007.

ORR, P. T.; JONES, G. J. Relationship between microcystin production and cell division rates in nitrogen-limited *Microcystis aeruginosa* cultures. **Limnology and Oceanography**, v. 43, n. 7, p. 1604 – 1614, 1998.

PADUA, V. L. (coordenador). 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**. p. 335-380, 2006.

PAERL, H.W.; HUISMAN, J. Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. **Environmental Microbiology Reports**, v. 1, n. 1, p. 27 – 37, 2009.

PAERL, H. W.; XU, H.; MCCARTHY, M. J.; ZHU, G.; QIN, B.; LI, Y.; *et al.* Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (Lake Taihu, China): the need for a dual nutrient (N & P) management strategy. *Water Research*, v. 45, n. 5, p. 1973 – 1983, 2011.

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

PEREZ, M. F. **Remoção de fitoplâncton e microcistina de águas de abastecimento, pela associação das técnicas de flotação por ar dissolvido e oxidação química com cloro e permanganato de potássio**. 2008. 259 p. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação (Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, SP.

PETROBRÁS N-2588: **Determinação da toxicidade aguda de agentes tóxicos em relação à *Artemia* sp**. CONTEC - Comissão de normas técnicas, 1996.

PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHIMDT, W. Relevance of intra and extracellular cyanotoxins for drinking water treatment. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 30, n. 1, p. 7 -15, 2002.

PIZZOLATTI, B. S. Estudos de limpeza de filtro lento por raspagem e retrolavagem. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, SC, 2010.

QIAN, F.; DIXON, D. R.; NEWCOMBE, G.; HO, L.; DREYFUS, J.; SCALES, P. The effect of pH on the release of metabolites by cyanobacteria in conventional water treatment processes. **Harmful Algae**, v. 39, p. 253 – 258, 2014.

QUIBLIER, C.; WOOD, S.; ECHENIQUE-SUBIABRE, I.; HEATH, M.; VILLENEUVE, A., HUMBERT, J. A review of current knowledge on toxic benthic freshwater cyanobacteria e Ecology, toxin production and risk management. **Water Research**, n. 47, v. 15, p. 5464 – 5479, 2013.

RAPALA, J.; ERKOMAA, K.; KUKKONEN, J.; SIVONEN, K.; LAHTI, K.; Detection of microcystins with protein phosphatase inhibition assay, high-performance liquid chromatography-UV detection and enzyme-linked immunosorbent assay: comparison of methods. **Analytica Chimica Acta**, v. 31, n. 2, p. 213 – 231, 2002.

REGINATTO, V. **Avaliação do ensaio de toxicidade com a alga *Scenedesmun subspicatus* para o estudo de efluentes industriais**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

ROSITANO, J.; Nicholson, B. Water Treatment Techniques for the Removal of Cyanobacterial Toxins from Water. **Australian Centre for Water Quality Research**, Salisbury, SA, Australia, 1994.

RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p. 94-126, New York: John Wiley & Sons, 1997.

SANT'ANNA, C. L. AZEVEDO, M. T. P. AGUJARO, L. F. CARVALHO, M. C. CARVALHO, L. R. SOUZA, R. C. R. **Manual ilustrado para identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras**. São Paulo: Editora Independência Ltda, 2006.

SANTIAGO, L. M. **Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada**. 2008. 125p. Dissertação de mestrado. (Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG

SARAZIN, G.; QUIBLIER-LLOBÉRAS, C.; BERTRU, G.; BRIENT, L.; VEZIE, C.; BERNARD, C.; et al. First assessment of the toxical risk associated with fresh water cyanobacteria in France: the EFFLOCYA research program. **Journal Water Science**, v. 15, p. 315 – 326, 2002.

SENOGLES, P. J.; SCOTT, J. A.; SHAW, G.; STRATTON, H. Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation. **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1245 – 1255, 2001.

SENS, L. S.; DALSSASSO, R. L.; MONDARDO, R. I.; FILHO, L. C. M. Filtração em margem. **Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB**, Rio de Janeiro: ABES, 2006, 64p.

