

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM ÁGUA DE
ABASTECIMENTO PÚBLICO POR DIFERENTES CARVÕES
ATIVADOS EM PÓ PRODUZIDOS NO BRASIL**

CHRISTINNE PEREIRA BRASIL

ORIENTADORA: Cristina Celia Silveira Brandão

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

PUBLICAÇÃO: PTARH.DM-71/2004

BRASÍLIA/DF: OUTUBRO-2004

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM ÁGUA DE
ABASTECIMENTO PÚBLICO POR DIFERENTES CARVÕES
ATIVADOS EM PÓ PRODUZIDOS NO BRASIL**

CHRISTINNE PEREIRA BRASIL

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS
HÍDRICOS.**

APROVADA POR:

PROF^a. CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO, PhD (ENC-UnB)
(Orientadora)

PROF. RICARDO SILVEIRA BERNARDES, PhD (ENC-UnB)
(Examinador Interno)

PROF. MAURÍCIO LUIZ SENS, DSc (UFSC)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 29 DE OUTUBRO DE 2004.

FICHA CATALOGRÁFICA

BRASIL, CHRISTINNE PEREIRA

Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil

xiv, 114, 210 x 297mm (ENC/FT/UnB, M.Sc., Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2004)

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Microcistina

2. Qualidade da água

3. Carvão Ativado em Pó

4. Cianobactéria

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BRASIL, C. P. (2004). *Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil*. Dissertação de Mestrado, Publicação PTARH.DM-71/2004, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 114p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Christinne Pereira Brasil

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Avaliação da Remoção de Microcistina em Água de Abastecimento Público por Diferentes Carvões Ativados em Pó Produzidos no Brasil.

GRAU: Mestre.

ANO: 2004.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito da autora.

Christinne Pereira Brasil

SQN 411, Bloco Q, Apto.103.

CEP-70866-170 Brasília – DF – Brasil.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, professora Cristina, por ter me ensinado dentre tantas outras coisas o significado exato de palavras como doação, profissionalismo e dedicação ao que se faz, além de todo apoio e amizade com que pude contar.

Aos professores Marco Antônio, Nabil, Néstor, Oscar, Ricardo e Sérgio Koide por todo o apoio e conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

Aos professores da UFRN, Roberto Medeiros e Cícero Onofre pelos exemplos de professores que foram para mim, além de todo apoio.

A CAPES, pelo auxílio financeiro durante a pesquisa.

Aos meus amigos do laboratório André, Boy, Bruno, Carolzinha, Davi, Jazi, Lilica, e a todos que dividiram comigo em algum momento o convívio no laboratório e no PTARH.

Aos amigos iniciados nos corredores do SG 12, bem como às amizades criadas e às fortalecidas aqui em Brasília, Carla, Daliana, Daniela, Michele, Juliana, Marcelo, Mônica e Vanusa. Às amigas que estão distantes, em especial a Joema e Andréia. Ao meu namorado Carlinhos, por todo amor e apoio muito importantes para mim.

À tia Finha e tio Wilson, pelo carinho com que sempre pude contar.

Aos amigos, Jana e Vi, o casal nota 1000, por todas as sessões de cinema, pelas conversas fiadas nas altas horas, por todo apoio incondicional

Aos meus familiares, meus irmãos Tato e Anne, aos meus tios, Roberto, Laíse, Idemilson e Isabel e meus primos Rodrigo e Rose por todo o apoio e incentivo dado, que foram fundamentais para mim.

E em especial, aos meus pais por todo o apoio dado e pela referência de caráter, de conduta e acima de tudo pelo amor incondicional, e a Deus por ter me dado tudo isto!!!!!!!!!!

Dedico este trabalho às minhas
sobrinhas Suzaninha, Luízinha e
Dudinha, minhas fontes de inspiração

RESUMO

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO POR DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS EM PÓ PRODUZIDOS NO BRASIL

Autor: Christinne Pereira Brasil

Orientadora: Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, outubro de 2004

A eutrofização dos mananciais destinados ao abastecimento humano é um problema cada vez mais freqüente na realidade brasileira. Nesse cenário, criam-se as condições favoráveis às florações de cianobactérias. A microcistina é uma cianotoxina que pode ser produzida por um grande número de espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas. A Organização Mundial de Saúde (OMS) considera que já há suficiente evidência de risco toxicológico à saúde humana associada à presença de microcistina na água de consumo humano, recomendando um limite de 1µg/L, que é o exigido pela legislação brasileira, a Portaria MS 518/2004.

O carvão ativado em pó tem se mostrado uma opção efetiva na remoção de microcistina e tem como vantagem a possibilidade de ser incorporado facilmente em uma ETA existente, entretanto sua eficiência depende das características do carvão.

Nesse contexto, o presente trabalho avaliou quatro carvões ativados em pó produzidos no Brasil, sendo 3 de origem vegetal e 1 de origem animal, com o objetivo de analisar a capacidade adsortiva e os desempenhos dos carvões na remoção de microcistina.

Foram analisadas 2 situações experimentais, em uma adicionou-se somente o CAP a uma água destilada contendo o material da lise das células de *Microcystis aeruginosa* e na outra adicionou-se, simultaneamente, o CAP e o coagulante policloreto de alumínio (PAC) a uma água bruta contendo matéria orgânica natural além dos compostos intracelulares liberados na lise. O desempenho dos CAPs estudados foi avaliado por meio da determinação da capacidade adsortiva e da eficiência da remoção de microcistina.

Os resultados do presente trabalho demonstraram uma ação mais efetiva do CAP quando aplicado sozinho. A adição conjunta do carvão com o coagulante PAC resultou na redução da eficiência da adsorção de microcistina. Verificou-se também que o desempenho dos CAPs foi mais bem representado pelo parâmetro K, do modelo de Freundlich, do que pela capacidade adsortiva máxima, sendo consistente com a análise da eficiência de remoção. Os carvões que apresentaram melhores desempenhos foram os de origem vegetal e com maior número de iodo.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE REMOVAL OF MICROCYSTIN FROM DRINKING WATER BY DIFFERENT POWDERED ACTIVATED CARBONS PRODUCED IN BRAZIL

Author: Christinne Pereira Brasil

Supervisor: Cristina Celia Silveira Brandão

**Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos
Brasília, October of 2004**

The eutrophication of Brazilian water reservoirs is increasing in the latest years. In this scenario, favorable conditions for cyanobacteria growth are created. The microcystin is a cyanotoxin that can be produced by a large number toxic cyanobacteria species. The World Health Organization (WHO) considers that there is enough toxicological evidence of risk to human health associated to the presence of microcystin in drinking water, and proposes a guideline value of 1µg/L, which is the value adopted by the Brazilian legislation (*Portaria 518/2004*, Brazilian Ministry of Health).

Powdered activated carbon (PAC) has proved to be an effective option for microcystin removal and, additionally, it can be easily incorporated in an existent Water Treatment Plant. However, the PAC removal efficiency is influenced by its characteristics.

In this context, this work evaluated four powdered activated carbons produced in Brazil, 3 of vegetal origin and 1 of animal origin, with the objective of determining its adsorptive capacity and their microcystin removal ability.

Two experimental situations were studied. In one of them, PAC was added to distilled water containing intracellular material released from *Microcystis aeruginosa* cells lysis. In the other situation, PAC was added, simultaneously with poly-aluminum chloride coagulant, in raw water containing natural organic matter and intracellular compounds released from cell lysis. The performance of the four PACs studied was evaluated by the determination of the adsorptive capacity and the microcystin removal efficiency.

The results showed that the PAC was more efficient in the removal of microcystin when added alone. The simultaneous addition of PAC and poly-aluminum chloride coagulant had a negative influence on the adsorption of microcystin. It was verified that, when compared with the maximum adsorptive capacity, the parameter K of the Freundlich model best represented the performance of the PACs studied. The values of the parameter K were in agreement with microcystin removal ability. The powdered activated carbons that presented the better performances were the ones of vegetal origin and with larger iodine numbers.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 - OBJETIVOS.....	04
3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS.....	05
3.1.1 - Cianobactérias.....	05
3.1.2 - Cianotoxinas.....	08
3.2.2.1 - Neurotoxinas.....	08
3.2.2.2 - Hepatotoxinas.....	10
3.1.3 - Métodos de Identificação das cianotoxianas.....	12
3.1.4 - Impactos da presença de cianobactérias ao abastecimento de água.....	14
3.2 - ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO.....	15
3.2.1 - Histórico.....	15
3.2.2 - Princípios da Adsorção.....	17
3.2.3 - Equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção.....	19
3.2.4 - Cinética de adsorção.....	25
3.2.5 - Adsorção por Carvão Ativado em Pó (CAP).....	26
3.2.6 - Adsorção por Carvão Ativado Granular (CAG).....	30
3.3 - REMOÇÃO DE MICROCISTINA NO TRATAMENTO DE ÁGUA.....	35
3.3.1 - Aspectos Gerais.....	35
3.3.2 - Utilização de carvão ativado na remoção de cianotoxinas...	41
4 - METODOLOGIA.....	46
4.1 - SELEÇÃO DOS TIPOS DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ.....	46

4.2 -	CULTIVO DE <i>Microcystis aeruginosa</i> E PRODUÇÃO DE MICROCISTINA.....	47
4.3 -	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CAP UTILIZANDO AMOSTRA DA LISE DE CÉLULAS <i>Microcystis aeruginosa</i>	49
4.4 -	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CAP, APÓS A ADIÇÃO SIMULTÂNEA DE CAP E COAGULANTE....	54
4.4.1 -	Ensaios preliminares.....	56
4.4.2 -	Experimentos para determinação da capacidade adsortiva.....	58
4.5 -	DETERMINAÇÃO DA MICROCISTINA.....	61
5 -	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	64
5.1 -	AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CAP UTILIZANDO AMOSTRA DA LISE DE CULTIVOS DE <i>Microcystis aeruginosa</i>	64
5.3 -	AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO COAGULANTE PAC NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CAP.....	70
5.3.1 -	Ensaios preliminares.....	70
5.3.3 -	Avaliação da capacidade adsortiva dos carvões estudados.....	79
5.5 -	AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO EM PÓ.....	87
6 -	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	96
6.1 -	CONCLUSÕES GERAIS.....	96
6.2 -	RECOMENDAÇÕES.....	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
	APÊNDICES.....	103
	A – AJUSTE DOS RESIDUAIS DE MICROCISTINA PARA CADA PAR DE EXPERIMENTOS EM DUPLICATA EM RELAÇÃO AO MODELO DE FREUNDLICH.....	104

B - APRESENTAÇÃO DOS GRÁFICOS DOS EXPERIMENTOS ESCOLHIDOS COMO O MAIS REPRESENTATIVO CONSIDERANDO O MODELO DE FREUNDLICH	108
C - OBTENÇÃO DOS VALORES DE K_L DA EQUAÇÃO DE DECAIMENTO LOGARÍTMICO DOS RESIDUAIS DE MICROCISTINA.....	112
D - COMPORTAMENTO DO DECAIMENTO DOS RESIDUAIS DE MICROCISTINA NAS 2 ETAPAS EXPERIMENTAIS.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Distribuição das cianotoxinas mais conhecidas pelos gêneros de cianobactérias.....	11
Tabela 3.2	Cronologia do uso do carvão ativado.....	16
Tabela 3.3	Classificação dos poros de acordo com o seu tamanho.....	18
Tabela 4.1	Volumes de amostra e massas de carvão indicados para determinados níveis de concentração de adsorvato.....	50
Tabela 5.1	Resumo das concentrações iniciais de microcistina, dos números de pontos experimentais e dos valores de R^2 apresentados pelas duas abordagens experimentais levantadas neste trabalho.....	64
Tabela 5.2	Equações das curvas dos CAPs obtidas a partir do modelo de Langmuir e de Freundlich, e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).....	66
Tabela 5.3	Carvões estudados com sua origem e respectivos números de iodo.....	68
Tabela 5.4	Parâmetros do modelo de Freundlich e a capacidade adsortiva máxima de cada CAP para microcistina na presença de outros compostos intracelulares.....	69
Tabela 5.5	Remoção de matéria orgânica dissolvida e valores de pH obtidos nos ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água do Lago Paranoá.....	71
Tabela 5.6	Valores de turbidez e pH obtidos nos ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água do Lago Paranoá inoculada com microcistina.....	72
Tabela 5.7	Resultados obtidos dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá.....	75
Tabela 5.8	Resultados obtidos nos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado simultaneamente com concentrações fixas de CAP a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá.....	77
Tabela 5.9	Equações das curvas dos CAPs, quando adicionado junto com o PAC, obtidas a partir do modelo de Langmuir e de Freundlich, e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).....	80

Tabela 5.10	Valores de CODNP e de pH obtidos na segunda fase experimental para os respectivos CAPs estudados.....	86
Tabela 5.11	Equações representativas do decaimento dos residuais de microcistina em relação às dosagens de CAP.....	89
Tabela 5.12	Valores das dosagens dos CAPs que atingem residual de 1µg/L de microcistina nos experimentos que se adicionou apenas o CAP.....	91
Tabela 5.13	Valores das dosagens dos CAPs para atingir o residual de 1µg/L de microcistina nos experimentos que se adicionou o CAP e o PAC.....	93
Tabela A.1	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação – Adição isolada do CAP COCO.....	104
Tabela A.2	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção das equações – Adição isolada do CAP MAD-1.	104
Tabela A.3	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção das equações – Adição isolada do CAP MAD-2.	105
Tabela A.4	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção das equações – Adição isolada do CAP OSSO.	105
Tabela A.5	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação – Adição do PAC e do CAP OSSO.....	106
Tabela A.6	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação - Adição do PAC e do CAP MAD-1.....	106

Tabela A.7	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação - Adição do PAC e do CAP MAD-2.....	107
Tabela A.8	Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação - Adição do PAC e do CAP OSSO.	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Distribuição das ocorrências relatadas na literatura de florações de cianobactérias entre os estados do Brasil.....	7
Figura 3.2	Isotermas de adsorção de Freundlich na forma linear.....	21
Figura 3.3	Isoterma de adsorção de Langmuir.....	22
Figura 3.4	Opções de locação do CAG em seqüências de tratamento de água.....	31
Figura 3.5	A zona de transferência de massa numa coluna de CAG, com C_e e C_0 , respectivamente, a concentração residual e inicial de adsorbato.....	33
Figura 3.6	Efeito da oxidação por ozônio, aplicado na água bruta, na distribuição da microcistina intra e extracelular.....	38
Figura 3.7	Efeito da cloramina na distribuição da microcistina intra e extracelular.	40
Figura 4.1	Ambiente de cultivo das células <i>Microcystis aeruginosa</i>	47
Figura 4.2	Capela onde se realizava os procedimentos de repicagem.....	48
Figura 4.3	Equipamento de reatores estáticos.....	49
Figura 4.4	Esquema do procedimento para determinação da capacidade adsortiva dos CAP's utilizando amostra do material de lise.....	51
Figura 4.5	Curva de capacidade adsortiva linearizada (ASTM).....	53
Figura 4.6	Curva de capacidade de adsortiva linearizada baseada no modelo de Langmuir.....	54
Figura 4.7	Esquema do procedimento para determinação da capacidade adsortiva, quando se adicionou o CAP e o coagulante PAC numa mistura contendo amostra da lise de <i>Microcystis</i> e amostra do Lago Paranoá.....	59
Figura 4.8	Adição simultânea do CAP e do PAC nos experimentos.....	60
Figura 4.9	Etapas principais dos procedimentos para determinação da concentração de microcistina utilizando o método ELISA.....	62
Figura 5.1	Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença de outros compostos intracelulares – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.....	65
Figura 5.2	Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença de outros compostos intracelulares – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.....	66

Figura 5.3	Valores das capacidades adsorptivas máximas, obtidas a partir do ajuste com os modelos de Langmuir e de Freundlich, ordenadas em forma crescente entre os CAPs – Adsorção de microcistina em presença de outros compostos intracelulares.....	67
Figura 5.4	Residuais de turbidez obtidos após os ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água do Lago Paranoá.....	71
Figura 5.5	Residuais de microcistina obtidos após os ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá inoculada com microcistina.....	73
Figura 5.6	Residuais de CODNP obtidos após os ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá inoculada com microcistina.....	74
Figura 5.7	Eficiências de remoção de turbidez obtidas após os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC e amostra de água proveniente do Lago Paranoá.....	76
Figura 5.8	Remoção de turbidez obtida após os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado simultaneamente com concentrações fixas de CAP a uma amostra de água do lago Paranoá.....	77
Figura 5.9	Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença do coagulante PAC – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.....	79
Figura 5.10	Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença do coagulante PAC – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.....	80
Figura 5.11	Valores das capacidades adsorptivas máximas, obtidas a partir do ajuste com os modelos de Langmuir e de Freundlich, ordenadas em forma crescente entre os CAPs – Ação simultânea da adsorção e da coagulação na remoção de microcistina.....	81
Figura 5.12	Valores de n obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1ª etapa) e com aplicação do CAP e do PAC (2ª etapa) utilizando-se o modelo de Freundlich.....	82

Figura 5.13	Valores de b obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1 ^a etapa) e com aplicação do CAP e do PAC (2 ^a etapa) utilizando-se o modelo de Langmuir.....	83
Figura 5.14	Valores de K obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1 ^a etapa) e com aplicação do CAP e do PAC (2 ^a etapa) utilizando-se o modelo de Freundlich.....	83
Figura 5.15	Valores da capacidade adsortiva máxima obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1 ^a etapa) e com aplicação conjunta do CAP e do PAC (2 ^a etapa), utilizando o modelo de Langmuir.....	84
Figura 5.16	Valores da capacidade adsortiva máxima obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1 ^a etapa) e com aplicação conjunta do CAP e do PAC (2 ^a etapa), utilizando o modelo de Freundlich.....	84
Figura 5.17	Residuais de microcistina nos experimentos que se adicionou apenas o CAP.....	88
Figura 5.18	Residuais de microcistina nos experimentos que se adicionou o CAP e o PAC.....	88
Figura 5.19	Ajuste dos residuais de microcistina ao modelo de decaimento logarítmico, para os experimentos que se adicionou somente o CAP.....	90
Figura 5.20	Ajuste dos residuais de microcistina ao modelo de decaimento logarítmico, para os experimentos que se adicionou o CAP e o PAC.....	90
Figura 5.21	Residuais de microcistina obtidos pelo modelo de decaimento logarítmico para todos os CAPs estudados na primeira fase experimental, simulando uma concentração inicial de microcistina de 10µg/L e 60µg/L.....	91
Figura 5.22	Residuais de microcistina obtidos pelo modelo de logarítmico para todos os CAPs estudados na segunda fase experimental, simulando uma concentração inicial de microcistina de 10µg/L e 60µg/L.....	93
Figura B.1	Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP COCO..	108
Figura B.2	Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP OSSO...	108
Figura B.3	Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP MAD-1.....	109
Figura B.4	Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP MAD-2.....	109

Figura B.5	Curva de adsorção do experimento II de adição conjunta do PAC e do CAP COCO.....	109
Figura B.6	Curva de adsorção do experimento I de adição conjunta do PAC e do CAP OSSO.....	110
Figura B.7	Curva de adsorção do experimento I de adição conjunta do PAC e do CAP MAD-1.	110
Figura B.8	Curva de adsorção do experimento I de adição conjunta do PAC e do CAP MAD-2.	111
Figura C.1	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP COCO.....	112
Figura C.2	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP MAD-1.....	112
Figura C.3	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP MAD-2.....	112
Figura C.4	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP OSSO.....	113
Figura C.5	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP COCO.....	113
Figura C.6	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP MAD-1.....	113
Figura C.7	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP MAD-2.....	114
Figura C.8	Ajuste ao modelo de decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP OSSO.....	114
Figura D.1	Decaimento logarítmico dos residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP nos experimentos com adição isolada do CAP e com adição simultânea de CAP e PAC –Simulando concentração inicial de 10 µg/L de microcistina.	115
Figura D.2	Decaimento logarítmico dos residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP nos experimentos com adição isolada do CAP e com adição simultânea de CAP e PAC –Simulando concentração inicial de 60 µg/L de microcistina.....	115

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

ASTM.....	American Society for Testing and Materials
b	Constante da equação de Langmuir
CA.....	Carvão ativado
CAG.....	Carvão ativado granular
CAP.....	Carvão ativado em pó
C_o	Concentração inicial de microcistina
C_e	Concentração residual em equilíbrio com q_e de adsorvato em solução
CODNP.....	Carbono orgânico dissolvido não purgável
C_r	Concentração residual de microcistina após 2 horas de contato com uma dosagem D de CAP
DL50(i.p).....	Dose letal a 50% do grupo testado com injeção intraperitoneal
D.....	Dosagem de CAP
ELISA.....	Enzyme-Linked Immuni Sorbent Assay
ETA.....	Estação de Tratamento de Água
HPLC.....	High Pressure Liquid Chromatography
K.....	Constante da equação de Freundlich
k_L	Constante característica de sistema para um determinado CAP do modelo de decaimento logarítmico de residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP
L.....	Litro
LETC.....	Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias
m.....	Metro
mL.....	Mililitro
MLR.....	Microcistina-LR
n	Constante da equação de Freundlich
nm.....	Nanômetro
μ g.....	Micrograma

ODS.....	Octadecilsilano- $C_{18}H_{37}$
pH.....	Potencial hidrogeniônico
PAC.....	Policloreto de potássio
q_e	Massa de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente
$Q_{máx}$	Capacidade adsortiva máxima
R^2	Coefficiente de correlação
UT.....	Unidade de turbidez

1 - INTRODUÇÃO

O recrudescente desenvolvimento industrial e a intensa ocupação urbana, que marcaram as últimas décadas no Brasil, não foram acompanhados por medidas de controle da poluição com a mesma intensidade, favorecendo a degradação da qualidade dos mananciais de água que alimentam os sistemas de abastecimento de água.

Os efluentes industriais e domésticos, bem como os fertilizantes e defensivos agrícolas amplamente utilizados na agricultura brasileira, podem atingir os corpos d'água por lançamentos direto ou indireto, quando carreados pelas águas das chuvas.

Essa contaminação dos mananciais tem relevante influência no aumento da carga de nutrientes, propiciando condições favoráveis para a eutrofização do ambiente aquático. A eutrofização dos corpos d'água promove um intenso crescimento biológico, ocorrendo o desenvolvimento de uma comunidade fitoplanctônica, geralmente com predominância do grupo das cianobactérias em relação às demais espécies de algas.

Observa-se no Brasil uma intensificação da ocorrência dessas florações de cianobactérias, e uma crescente preocupação com reflexos na saúde pública, uma vez que as florações de cianobactérias tóxicas, sob determinadas condições, podem liberar toxinas (cianotoxinas).

Essas cianotoxinas demonstram ter potenciais efeitos negativos à saúde tanto humana como animal, havendo vários registros de mortes de animais, e doenças de ordem hepática e neurológica.

O primeiro caso registrado de intoxicação fatal de seres humanos por cianotoxinas, ocorreu em Caruaru (PE), em 1996, com a morte de 52 pacientes submetidos ao tratamento da hemodiálise (exposição intra-venosa), cuja água utilizada indicou a presença de cianotoxinas, dos grupos da microcistina e cilindrospermopsina.

Como medidas efetivas, geralmente, só são acionadas quando ocorrem graves incidentes, esse caso fatal levou o Ministério da Saúde a aprovar em 2000 a Portaria nº1469 que, dentre outras normatizações, estabeleceu um limite máximo de 1µg/L de microcistina na

água de consumo humano, sendo dado um período de 3 anos para que os sistemas de abastecimento se adaptem a essa nova situação, no entanto em 2004 o Ministério da Saúde homologou a nova Portaria nº 518/04, substituindo a Portaria 1469/00, que prorrogou por mais um ano o prazo para adequação das ETAs às condições exigidas, ou seja, março de 2005.

Diversos autores concordam com a ineficiência do tratamento convencional em remover as cianotoxinas, podendo algumas vezes até agravar a situação, devido à ação de coagulantes e outros agentes químicos sobre as células das cianobactérias, levando-as à ruptura e, conseqüente liberação das cianotoxinas para a água.

Dessa forma, como o grande volume de água tratada no Brasil dispõe de um tratamento convencional, almeja-se encontrar um mecanismo eficiente na remoção das cianotoxinas, facilmente ajustável às ETAs em operação, com baixo custo de implantação e que se adeque a sazonalidade característica das florações de cianobactérias. Diversos estudos apontam o uso do Carvão Ativado em Pó (CAP) como uma solução efetiva para a remoção de cianotoxinas.

Porém, a caracterização do CAP deve ser criteriosa, devido à gama de fatores que interferem no seu processo adsorptivo, que vai desde a influência da configuração de sua estrutura porosa à definição de parâmetros como dosagens e tempos de contatos suficientes para garantir adequada remoção de microcistina.

Assim, esse trabalho visa analisar a capacidade do Carvão Ativado em Pó (CAP) em remover esses compostos tóxicos dentro da realidade brasileira de produção de carvão ativado. O principal interesse deste trabalho é, portanto, avaliar essa opção de tratamento que, por sua facilidade de operação e manutenção, custos de implantação relativamente menores, poderá ser mais amplamente difundido, de modo a prevenir que casos como o de Caruaru não voltem a ocorrer.

Apesar do enfoque desse trabalho optar por avaliar uma medida mitigadora, não implica em dizer que medidas como essa devam prevalecer sobre ações preventivas, pelo contrário um rigoroso controle e monitoramento dos mananciais de abastecimento devem ser constantes e efetivos para evitar o desenvolvimento de condições propícias a florações de

cionobactéria. Já que o corpo d'água sob certas concentrações desses organismos e de toxinas liberadas pode invalidar qualquer tipo de tratamento adotado conduzindo a um agravante quadro de inutilização de um bem natural esgotável.

2 - OBJETIVOS

Configura-se como objetivo principal do trabalho proposto avaliar a aplicabilidade de diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos e comercializados no Brasil na remoção da microcistina, obtida a partir de cultivo de cepa tóxica *Microcystis aeruginosa*.

Em uma análise mais específica, este trabalho tem os seguintes objetivos:

- Avaliar a influência de algumas características inerentes ao carvão ativado em pó, como a origem (vegetal ou animal) e a sua porosidade (baseando-se no número de iodo), no desempenho em remover microcistina;
- Avaliar a capacidade adsorptiva do carvão ativado em pó na remoção de microcistina quando adicionado a uma água contendo outros compostos intracelulares liberados na lise das células de *Microcystis aeruginosa*;
- Avaliar a influência que a adição de coagulante exerce sobre a capacidade do carvão ativado em pó na remoção de microcistina considerando que o ponto de aplicação do CAP em uma ETA convencional é a unidade de mistura rápida.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DAS CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

3.1.1 - Cianobactérias

As cianobactérias representam microorganismos aeróbicos fotoautotróficos, seus processos vitais requerem somente água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz (Chorus e Bartram, 1999).

Apesar de apresentarem morfologia de organismos procariontes, caracterizando-as como bactérias, realizam fotossíntese, como sua principal forma de obtenção de energia, por isso a denominação popular, porém errônea, de “algas azuis”. Esses organismos também apresentam a capacidade de fixar nitrogênio (Carmichael, 1992), convertendo nitrogênio atmosférico em formas que possam ser utilizadas no metabolismo de plantas e animais.

As cianobactérias se agrupam em colônias ou filamentos, geralmente cercados por uma bainha gelatinosa e mucilagínosa que as mantêm aparentemente unidas.

O florescimento desses microorganismos nos corpos d’água é favorecido por grandes concentrações de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, se intensificando em ambientes eutróficos. Observa-se que outras condições como pH neutro a alcalino e temperatura entre 15 a 30°C favorecem também o crescimento dessas bactérias. A propriedade de fixação de nitrogênio propiciada pelas cianobactérias também possibilita que seja formado um estoque de nitrogênio para que seja utilizado em ambientes escassos deste nutriente, aumentando então a possibilidade de florescimento de cianobactérias em meios com cargas de nutrientes não tão elevados, conforme registro da ocorrência desses microorganismos nos lagos alpinos na Suíça, que apresentam águas relativamente limpas (Marsálek *et al.*, 1998).

O grande problema relativo à presença das cianobactérias em mananciais é representado pela possibilidade de certas espécies serem potenciais produtoras de substâncias tóxicas, denominadas cianotoxinas, que podem causar graves riscos à saúde humana como também

à de animais. Outro problema constatado é o odor e gosto que são conferidos à água, ocasionados principalmente por compostos como MIB e Geosmina, geralmente detectados em florações de cianobactérias.

Como uma das principais condicionantes para a ocorrência de florações de cianobactérias é a carga de nutrientes, pode-se estimar que os corpos d'água que atravessam regiões de intensa atividade agrícola, ou recebem descargas de efluentes com níveis elevados de nutrientes, mesmo quando é dado um tratamento a essas águas residuárias, estão mais propícios a esse fenômeno.

As barragens construídas em rios também favorecem as florações de algas, pois a passagem do meio hídrico de lótico para lântico cria condições que facilitam o desenvolvimento de cianobactérias (Sant'Anna e Azevedo, 2000).

No Brasil, segundo Sant'Anna e Azevedo (2000), a maioria das cianobactérias tóxicas distribui-se concomitantemente nas regiões tropicais e subtropicais do país. Como exceções tem-se a *Coelosphaerium*, a *Kuetzingianom*, a *Microcystis botrys* e a *Synechocystis salina* que foram detectadas, somente em áreas tropicais, e a *Nodularia spumigena* que se concentrou apenas nas áreas subtropicais.

Ainda segundo Sant'Anna e Azevedo (2000) a espécie de ocorrência mais comum no Brasil é a *Microcystis aeruginosa*. A Figura 3.1 apresenta a distribuição de ocorrências de florações de cianobactérias no Brasil, apresentada por Sant'Anna e Azevedo (2000), após levantamento de diversos casos reportados na literatura.

Pode-se concluir que todas as regiões da federação apresentam ocorrências, entretanto esses valores representam somente os casos de ocorrências registrados na literatura específica. Deve-se observar que certos estados, como São Paulo e RS, apesar do elevado índice estão tendo um maior controle no registro e identificação de ocorrências dessas florações, não correspondendo à realidade de muitos estados que estão tendo graves problemas de florações de cianobactérias sem ser devidamente registrados, o que justifica os baixos índices, como em Pernambuco.

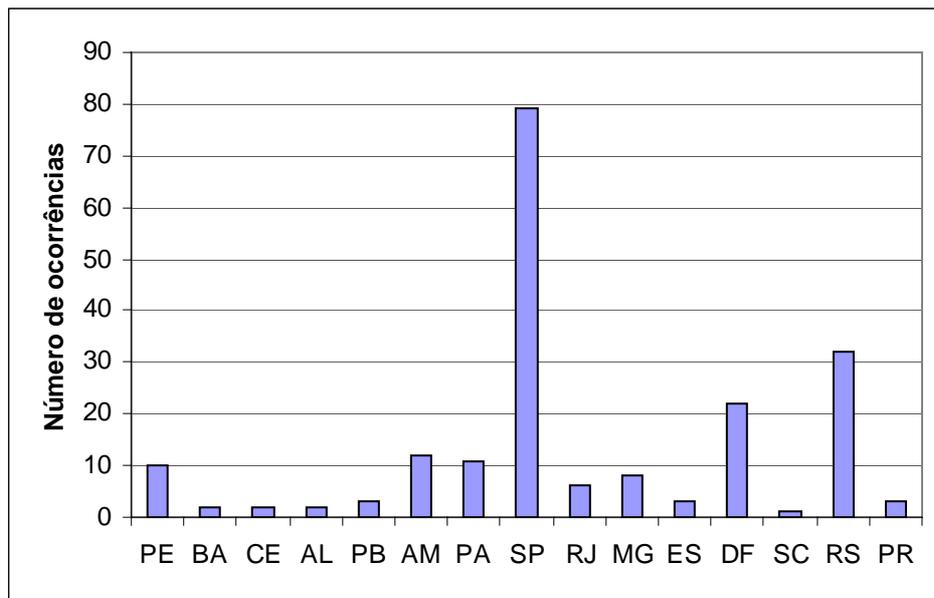


Figura 3.1 - Distribuição das ocorrências relatadas na literatura de florações de cianobactérias entre os estados do Brasil (Santana e Azevedo, 2000).

A presença de cianotoxinas nos corpos d'água representa problemas prioritariamente de saúde pública. A intoxicação pelas cianotoxinas presentes na água pode ser tanto por via oral, como pela ingestão de pescados contaminados, ou como pelo contato com a pele, que ocorre principalmente em áreas de recreação. Porém a intoxicação por via oral, tanto de animais como de humanos, tem sido mais amplamente reportado por diversos autores, em detrimento às outras vias de intoxicação. Por isso a recrudescente preocupação em promover um adequado tratamento da água para abastecimento na remoção destas toxinas.

Os primeiros casos de intoxicação relatados na literatura envolviam doenças e mortes de animais, como gado e animais selvagens, até que no ano de 1996, em Caruaru (PE), foram registrados 52 casos fatais em humanos, atribuídos à exposição intravenosa especialmente da microcistina presente na água de hemodiálise. Esses pacientes desenvolveram quadros clínicos semelhantes a uma crítica hepatotoxicose (Azevedo *et al.*, 2002).

Embora casos fatais como esse sejam raros, a toxicidade proveniente de florações de cianobactérias tem provocado graves doenças em humanos, tais como disfunções gastrointestinais e neurológicas. Além disso, há evidências recentes de que as microcistinas são potenciais promotoras de tumores (Lambert *et al.*, 1996). Com isto salienta-se um possível efeito acumulativo de caráter cancerígeno pelo consumo contínuo de águas contendo esta toxina.

3.1.2 - Cianotoxinas

As cianotoxinas são metabólitos secundários das cianobactérias, já que são providos por organismos vivos, porém não representam função indispensável à sobrevivência desses microorganismos, exercendo um papel maior de proteção contra seus predadores naturais, como microcrustáceos, peixes e moluscos.

Nem todas as cianobactérias são potenciais produtoras de toxinas, porém são as espécies tóxicas que predominam em florações de algas, provavelmente por utilizarem a liberação de toxinas, como mecanismo de defesa à predação por organismos aquáticos. Assim explica-se o grande interesse em identificar o grupo de cianobactérias precursoras de toxicidade.

As cianotoxinas, em função da toxicidade são divididas em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas. As neurotoxinas, grupo dos alcalóides ou organofosforados, podem causar a morte de mamíferos em poucos minutos devido à parada respiratória. As hepatotoxinas, grupo de peptídeos ou alcalóides, tem uma ação tóxica mais lenta sobre o metabolismo dos mamíferos. As dermatotoxinas apresentam um grupo, identificado como lipopolissacarídeos (LPS), que são toxinas irritantes ao contato. Os levantamentos realizados atualmente em corpos d'água apontam como os mais comuns grupos de cianotoxinas as neurotoxinas e as hepatotoxinas (Carmichael, 1992).

3.1.2.1 - Neurotoxinas

As neurotoxinas representam um grupo das cianotoxinas que agem sobre o sistema nervoso central, podendo ser produzidas pelas seguintes espécies: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria* e *Trichodesmium*. Sendo distinguidas entre as neurotoxinas três variantes químicas que são: a anatoxina-a produzida pela espécie *Anabaena flos-aquae*, *Aphanizomenon flos-aquae* e *Oscillatoria sp*; a anatoxina-a(s) produzida também pela *Anabaena flos-aquae*; e saxitoxina produzida pelos gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon* e *Cylindrospermopsis*, e por certos microorganismos marinhos (Carmichael, 1992).

A **anatoxina-a** é um alcalóide neurotóxico. Essa espécie de toxina quando entra no metabolismo animal age de modo a simular a ação do neurotransmissor acetilcolina,

responsável pela transmissão de impulsos nervosos até as células dos músculos para estimular a contração, porém a anatoxina mostra-se resistente à degradação pela enzima acetilcolinesterase que age naturalmente na degradação da acetilcolina para evitar superestimulação dos músculos. Esse efeito de resistir à ação da enzima pode induzir a uma exaustão dos músculos, com conseqüente fadiga e paralisia dos mesmos (Carmichael, 1994). Quando age sobre os músculos involuntários do sistema respiratório pode levar à convulsão seguida por morte por asfixia.

Outra toxina neurotóxica reconhecida é a **anatoxina-a(s)** que é um organofosforado natural, com ação inibidora da degradação da acetilcolina similar à anatoxina-a. Inicialmente a anatoxina-a(s) aparentou ser uma variante da anatoxina-a, daí sua denominação, que causava intensa salivação em vertebrados intoxicados. Entretanto, posteriormente demonstrou-se que a anatoxina-a(s) difere em sua estrutura química, além de desenvolver outros sintomas dos provocados pela anatoxina-a.

Análises clínicas demonstraram que a toxicidade da anatoxina-a(s) é cerca dez vezes mais letal que a anatoxina-a, quando comparando a DL50 (i.p) em camundongos, que é de 20 µg/kg de peso corpóreo para a primeira e de 200 µg/kg de peso corpóreo para a última, entretanto, observou-se um maior tempo de sobrevivência para a anatoxina-a(s), cerca de 10 a 30 minutos (Carmichael, 1992). Ambas neurotoxinas citadas apresentam instabilidade em meios alcalinos, proporcionando maior potencial de degradação natural (Azevedo e Brandão, 2003).

As **saxitoxinas** são alcalóides carbamatos, que promove uma interrupção de comunicação dos neurônios com as células dos músculos, bloqueando a passagem de íons de sódio pela membrana dos neurônios assim evita que a acetilcolina seja liberada.

Essas neurotoxinas são mais conhecidas por serem produtos de dinoflagelados, que são micro-algas marinhas precursoras do fenômeno da maré vermelha. Apresentam uma rápida ação tóxica com DL50 (i.p) em ratos da ordem de 10 µg/kg de peso corpóreo (Carmichael, 1992).

A saxitoxina pode se degradar sob temperatura ambiente e baixa luminosidade através de hidrólises químicas (Azevedo e Brandão, 2003).

3.1.2.2 - Hepatotoxinas

As hepatotoxinas representam um grupo de peptídeos cíclicos, que quando apresenta em sua cadeia sete aminoácidos são denominados microcistina, enquanto que a presença de cinco aminoácidos caracteriza as nodularinas.

As hepatotoxinas abrangem as principais e mais freqüentes cianotoxinas presentes nas florações fitoplanctônicas, havendo registros na literatura de detecção de espécies desse grupo em quase todas as partes do mundo. Diferentemente, as neurotoxinas têm presença mais freqüente na América do Norte e alguns casos na Grã-Bretanha, Austrália e Escandinávia (Carmichael, 1994).

As principais espécies de cianobactérias produtoras de toxinas hepatotóxicas podem ser representadas pelo gênero *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Oscillatoria*, *Nostoc* e *Cylindrospermopsis*. As hepatotoxinas podem levar à morte devido à hemorragia no tecido do fígado, levando a uma insuficiência hepática (Carmichael, 1992).

A microcistina corresponde à toxina que pode ser produzida por uma maior variedade de espécies de cianobactérias, como pode ser observado na Tabela 3.1, desse modo infere-se uma maior possibilidade de sua presença em florações de cianobactérias. Ela configura-se como uma hepatotoxina heptapeptídica cíclica com intenso efeito de inibição de proteínas fosfatases do tipo 1 e 2A que torna-a um potencial agente no desenvolvimento de câncer (Carmichael, 1994).

Segundo Carmichael (1992) há uma grande variação na composição dos aminoácidos em amostras de microcistina parcialmente puras. Um tipo muito comum de microcistina é a microcistina-LR (MLR), que pode ser representativa de todo o grupo, já que as variantes desse grupo apresentam pequenas diferenças entre si (Hart *et al.*, 1998).

Verifica-se para as microcistinas uma DL50 (i.p) em animais de teste variando entre 25 a 150 µg/kg de peso corpóreo (Chorus e Barthram, 1999).

A microcistina apresenta uma grande resistência à degradação, porém observa-se alguma degradação com ação fotoquímica, quando exposta à intensa luz solar, e com ação biológica (Chorus e Barthram, 1999).

A cilindropermopsina corresponde a um alcalóide guanidínico cíclico muito importante de características principalmente hepatotóxica, devido ao potencial inibidor de síntese protéica, porém, apresenta também efeitos citotóxicos nos rins, baço, coração e outros órgãos.

Tabela 3.1 - Distribuição das cianotoxinas mais conhecidas pelos gêneros de cianobactérias (Chorus e Bartram, 1999).

Grupo de Toxinas	Órgãos Alvo	Gênero de Cianobactérias
Peptídeos Cíclicos		
Microcistinas (MCYS)	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis, Aphanocapsa.</i>
Nodularinas	Fígado	<i>Nodularia</i>
Alcalóides		
Anatoxina-a (ANTX)	Sinapse nervosa	<i>Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Aphanizomenon</i>
Anatoxina-a (s) (ANTX-s)	Sinapse nervosa	<i>Anabaena</i>
Aplisiatoxina	Pele	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (Oscillatoria).</i>
Cylindropermopsina (CYN)	Fígado	<i>Cylindropermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
Lingbiatoxina	Pele, trato gastrointestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxina (SXT)	Axônios nervosos	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindropermopsis</i>
Lipopolissacarídeo (LPS)	Irritantes em potencial, afetam qualquer tecido exposto.	Todos

3.1.3 - Métodos de Identificação das cianotoxinas

A grande diversidade de cianotoxinas apresenta variáveis graus de facilidade em ser identificada, por meio de diversos métodos laboratoriais. A microcistina é a mais facilmente identificável, enquanto que as saxitoxinas e as cilindrospermopsinas são as mais difíceis.

Levantando-se os principais experimentos reportados para detecção da toxicidade especialmente da microcistina, observou-se que os principais métodos adotados foram os bioensaios, a determinação imunoquímica, a avaliação bioquímica, e a cromatografia líquida.

Nos bioensaios, realizados principalmente em camundongos, testa-se a toxicidade pela injeção intraperitoneal (i.p) de uma amostra com o material obtido da lise de cianobactérias. Após um período de observação de geralmente 24 horas, que pode ser aumentado para sete dias, quando há suspeita da presença de cilindrospermopsina. De acordo com os sintomas observados neste período e com a análise do tecido do animal após sua morte, identifica-se a cianotoxina presente. Porém a ação mais rápida de uma cianotoxina pode ocultar o efeito de outras também presentes na água, além do que, sob baixas concentrações certas toxinas podem não ser detectáveis neste ensaio, demonstrando que este método é pouco seletivo e pouco sensível.

A detecção imunoquímica, conhecida como ELISA (Enzyme-Linked Immuni Sorbent Assay), é atualmente a mais atrativa, isso pelo fato de ser uma técnica rápida, de fácil operação e que confere uma grande sensibilidade, uma vez possibilita a detecção de valores muito baixos, da ordem de 0,2 µg/l de microcistina em amostras de água (Harada *et al.*, 1999 *apud* Chorus e Bartram, 1999). Atualmente esse método está disponível apenas para detecção e quantificação de microcistina, e apresenta a desvantagem de uma baixa seletividade, pois não distingue espécies diferentes de microcistina.

A avaliação bioquímica se dá por meio da inibição da proteína fosfatase, sendo um método muito sensível para microcistina e nodularina, já que essa atividade bioquímica é característica dessas toxinas. O grande problema deste método é a necessidade do uso de

radioatividade no seu processo, que requer equipamentos especiais, além de todas regularizações exigidas ao seu uso.

A cromatografia líquida de alta resolução, conhecida como HPLC (High Pressure Liquid Chromatography), é amplamente utilizada para a detecção de microcistina, nodularina, cilindrospermopsina e saxitoxina. Sua técnica requer uma amostra padrão das toxinas testadas para estabelecimento de uma curva de calibração dos equipamentos. De acordo com Chorus e Bartram (1999) o HPLC atuando sozinho, tem capacidade limitada para a diferenciação dos grupos análogos de microcistina, porém pode ser possível essa diferenciação com o uso do HPLC ligado a MS-espectrometria de massa. Com a utilização do HPLC conjugada a MS-espectrometria de massa as microcistinas-LR, -YR e -RR são detectadas em concentrações da ordem de 0,02-2,64 µg/l em amostras de água sem material celular lisado, e da ordem de 0,02-378 µg/l em amostras de água com o material celular lisado.

Na análise de amostras de água que contêm o material das cianobactérias, é interessante quantificar as cianotoxinas intra e extracelular, para isso faz-se necessário uma prévia filtração da amostra. O líquido filtrado é analisado para determinação da toxina extracelular na água, enquanto que o material retido no filtro é submetido a um processo de lise das células dessas bactérias para liberação das toxinas, e assim determina-se o material intracelular.

Na escolha do melhor método deve-se procurar conciliar duas características básicas que são a sensibilidade e a seletividade. Porém a sensibilidade deve representar um maior peso nesse processo, pois certas toxinas mesmo a baixas concentrações já apresentam um grande efeito tóxico, como pode ser denotado pela fixação na legislação, conforme a Portaria n° 518/2004 do Ministério da Saúde, de um limite máximo de 1µg/l para a microcistina.

3.1.4 - Impactos da presença de cianobactérias ao abastecimento de água

A floração de cianobactérias em mananciais que alimentam ETAs causa problemas não só de ordem toxicológico, mas também ao funcionamento normal da estação como relatado por Azevedo e Brandão (2003), a saber:

- Obstrução das canalizações;
- Dificulta os processos de coagulação, floculação e sedimentação;
- Aumento da dosagem requerida pelos desinfetantes;
- Promove colmatção dos filtros.

Devido a esses problemas operacionais corre-se o risco de uma degradação da qualidade do efluente da ETA. Apesar de estarem associadas a interferências no tratamento, as cianobactérias podem ser removidas com sucesso no tratamento convencional, apesar de exigirem intenso controle operacional. Porém de acordo com Azevedo e Brandão (2003), estudos desenvolvidos por diversos autores revelam que o tratamento convencional, e suas variantes, não é efetivo na remoção da microcistina dissolvida. Além disso, há a possibilidade de liberação dessas toxinas em etapas do tratamento, que envolvem o uso de produtos químicos, como na pré-oxidação e coagulação, que podem promover a lise celular.

A ocorrência cada vez mais freqüente de florações de cianobactérias em vários corpos d'água que alimentam ETAs e redes de distribuição de água motivou o Ministério da Saúde a propor concentrações limites de cianotoxinas em águas de consumo humano, assim na Portaria n° 518, promulgada em 2004, são estabelecidos limites máximos para a microcistina de 1µg/l, e recomendações de limites para a cilindrospermopsina e a saxitoxina, de 15µg/l e 3µg/l, respectivamente, além de critérios para um adequado monitoramento do manancial de água bruta, que são:

- Quando o número de cianobactérias for menor ou igual a 10.000 células/mL (ou 1mm³/l de biovolume) promove-se um monitoramento do manancial com freqüência mensal;
- Quando o número de cianobactérias for maior que 10.000 células/ml (ou 1mm³/l de biovolume) monitora-se o manancial com freqüência semanal;

- Quando o número de cianobactérias for maior que 20.000 células/ml (ou 2mm³/l de biovolume) monitoramento semanal é executado na saída do tratamento e nas entradas das clínicas de hemodiálise e indústria de injetáveis, podendo ser dispensado, quando não for comprovada toxicidade da água bruta por bioensaios em camundongos semanalmente.

Um dos grandes dilemas no controle de florações de cianobactérias reside na adoção ou não do uso de algicida. Já que os principais algicidas, que são em sua maioria à base de cobre, promovem ruptura das células com conseqüente intoxicação do meio aquático.

Uma avaliação que pode ser feita para analisar a viabilidade do uso de algicida é identificar se a floração de cianobactérias cobre grande parte do reservatório de água. Se isso ocorrer, a não ser que o reservatório possa ser mantido em desuso por um longo tempo, o quadro de elevada densidade de células torna inadequado o uso de algicidas. Porém se a situação é de uma floração ocupando uma pequena parcela do reservatório, pode ser apropriado o uso de algicida, pois o próprio volume de água não contaminado pode diluir a microcistina liberada, anulando seu efeito (Jones e Orr, 1994). Em face ao exposto, que a Portaria n° 518/2004 do Ministério da Saúde veda o uso de algicidas quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células.

É de fundamental importância, dessa forma, a adoção de um adequado manejo das florações de cianobactérias nos mananciais de abastecimento para minimizar os custos e o nível de tratamento requeridos para remover tanto as células das cianobactérias como suas toxinas.

3.2 - ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

3.2.1 – Histórico

O uso do carvão ativado, explorando sua propriedade adsorptiva, é notável ao longo da história. Há relatos da capacidade “purificadora” do carvão ativado que datam de milhares de anos atrás, apesar do desconhecimento do fenômeno que promovia tal remoção de impurezas da água. Tem-se registro de uso do carvão de origem vegetal como um agente purificador pelo antigo povo hindu na Índia, também pelos egípcios em 1.500 a.C. aproximadamente.

Em 1773, a adsorção de gases pelo carvão ativado foi constatada por Scheele, que observou grandes quantidades de vapor de água sendo retidas por certa espécie de carvão. Lowitz, em 1785, registra adsorção de compostos no carvão a partir de uma solução.

O carvão ativado em pó foi produzido comercialmente pela primeira vez no início do século XIX, tendo a madeira como matéria-prima. Essa produção tinha como mercado principal as indústrias de açúcar que utilizavam o carvão para o “branqueamento” do açúcar.

Para fins de tratamento de água para o abastecimento público, tem-se que o primeiro uso de carvão ativado se deu ainda no século XIX, aproximadamente em 1910, tendo como propósito a remoção dos subprodutos do cloro na água tratada. Quando se realizou a instalação do primeiro filtro de carvão ativado granular para o tratamento da água municipal de Reading, na Inglaterra (Masschelein, 1992).