SHI, H.; DING, J.; TIMMONS, T.; ADAMS, C. pH effects on the adsorption of saxitoxin by powdered activated carbon. **Harmful Algae**, v. 19, p. 61-67, 2012.

SILVA, G.G., NAVAL, L. P., DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 71-80, 2012.

SILVA, D. C. V. R.; POMPÊO, M; PAIVA, T. C. B. A ecotoxicologia no contexto atual no Brasil. In: POMPÊO et al (Orgs) Ecologia de reservatórios e interfaces, São Paulo, **Instituto de Biociencias da Universidade de São Paulo**, 2015.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial Toxins. In: Toxic cyanobacteria in water: a guide to public health consequences, monitoring and management. **World Health Organization (WHO)**. Londres: Ed E&FN Spon, 1999.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, R. S. Adsorption of organic compounds. In: LETTERMAN, R. D. (Coord.) American Public Health Association. Water quality and treatment. **A handbook of community water supplies**. McGraw Hill, Nova Iorque, 5 ed, 1999.

SUN, F.; PEI, H., HU, W.; MA, C. The lysis of *Microcystis aeruginosa* in AlCl₃ coagulation and sedimentation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 193 - 194, p. 296 – 202, 2012.

SVIRCEV, Z.; BALTIC, V.; GANTAR, M.; JUCIVIC, M.; STOJANOVIC, D.; BALTIC, M. Molecular aspects of microcystin-induced hepatotoxicity and hepatocarcinogenesis. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 28, n. 1, p. 39 – 59, 2010.

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

TAKENAKA, R. A.; DELLAMANO-OLIVEIRA, M. J.; ROCHA, O. Toxicidade de extratos de florações de cianobactérias de reservatórios do rio Tietê, SP, aos dafinídeos *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii* (Cladocera, Crustacea). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 147 – 156, 2007.

TANGERINO, E.P.; MATSUMOTO, T.; ALVES, E.J.R.; TAKEUTI, M.R.S. Remoção de cor em colunas de carvão ativado granular como polimento de efluente de instalação filme, em função da taxa de aplicação. In: AIDIS-Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Sección Uruguay. Rescatando antiguos principios para los nuevos desafíos del milenio. Montevideo, **AIDIS**, 2006. p.1-8.

TEIXEIRA, M.R., ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The effect of water background organics. **Separation and Purification Technology**, v. 53, p. 126–134, 2007.

TRABEAU, M.; BRUHN-KEUP, R.; MCDERMOTT, C.; KEOMANY, M.; MILLSAPS, A.; EMERY, A.; STASIO JR, B. Midsummer decline of a *Daphnia* population

attributed in part to cyanobacterial capsule production. **Journal of Plankton Research**. n. 26: p. 942-961, 2004.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

WANG, H.; HO, L., LEWIS, D. M.; BROOKES, J. D. NEWCOMBE, G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4262 – 4270, 2007.

WARHURST, A. M.; McCONNACHIE, G. L.; POLLARD, S. J. T. **Characterization and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husk by syngle-step steam pyrolysis**. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 759-766, 1997.

WESTRICK, J. A.; SZLAG, D. C.; SOUTHWELL, B. J.; SINCLAIR, J. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal / inactivation in drinking water treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 5, p. 1705 -1714, 2010.

WHITTON, B. A. *Ecology of Cyanobacteria II: Their Diversity in Space and Time*. Springer, 760 p., 2012.

XAGORARAKI, I., 2007. Fate of pharmaceuticals during water chlorination. In: **Water Quality Technology Conference**, AWWA, Charlotte, NC.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2008. 486 p.

ZAGO, J. F. Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular. **Tese (Doutorado)** – Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2010.

ZAMYADI, A. *et al.* Species-dependence of cyanobacteria removal efficiency by different drinking water treatment processes. **Water Research**. v. 47. p. 2689 – 2700, 2013.