A preocupação cada vez maior com a presença de compostos orgânicos específicos que conferem riscos à saúde humana tais como pesticidas, toxinas, trihalometanos e outros subprodutos clorados na água de consumo humano, tem gerado um maior interesse pela técnica de adsorção, sendo os filtros de carvão ativado granular amplamente utilizados em instalações de tratamento de água desde 1960, principalmente em países como a Dinamarca, a Alemanha, os EUA e a Inglaterra (Masschelein, 1992). A Tabela 3.2 mostra a cronologia de uso do carvão ativado.

Tabela 3.2- Cronologia do uso do carvão ativado (Masschelein, 1992 - modificada)

Usos	Ano Precursor
Remoção dos subprodutos do cloro na água tratada	1910
Remoção de compostos que conferem odor e sabor à água	1955
Remoção de compostos orgânicos	1970
Carvão ativado biológico	1976

Atualmente tem sido produzida uma grande variedade de espécies de carvão ativado, com diferentes granulometrias e origens, como animal, vegetal e mineral. É notável o desenvolvimento e aperfeiçoamento cada vez maior no que tange à adoção do carvão

ativado como etapa de um tratamento de água em grande escala, prioritariamente quando se deseja intensificar a remoção de compostos orgânicos, especialmente nos casos em que um tratamento convencional não atende aos requisitos estabelecidos pelo padrão de qualidade da água para consumo humano.

3.2.2 - Princípios da Adsorção

A adsorção é um fenômeno que se processa pela concentração espontânea de moléculas de um fluido ou de um gás sobre a superfície de um sólido. Denomina-se de adsorvente o sólido sobre o qual tal fenômeno ocorre, enquanto que o adsorvato representa as espécies químicas retidas pela superfície do adsorvente (Snoeyink, 1990).

Apesar dos diversos tipos existentes de adsorventes, como a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares, todas de ampla utilização industrial, o mais utilizado como etapa num tratamento de água e que enfoca o interesse deste trabalho é o carvão ativado.

O carvão ativado pode ser produzido a partir de materiais carbonáceos de origem vegetal (como madeira, casca de coco), animal (como ossos de animais) ou mineral (como lignita, material betuminoso).

Para a ativação do carvão, na maioria das vezes, promove-se uma decomposição térmica da matéria carbonácea seguida por ativação com vapor em temperatura entre 900 a 1100° C. A natureza dos poros do carvão ativado irá depender da quantidade de vapor difundida no material durante a ativação, além da temperatura para produzir um carvão com uma determinada porosidade.

Outro processo também utilizado para a ativação do carvão, porém com menos frequência do que a termal, é a ativação química, cujo mecanismo se processa pela desidratação dos carboidratos do material carbonáceo, através de produtos como $ZnCl_2$ ou H_3PO_4 , com a ativação ocorrendo na ausência de ar sob temperatura entre 500 a 700°C (Masschelein, 1992).

A matéria prima utilizada para produção do carvão ativado e o modo de ativação, são fatores determinantes para a definição das características do carvão ativado, como a

estrutura e dimensões predominantes dos poros, possibilitando a adequação do produto final aos seus objetivos.

A eficiência adsorptiva do carvão ativado depende, essencialmente, da sua área superficial interna, propiciada por sua estrutura altamente porosa. Por isso o tamanho dos poros, sua distribuição e natureza são as principais características associadas à capacidade adsorptiva do carvão ativado. De acordo com o comprimento médio do raio dos poros estabeleceu-se uma classificação dos poros do carvão ativado, que é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Classificação dos poros de acordo com o seu tamanho (IUPAC, 1972 – *apud* Donati *et al.* 1994).

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	2-50
Macroporos	> 50

Um modo de se quantificar o volume de poros pequenos disponível à adsorção na estrutura do carvão ativado é geralmente feita através da determinação do número de iodo, que se baseia na utilização de um adsorvato padrão, no caso é o iodo, que apresenta dimensão molecular reduzida, com massa e concentração conhecidas e referenciadas.

Assim, pode-se relacionar o número de iodo com o volume de poros pequenos de um carvão, como também sua capacidade de adsorver compostos moleculares pequenos. Já para a quantificação da adsorção de compostos maiores, em poros de dimensões também maiores, pode-se utilizar o número molar, que tem como base uma análise colorimétrica comparativa, sendo que o adsorvato padrão é uma solução molar com características padronizadas (Brady, 1990).

Na realidade, nem toda área superficial interna do carvão está disponível para adsorção de certos compostos, tornando-se esta disponibilidade adsorptiva, propiciada por uma parcela da superfície do adsorvente, um dos principais limitantes do processo. A determinação da superfície do adsorvente que está apta para adsorção de certos compostos está diretamente ligada ao grau de afinidade entre esse composto dissolvido com o adsorvente, ou ainda

pelo fato deste composto possuir maior afinidade com a água, ou com outros compostos desestabilizados, do que com o adsorvente.

A adsorção pode ser conduzida por forças de natureza não-eletrostática, como as Forças de Van der Waals que promovem a união do adsorvato com o adsorvente, neste caso tem-se uma adsorção física, e representa o fenômeno mais comum. Porém quando forças eletrostáticas são predominantes, forma-se uma ligação química, e a estrutura molecular é alterada, tem-se agora uma adsorção química.

Foi observado experimentalmente que as substâncias húmicas, por variar consideravelmente seu grau de dissociação de acordo com o pH da solução, também tiveram o nível de adsorção no carvão ativado variado. Constatou-se que, para valores de pH baixos, ocorre adsorção física, similarmente ao processo de adsorção ocorrido com as cianotoxinas. Enquanto que para valores de pH elevados tem-se os efeitos eletrostáticos em sua plenitude, ou seja, ocorre adsorção química. Nessa condição uma menor adsorção de substância húmicas foi observada, quando comparada com os resultados de pH mais baixos (Newcombe *et al.*, 1996 e Ribeiro e Bresaola Jr., 2000).

A grande distinção entre os dois tipos de adsorção citados é que, quando há reação química entre os agentes da adsorção, ocorre a liberação de uma grande quantidade de energia, bem superior à liberada na adsorção física, além de ser um processo de reversibilidade mais difícil. A reversibilidade é uma das considerações que devem ser feitas previamente para se escolher a melhor forma de se utilizar o carvão ativado, que pode ser na forma em pó (CAP) ou granular (CAG), na remoção do composto dissolvido almejado. Isso porque o CAG, normalmente utilizado em forma de colunas de filtração, geralmente tem seu material reativado, e essa reativação pode ser muito difícil de ser processada quando a adsorção de predominância química ocorre. As formas de utilização do CA serão posteriormente detalhadas.

3.2.3 - Equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção

O processo de adsorção por carvão ativado trata-se de uma reação reversível para a maioria dos compostos, ou seja, do mesmo modo que os compostos vão se agregando à superfície do adsorvente, simultaneamente ocorre o fenômeno inverso, que é chamado de desorção,

onde os compostos vão se desprendendo do carvão. Quando as taxas de adsorção e desorção se igualam, atinge-se o equilíbrio e cessa-se a remoção de adsorvato pelo sólido adsorvente.

A relação, de extrema importância, entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração em equilíbrio do adsorvato em solução pode ser representada por isotermas de equilíbrio. Existem várias equações que tentam descrever essa função, porém as mais usuais são a de Freundlich e Langmuir (Masschelein, 1992).

A equação de Freundlich é de base empírica e descreve uma curva não-linear, de acordo com a seguinte função:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Onde:

q_e : massa de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente;

C_e : concentração residual em equilíbrio com q_e de adsorvato em solução.

K e n : constantes, sendo que K relaciona-se com a capacidade do adsorvente em reter o adsorvato, enquanto n é função da força da ligação entre os agentes da adsorção.

A forma linearizada da equação acima descrita é mostrada na Equação (3.2) e graficamente representada na Figura 3.1:

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \quad \text{Equação (3.2)}$$

Observa-se que, fixando-se os valores de C_e e $1/n$ na Equação 3.2, quanto maior for o valor de K maior a capacidade do carvão reter o adsorvato. Enquanto que, fixando-se C_e e K percebe-se que quanto maior for o valor de n mais forte será a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. Considerando ainda essa mesma situação, quando n for muito grande verifica-se que a capacidade do adsorvato permanecer ligado ao adsorvente passa a ser praticamente independente de C_e e a isoterma tende a uma horizontal (observar isoterma 1 na Figura 3.2.) Ou seja, o valor de q_e é, então, praticamente constante, caracterizando-se, assim, um processo de adsorção irreversível. Já para valores muito baixos de n , a ligação adsorvativa que se forma é muito fraca, com a isoterma apresentando uma maior inclinação com a horizontal (isoterma 2 na Figura 3.2), ou seja, incrementos pequenos de C_e implicam

em grandes variações de q_e , por isso nessa situação o valor de C_e exerce grande influência no processo.

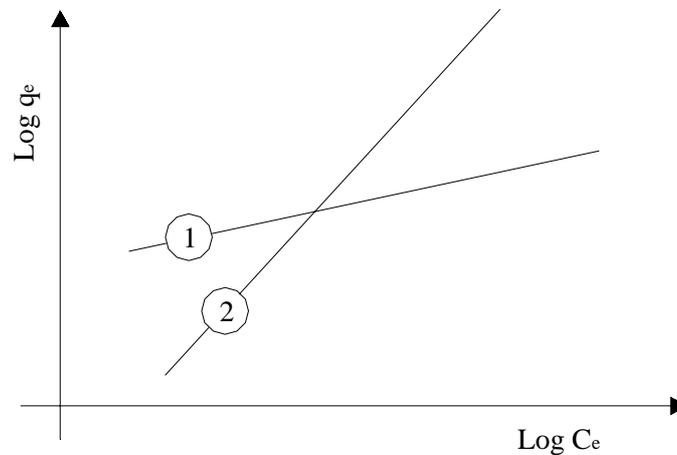


Figura 3.2- Isothermas de adsorção de Freundlich na forma linear, com a isoterma 1 representando uma adsorção de menor reversibilidade do que a isoterma 2 (Masschelein, 1992 - modificada)

Da equação de Freundlich pode-se inferir que, para valores maiores de C_e , tem-se um maior valor de q_e , porém, isto só é válido até a situação em que o adsorvente se aproxima do ponto de saturação. A partir deste ponto, entretanto, mesmo com o aumento de C_e , q_e permanecerá constante. Porém, não há certeza de que os valores obtidos pela equação de Freundlich reproduzam fidedignamente a situação real em todo o período que antecede a saturação, por isso deve-se ter o cuidado em não extrapolar a equação para intervalos de concentrações não testados.

O modelo de Langmuir representa a adsorção em uma monocamada sobre uma superfície ideal, sendo descrito pela Equação 3.3.

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação (3.3)}$$

Onde q_e e C_e já foram anteriormente descritos, enquanto que $Q_{\text{máx}}$ corresponde ao limite de saturação (máxima massa de adsorbato/ massa de adsorvente) e b é uma constante relacionada à energia de adsorção, sendo diretamente proporcional à força da ligação adsortiva formada.

Os valores de **b** e $Q_{\text{máx}}$ podem ser determinados pela forma linear da isoterma definida por Langmuir, ou seja:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\text{máx}} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{\text{máx}}} \quad \text{Equação (3.4)}$$

Traçando um gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$, conforme Figura 3.3, observa-se que a reta corta o eixo $1/q_e$ no valor correspondente a $1/Q_{\text{máx}}$ e a inclinação desta reta equivale a $1/bQ_{\text{máx}}$, pode-se dessa forma determinar os valores de **b** e $Q_{\text{máx}}$ (Masschelein, 1992).

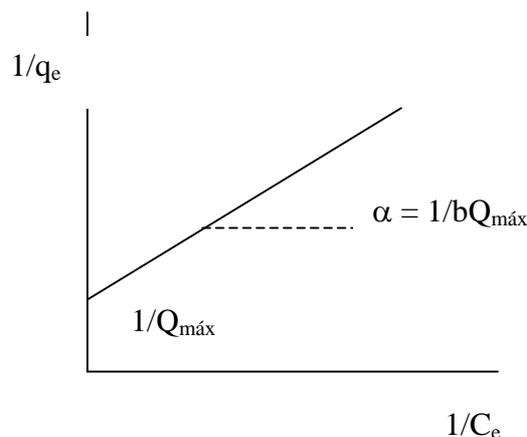


Figura 3.3 - Isotherma de adsorção de Langmuir

Como esse modelo desconsidera todas as interações que ocorrem entre as moléculas adsorvidas, além de assumir uma superfície adsorvente ideal, pois despreza a heterogeneidade da mesma, observou-se experimentalmente que as constantes **b** e $Q_{\text{máx}}$ normalmente variam para as concentrações de adsorvato analisadas.

Dessa forma, conclui-se que a reprodução dos dados de equilíbrio do adsorvato entre a fase fluida e a sólida dada por Langmuir não é tão eficaz quanto a apresentada por Freundlich (Snoyenk, 1990).

Os principais fatores que interferem no equilíbrio da adsorção são: a área superficial do adsorvente; a distribuição do tamanho dos poros no adsorvente e a química que se processa em sua superfície; a competição entre adsorvatos distintos; além das condições de temperatura e pH da solução.

Pelekanie e Snoeyink (1999) afirmam que compostos são preferencialmente adsorvidos em poros de carvão ativado que apresentam ordem de grandeza semelhante ao do adsorvato, devido a uma maior interação no contato entre a molécula e o adsorvente. Como, em geral, a grande área superficial do carvão ativado é composta por microporos na ordem de 90% da área total (Pelekanie e Snoeyink, 1999), pode-se concluir, nesse caso, pela preferência de adsorção do carvão ativado por moléculas menores, e que quanto maior o volume de macroporos maior a capacidade do carvão em reter moléculas maiores, como as de substâncias húmicas (Snoeyink, 1990). Estudos desenvolvidos por Moore *et al.* (2001) contradizem o proposto acima, ao revelar que o carvão ativado granular não adsorve preferencialmente compostos orgânicos dissolvidos com dimensões similares aos dos seus poros, comportamento esse, apresentado tanto para o CAG virgem como para o CAG reativado.

A oxidação da superfície do carvão ativado por vários compostos, como persulfato de amônia ou cloro em solução, demonstrou reduzir a capacidade adsortiva do carvão por certos compostos (Snoeyink, 1990).

A afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente deve superar a afinidade dele pela água para que ocorra alguma ligação adsortiva. Assim, uma diminuição da solubilidade dos compostos leva a um aumento da capacidade de adsorção do mesmo. Porém isso é verdade até o ponto em que o aumento do tamanho da molécula adsorvida, devido ao acúmulo na superfície do adsorvente, não impeça a entrada de moléculas nos poros do sólido, pois quando isso ocorre, mesmo com a redução de solubilidade a capacidade adsortiva irá reduzir, para moléculas com o tamanho próximo ao diâmetro do poro (Snoeyink, 1990).

As condições de temperatura podem interferir tanto na taxa, como no equilíbrio de adsorção, experimentos denotam que a temperaturas mais baixas atinge-se maior adsorção em um menor tempo (Masschelein, 1992), talvez pelo fato de que tanto a adsorção física como a química são reações exotérmicas, sendo favorecidas em ambientes de menor temperatura.

O pH da solução também interfere na solução, por exemplo, para ácidos e bases orgânicos fracos presentes em solução na forma neutra, sob valores de pH que permitem essa forma,

a capacidade adsorptiva é relativamente alta. Porém para valor de pH maior, a forma iônica é predominante e a afinidade dessa espécie pela água é maior que pela superfície do carvão ativado (Snoeyink, 1990).

O fator da competitividade pela adsorção por diferentes compostos deve ser profundamente analisado, principalmente porque, a maioria dos compostos que se deseja remover em um tratamento de água está em solução não isoladamente, mas juntamente com outros compostos adsorvantes, que vão disputar entre si pela preferência no processo de adsorção.

A forma dessa competição entre os compostos se dá de acordo com a maior força adsorptiva exercida sobre certos compostos em detrimento a outros, além de depender das concentrações das moléculas que estão competindo pela adsorção e do tipo de carvão ativado (Pelekanie e Snoeyink, 1999). Foi observado no trabalho de Jain e Snoeyink (1973 *apud* Pelekane e Snoeyink, 1999) que maior competição pela adsorção se dá entre compostos com estruturas e dimensões semelhantes.

Diferentes mecanismos podem predominar no processo de competição entre adsorvatos. Os mais importantes, de acordo com Pelekane e Snoeyink (1999), são a competição direta por espaços adsorventes e o mecanismo da obstrução nos poros. Conforme experimentos realizados por Pelekane e Snoeyink (1999) o mecanismo da obstrução dos poros predominou quando os poros tem tamanho suficiente para envolver compostos micropoluentes mas não grandes o necessário para envolver a matéria orgânica natural. Por outro lado, a competição direta por espaço na superfície adsorvente foi dominante quando o adsorvente dispõe de poros grandes o suficiente para admitir envolver também a matéria orgânica natural. Observou-se também, nesses experimentos, que ao se promover uma distribuição mais homogênea dos tamanhos de poros no adsorvente, com o objetivo de reduzir ao máximo a dominância de microporos na superfície, há uma redução da obstrução dos poros pela matéria orgânica natural.

Para um determinado composto, o equilíbrio de adsorção já estabelecido pode ser perturbado em função do aumento na taxa de desorção. Essa taxa pode ser aumentada por fatores como a diminuição da concentração do composto em questão no afluente ou pelo

desprendimento de compostos adsorvidos devido à presença de outros compostos com maior capacidade adsorviva (Snoeyink, 1990).

Uma adequada interpretação das isotermas provê uma série de informações tais como o comportamento de certos compostos que se deseja remover, o tipo de adsorvente mais efetivo; além, no caso do CA, da melhor forma de utilização deste na forma em pó ou na forma de colunas de carvão granular. Definida qual será destas formas de carvão ativado, a empregada, pode-se determinar também, pelas isotermas de adsorção, qual a melhor dosagem no caso do carvão ativado em pó ou a melhor distribuição granulométrica no caso do carvão ativado granular. Percebe-se então que a definição das isotermas é o primeiro e essencial passo no sentido do dimensionamento dos equipamentos a serem usados em tal processo adsorvivo.

3.2.4 - Cinética de adsorção

Conhecendo-se como se processa o equilíbrio de adsorção é necessário entender como se dá o mecanismo de transferência de massa na partícula do adsorvente. A seqüência deste processo é dada ordenadamente pelas seguintes etapas:

- Transporte da massa no fluido externo.
Esta etapa é dependente das características hidrodinâmicas do sistema, que determinam a camada laminar que envolve a partícula sólida.
- Transporte pelo filme de difusão - Neste caso o transporte do adsorvato se dá por difusão molecular atravessando a camada hidrodinâmica limítrofe, que cerca a partícula adsorvente.
- Transporte nos poros - Pode se dar por difusão molecular passando pela solução nos poros ou por difusão na superfície adsorvente;
- Adsorção - Ocorrendo adsorção física, a união formada entre o adsorvato e o adsorvente representa uma fase muito rápida. Desta forma os estágios anteriores, por demandarem um relativo maior tempo, são quem ditarão a velocidade de remoção das moléculas dissolvidas. Já quando ocorre adsorção química, essa etapa se processará mais lentamente, conseqüentemente, essa fase é que limitará a velocidade de remoção desejada.

Na cinética de adsorção, certos fatores podem interferir, como o tamanho das moléculas dissolvidas, que agem no coeficiente de difusão na partícula, de modo que quanto maior o tamanho molecular menor o coeficiente de difusão na mesma. É notável também a influência do tamanho das partículas adsorventes, pois essa característica é quem define o tempo requerido para o transporte no poro até os espaços disponíveis à adsorção.

3.2.5 - Adsorção por Carvão Ativado em Pó (CAP)

Esta forma de uso do carvão ativado representa uma alternativa apropriada para situações emergenciais de tratamento de água, como elevações pontuais das concentrações de matéria orgânica dissolvida ou florações de algas, pois sua instalação é rápida, já que os equipamentos requeridos são facilmente ajustáveis aos equipamentos das estações de tratamento convencionais. Além de requerer custos de implantação significativamente menores do que de um sistema de CAG, que não é apropriado para situações de operação não contínua como acima descritas.

O carvão em pó apresenta em geral granulometria menor do que o CAG, em geral com diâmetro menor do que 0,1mm (Brady, 1990). As dimensões e forma desta partícula podem influenciar fortemente as taxas de adsorção. Na seleção da granulometria do CAP deve-se conciliar o uso do menor tamanho do grão, com a menor possibilidade de ter esse material carregado pelo efluente devido seu tamanho reduzido.

Como quanto mais fino é o carvão maior a taxa de adsorção (Masschelein,1992), implica que menores tempos de contato serão requeridos, em torno de 30 min, enquanto que o inverso ocorrerá para o material mais grosseiro, sendo necessário em média um tempo de contato de 1h.

Por isso que paralelamente com a determinação das isotermas de adsorção, testes para determinar os tempos de contato necessários para a remoção de dado adsorvato por diversos tipos de CAP devem ser feitos, para assim definir a melhor opção, comparativamente.

Analisando uma isoterma descrita por Freundlich na forma linearizada para um determinado carvão, observa-se que quanto menor for a inclinação da reta com a

horizontal, maiores valores de n são obtidos, denotando-se uma menor dependência do processo adsorptivo com a concentração residual de adsorvato em solução, sendo assim esta isoterma é mais adequada para um tratamento não contínuo, ou seja, no caso a utilização do carvão ativado em pó.

O CAP pode ser aplicado na água em diversos pontos de aplicação, como na entrada da Estação de Tratamento de Água, em um tanque de contato precedendo a mistura rápida, na própria unidade de mistura rápida ou na entrada do filtro.

Todos esses locais de aplicação apresentam suas vantagens e desvantagens, porém quando se quer implantar o uso do CAP em uma já construída, o seu layout pode inviabilizar ou beneficiar certos locais de aplicação.

Apesar de limitações como acima citadas, alguns fatores devem ser considerados tanto na escolha do local de aplicação como na definição da dosagem do CAP, que pode, em muitas vezes, estarem interligados.

Os principais critérios que devem ser considerados na definição do melhor ponto de aplicação do CA são, de acordo com Snoeyink (1990), os seguintes:

- Disponibilização de uma mistura e um tempo de contato adequados entre o CAP e a água a ser tratada;
- Tempo de contato suficiente para a adsorção do contaminante;
- Minimização da interferência de agentes químicos, presentes no tratamento de água, na ação adsorptiva do CAP.
- Degradação nula da qualidade final da água.

Um tempo de contato suficiente deve ser disponibilizado para que possa ser atingido um nível de remoção satisfatório do contaminante em questão. De acordo com Brady (1990) um tempo de contato de 15 minutos é razoável para a maioria dos compostos precursores de gosto e odor, porém como a presença de matéria orgânica natural pode interferir sensivelmente a adsorção desses compostos, devido à competitividade promovida entre eles, principalmente em se tratando de MIB e Geosmina, que são compostos que conferem gosto e odor à água e são observados principalmente quando ocorrem florações de algas

(Cook *et al.*, 2001), maior tempo de contato pode ser necessário na remoção destes compostos.

O carvão pode interagir com certos agentes químicos, promovendo a redução de compostos como o cloro livre e combinado, o ozônio, o permanganato de potássio (Brady 1990), dentre outros, fazendo com que seja necessário elevar a dosagem tanto desses agentes químicos, para que sua ação continue atendendo ao projetado, como do próprio CAP, que terá sua capacidade adsorptiva reduzida. Essa interferência cruzada pode ser significativa quando se trata da aplicação do CAP na unidade de mistura rápida, ou mesmo nos trechos que a precede, devido a um menor tempo de contato disponível para que ocorra uma adequada adsorção, antes que se inicie a ação dos coagulantes ou dos oxidantes no tratamento de água.

Quando se aplica o carvão ativado em pó no trecho da que antecede a sedimentação, o grande interveniente é que neste trecho pode haver grandes concentrações de uma variedade de materiais dissolvidos, além daquele que se objetiva remover por adsorção, havendo assim, competitividade entre adsorvatos. Além disso, deve-se considerar um elevado nível de turbidez, que pode levar a formação de flocos com as partículas de carvão, que são mais densos e pesados, e que conseqüentemente irão sedimentar-se antes que um adequado tempo de contato suficiente para a adsorção ocorra.

Dessa forma, aplicando o CAP em pontos antes da sedimentação, será requerida uma grande dosagem de carvão em pó, para superar a competição entre os compostos dissolvidos, pois muitos podem ter maior tendência em se unir ao adsorvente do que se aglutinarem pela ação dos coagulantes, porém para superar o problema da turbidez serão necessários além de uma maior dosagem um maior tempo de contato (Cook *et al.*, 2001). Uma grande vantagem do ponto de aplicação antecedendo a sedimentação é a remoção quase que total do CAP saturado na bacia de sedimentação. Mesmo que uma parcela desse material chegue ao filtro, será retido nele, pois chegaria em menor quantidade.

É importante lembrar que até alcançar o filtro, deve ser propiciado um tempo de contato suficiente para que se atinja uma remoção efetiva pela adsorção entre o CAP e o adsorvato, de forma que a possibilidade de transpasse de adsorvato seja minimizada.

Quando o CAP é aplicado na entrada do filtro tem-se como vantagem uma demanda de menor dosagem do carvão, além do uso mais eficiente do mesmo já que se minimizou o problema da competitividade entre compostos e as interferências do coagulante. Entretanto, há uma maior possibilidade de ocorrência de transpasse do adsorvato face ao menor tempo de contato disponível. Outro problema advindo da aplicação do CAP na entrada do filtro é o aumento da perda de carga devido ao acúmulo de CAP nos interstícios do meio filtrante, reduzindo, conseqüentemente, a duração da carreira de filtração.

A definição da dosagem do CAP requer especial atenção, já que pode levar a uma redução do tempo de contato a ser adotado. No entanto, grande doses de CAP podem inviabilizar o tratamento com o carvão ativado.

Conforme Snoeyink (1990) a dosagem mínima de CAP a ser adicionada na água para remoção de um determinado adsorvato pode ser calculada pela Equação 3.5. Entretanto, é importante observar que essa equação assume que a concentração residual do adsorvato (C_e) é a concentração residual quando se estabelece a condição de equilíbrio, já que é calculada a partir modelo de Freundlich (Equação 3.1). Na maioria dos casos práticos essa concentração pode estar sub-estimada, já que o tempo disponibilizado para ação do CAP numa ETA pode não ser o suficiente para se atingir a condição de equilíbrio da adsorção.

$$\text{Dosagem mínima do CAP (g/L)} = \frac{(C_0 - C_e)(\text{mg/L})}{q_e(\text{mg/g})} \quad \text{Equação (3.5)}$$

O controle operacional do CAP, embora seja mais simples do que o demandado pelo CAG, necessita de cuidados, especialmente em relação à aplicação do CAP na ETA. O CAP pode ser adicionado diretamente na forma de pó seco, com equipamento adequado, ou através do bombeamento de uma solução já previamente diluída do carvão em pó. O primeiro caso é mais recomendado para o uso intermitente, e o segundo quando se tratar de um uso mais contínuo, pois a solução de CAP pode solidificar (Brady, 1990). O uso da suspensão de CAP além de não permitir a estocagem por um longo tempo, no caso de um uso não contínuo, não permite que a dosagem do PAC exceda 10 mg/L, pois pode conduzir à precipitação do carbonato cálcio obstruindo as linhas de dosagem do CAP (Snoeyink, 1990).

3.2.6 - Adsorção por Carvão Ativado Granular (CAG)

Comparativamente ao uso do CAP a utilização do carvão ativado granular é mais adequada para situações em que as fontes de água bruta apresentam grandes concentrações de poluentes ou mesmo flutuações freqüentes na qualidade da água. Dessa forma configura-se que uma unidade permanente em uma estação de tratamento de água é mais viável e garante uma maior segurança à qualidade da água, apesar do maior custo aferido.

Para o uso do CAG, além das análises em comum com o CAP, como, tamanho, densidade e forma das partículas do carvão ativado, a cinética da adsorção e as propriedades do adsorvato, também devem ser objetos de intensa análise propriedades que são específicas do filtro de carvão ativado, tais como o coeficiente de uniformidade na distribuição granulométrica das partículas, resistência à abrasão, expansão do leito na lavagem, características da perda de carga (Masschelein, 1992) e o processo de reativação do carvão granular saturado.

A partir de análises das isotermas lineares descritas por Freundlich para um determinado tipo de carvão e adsorvato, aquela que apresentar maior inclinação com a horizontal representa uma configuração mais adequada para a utilização de filtros de carvão ativado granular, pois observa-se maior dependência com a concentração do adsorvato em solução.

O diâmetro das partículas de CAG varia geralmente entre 1,2 a 1,6 mm, os tipos usuais são: extrudado, peletizado, briquetes e “fragmentado” (Masschelein, 1992) e, de acordo com o tipo variam-se a forma e o tamanho predominante dos grãos, como também sua resistência, fatores esses que podem afetar desde o tempo necessário para que ocorra a saturação do carvão ativado, como também uma maior eficiência na remoção dos compostos indesejáveis durante a carreira de adsorção.

A escolha do tamanho efetivo dos grãos vai depender da qualidade da água. Quanto mais “suja” for a água, o processo de filtração irá representar uma importância maior na retenção dos compostos nos vazios intergranulares do que o mecanismo de adsorção, sendo, então, necessário um maior diâmetro efetivo, para atingir uma maior carreira de filtração. Porém, se o afluente do filtro estiver relativamente mais limpo, ou seja, menos

sólidos suspensos, pode-se utilizar grãos de menor tamanho efetivo, pois a capacidade adsorptiva é que prevalece no tratamento dado no filtro (Masschelein, 1992).

Conforme ilustrado na Figura 3.4 pode-se indicar 3 opções básicas para localizar a unidade de CAG na seqüência de tratamento: situando-se antes do processo convencional de sedimentação e filtração com função de pré-filtração; localizando-se após estação de tratamento convencional de filtração com função de pós-filtração; ou posicionando-se após o processo de sedimentação com função dupla de filtração e adsorção. Porém dentre estas a opção mais usual é a pós-filtração (Brady, 1990).

As unidades de GAC podem ter diversas configurações, como:

- Leito fixo com escoamento descendente ou ascendente;
- Leito expandido com escoamento ascendente;
- Leito pulsante

Podendo estar em operação com uma única ou múltiplas unidades, em série ou em paralelo no caso de múltiplas unidades. A configuração mais usual, porém é a de múltiplas unidades de leito fixo com escoamento descendente operando em paralelo.

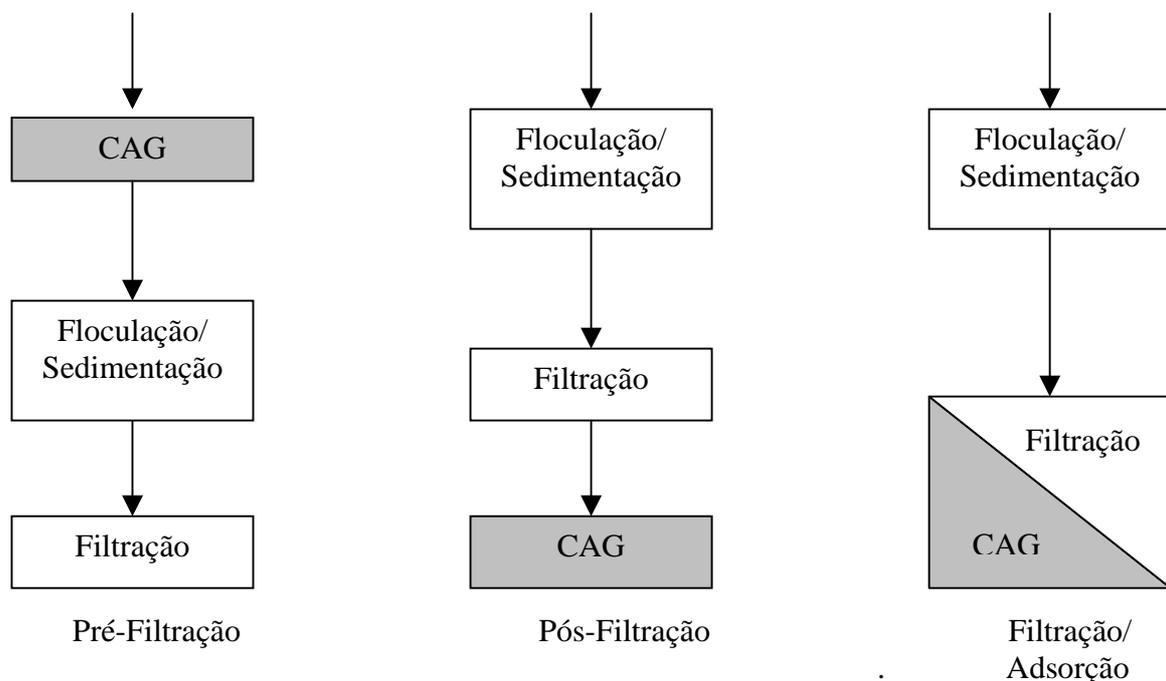


Figura 3.4 – Opções de localização do CAG em seqüências de tratamento de água (Brady, 1990).

A exposição à abrasão para o CAG tem grande relevância, pois é intensificada nos processos de lavagem dos filtros e na reativação dos grãos, por isso a importância da avaliação da resistência à abrasão do carvão granular ser importante, já que uma fraca resistência pode gerar fragmentação dos grãos em finas partículas que pode aumentar a perda de carga no filtro, além de perda de material granular, que pode ser arrastado para o efluente do filtro degradando a qualidade da água (Brady, 1990).

A determinação do volume do meio filtrante, conforme Snoeyink (1990), requer o conhecimento prévio do tempo de contato (T_c) adequado, o valor da vazão de projeto (Q_p), bem como a porosidade entre as partículas de carvão (ϵ), que geralmente varia entre 0,4 e 0,5, estabelecendo-se a seguinte relação:

$$V_{\text{MEIO FILTRANTE}} = \frac{Q_p \cdot T_c}{\epsilon} \quad \text{Equação (3.6)}$$

A adoção de um adequado tempo de contato é importante no custo, pois tempos muito longos podem aumentar demasiadamente as dimensões do filtro, como também é importante na garantia de uma adequada qualidade do efluente, pois tempos subestimados podem propiciar efluentes com concentrações de determinados compostos excedendo os limites requeridos na água tratada. Constata-se, na maioria das ETAs, a adoção de um tempo de contato variando entre 5 a 25 minutos (Brady, 1990).

O traçado de curvas que descreve o aumento da concentração de determinado poluente no efluente dos filtros no decorrer do tempo é de fundamental importância para definir a melhor configuração dos filtros de CAG, assim como para acompanhar o desenvolvimento da degradação da qualidade do efluente e possibilitar a identificação do ponto de exaustão do filtro. Esse ponto de exaustão do filtro corresponde ao ponto em que o nível de concentração de um determinado composto indesejável no efluente atinge o valor máximo admissível, quando então será necessário realizar a substituição ou reativação do material granular.

A lavagem periódica dos filtros de CAG é necessária para remover sólidos suspensos, que podem colmatar o meio granular e impedir o processo de adsorção das moléculas na

superfície do carvão granular. Essa lavagem é feita de forma semelhante à realizada nos filtros rápidos de areia.

Para se determinar a altura do filtro deve-se tentar simular em escala piloto, como se dá a zona de transferência de massa (ZTM), como ilustrado na Figura 3.4, que representa a zona limitada acima por uma região com carvão ativado totalmente saturado, e abaixo por uma zona que não entrou em contato com o adsorbato, apresentando uma concentração nula desse. Do início ao final da zona de transferência de massa é que se dá a retenção do adsorbato, quantificada pelo gradiente de concentração desse adsorbato ao longo da profundidade. Parte deste gradiente de concentração pode atingir o efluente do filtro, devido à exaustão do carvão ou a uma inadequada profundidade do filtro, que não é suficiente para cobrir a extensão da zona de transferência de massa. Quando algum fator que interfere na velocidade da adsorção, age no sentido de aumentá-la, observa-se uma redução na extensão da zona de transferência de massa.

A altura do meio granular mínima não é necessariamente igual ao comprimento da ZTM, mas sim ao menor comprimento que promove níveis aceitáveis de concentração de determinado composto no efluente.

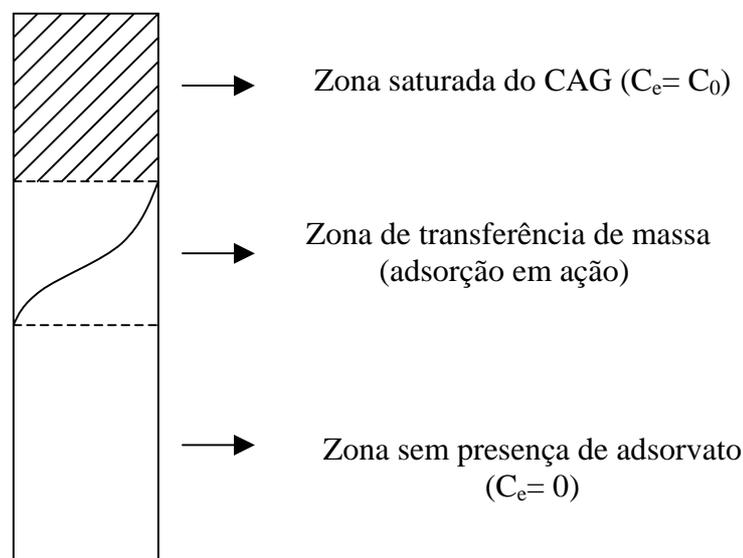


Figura 3.4 – A zona de transferência de massa numa coluna de CAG, com C_e e C_0 , respectivamente, a concentração residual e inicial de adsorbato (Snoeyink, 1990 – modificada).

O meio granular de carvão ativado pode possibilitar o desenvolvimento de uma atividade biológica, que pode tornar-se mais um mecanismo para aumentar a remoção de certos

compostos orgânicos biodegradáveis, principalmente aqueles que têm maior capacidade de serem biodegradados do que adsorvidos pelo carvão. Essa situação favorece a remoção de compostos como o fenol, Geosmina, MIB, p-nitrofenol, ácido salicílico, amônia, dentre outros (Snoeyink, 1990).

A ação biológica oxidativa no CAG pode ser intensificada pela adoção de uma etapa de pré-ozonização, pois essa pré-oxidação pode quebrar moléculas de compostos não-biodegradáveis, formando moléculas menores e biodegradáveis (Brady, 1990).

Knape *et al.* (1996) analisando a remoção de antrazina observou que a constante K da equação de Freundlich foi alterada pela presença do biofilme levando à menor capacidade adsorptiva. Lambert *et al.* (1996) observaram comportamento similar em estudos sobre remoção de microcistina.

Alguns problemas podem surgir devido a esta atividade biológica, como a presença de microorganismos no efluente e formação de odor característico quando condições anaeróbicas são criadas no interior do filtro. Isso pode ocorrer, principalmente, quando se têm elevadas concentrações de amônia no afluente do filtro, ou mesmo se há quantidades insuficientes de oxigênio dissolvido no mesmo. Problemas como esses levam à necessidade de um controle biológico efetivo.

Com o desenvolvimento do processo de adsorção, conforme já discutido anteriormente, tem-se uma gradual adição do adsorvato à superfície do carvão, dessa forma o espaço disponível para adsorção, irá diminuindo, até o ponto em que se atinge a exaustão do carvão, quando, então, faz-se necessário proceder a regeneração do CAG.

Este processo de regeneração do CAG inicia-se com uma desorção do material adsorvido no carvão, seguido pela reativação, quando então ocorre a máxima restauração possível da estrutura dos poros e de sua superfície interna.

A reativação pode ser executada pela atividade biológica, pela ação química ou pela ação térmica, sendo o último o método mais utilizado (Masschelein, 1992).

Algumas mudanças na estrutura dos poros podem ocorrer no carvão reativado. Conforme testes realizados por Moore *et al.* (2001), um CAG virgem que apresentava principalmente microporos e menos mesoporos, depois de reativado apresentou predominância de mesoporos (Moore *et al.*, 2001). Os autores constataram ainda que CAG reativado atingiu índices de remoção mais elevados do que o CAG virgem, e que o reuso por seis ciclos foi possível sem comprometimento da eficiência, levando-os a concluir que se deve preferir reativar o material a descartá-lo e substituí-lo por um material virgem.

A regeneração do carvão ativado é uma grande vantagem do uso do CA em comparação ao CAP, onde o reaproveitamento do material, não é viável, uma vez que fica retido no lodo formado no sedimentador ou na água de lavagem dos filtros.

3.3 - REMOÇÃO DE MICROCISTINA NO TRATAMENTO DE ÁGUA

3.3.1 - Aspectos Gerais

Conhecendo-se os problemas oriundos da presença de microcistina na água destinada ao abastecimento público, surge o questionamento do mais adequado tratamento para a remoção de cianotoxinas.

Os processos convencionais de tratamento de água (coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração/ desinfecção) tem demonstrado eficiência na remoção de células viáveis de cianobactérias, porém não são eficientes na remoção da parcela dissolvida das cianotoxinas (Tsuji *et al.*, 1997; Hart *et al.*, 1998; Keijola *et al.*, 1998; Chow *et al.*, 1999; Maatouk *et al.*, 2002), inclusive do grupo das microcistinas, que é a toxina mais amplamente estudada em termos de sua remoção, coincidindo com o enfoque do trabalho em questão.

A justificativa dos resultados não satisfatórios dos processos convencionais na remoção de microcistina, está associada à ineficiência da coagulação na desestabilização dessas toxinas que repercute de forma negativa no desempenho das demais etapas subsequentes do tratamento convencional (Azevedo e Brandão, 2003). Essa resistência à ação eficiente dos coagulantes na microcistina pode ser consequência da elevada estabilidade e complexidade molecular dos heptapeptídeos cíclicos.

Himberg *et al.* (1989) observou níveis de remoção nulo ou mesmo negativo de cianotoxinas nos tratamentos convencionais, sugerindo a possibilidade de que os processos de coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração possam estar agindo como potenciais promotores da liberação de cianotoxinas ao meio extracelular. Resultados na mesma direção foram relatados também por Schimidt *et al.* (2002).

A toxina pode ser liberada pelas cianobactérias devido um mecanismo natural do seu metabolismo, esse processo natural predomina nos reservatórios de água. Entretanto, pode ocorrer liberação induzida de cianotoxinas como resultado de fatores químicos e mecânicos, que podem interferir na estabilidade das células das cianobactérias (Schimidt *et al.*, 2002). Esses mecanismos, no entanto, são de difícil distinção entre si, já que a liberação de toxinas não pode ser simplificada como um fator constante, devido à grande complexidade e variabilidade dos impactos mecânicos, biológicos e químicos nas células desses organismos.

A estabilidade das células de cianobactérias é um dos principais fatores a ser considerado para avaliar a potencialidade de liberação de toxinas. Quando mais tempo é dado na retenção dessas células, maior o risco delas alcançarem o período de desestabilidade e colapso, promovendo-se, assim, a transferência da toxina ao meio extracelular. Por isso, especial atenção deve ser dada ao período de retenção do lodo sedimentado e de lavagem do filtro para remoção do material retido, principalmente porque em tais condições, a cianobactéria foi previamente submetida a um tratamento químico que pode favorecer a sua lise.

Frente a esse problema de conseguir separar as células viáveis de cianobactérias, a alternativa de flotação por ar dissolvido tem se apresentado como uma opção mais segura do que a sedimentação num tratamento convencional. Já que a flotação, mesmo não sendo uma opção para a melhorar a remoção de toxina dissolvida, pode prevenir eventuais danos às células das cianobactérias presente no lodo, pois a espuma formada nessa etapa é removida mais rapidamente do que no processo de sedimentação (Azevedo e Brandão, 2003).

Divergindo da tendência de indicar o tratamento convencional como promotor do colapso das células das cianobactérias, outras pesquisas tem demonstrado que esse tratamento não

danifica essas células, como é o caso dos experimentos promovidos por Hart *et al.* (1998) e Chow *et al.* (1999), que não constataram nenhum aumento significativo nas concentrações da microcistina nos efluentes das unidades do tratamento convencional. Chow *et al.* (1999) utilizaram como coagulante o sulfato de alumínio, e seus resultados foram confirmados tanto nos experimentos realizados em laboratório como nos conduzidos em escala piloto. Porém tanto Hart *et al.* (1998) como Chow *et al.* (1999), não constataram nenhuma redução de microcistina dissolvida em seus experimentos.

Com os pressupostos acima discutidos, estudos mais recentes tem avaliado formas alternativas ou complementares ao tratamento convencional para atingir uma remoção satisfatória das cianotoxinas dissolvidas na água.

Uma opção de tratamento que vem gradativamente merecendo destaque é a remoção de microcistina por meio de filtros lentos de areia, como pode ser observado nos trabalhos de Keijola *et al.* (1998), Grutzmacher *et al.* (2002) e Sá (2002).

Todos esse autores dão ênfase na eficiência da degradação da microcistina pela ação do biofilme formado no filtro lento, porém vale salientar que o desenvolvimento desse filme biológico requer um tempo para o amadurecimento do filtro, como também para a aclimação dos microorganismos degradadores da microcistina. Um modo de solucionar o tempo despendido para essa fase de aclimação é expor o filtro preliminarmente ao contato com a microcistina (Grutzmacher *et al.*, 2002). Dessa forma, promover-se-ia uma espécie de seleção dos microorganismos mais aptos a degradar a microcistina. Quando não é disponibilizado esse prévio contato Grutzmacher *et al.* (2002) observou que a biodegradação da microcistina só foi efetiva após alguns dias de contato, podendo haver transpasse da toxina nesse período, comprometendo a qualidade do efluente final do tratamento.

Sá (2002) observou que quando havia células viáveis de *Microcystis* no afluente do filtro lento, após sua retenção no meio filtrante ocorria a lise celular e conseqüente liberação de microcistina. Para garantir que a microcistina liberada seja oxidada faz-se necessário que a retenção das células ocorra na camada mais superior do filtro, onde a atividade biológica é mais efetiva e suficiente para a posterior oxidação desses compostos.

Em suma, considerando os resultados obtidos, Keijola *et al.* (1998), Grutzmacher *et al.* (2002) e Sá (2002) foram unânimes ao indicar elevados índices de remoção de microcistina na filtração lenta, quando disponibilizado o desenvolvimento de uma adequada atividade biológica nesses filtros.

O uso de uma configuração híbrida do filtro de areia com uma camada de CAG no topo do filtro (Falconer *et al.*, 1989) ou numa posição intermediária do mesmo (Sá, 2002) também demonstrou grande eficiência na remoção de microcistina.

De um modo geral, a literatura converge em indicar a oxidação química e a adsorção por carvão ativado como as alternativas mais eficientes na remoção de microcistina dissolvida.

Os estudos apresentados por Hart *et al.* (1998) indicam que a pré-oxidação química não é a melhor opção na remoção de microcistina quando comparada com a pós-oxidação, pois, como a água bruta apresenta uma maior concentração de diversos tipos de matéria orgânica dissolvida, tem-se uma maior demanda pelo consumo do oxidante. Assim quando há a presença tanto de células de cianobactérias como de diferentes compostos orgânicos dissolvidos na água bruta, que é o que geralmente ocorre nos períodos de floração, o oxidante deve ser adicionado em concentração suficiente para degradar tanto o material celular como a toxina por ele liberada e os demais compostos, conforme pode observar na Figura 3.6.

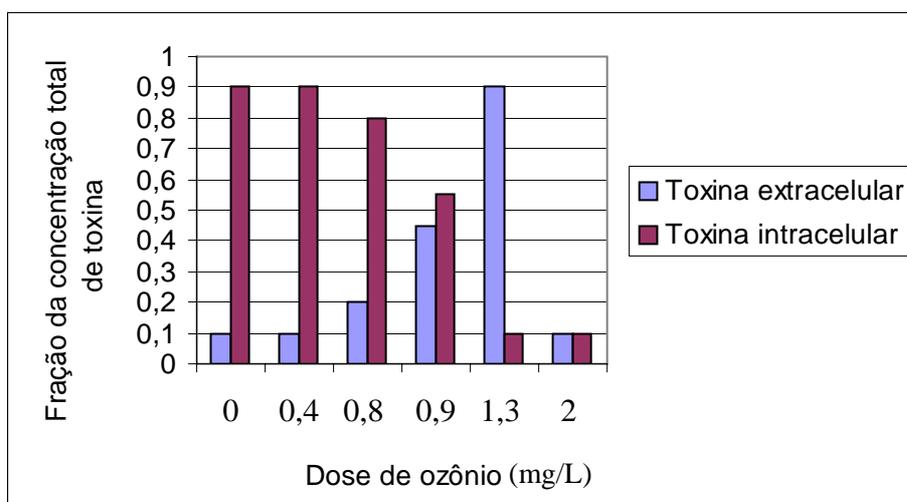


Figura 3.6 – Efeito da oxidação por ozônio, aplicado na água bruta, na distribuição da microcistina intra e extracelular (Hart *et al.*, 1998 – modificada).

Na Figura 3.6 constata-se inicialmente uma elevada parcela de toxina intracelular presente na água a ser tratada, com o oxidante agindo primeiramente na degradação dessa parcela, ou seja, do material celular, aumentando, conseqüentemente, a parcela de toxina extracelular, para só então iniciar-se a oxidação dessa toxina dissolvida. Dessa forma, percebe-se nesse exemplo uma ação efetiva do ozônio tanto na oxidação da parcela intracelular como a extracelular das toxinas quando a concentração de ozônio é de 2mg/L. Entretanto para dosagens inferiores a 2mg/L há o aumento contínuo da fração extracelular e portanto um maior risco de presença de cianotoxina na água.

Quando a pré-oxidação é adotada deve-se evitar o cloro como oxidante. Isso porque a pré-oxidação com cloro além de possibilitar a liberação de toxinas na ruptura das células das cianobactérias, também é um potencial agente na formação de trihalometanos quando oxida outros orgânicos naturalmente presentes na água.

No processo de pós-oxidação reduz-se a interferência de outros compostos dissolvidos na ação do oxidante sobre a microcistina, além do que minimiza-se o risco de liberação de toxinas para a água uma vez que as células de cianobactérias presentes na água são removidas ao longo da coagulação-floculação-sedimentação-filtração. Tendo em vista essas considerações, a pós-oxidação tem se configurado como uma solução mais eficiente e segura para a gama de agentes oxidantes.

Segundo Hart *et al.* (1998) o ozônio, o cloro e o permanganato de potássio são considerados os oxidantes mais efetivos quando aplicados na água tratada. Sendo que o ozônio e o permanganato de potássio podem atingir elevados níveis de remoção de microcistina sob doses da ordem de 2 mg/L, que são consideradas baixas.

Em relação à cloração existe certa divergência quanto à sua eficiência na remoção de microcistina. Tanto nos experimentos de Keijola *et al.* (1988) como de Himberg *et al.* (1989) a cloração não apresentou nenhuma eficiência na remoção da microcistina. Já Bruchet *et al.* (1998) salientou a limitada eficiência da cloração quando utilizada como único processo para remoção de microcistina no tratamento de água. Porém, segundo esses autores, essa limitação pôde ser contornada com a utilização de altas doses de cloro, que pode levar, entretanto, à rejeição da água pelo consumidor.

Divergindo desses trabalhos Nicholson *et al.* (1994), Tsuji *et al.* (1997) e Hart *et al.* (1998) indicaram que a cloração pode promover elevados índices de remoção quando se utilizam doses maiores do que as geralmente utilizadas no processo de desinfecção dos tratamentos convencionais, além de ser necessário garantir valores de pH e tempo de contato adequados.

Resultados dos experimentos de Yuam *et al.* (2002), que se utilizaram de um processo de oxidação-coagulação por ferrato, demonstraram que esse agente químico é uma ferramenta potencial no tratamento de água para a degradação da microcistina, principalmente quando a água apresenta altos níveis de carbono orgânico total (COT), devido sua função dual de oxidante e coagulante. A ação do ferrato mostrou ser dependente do pH, sendo efetiva em valores entre 6 a 10.

Contudo, a tendência dos autores é indicar preferencialmente o uso da oxidação por ozônio em substituição à cloração, tão intensamente usada nos tratamentos convencionais, principalmente pelo fato de se atingir índices superiores de remoção da microcistina. Até mesmo como agente pré-oxidante o uso do ozônio mostra-se preferível ao cloro ou ao permanganato (Schmidt *et al.*, 2002), por possibilitar uma adequada degradação tanto da microcistina intracelular como extracelular na água bruta.

Segundo os resultados obtidos nos experimentos de Hart *et al.* (1998) o uso do peróxido de hidrogênio, do dióxido de cloro e da cloramina não se mostrou eficiente na oxidação da microcistina. A cloramina consegue oxidar a célula das cianobactérias porém não degrada a microcistina liberada, conforme demonstrado na Figura 3.7.

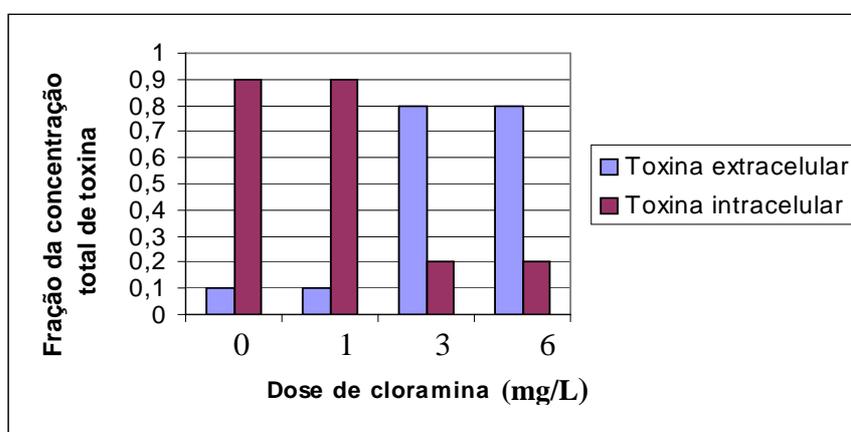


Figura 3.7 – Efeito da cloramina na distribuição da microcistina intra e extracelular (Hart *et al.*, 1998 – modificada)

Dessa forma, observa-se que a aplicação da cloramina só irá promover a lise das células e conseqüente aumento de microcistina extracelular.

De um modo geral revendo a literatura específica pôde-se inferir como os métodos mais eficientes na remoção de microcistina a oxidação por ozônio e a adsorção por carvão ativado tanto em pó como granular.

3.3.2 - Utilização de carvão ativado na remoção de microcistina

Uma tendência atual da literatura específica é de avaliar a eficiência na remoção de cianotoxinas propiciada pelo mecanismo adsortivo do carvão ativado, analisando-se, principalmente, a remoção das espécies análogas de microcistina.

Elevados índices de remoção de diferentes cianotoxinas ou até mesmo a remoção total de microcistina, tem sido reportada com o uso do carvão ativado. Experimentos realizados por Keijola *et al.* (1988) comprovam, em escala piloto, essa possível remoção total, tanto para o carvão ativado em pó, adotando-se uma dosagem de 100 e 200 mg/L aplicada na entrada do tratamento convencional, como para filtros de carvão ativado granular operados com uma taxa de filtração de $24\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ e com um volume de meio filtrante de 85 cm^3 .

Uma boa vantagem reportada por Falconer *et al.* (1989) no que se refere ao uso tanto do CAG como do CAP foi sua grande eficiência na remoção conjunta tanto de cianotoxinas como de compostos precursores de gosto e odor típicos em florações de algas, como os compostos MIB e Geosmina.

A adsorção por ser um mecanismo de ação superficial, tem estreita dependência com o volume de poros e a distribuição do tamanho desses poros na estrutura cristalina do carvão. De acordo com Donati *et al.* (1994) o volume de poros e sua distribuição são dependentes tanto do material de origem como do modo de ativação do carvão.

Resultados dos experimentos desenvolvidos por Donati *et al.* (1994), que analisou a eficiência do CAP em adsorver microcistina-LR, levaram os autores a concluir que os mesoporos exercem maior influência do que os microporos de CAP na remoção de microcistina-LR, entretanto, Pendleton *et al.* (2001) observou que uma faixa de microporos

(denominados de microporos secundários), com diâmetro variando entre 0,7 e 1,6 nm, também exerce importante função nesse processo. Ambos os estudos concordaram quanto à importância de mesoporos na adsorção por essa toxina.

Os mesoporos (diâmetro entre 2 e 50nm) aparentemente conferem uma maior eficiência ao CAP, por sua dimensão cobrir a faixa de variações das dimensões das moléculas de microcistinas, que variam entre 1,2 e 2,6 nm, indo ao encontro do proposto por Pelekanie e Snoeyink (1999), quando afirmam que compostos são preferencialmente adsorvidos em poros de carvão ativado que apresentam ordem de grandeza semelhante ao do adsorvato.

Donati *et al.* (1994), indicam que a forma da distribuição dos mesoporos também influencia na adsorção. Dentre os diferentes tipos de carvão estudados por esses autores, o carvão derivado da madeira, que além de ter predominância de mesoporos, possui um arranjo mais regular desses, apresentou maior adsorção microcistina-LR, quando comparado com os carvões derivados da casca de coco, de cinzas de carvão mineral e de vegetal decomposto. Esses tipos de carvão se caracterizavam pela predominância de microporos em sua estrutura cristalina e arranjo mais aleatório dos mesoporos disponíveis. Os estudos conduzidos por Pendleton *et al.* (2001) apontaram esse carvão como o mais eficiente quando comparado ao carvão derivado da casca de coco.

Finalmente, Donati *et al.* (1994) sugerem que o número de iodo não é um parâmetro seguro para avaliar a eficiência do CAP em remover a microcistina-LR, pois seus valores não apresentaram coerência com a ordem de eficiência dos carvões utilizados. Um motivo para isso pode ser o fato de que o número de iodo é geralmente utilizado como um indicador principalmente do volume de microporos e não de mesoporos na estrutura do carvão ativado.

A diversidade de tamanhos das espécies análogas de microcistina (mLA, mLR, mYR, mRR, etc) também parece influenciar no processo adsorativo do carvão ativado. Tentando identificar o nível de preferência na remoção de certas espécies análogas de microcistina no processo adsorativo, Cook e Newcombe (2002), realizaram experimentos baseados na remoção de 4 espécies de microcistina, misturadas em uma mesma solução, aplicando-se dosagens variadas de CAP. Foi observada a seguinte seqüência, em ordem crescente de facilidade na remoção: mLA-mLR-mYR-mRR. Observou-se assim, que grupos menores

têm maior capacidade em serem adsorvidos, pois, relativamente, disponibiliza-se à adsorção um maior volume de poros (Cook e Newcombe, 2002).

A maioria dos experimentos que visam analisar a remoção de microcistina por adsorção em carvão ativado adota concentrações elevadas dessa cianotoxina quando comparada com as concentrações normalmente encontradas nas águas brutas dos mananciais. Em estudos desenvolvidos por Lambert *et al.* (1996), foram analisadas as eficiências do CAG e CAP, quando foram utilizadas concentrações da microcistina acima de 0,5µg/L e abaixo desse valor. No primeiro caso elevado índice de remoção de microcistina, superior a 80% para ambos CAG e CAP foi observado. Enquanto que para concentrações inferiores a 0,5µg/L, não se obteve o mesmo nível de remoção, sugerindo que a concentração inicial da microcistina pode influenciar nos valores de remoção efetivos tanto para o CAP quanto para o CAG.

A variação do valor de pH representa um fator importante na adsorção de diversos adsorvatos, principalmente as substâncias húmicas, porém não tem demonstrado influenciar significativamente a adsorção das microcistinas, como indicou Donati *et al.* (1994), apresentando como uma provável justificativa a natureza molecular da microcistina. Já Pendleton *et al.* (2001) indicam uma maior dependência da adsorção de microcistina-LR em relação a variações de pH, porém atribui essa dependência ao comportamento do carvão ativado e não da microcistina. Esses autores observaram uma ação diferenciada de grupos funcionais ionizáveis dos diversos tipos de carvão, sob determinados valores de pH.

Outro fator interveniente no mecanismo adsortivo é a competitividade propiciada pela presença de orgânicos naturais na água a ser tratada. Como o nível de concentração desses compostos vai decrescendo no percurso da , no sentido do floculador para o filtro, deve-se analisar o nível de interferência dos compostos orgânicos naturais típicos de determinados mananciais, para definir o melhor ponto de aplicação do CAP, ou a melhor locação do filtro de CAG.

Uma característica peculiar do tratamento adsortivo utilizando o CAG, é a sua capacidade conjugada de adsorção e biodegradação, quando condições adequadas para a formação do biofilme são atingidas. Quando se trata da biodegradação das cianotoxinas, deve-se

analisar o impacto intermitente de cargas elevadas de cianotoxinas, já que as florações de algas são ocorrências sazonais nos mananciais.

Tendo em vista a análise da biodegradação em tempos variados de operação, Hart *et al.* (1998) realizaram experimentos usando CAG após à exposição à concentração de 10µg/L de microcistina-LR por um período menor (4 semanas) e maior (10 semanas). Foram realizados testes em filtros de CAG em escala piloto e paralelamente foi utilizado um modelo matemático para simular a adsorção de microcistina nos filtros de CAG. Comparando-se os resultados de ambos procedimentos, pôde-se observar, que, para tempos de contato maiores que 15 minutos, a concentração de microcistina-LR no efluente do filtro piloto apresentava valores abaixo do limite de detecção, porém pelo resultado do modelo matemático, para esse mesmo tempo de contato, havia transpasse dessa toxina no efluente.

Confrontando-se os dados fornecidos pelo modelo matemático, que não considerou a formação do biofilme, com os do filtro piloto de CAG, os autores concluíram que poderia está havendo biodegradação da cianotoxina no filtro piloto, principalmente quando foram disponibilizados maiores tempos de operação do filtro e maiores tempos de contato no meio granular. Dessa forma, os experimentos de Hart *et al.* (1998), levam a concluir que a ação conjunta da adsorção com a biodegradação eleva a eficiência na remoção de microcistina-LR pelo CAG.

Paradoxalmente, os experimentos conduzidos por Lambert *et al.* (1996) sugerem uma ação negativa do biofilme formado no CAG, por reduzir a capacidade adsortiva desse carvão. Uma consideração que pode ser feita no sentido de tentar explicar o resultado obtido por Lambert *et al.* (1996) é quando se tem um filme biológico formado no CAG, com uma reduzida capacidade de biodegradar a microcistina, pois o efeito negativo na cinética de adsorção associado à cobertura da superfície do carvão pelo biofilme é superior a capacidade de biodegradação deste. A situação assim configurada pode levar a baixas remoções da microcistina devido a uma ação não efetiva tanto do mecanismo adsortivo como da biodegradação.

No uso do CAP, atenção rigorosa deve ser dada à dosagem aplicada à água. Utilizando doses da ordem de 5 mg/L de CAP, que é a dosagem usual quando se objetiva remover

apenas compostos precursores de gosto e odor à água, tanto Hart *et al.* (1998) como Keijola *et al.* (1988) demonstraram que não foi atingida uma remoção adequada de microcistina. Porém, conforme Keijola *et al.* (1988), uma dosagem de 20mg/L promoveu uma elevada remoção dessas toxinas, da ordem de 90%, quando se utilizou uma concentração inicial de 15µg/L de toxinas liberadas pela espécie *Microcystis aeruginosa* e um tempo de contato em torno de 20 minutos.

Um fator que deve ser considerado quando se adota o uso do CAP numa ETA são as especificidades de cada tipo de carvão, principalmente quando se varia a sua origem, por proporcionar diferenciações significativas nas características físico-químicas de cada carvão. Carvões ativados com características físico-químicas diferentes apresentam diferentes graus de adsorção por microcistina-LR (Warhurst *et al.*, 1997). O material de origem do carvão assim como o modo de ativação pode influenciar significativamente a sua porosidade, e essa característica é preponderante na adsorção de alguns compostos, como a microcistina, já que Donati *et al* (1994) observaram que CAPs com altos índices de mesoporos demonstraram maior capacidade de adsorção por microcistina. Conforme já discutido, o estudo por Donati *et al* (1994) indicou que os CAPs derivados da madeira apresentaram uma maior eficiência na remoção de microcistina do que os derivados da casca de coco. Warhurst *et al.* (1997) indicaram que o CAP produzido a partir da casca da semente da *Moringa oleifera*, árvore típica da região tropical, apresentou níveis suficientes de mesoporos para remover a microcistina.

Conforme Donati *et al.* (1994) e vários outros autores, a grande vantagem do uso do CAP, comparativamente ao CAG, para a remoção de cianotoxinas, está na característica sazonal das florações de cianobactérias, adequando-se à possibilidade do CAP ser aplicado intermitentemente e com doses variáveis de acordo com as flutuações da carga tóxica do afluente à ETA. Além de conferir uma eficiência similar ao CAG, quando uma dosagem adequada é aplicada, a adoção do CAP não requer vultosos custos de implantação nem grandes adaptações para as ETAs que já estão em funcionamento.

4 - METODOLOGIA

O presente trabalho, de caráter experimental, foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Água do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB.

O desenvolvimento do trabalho envolveu 4 fases distintas, a saber:

- Seleção dos tipos de carvão ativado em pó a serem avaliados no trabalho;
- Cultivo de cepa tóxica da espécie *Microcystis aeruginosa* e produção de microcistina;
- Avaliação da capacidade adsortiva dos diferentes tipos de carvão ativado selecionados para o estudo, na remoção de microcistina, aplicada numa água com o material da lise da *Microcystis aeruginosa*;
- Avaliação da influência da adição do coagulante PAC na capacidade adsortiva dos carvões ativados estudados na remoção de microcistina, numa água contendo além do material da lise da *Microcystis aeruginosa*, matéria orgânica natural presente na água do Lago Paranoá;

Nos itens que se seguem, será apresentado o desenvolvimento de cada uma das fases do trabalho.

4.1 - SELEÇÃO DOS TIPOS DE CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Como mencionado no Capítulo 2, o carvão ativado pode ser de origem vegetal, animal e mineral. Nessa etapa do trabalho, buscou-se, principalmente por meio de pesquisa na Internet e nas revistas especializadas publicadas no Brasil, identificar os produtores nacionais de carvão ativado.

Identificados esses fornecedores para a seleção dos CAPs, foi dada ênfase principalmente à origem do carvão. Entretanto no levantamento feito a cerca da produção de CAP no Brasil constatou-se a predominância dos carvões de origem vegetal em detrimento as demais origens. Dentro desse cenário, como o objetivo do trabalho, corresponde em analisar os carvões produzidos na realidade brasileira, foram selecionados quatro carvões de fornecedores distintos, sendo 3 carvões de origem vegetal e 1 de origem animal. Dentre os

de origem vegetal, dois são produzidos a partir de madeira e um é derivado da casca de coco.

Definidos os fabricantes dos carvões que seriam estudados, foi solicitado o fornecimento de amostras de carvão ativado em pó, juntamente com características de cada amostra, como:

- Número de iodo;
- Granulometria;
- Umidade;
- Massa específica aparente.

4.2 - CULTIVO DE *Microcystis aeruginosa* E PRODUÇÃO DE MICROCISTINA

O cultivo das células foi realizado na sala de cultivo do Laboratório de Análise de Água, sob condições controladas de: luminosidade, como se observa na Figura 4.1, aproximadamente $55 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; temperatura de $24\pm 1^\circ\text{C}$; pH na faixa entre 7 e 8; e fotoperíodo de 12 horas.



Figura 4.1 – Ambiente de cultivo das células *Microcystis aeruginosa*

Cultivos estanques monoespecíficos de cepas tóxicas de *Microcystis aeruginosa* (cepa NPLJ-4), isoladas e fornecidas pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de

Cianobactérias (LETC) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da UFRJ, foram realizados em meio de cultura ASM-1.

A cada 15 dias quando os cultivos atingiam a fase exponencial era realizada a repicagem dos mesmos, executada em capela de fluxo laminar para reduzir os riscos de contaminação (Figura 4.2). Esse procedimento de repicagem consistia da adição uma parte de células que atingiram o crescimento exponencial em 9 partes do meio de cultura novo. Dessa forma, para um cultivo de células inicialmente de 10mL podia-se obter um cultivo de até 100mL passados 15 dias, 1 L após 30dias, e assim sucessivamente.



Figura 4.2 – Capela onde se realizavam os procedimentos de repicagem

Nos primeiros cultivos acompanhou-se a evolução do número de células de *Microcystis aeruginosa* ao longo dos 15 dias por meio de contagem de células no microscópico, para se obter a confirmação de que a repicagem estava ocorrendo no período de crescimento exponencial.

Para um volume de cultivo suficiente para realização de pelo menos um experimento promovia-se, pelo processo de gelo/degelo repetido três vezes, a lise das células de *Microcystis aeruginosa* a fim de liberar toxina intracelular para o meio líquido. O material resultante desse processo de lise era centrifugado, e posteriormente submetido à filtração em membrana de fibra de vidro (retenção de 1 μ m) e, em seguida, em membrana de éster de

celulose (retenção 0,45 μ m), para separar os fragmentos das células lisadas e outros materiais em suspensão. Esse material dissolvido era então utilizado para realização dos experimentos.

4.3 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CAP UTILIZANDO AMOSTRA DA LISE DE CÉLULAS *Microcystis aeruginosa*

A determinação da capacidade adsortiva de cada amostra de carvão ativado em pó foi realizada seguindo as recomendações da norma D3860-98 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2000), que se baseia na determinação das curvas de adsorção. Cada amostra de CAP foi avaliada em duplicata.

Nesta fase foram realizados experimentos com o material da lise das células de *Microcystis aeruginosa* diluído em água destilada afim de se propiciar uma concentração inicial de microcistina da ordem de 50 μ g/L, por ser essa concentração representativa nas florações de algas em mananciais, conforme Donati *et al.* (1994).

Todos os experimentos foram executados utilizando equipamento de reatores estáticos usualmente adotado para realização de ensaios de coagulação (teste de jarros), conforme mostrado na Figura 4.3.

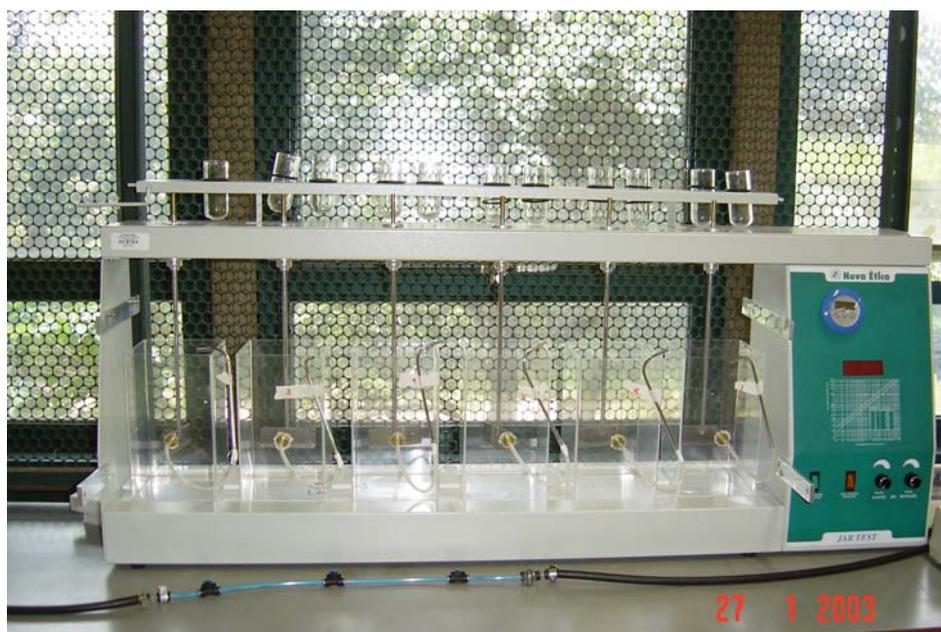


Figura 4.3 – Equipamento de reatores estáticos

O tempo de contato adotado foi de 2 horas conforme sugerido pela norma americana ASTM (2000) como sendo o suficiente para se atingir o equilíbrio da adsorção, embora na metodologia apresentada por Donati *et al.* (1994) na definição das isothermas de adsorção foi propiciado um tempo da ordem de 3 - 4 dias. O principal objetivo de seguirmos o tempo de contato indicado pela norma americana para determinação da capacidade adsortiva do CAP, foi a tentativa de simplificar o procedimento, para que a avaliação dessa importante característica do processo adsortivo possa ser incorporada na rotina de seleção de CAP nas companhias de saneamento, tendo em vista que a adoção de tempos tão longos como os apresentados por Donati *et al.* (1994) pode inviabilizar a análise do ponto de vista prático em situações mais emergenciais.

De modo análogo, na execução dos experimentos não foi realizado o controle da temperatura, trabalhando-se na temperatura ambiente, já que esse procedimento não é a realidade de trabalho de uma ETA.

As opções assumidas tanto no que se refere ao tempo de contato quanto à temperatura foram feitas para que este trabalho pudesse fornecer dados e procedimentos aplicáveis ao cotidiano de uma ETA convencional.

O volume de amostra de água a ser utilizado nos experimentos de capacidade adsortiva, bem como a massa de carvão a ser adicionada em cada recipiente, depende da concentração do adsorvato. A Tabela 4.1 apresenta a recomendação da ASTM (2000) para essas grandezas.

Tabela 4.1 - Volumes de amostra e massas de carvão indicados para determinados níveis de concentração de adsorvato (ASTM, 2000 - modificada).

Concentração de adsorvato (mg/L)	Volume da amostra (mL)	Massas de carvão indicadas
≤ 10	500	1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 25.0 e 50.0 mg
>10; 100	100	0.01, 0.02, 0.04, 0.10, 0.20, 0.40, 1.0, 2.0 e 4.0 g
>100	100	0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 e 10.0 g

Como a concentração inicial de microcistina testada estava bem abaixo da menor concentração de adsorvato indicada na Tabela 4.1, adotou-se o maior volume previsto, 500mL, para a amostra. No entanto a adoção de um volume ainda maior, talvez fosse mais apropriado, porém havia a limitação em função da disponibilidade do material produzido que não atenderia a demanda dos experimentos nessa fase. Já para a adoção da faixa de massa de carvão dosada em cada recipiente levou-se em conta o recomendado na Tabela 4.1 e os resultados reportados na literatura (Donati *et al.*, 1994; Keijola *et al.*, 1988; Falconer *et al.*, 1989).

Seguindo as recomendações da ASTM (2000), o teste para determinação da capacidade adsortiva de um carvão consistiu na adição de massas diferenciadas do CAP em recipientes contendo uma mesma concentração de microcistina, seguindo-se, então os procedimentos ilustrados na Figura 4.4. Cada recipiente recebeu 500 ml de amostra homogeneizada e concentrações de CAP de zero (branco), 10, 20, 30, 40 e 50mg/L.

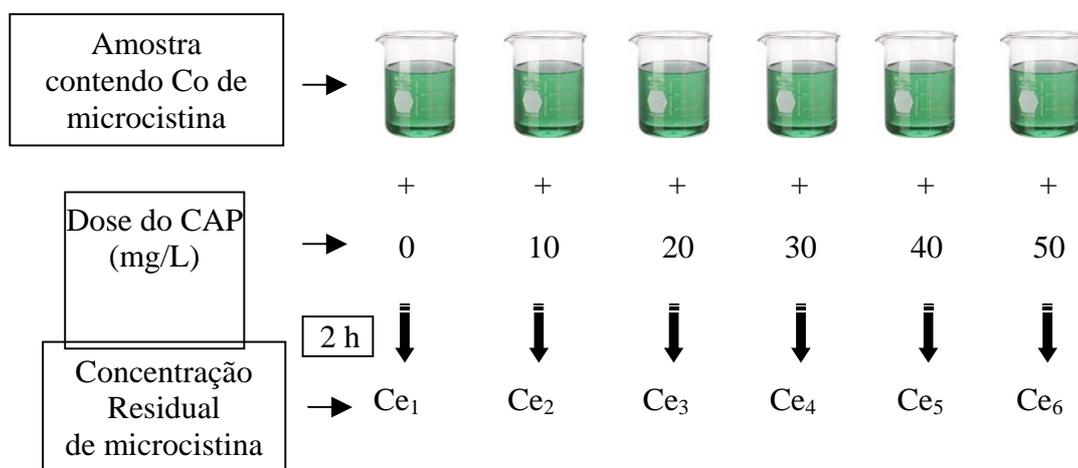


Figura 4.4 – Esquema do procedimento para determinação da capacidade adsortiva dos CAP's utilizando amostra do material de lise.

Em cada experimento eram preparados 3 litros de amostra, por meio da inoculação de uma parcela de microcistina num volume de água destilada. Promovia-se a homogeneização, e retirava-se desse volume total as alíquotas de 500 mL para cada um dos recipientes.

O CAP era dosado sob a forma de suspensão. Essa suspensão era preparada previamente para promover a hidratação do carvão, retirando o ar dos seus interstícios, colocando, assim, a superfície dos poros do CAP em contato com o meio líquido. Desse modo

buscava-se facilitar a cinética de adsorção, já que, se estabelecia previamente no entorno da superfície adsorvente as características hidrodinâmicas típicas do sistema. Essa suspensão de CAP era conservada em condições de vácuo, para facilitar a saída do ar dos poros bem como impedir a adsorção de gases ou impurezas presentes no ar.

Cada concentração de suspensão de CAP era adicionada nos recipientes em intervalos de tempo de, em média, 5 minutos, para garantir que o tempo despendido na filtração final de cada amostra, com concentrações diferentes de CAP, não interferisse no tempo de contato de cada amostra.

O carvão era mantido sob agitação pelo tempo de contato de 2 horas, após o qual era separado da fase aquosa por filtração em membrana de 0,2 µm de retenção. O adsorvato (microcistina) era então quantificado no filtrado. Para garantir que o CAP seria mantido em suspensão ao longo do experimento promoveu-se um grau de agitação em cada recipiente, porém sem a formação de vórtex. O valor adotado foi 140 rpm.

Nessa situação, as curvas de capacidade adsortiva foram determinadas a partir de uma solução que continha microcistina e os demais compostos orgânicos intracelulares liberados no processo de lise das células de *Microcystis aeruginosa*. Desse modo, os compostos orgânicos intracelulares liberados resumiam toda a matéria orgânica presente na água, já que a amostra da lise foi diluída em água destilada. Nesse caso, a capacidade de adsorção de microcistina foi determinada em um sistema sem a interferência de um maior aporte de matéria orgânica natural, que comumente está presente nas águas dos mananciais.

De posse dos dados experimentais, qual sejam, dosagem de carvão e a concentração residual de microcistina, é possível traçar as isotermas de adsorção. Os passos são:

- Determina-se a massa de microcistina adsorvida (X)

$$X = C_0 \cdot V - C_e \cdot V \quad \text{Equação (4.1)}$$

Sendo:

C₀: Concentração inicial de microcistina em solução;

Ce: Concentrações residuais de microcistina em solução após o tempo de contato para cada dose de CAP;

V: Volume da amostra (L).

- Determina-se a massa de microcistina adsorvida por unidade de massa do carvão ativado (qe)

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{(C_0 \cdot V - C_e \cdot V)}{M} \quad \text{Equação (4.2)}$$

- Constrói-se então um gráfico em escala log/log com os valores de **Ce** na abscissa e os de **qe** na ordenada, obtendo-se a configuração de uma reta. A Figura 4.5 exemplifica o gráfico obtido. É importante observar que o gráfico corresponde a uma isoterma de adsorção linearizada, assumindo que a adsorção segue o modelo de Freundlich.

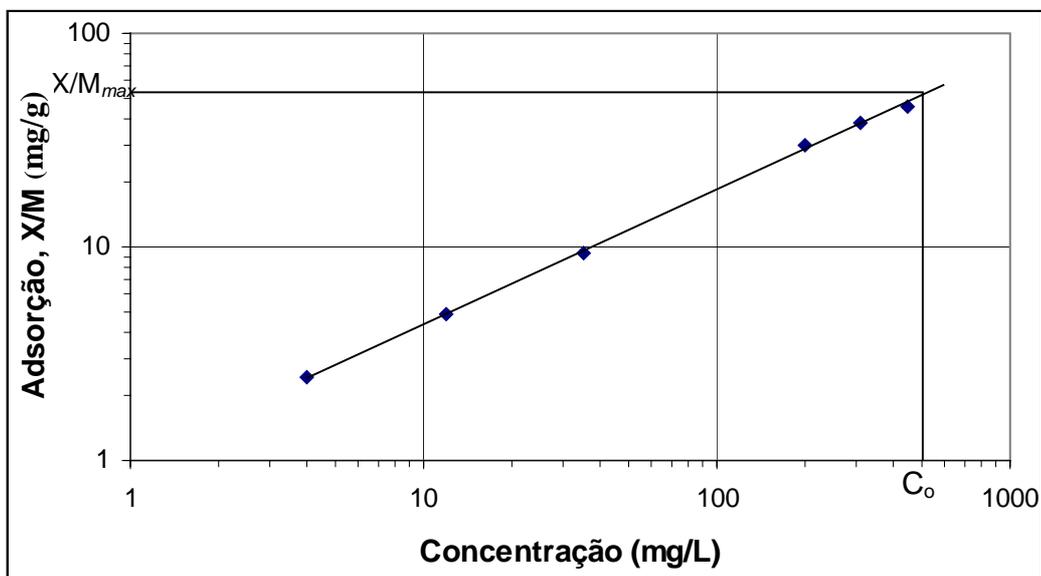


Figura 4.5 – Curva de capacidade adsortiva linearizada (ASTM, 2000 – modificada).

O valor da capacidade adsortiva máxima do carvão pode então ser obtido dessa reta. Fazendo-se a extrapolação da reta e tomando-se na ordenada o valor de X/M correspondente ao valor C_0 na abscissa, tem-se a massa de microcistina adsorvida quando o carvão está em equilíbrio com a concentração residual desse composto, ou seja, a capacidade adsortiva máxima do carvão ativado.

A Norma D3860 (ASTM, 2000) assume que o comportamento do carvão será bem representado pelo modelo de Freundlich, o que não necessariamente ocorre para todos os tipos de carvões e adsorvatos, dessa forma outros tipos de relações na adsorção podem ocorrer (Weber Jr., 1972), e outros modelos podem ser mais representativos. Por isso, para se alcançar uma abordagem mais abrangente, foi analisado também o modelo de Langmuir.

Para a obtenção da curva da capacidade adsorptiva baseada no modelo de Langmuir, traça-se um gráfico em que os valores da abscissa correspondem a $1/C_e$ enquanto os da ordenada equivale a $1/q_e$. O valor da capacidade é então determinado pela Equação 3.4 que representa a equação da reta obtida nesse gráfico, como é exemplificado na Figura 4.6.

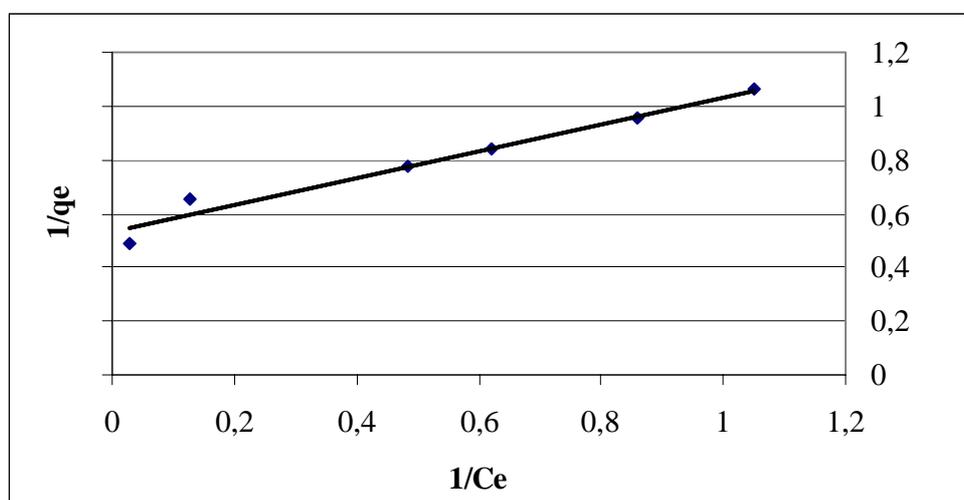


Figura 4.6 – Curva de capacidade de adsorptiva linearizada baseada no modelo de Langmuir

Da Equação 3.4 pode-se inferir que o ponto que a reta corta o eixo y corresponde ao inverso da capacidade adsorptiva máxima.

4.4 – DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORPTIVA DO CAP, APÓS A ADIÇÃO SIMULTÂNEA DE CAP E COAGULANTE

Nessa etapa experimental procurou-se simular a aplicação do CAP na unidade de mistura rápida em uma ETA convencional. A seleção desse ponto de adição, em detrimento a outros pontos usualmente também adotados para aplicação do CAP, considerou a perspectiva dessa ser uma alternativa de aplicação comumente utilizada na prática, como também o fato deste ser o ponto de adição de mais fácil controle operacional. Esse último

fator é importante tanto no monitoramento da remoção efetiva de microcistina, como nos estudos laboratoriais que tentam reproduzir esse processo.

Assim, os experimentos executados nessa etapa experimental tiveram como objetivo avaliar a interferência da adição de coagulante na remoção de microcistina e na capacidade adsortiva dos CAPs, além de verificar as possíveis influências da matéria orgânica típica de um manancial na adsorção de microcistina.

A água utilizada nessa etapa experimental consistiu de material resultante da lise do cultivo de células de *Microcystis aeruginosa* diluído em água proveniente do lago Paranoá. Desse modo, a capacidade adsortiva de cada CAP foi determinada utilizando-se água contendo além de toda a matéria orgânica intracelular liberada no processo de lise das células da *Microcystis aeruginosa*, matéria orgânica natural presente na água do Lago Paranoá, adicionando-se simultaneamente o CAP e o coagulante.

Para a situação experimental em questão foi escolhido como o coagulante para estudo o policloreto de alumínio (PAC). O coagulante PAC está começando a ser utilizado como coagulante principal em algumas estações no Brasil, e vem demonstrando ser um eficiente coagulante. A grande vantagem do uso desse coagulante nos experimentos é o fato de que esse coagulante pode ser efetivo numa ampla faixa de pH, não necessitando, nesse caso, buscar um pH ótimo de coagulação para realização dos ensaios.

Para o desenvolvimento de ensaios para determinação da capacidade adsortiva de cada CAP para microcistina, sob a influência do coagulante e da matéria orgânica de outra origem, fez-se necessário a realização de ensaios preliminares que permitissem a identificação da dosagem de PAC a ser adotada. Os ensaios preliminares consistiram em:

- Ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá;
- Ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá inoculada com microcistina;
- Ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá;

- Ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado simultaneamente com concentrações fixas de CAP a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá

Os ensaios preliminares e ensaios de capacidade adsorptiva desenvolvidos são detalhados nos itens que se seguem:

4.4.1 – Ensaios Preliminares

a) Ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá

Nesses ensaios foram realizados testes de jarro e em seqüência procedeu-se as análises de carbono orgânico dissolvido não purgável - CODNP e turbidez da água após a filtração, bem como do pH da água antes da filtração (pH de coagulação).

A rotina dos experimentos, bem como o equipamento utilizado, seguiu os procedimentos padrões de ensaios de coagulação descritos por diversos autores incluindo Di Bernardo *et al.* (2002).

Cada jarro recebeu 2 litros de uma amostra previamente homogeneizada da água do lago Paranoá. A adição do PAC foi feita de modo simultâneo em todos os jarros. Trabalhou-se com uma faixa inicial de dosagem de 0 a 11 mg/L. A escolha desta faixa baseou-se nos estudos de dupla filtração conduzidos por Melo (2003), utilizando água do Lago Paranoá e PAC como coagulante.

Os valores de G (gradiente de velocidade) e t (tempo de contato) adotados para a mistura rápida e floculação foram aqueles comumente utilizados em ensaios de coagulação, a saber:

- Mistura Rápida: Tempo de contato de 1 minuto e gradiente de velocidade igual a 900 s^{-1} ;
- Floculação: Tempo de contato de 30 minutos e gradiente de velocidade igual a 60 s^{-1} .

Ao final do processo de floculação, uma alíquota da amostra era separada para análise do pH e uma outra alíquota era coletada para ser filtrada em filtro com retenção em torno de 8 μm , a fim de simular a etapa de filtração rápida.

Uma parcela do filtrado era utilizada para determinação da turbidez residual e a outra parcela era acidificada e conduzida para análise do CODNP.

b) Ensaio de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá inoculada com microcistina

O único diferencial apresentado nesse ensaio em comparação ao do item **a** é que foi inoculada microcistina na amostra de água coletada do lago Paranoá. Os demais procedimentos experimentais foram os mesmos, inclusive na faixa da dosagem de coagulante em que se trabalhou, que também variou de 0 a 11 mg/L.

Nesses ensaios além da determinação do pH, da turbidez e do CODNP, também foi realizada determinação dos residuais de microcistina na água filtrada.

c) Ensaio de coagulação-floculação-sedimentação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá

Foram utilizados os mesmos valores dos gradientes de velocidade e dos tempos de contato dos itens anteriores, além de um tempo de sedimentação de 7 minutos.

Trabalhou-se somente com a primeira faixa de dosagem do coagulante dos itens anteriores, ou seja, de 0 a 5 mg/L, isto porque, como será posteriormente discutido no Capítulo 5, percebeu-se já um desempenho satisfatório nessa faixa de dosagem do PAC.

Após disponibilizado o tempo para a sedimentação, uma parcela da amostra foi coletada para determinação da turbidez e do pH, já para uma outra parcela da amostra promoveu-se a filtração, num filtro de retenção em torno de 8 μm , o filtrado então, também era submetido à quantificação da turbidez. Com esse procedimento buscou-se avaliar, de forma bastante preliminar, o incremento de eficiência de remoção de turbidez associado à filtração em relação à sedimentação. Não foi realizada a análise de CODNP.

d) Ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado simultaneamente com concentrações fixas de CAP a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá

Nesse ensaio adotou-se os mesmos valores dos gradientes de velocidade e dos tempos de contato dos itens anteriores, entretanto, foi realizada a adição simultânea tanto do CAP como do PAC. Foram realizados ensaios com duas dosagens de CAP e dosagens de PAC variando de 1 a 5 mg/L. Em um experimento adicionou-se o CAP na concentração mínima da testada nos ensaios para determinação de sua capacidade adsortiva (item 4.3), que corresponde a 10mg/L, e no outro experimento adicionou-se a concentração máxima de 50mg/L.

Em ambos experimentos o CAP foi adicionado em todas as cubetas inclusive na que não foi adicionada coagulante, para assim, analisar a sedimentabilidade do CAP isoladamente. A adição de CAP e PAC era realizada de forma simultânea e foi utilizado o CAP MAD-1.

Diferentemente do experimento do item anterior, após a sedimentação a amostra não foi submetida à filtração. Já analogamente ao item anterior, os parâmetros monitorados nesse ensaio foram o pH e a turbidez.

4.4.2 – Experimentos para determinação da capacidade adsortiva

Nessa etapa, baseando-se nos ensaios preliminares, iniciou-se os experimentos para determinação da capacidade adsortiva de cada CAP quando se adiciona o coagulante ao processo.

Buscou-se com esses experimentos avaliar a interferência gerada, tanto pela maior competitividade entre a microcistina e o teor de matéria orgânica de origem diferente presente na água, quanto pela ação do coagulante no processo adsortivo do CAP. Essa situação se aproxima melhor da condição presente em uma estação de tratamento de água.

Na determinação da capacidade adsortiva nesta situação, de modo similar ao desenvolvimento da primeira etapa experimental, observou-se as recomendações da norma D3860-98 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2000). Além disso,

buscou-se trabalhar com o mesmo nível de concentração inicial de microcistina da etapa anterior, ou seja, em torno de 50 µg/L. Procedeu-se, do mesmo modo, a execução de experimentos em duplicata para cada amostra de carvão, utilizando-se equipamentos de reatores estáticos.

A dosagem de coagulante em que se trabalhou nesses experimentos foi definida com base nos ensaios preliminares, e foi mantida constante em todos os experimentos. A faixa de concentrações do CAP, analogamente à primeira etapa experimental, correspondeu às doses de 0, 10, 20, 30, 40 e 50mg/L, no entanto, utilizou-se 7 recipientes, pois se trabalhou com duas amostras de controle (ver Figura 4.7), uma contendo de água bruta (0 mg/L de CAP e 0 mg/L de PAC) e outra contendo a dosagem de PAC adotada e sem adição de CAP (0 mg/L de CAP).

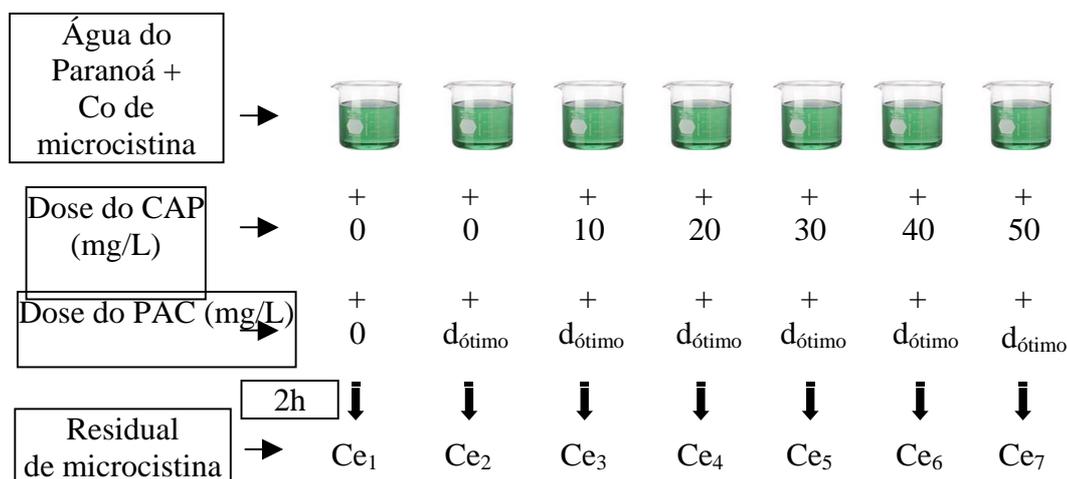


Figura 4.7 – Esquema do procedimento para determinação da capacidade adsorptiva, quando se adicionou o CAP e o coagulante PAC numa mistura contendo amostra da lise de *Microcystis* e amostra do Lago Paranoá.

O volume de amostra adotado para cada cubeta nos testes de jarro foi de 2 litros, diferentemente do volume usado na primeira fase, para se compatibilizar a metodologia para determinação da capacidade adsorptiva com a metodologia de ensaios de coagulação.

A água coletada do Lago Paranoá era armazenada num tanque de 250 Litros, antes da execução dos experimentos. Procurou-se trabalhar com uma única amostra de água do Lago Paranoá nos experimentos em réplica. Antes de ser adicionada às cubetas essa água era homogeneizada manualmente.

Após o preenchimento das 7 cubetas do teste de jarro com 2 litros da água coletada do lago Paranoá, procedia-se a inoculação com a amostra da lise de *Microcystis aeruginosa*. O volume utilizado dessa amostra variava de acordo com a concentração de microcistina no material lisado dos cultivos. Buscou-se fazer um controle da concentração de microcistina no material da lise de *Microcystis* nos experimentos em duplicata.

Após homogeneização da microcistina na água, eram então adicionados simultaneamente o coagulante e CAP. A Figura 4.8 exemplifica o procedimento.



Figura 4.8 – Adição simultânea do CAP e do PAC nos experimentos

Com a adição do coagulante e do CAP foram propiciadas as condições, inicialmente, para a etapa de mistura rápida e, em seqüência, da floculação, sendo adotado os seguintes parâmetros:

- Mistura Rápida: Tempo de contato de 1 minuto e gradiente de velocidade igual a 900 s^{-1} .
- Floculação/adsorção: Tempo de contato de 2 horas e gradiente de velocidade igual a 60 s^{-1} , equivalente a 70 rpm.

A adoção do tempo de contato de floculação de 2 horas deve-se ao fato deste ser o tempo recomendado pela norma ASTM para o alcance do equilíbrio da adsorção, embora o tempo demandado para uma eficiente floculação seja menor, em torno de 30 minutos. É importante lembrar, entretanto, que em uma ETA convencional em que o CAP é adicionado na unidade de mistura rápida, o CAP ficará em contato com o adsorvato por um tempo equivalente ao somatório do tempo de contato médio no flocculador e no decantador. Dessa forma, o tempo de contato de 2 horas, pode ser superior ao tempo de contato na ETA ou, a depender da taxa de aplicação no sedimentador se aproximar desse valor.

Decorridas 2 horas, procedeu-se a coleta da amostra de cada cubeta. A amostra coletada era filtrada em filtros de 0,2 μm de retenção, afim de se promover um remoção total das partículas do carvão, já que, se alguma parcela permanecesse na amostra a adsorção não iria ser totalmente interrompida. Uma parcela da amostra coletada após as 2 horas não era filtrada, para determinação do pH.

Ao fim da filtração a amostra era dividida em duas parcelas sendo que, uma era acidificada e refrigerada até a análise do CODNP, e a outra era imediatamente congelada para posterior determinação da concentração residual de microcistina. Ambas as parcelas eram condicionadas em frascos de vidro âmbar.

Os passos para determinação da capacidade adsortiva foram os mesmos descritos no item 4.3.

4.5 - DETERMINAÇÃO DA MICROCISTINA

A detecção de microcistina em todas as etapas do trabalho foi realizada utilizando o método imunológico ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay). Esse método foi selecionado por ser reconhecido como um método de detecção de microcistina confiável, de boa reprodutibilidade e de baixo limite de detecção (0,16 $\mu\text{g/L}$), além de ser de fácil execução quando kits comerciais de análise são adotados (Chorus e Bartram, 1999).

Nesse método, promove-se o contato da amostra de água contendo microcistina dissolvida com uma placa contendo uma solução de um anticorpo (M8H5) capaz de se ligar à microcistina (ver Figura 4.9). Em seguida é adicionado à mistura um conjugado de

microcistina ligada a uma enzima, que confere uma cor característica a esse conjugado. A microcistina do conjugado compete com a microcistina presente na amostras pelos sítios de ligação disponíveis no anticorpo.

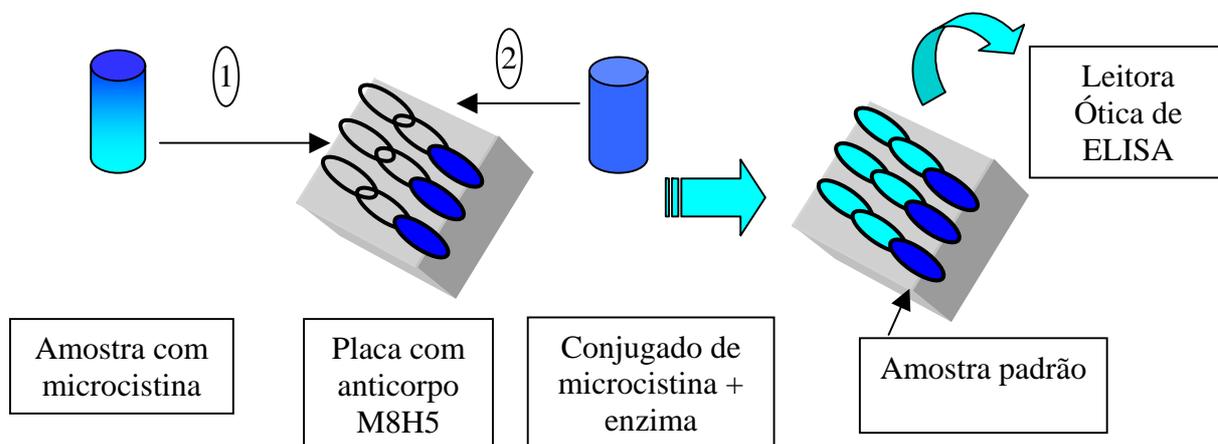


Figura 4.9 – Etapas principais dos procedimentos para determinação da concentração de microcistina utilizando o método ELISA.

Quando **não há** presença de microcistina na amostra, a microcistina do conjugado ocupa todos os sítios de ligação disponíveis no anticorpo e, em função da sua marcação, apresenta uma coloração escura. Caso **haja** presença de microcistina na amostra, essa ocupa os sítios disponíveis no anticorpo, deixando poucos sítios para serem ocupados pelo conjugado, provocando uma coloração mais clara. Assim, a intensidade da cor formada, medida pela densidade ótica dessa mistura é inversamente proporcional à concentração de microcistina (Harada *et al.*, 1999 *apud* Chorus e Bartram, 1999).

Para a medida da densidade ótica era utilizada uma leitora ótica de ELISA (BIO-RAD, modelo 550). A partir da densidade ótica é possível calcular a concentração da microcistina utilizando-se uma curva de calibração produzida a partir de amostras padrão.

Foi adotado o kit ELISA produzido pela Envirologix®, que é comercializado no Brasil. Esse kit consiste de uma placa com 96 poços de análise, como são ocupados 8 poços pelas amostras padrões fornecidas pelo kit, era possível para as análises dos experimentos deste trabalho a realização de cerca de 44 amostras, já que se optou por fazer as análises em duplicata. A realização das análises no ELISA em duplicata foi função do número de

análises, já que para cobrir a faixa de variação da possível concentração em cada amostra promovia-se até 3 diluições dessa amostra, bem como do custo dos kits.

Na primeira etapa experimental, cada experimento em duplicata demandava a utilização de, em média, 72 poços, como 8 poços eram ocupados pelas amostras padrões, perfazia-se um total de 80 poços para cada par de experimentos em duplicata. Já na segunda etapa experimental foram gastos ainda mais, em torno de 92 poços para cada par de experimentos em duplicata, incluídos os ocupados pelas amostras padrões. Porém deve-se considerar que, além dessas análises, era realizado o controle da concentração inicial de microcistina, proveniente do material da lise de *Microcystis aeruginosa*, a ser manipulada em cada experimento.

Determinou-se o CODNP por meio do analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-5000A. As amostras a serem analisadas eram previamente acidificadas, com solução de HCL, submetidas ao borbulhamento por aproximadamente 5 minutos, para então ser inicializado o processo de detecção da parcela não-purgável do carbono orgânico dissolvido.

Para a determinação da turbidez e do pH foram utilizados, respectivamente, o turbidímetro nefelométrico da marca Hach modelo 2100NA e o pHmetro da marca WTW modelo 330i.

5 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Conforme descrito na metodologia dois tipos de avaliação de capacidade adsortiva foram realizadas. Na primeira enfocou-se a capacidade adsortiva de diferentes CAPs para a remoção de microcistina na presença dos outros compostos orgânicos intracelulares. Na segunda, buscou-se avaliar a capacidade adsortiva dos CAPs na remoção de microcistina em água contendo matéria orgânica natural sob ação de um coagulante.

5.1 - AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CAP UTILIZANDO AMOSTRA DA LISE DE CULTIVOS DE *Microcystis aeruginosa*

A tabela 5.1 apresenta as concentrações iniciais de microcistina em cada um dos experimentos realizados, assim como o número de pontos experimentais válidos para avaliação dos modelos de Freundlich (adotado pela ASTM, 2000) e de Langmuir, e seus coeficientes de correlação.

Tabela 5.1 – Resumo das concentrações iniciais de microcistina, dos números de pontos experimentais e dos valores de R^2 apresentados pelas duas abordagens experimentais levantadas neste trabalho.

	MAD-1		MAD-2		COCO		OSSO	
	Exp. 1	Exp. 2						
Co ($\mu\text{g/L}$)	48,055	63,09	45,75	62,43	48,05	63,09	45,75	30,20
Número de pontos experimentais	4	4	5	5	5	5	4	3
R^2 (Freundlich)	0,92	0,91	0,78	0,80	0,89	0,36	0,70	0,98
R^2 (Langmuir)	0,92	0,84	0,74	0,79	0,92	0,73	0,82	0,97

Da Tabela 5.1 observa-se que não foi possível uma reprodução das concentrações iniciais de microcistina nos experimentos em duplicata. Esse fato pode ser devido tanto a problemas na homogeneização da amostra como também a erros analíticos associados à diluição necessária para a detecção de concentrações elevadas de microcistina pelo método ELISA, já que esse método tem faixa de detecção variando entre 0,16 a 2,50 $\mu\text{g/L}$, valores estes bem abaixo das concentrações iniciais de microcistina utilizadas no trabalho.

Das informações da Tabela 5.1, juntamente com os dados detalhados nos Apêndice A e B, observa-se também que não houve uma boa reprodutibilidade de resultados nos experimentos em duplicata realizados para cada CAP. Dessa forma, para análise dos resultados procedeu-se a escolha de um dos experimentos, aquele que conferisse maior confiabilidade entre os dois realizados. Nessa escolha foi considerado o critério da curva de adsorção que apresentasse o melhor ajuste linear, avaliado por meio do coeficiente de correlação (R^2). No entanto, o fator preponderante nessa escolha foi selecionar a curva construída com maior número de pontos experimentais, uma vez que, em diversos experimentos, pontos eram perdidos por não leitura no ELISA (fora da faixa) ou por apresentar grande discrepância da curva. . Dessa forma, para duas curvas com mesmo número de pontos prevalecia o critério do R^2 .

Desse modo, as equações apresentadas, bem como os parâmetros e os valores da capacidade adsorptiva obtidas a partir das curvas selecionadas, não devem ser analisados em termos dos seus valores absolutos e sim em relação à tendência relativa que apresentam.

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam, respectivamente, as curvas linearizadas segundo os modelos de Freundlich e Langmuir, para os experimentos selecionados de cada CAP. A Tabela 5.2, por sua vez, apresentam as equações obtidas e os coeficientes de ajuste da regressão linear.

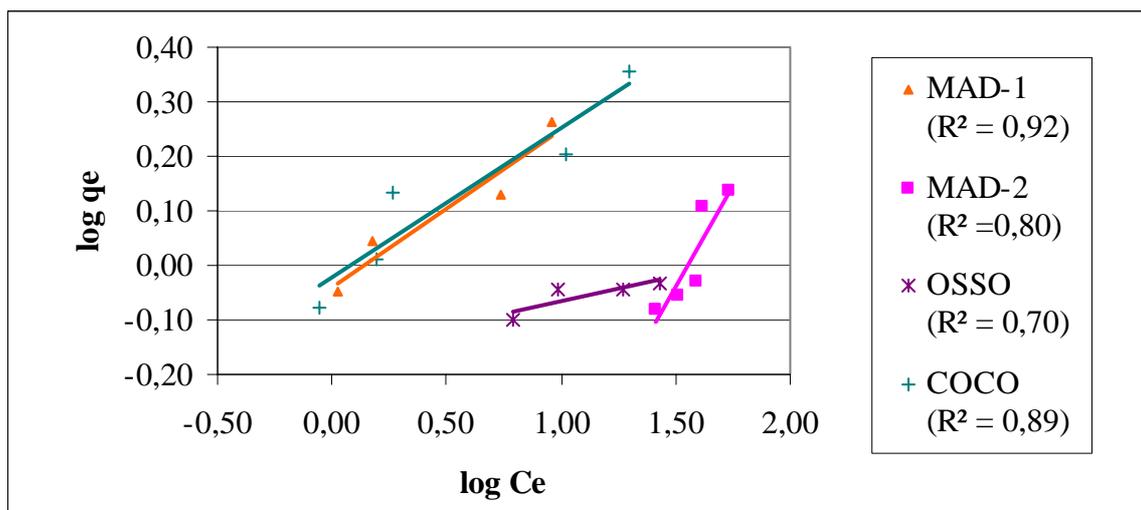


Figura 5.1 – Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença de outros compostos intracelulares – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich

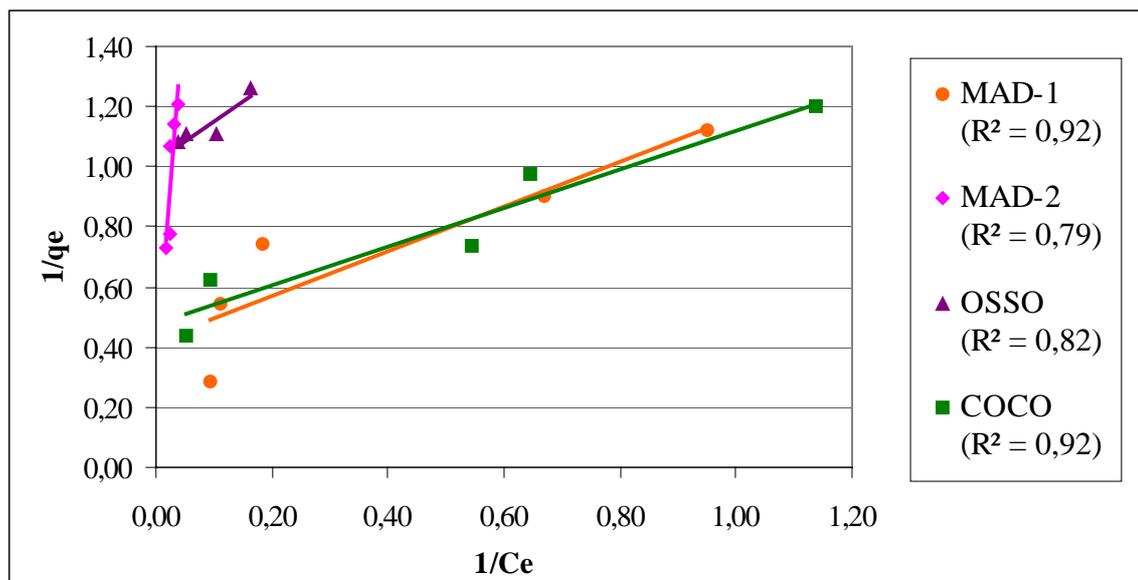


Figura 5.2 – Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença de outros compostos intracelulares – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir

Tabela 5.2- Equações das curvas dos CAPs obtidas a partir do modelo de Langmuir e de Freundlich, e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).

Modelo de Langmuir		
CAP	Equação	R^2
MAD-2	$1/q_e = 25,846 \cdot 1/C_e + 0,275$	0,79
MAD-1	$1/q_e = 0,586 \cdot 1/C_e + 0,548$	0,92
OSSO	$1/q_e = 1,316 \cdot 1/C_e + 1,021$	0,82
COCO	$1/q_e = 0,639 \cdot 1/C_e + 0,478$	0,92
Modelo de Freundlich		
CAP	Equação	R^2
MAD-1	$\log q_e = 0,288 \cdot \log C_e - 0,039$	0,92
MAD-2	$\log q_e = 0,763 \cdot \log C_e - 1,185$	0,80
OSSO	$\log q_e = 0,089 \cdot \log C_e - 0,15$	0,70
COCO	$\log q_e = 0,274 \cdot \log C_e - 0,023$	0,89

Analisando-se os valores de R^2 da Tabela 5.2, constata-se que os dados obtidos apresentam ajustes semelhantes aos modelos de Freundlich e de Langmuir. Observa-se ainda que apenas um carvão (CAP OSSO) não conferiu uma boa aderência ao modelo de Freundlich.

Em suma, pode-se afirmar que tanto no modelo de Freundlich como no de Langmuir, foi possível alcançar um bom ajuste aos dados plotados, particularmente considerando-se que fatores intervenientes no equilíbrio da adsorção, como a competição entre adsorvatos distintos e as condições de temperatura e pH da solução, não foram controlados. Além do que, o tempo pré-determinado de 2 horas de contato, não necessariamente foi suficiente para que o equilíbrio de adsorção de um ou mais carvões fosse atingido.

Sobre a capacidade adsortiva dos diferentes carvões, da análise das Figuras 5.1 e 5.2 e 5.3 observa-se que para a microcistina presente no material de lise, os carvões de origem vegetal avaliados apresentam, independentemente do modelo ajustado, níveis de capacidade adsortiva superior ao único carvão de origem animal incluído no estudo.

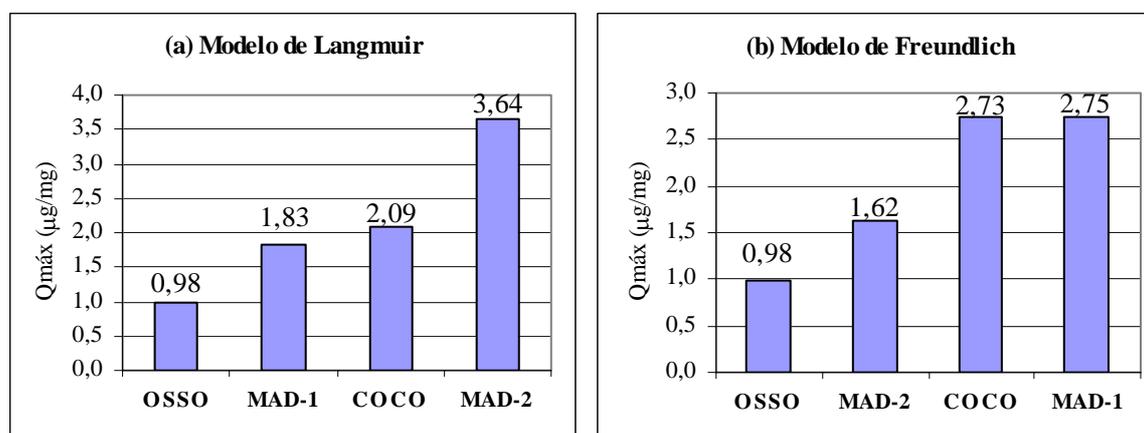


Figura 5.3 – Valores das capacidades adsortivas máximas, obtidas a partir do ajuste com os modelos (a) de Langmuir e (b) de Freundlich, ordenadas em forma crescente entre os CAPs – Adsorção de microcistina em presença de outros compostos intracelulares.

Da comparação das Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, observa-se ainda, que os CAPs que atingiram capacidades adsortivas próximas apresentaram configurações gráficas semelhantes.

Percebe-se pela Figura 5.3 que os modelos de Langmuir e o de Freundlich divergiram quanto ao comportamento dos CAPs MAD-1 e MAD-2. Essa divergência pode ser consequência das distintas abordagens que são dadas ao processo adsortivo em ambos os modelos. Langmuir é um modelo que melhor representa a adsorção que se processa em monocamada, enquanto que o de Freundlich, além de ser um modelo empírico, considera uma natureza heterogênea do adsorvente, descrevendo uma adsorção que se dá em multicamada (Weber Jr., 1972).

Analisando-se a Tabela 5.3 e a Figura 5.3, observa-se uma coerência entre os valores de capacidade adsorviva máxima obtidos segundo o modelo de Freundlich – indicado por Snoeyink (1990) e Masschelein (1992) como o modelo que melhor representa o processo adsorvivo – e os valores de número de iodo relativos aos carvões de origem vegetal. Como esse parâmetro melhor representa a quantidade de microporos na estrutura do carvão, pode-se inferir nessa etapa experimental uma tendência pela preferência da microcistina em ser adsorvida por carvões com maior número de microporos.

Tabela 5.3 - Carvões estudados com sua origem e respectivos números de iodo fornecidos pelos fabricantes .

CAP	Origem	Número de Iodo (mg /g)
COCO	Vegetal (casca de coco)	900
MAD-1	Vegetal (madeira)	852
MAD-2	Vegetal (madeira)	678
OSSO *	Animal (osso)	-

(*) O valor do número iodo não foi fornecido pelo fabricante desse carvão.

De acordo com Donati *et al.* (1994) as moléculas de microcistina têm tamanhos variando entre 1,6 e 2,6 nm, porém segundo Pendleton *et al.* (2001) a maior molécula de microcistina LR apresenta cerca de 1,9 nm de diâmetro. Considerando tais tamanhos de molécula, pode-se inferir que parte, talvez parte significativa, das moléculas de microcistina presentes no material de lise estudado, apresenta tamanhos menores que o limite (< 2 nm) que define o tamanho dos microporos. Dessa forma, a coerência observada entre os valores de capacidade adsorviva máxima e de número de iodo é consistente com o exposto por Pelekanie e Snoeyink (1999), que postulam a preferência do carvão ativado adsorver compostos com ordem de grandeza semelhante a de seus poros.

Por outro lado, como a distribuição dos tamanhos dos poros na estrutura dos CAPs estudados não é conhecida não se pode afirmar que a maior presença microporos foi o único fator preponderante no desempenho dos carvões, já que Donati *et al.* (1994) indicam que os mesoporos exercem uma influência maior do que os microporos no desempenho dos carvões em remover microcistina.

Além da capacidade adsortiva máxima é importante avaliar os demais aspectos (parâmetros inerentes ao modelo de adsorção). A Tabela 5.4 apresenta, além da capacidade adsortiva máxima de cada carvão, os coeficientes **K** e **n** do modelo de Freundlich. Cabe lembrar que o valor de **K** está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto **n** está relacionado à força de ligação adsortiva.

Tabela 5.4- Parâmetros do modelo de Freundlich e a capacidade adsortiva máxima de cada CAP para microcistina na presença de outros compostos intracelulares.

Modelo de Freundlich			
CAP	q_{máx}	n	K
MAD-1	2,75	3,47	0,91
COCO	2,73	3,66	0,95
MAD-2	1,62	1,31	0,07
OSSO	0,98	11,30	0,70

Da Tabela 5.4 observa-se que as constantes **n** e **K** do modelo de Freundlich, influem de um modo independente no valor da capacidade adsortiva. O valor de **n** apresenta-se inversamente proporcional à capacidade adsortiva máxima. Observando-se a Tabela 5.4 percebe-se que o maior valor de **n** gerou o menor q_{máx}, porém não coincidiu com o menor valor de **K**. Por outro lado, os maiores valores de **K** correspondem aos maiores valores de q_{máx} e de modo análogo não corresponde também ao menor valor de **n**. Os valores dos parâmetros obtidos nesse grupo de experimento revelam uma tendência de que valores maiores de **K** são preponderantes para ocorrência de valores maiores da capacidade adsortiva máxima, no entanto, para reduzir o valor desta capacidade o parâmetro **n** parece exercer uma maior influência.

Em relação ao grau de reversibilidade do processo de adsorção, que corresponde à capacidade de desorção do material aderido ao adsorvente, analisou-se o fator **n**, que é diretamente proporcional à força da ligação adsortiva. Observa-se que o CAP OSSO é o que demonstra ter a maior dificuldade de desorção, por apresentar, de acordo com o modelo de Freundlich, o maior valor de **n**. Desse modo, a força de ligação entre esse carvão e a microcistina é a maior entre os CAPs estudados. Já o CAP MAD-2 apresentou uma maior fragilidade na ligação adsortiva entre o CAP e a microcistina.

A maior irreversibilidade da adsorção para o CAP é considerada uma vantagem, uma vez que não há o reaproveitamento do seu material após o uso, ao contrário do CAG. Uma ligação mais forte entre a partícula e o composto é importante na aplicação do CAP, já que, segundo Snoeyink (1990) uma ligação adsortiva fraca favorece o processo de desorção. Além do que, o carvão pode passar, dependendo do ponto de aplicação, por praticamente todas as etapas de um tratamento de água, sofrendo, nessa trajetória, todas as ações físicas e químicas inerentes aos processos de tratamento de uma ETA. Sendo possível que o carvão encontre, nessa trajetória, outras condições que favorecem a desorção, como um meio com maior solubilidade para aquele composto que se deseja remover bem como se defrontar com um decréscimo no efluente da concentração do adsorvente (Snoeyink, 1990). Desse modo, um carvão que apesar de não ser aparentemente atrativo em termos de sua capacidade adsortiva, como o CAP OSSO, pode configurar-se interessante, quando se deseja minimizar o efeito de externalidades no processo adsortivo ao longo de um tratamento de água.

5.3 - AVALIAÇÃO DA INTERFERÊNCIA DO COAGULANTE PAC NA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CAP

Nessa etapa, como mencionado no capítulo 4, buscou-se avaliar a capacidade adsortiva de cada CAP para remoção de microcistina considerando-se a competitividade da matéria orgânica naturalmente presente em um água, assim como a interferência associada ao uso de um coagulante.

5.3.1 – Ensaios Preliminares

- a) Ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá

A Figura 5.4 e a Tabela 5.5 apresentam, respectivamente, o comportamento da turbidez e da remoção de matéria orgânica dissolvida (CODNP) naturalmente presente na água do lago Paranoá frente à adição do coagulante PAC, na faixa de dosagem de 0 a 11 mg/L. Da inspeção visual desse teste de jarros, constatou-se que a formação de flocos visíveis só ocorreu a partir da dose de 3mg/L de PAC, seguindo daí uma tendência crescente na quantidade dos flocos com o aumento da dosagem.

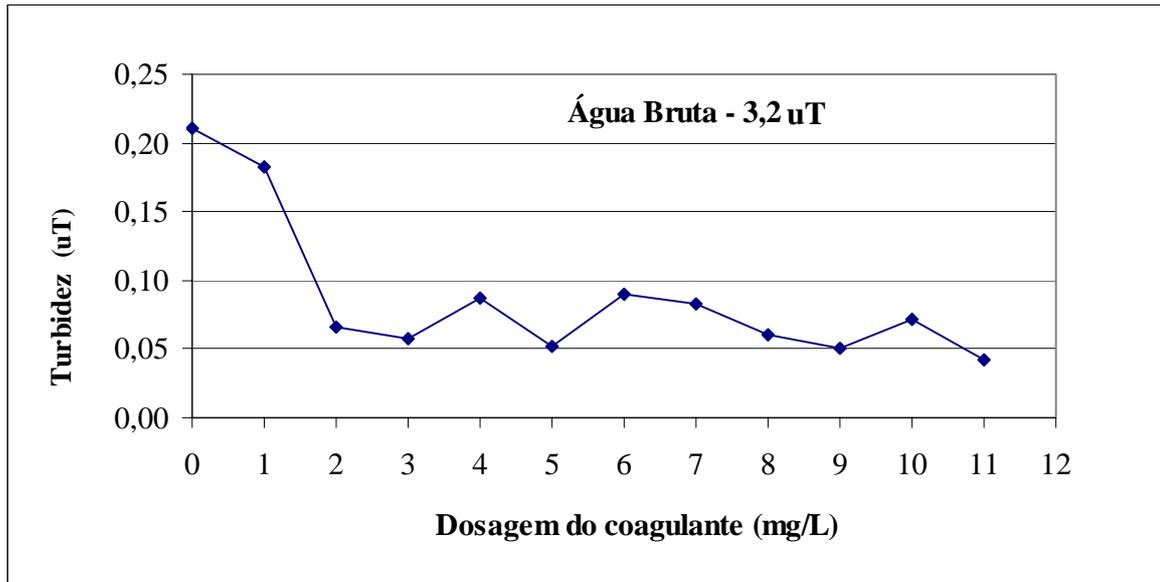


Figura 5.4 – Residuais de turbidez obtidos após os ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água do Lago Paranoá

Analisando-se a Figura 5.4 observa-se que a água bruta apresentava baixo valor de turbidez, a água filtrada, a partir da dose de 2mg/L de coagulante, apresentavam valores de turbidez residual que oscilam na faixa de 0,05 e 0,1 uT, que para efeitos práticos pode ser considerado constante.

Tabela 5.5 – Remoção de matéria orgânica dissolvida e valores de pH obtidos nos ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água do Lago Paranoá.

CODNP da Água Bruta: 5,0 mg/L de C	Dosagem de coagulante (mg/L)											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Remoção de CODNP (%)	-	22	25	37	35	63	31	35	26	25	32	30
pH de coagulação	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5

Em relação à matéria orgânica dissolvida, medida por meio da concentração de CODNP, observa-se um ponto de remoção correspondente à dosagem de 5mg/L, no entanto, na faixa de dosagem entre 3 e 7 mg/L os valores geralmente estão em torno de 35 % de remoção.

Ao se observar a variação dos valores de pH na Tabela 5.5, confirma-se a pouca interferência do aumento da dosagem do coagulante PAC no pH da solução. Percebe-se uma tendência de queda nos valores de pH com o aumento da dosagem, porém não se atinge valores tão baixos como o reportados por Hart *et al.* (1998) na coagulação com o sulfato de alumínio para faixa semelhante de dosagem.

Considerando-se a análise conjunta do comportamento da turbidez e da matéria orgânica dissolvida e o fato da remoção de CODNP obtida com a dosagem de 5mg/L apresentar um comportamento discrepante da tendência assumida nas demais dosagens, considera-se a dosagem de 3mg/L de PAC como a mais indicada nessa situação.

b) Ensaio de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá inoculada com microcistina

Nesse experimento buscou, de forma preliminar, observar o nível de remoção de microcistina que poderia ser alcançado utilizando somente o coagulante PAC, já que a literatura não relata experimentos sobre remoção de microcistina utilizando-se esse coagulante.

A Tabela 5.6 apresenta os valores de turbidez residual e pH de coagulação obtidos no experimento. O baixo valor da turbidez da água bruta dificulta a interpretação dos resultados, entretanto pode-se inferir que a partir da dosagem de 3mg/L de PAC a água filtrada apresenta valor residual pouco superior a 0,20 uT.

Tabela 5.6 – Valores de turbidez e pH obtidos nos ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água do Lago Paranoá inoculada com microcistina.

Turbidez da Água Bruta: 1,69 uT	Dosagem de coagulante (mg/L)											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Turbidez da água filtrada (uT)	0,44	0,44	0,31	0,23	0,21	0,21	0,29	0,25	0,23	0,23	0,24	0,23
pH de coagulação	7,0	6,7	7,0	6,9	6,9	6,9	6,5	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6

Dos dados de residuais de microcistina (ver Figura 5.5) pode-se inferir que houve pouca ou praticamente nenhuma remoção de microcistina na faixa de PAC avaliada. Embora do ponto de vista de valores absolutos algumas concentrações de PAC (1, 3 e 11 mg/L) apresentam pontualmente algum nível de remoção de microcistina, no conjunto dos dados não se verifica nenhuma tendência. O trecho com dados de microcistina residual mais homogêneo na Figura 5.4 foi entre as concentrações 4 e 10 mg/L de PAC, onde se pode visualizar um patamar de remoção praticamente nula. Os valores de residuais de microcistina que se apresentaram superior ao da concentração inicial, são considerados como remoção nula já que não houve disparidades entre esse valores e a concentração inicial, estando na margem dos erros inerentes tanto no processo de homogeneização da amostra, como de determinação da concentração de microcistina.

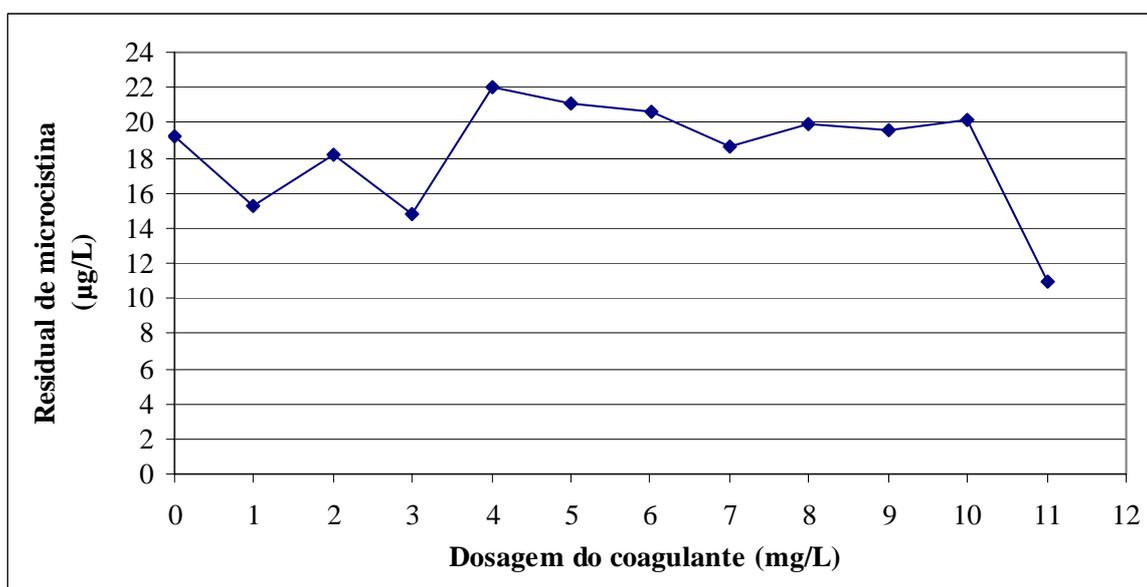


Figura 5.5 – Residuais de microcistina obtidos após os ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá inoculada com microcistina

De um modo geral, nesse experimento, a faixa de dosagens de PAC em que se trabalhou mostrou-se pouco efetiva tanto na remoção de CODNP como de microcistina, porém no caso do CODNP, Figura 5.6, pode-se observar que a partir da dosagem de 3mg/L parece haver uma tendência de maior remoção de matéria orgânica dissolvida com o aumento da dosagem do coagulante.

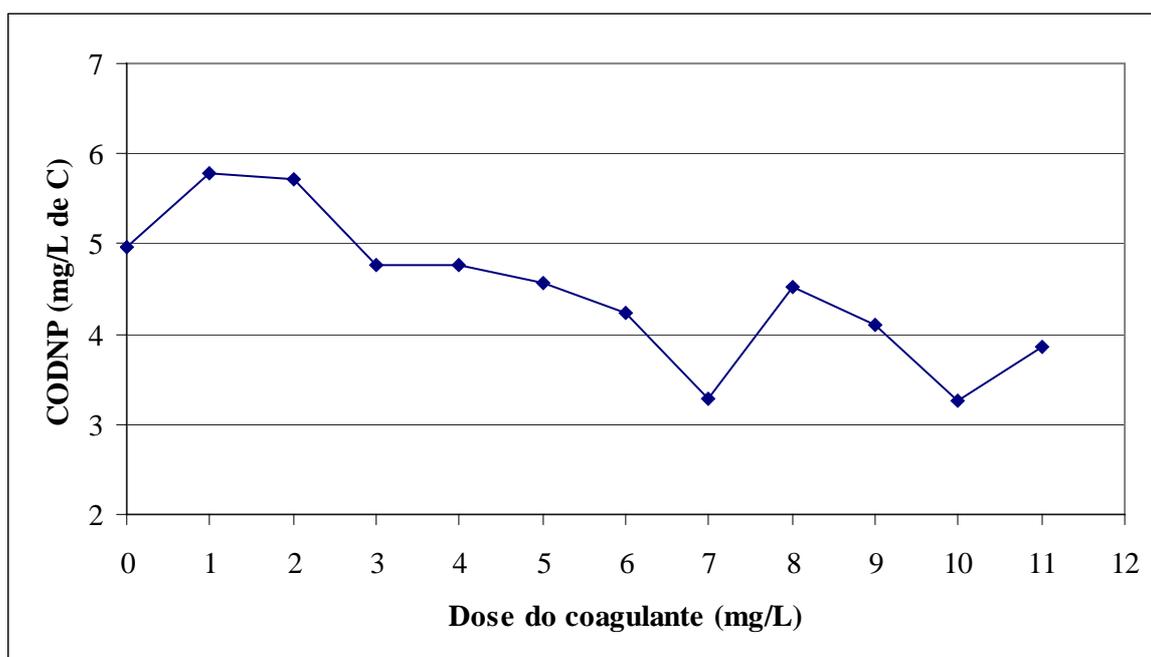


Figura 5.6 – Residuais de CODNP obtidos após os ensaios de coagulação-floculação-filtração com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá inoculada com microcistina

Confrontando-se os resultados de CODNP desse experimento com o do anterior percebe-se uma sensível redução da eficiência de remoção do CODNP, principalmente nos pontos de menor concentração do PAC.

Um fator que pode explicar a ação menos efetiva do PAC neste experimento pode ter sido o menor nível de turbidez na água, já que a presença de partículas na água auxilia no processo de floculação por aumentar as chances de contato, resultando numa maior aglutinação dos compostos desestabilizados pelo coagulante. E esta ação menos efetiva do coagulante frente a um menor valor de turbidez da água torna-se mais evidente ao se trabalhar com menores dosagens do coagulante.

c) Ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá

Nesses ensaios buscou-se avaliar a capacidade de sedimentabilidade dos flocos gerados nos processos de coagulação/floculação com o PAC, comparando a eficiência da sedimentação com a da filtração, em relação à turbidez, por meio de teste de jarros adaptado.

Na execução desse experimento pôde-se perceber visualmente que não houve formação de flocos na dose de 1mg/L, formaram-se flocos pequenos na dosagem de 2mg/L de PAC, e a partir da dosagem 3 mg/L flocos de tamanho mediano. Essa análise visual relacionou-se com a eficiência de remoção obtida pela sedimentação, que apresentou resultados mais efetivos a partir da dosagem que propiciou a formação de flocos maiores, ou seja, da dosagem igual a 3mg/L, como se pode perceber na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultados obtidos dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá.

Dosagem do coagulante (mg/L)	Turbidez da água bruta = 4,50 uT		
	Turbidez da água clarificada (uT)		pH de coagulação
	Decantada	Filtrada	
0	4,41	1,34	6,4
1	4,47	1,10	6,5
2	3,61	0,27	6,5
3	1,91	0,28	6,5
4	1,41	0,20	6,6
5	1,81	0,17	6,6

A remoção de turbidez pela sedimentação como esperado foi inferior a alcançada pela filtração para esse experimento, conforme se verifica na Figura 5.7. Quanto à melhor dosagem para esse experimento, observa-se na Figura 5.7, que a filtração atinge uma maior remoção a partir da dosagem de 2mg/L, mantendo-se então num patamar sem muitas oscilações, enquanto que, fica nítido para a curva referente à sedimentação que a remoção torna-se significativa somente a partir da dose de 3mg/L de PAC. Para valores de dosagens superiores a 2 e 3 mg PAC/L para respectivamente, filtração e sedimentação, observa-se uma melhoria na eficiência de remoção, no entanto o acréscimo de remoção é cada vez menor como indicado pela declividade das curvas na Figura 5.7.

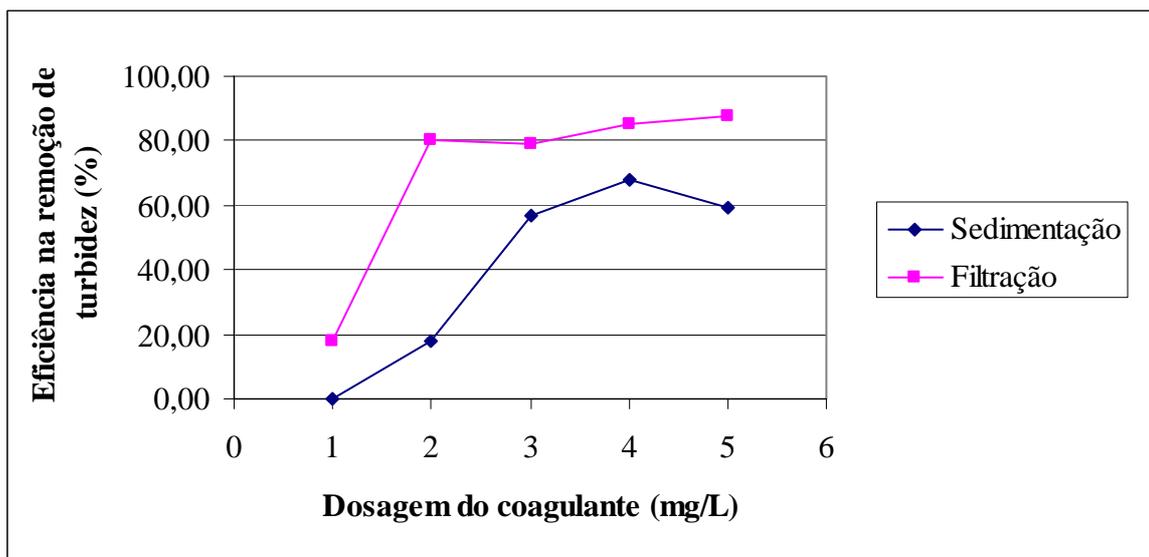


Figura 5.7 – Eficiências de remoção de turbidez obtidas após os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC e amostra de água proveniente do Lago Paranoá.

- d) Ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado simultaneamente com concentrações fixas de CAP a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá

Nesse ensaio, conforme explicitado no capítulo 4, foi realizada a adição simultânea do PAC, em concentrações variáveis, com o CAP, em concentração fixa, porém analisou-se para duas concentrações fixas de CAP – 10 e 50mg/L. Esse experimento teve como objetivo avaliar o efeito que o aumento da concentração do CAP pode provocar na eficiência de remoção de turbidez pela sedimentação, já que as partículas do carvão podem influenciar tanto na geração dos flocos, por aumento das chances de contato, como na densidade dos flocos formados melhorando sua sedimentabilidade.

Na análise visual das características dos flocos nos experimentos realizados pôde-se perceber que ao ser adicionado CAP na concentração de 10 mg/L formaram-se flocos gradativamente maiores com o aumento das dosagens de PAC, já quando foi adicionado CAP na concentração de 50 mg/L constatou-se flocos com tamanho mais similares em todas as dosagens de coagulante. Analisando-se as duas curvas resultantes dos experimentos, Figura 5.8, observa-se uma relação entre o comportamento apresentado pelos flocos e a configuração de ambas as curvas. Na curva correspondente a 10 mg/L de CAP (concavidade para cima), a tendência crescente de remoção de turbidez é observada,

enquanto que na curva em que a concentração do CAP era de 50mg/L (concavidade para baixo) a tendência de crescimento na eficiência de remoção de turbidez parece cessar a partir da dosagem de 4mg/L de PAC. Os dados de turbidez residual utilizados para construção da Figura 5.8, bem como o de pH de coagulação são apresentados na Tabela 5.8.

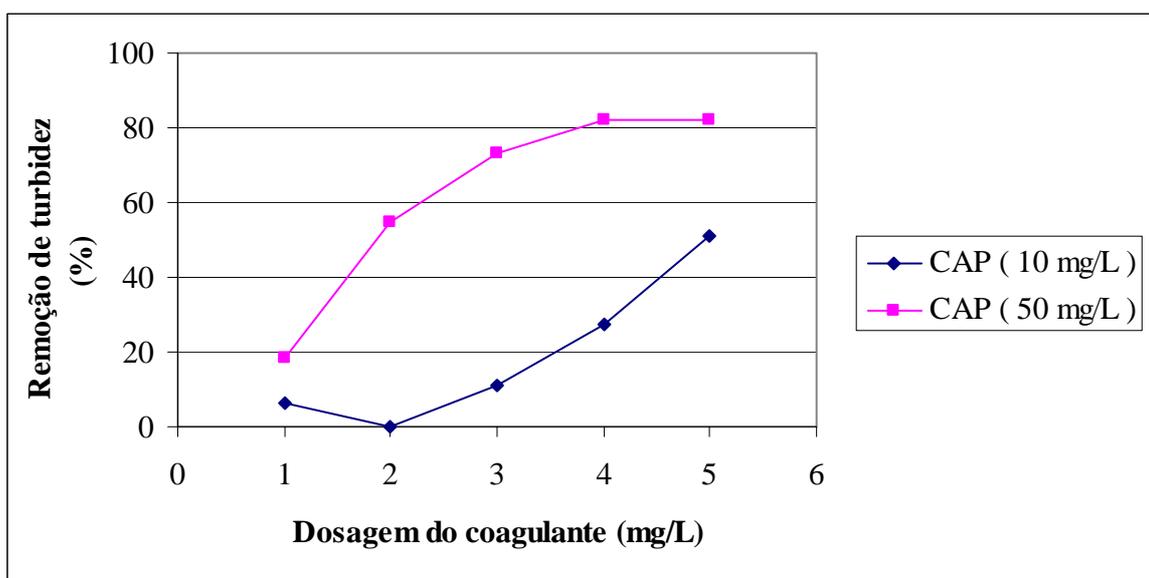


Figura 5.8 – Remoção de turbidez obtida após os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado simultaneamente com concentrações fixas de CAP a uma amostra de água do lago Paranoá.

Tabela 5.8 – Resultados obtidos nos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação com o coagulante PAC adicionado simultaneamente com concentrações fixas de CAP a uma amostra de água proveniente do Lago Paranoá.

Teste de jarro da água do Paranoá com coagulante PAC e CAP (10mg/L)			Teste de jarro da água do Paranoá com Coagulante PAC e CAP (50mg/L)		
Turbidez da água bruta = 3,53 uT			Turbidez da água bruta = 5,65 uT		
Concentração do Coagulante (mg/L)	Turbidez (uT)	pH de Coagulação	Concentração do coagulante (mg/L)	Turbidez (uT)	pH de Coagulação
	Água decantada			Água decantada	
0	3,12	6,6	0	5,51	6,9
1	2,92	6,6	1	4,49	6,8
2	3,7	6,5	2	2,48	6,7
3	2,78	6,5	3	1,48	6,5
4	2,27	6,4	4	0,99	6,5
5	1,53	6,2	5	0,97	6,4

Comparando-se as Figuras 5.7 e 5.8 observa-se que a adição de 50 mg/L de CAP promoveu uma melhoria significativa da sedimentabilidade dos flocos. Em suma, os resultados desses experimentos indicam uma influência positiva na sedimentabilidade dos flocos gerados na coagulação/floculação ao elevarmos a concentração de CAP adicionado ao sistema.

De modo análogo aos ensaios anteriores, os valores de pH de coagulação apresentaram pouca variação, Tabela 5.8, conforme era esperado com a adoção do coagulante PAC.

Procedendo a uma análise ampla das informações sobre remoção de turbidez, CODNP e microcistina nos diferentes ensaios preliminares (Figuras 5.4 a 5.8) e Tabelas (5.5 a 5.8) observa-se que na maioria das situações o único parâmetro que apresentou um comportamento sensível ao aumento de dosagem de coagulante foi a turbidez. Os dados de CODNP e microcistina apresentaram bastante oscilação, dificultando a análise da informação.

Em vista desses resultados, e considerando-se que nas rotinas de controle operacional de ETAs a dosagem de coagulante é definida com base em testes de jarro em que a eficiência da clarificação é medida em termos de turbidez, pela rapidez e facilidade de determinação desse parâmetro, optou-se por definir a dosagem de CAP a ser usada nos experimentos para determinação da capacidade adsortiva com base na remoção de turbidez.

Assim, a dosagem adotada de PAC foi de 3mg/L, uma vez que para a maioria dos ensaios, a partir dessa dosagem o residual de turbidez permanecia praticamente constante.

É importante destacar que as análises de CODNP e microcistina embora não tenham sido ferramentas úteis para definição da dosagem de PAC, os resultados obtidos revelam a dificuldade de remoção de compostos orgânicos dissolvidos, incluindo microcistina, nas dosagens que usualmente são eficientes para remoção de turbidez.

5.3.3 – Avaliação da capacidade adsorptiva dos carvões estudados

Como explicitado na Metodologia, item 4.4.2 o objetivo dessa etapa experimental consistiu em avaliar a interferência gerada pela ação do processo de coagulação-floculação com o PAC na adsorção de microcistina pelos diferentes CAPs em estudo, além de interferências associadas à presença de uma maior quantidade de matéria orgânica natural na água bruta.

Nessa etapa, de forma similar ao relatado no item 5.1, não houve uma boa reprodutibilidade dos resultados dos experimentos realizados em duplicata. Assim o mesmo critério de seleção de dados para apresentação e discussão de resultados foi adotado.

As Figuras 5.9 e 5.10 e a Tabela 5.9 apresentam as curvas linearizadas segundo os modelos de Freundlich e Langmuir, bem como as equações obtidas e os coeficientes de ajuste de cada modelo.

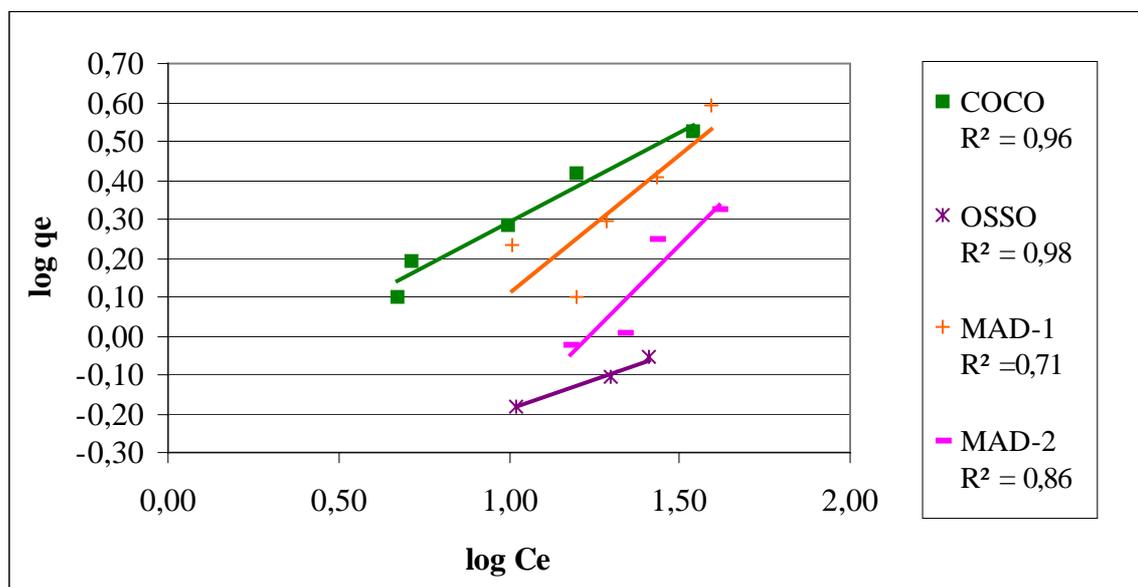


Figura 5.9 – Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença do coagulante PAC – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich.

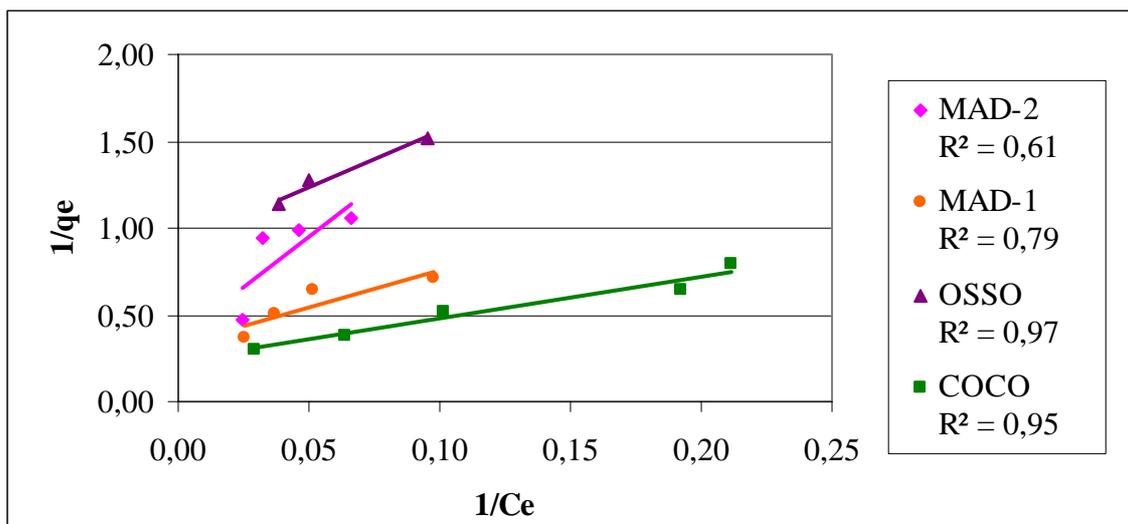


Figura 5.10 – Adsorção de microcistina em diferentes CAPs na presença do coagulante PAC – Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir.

Tabela 5.9 – Equações das curvas dos CAPs, quando adicionado junto com o PAC, obtidas a partir do modelo de Langmuir e de Freundlich, e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2).

Modelo de Langmuir		
CAP	Equação	R²
MAD-1	$1/q_e = 4,203 \cdot 1/C_e + 0,335$	0,79
MAD-2	$1/q_e = 11,421 \cdot 1/C_e + 0,382$	0,61
OSSO	$1/q_e = 6,347 \cdot 1/C_e + 0,921$	0,97
COCO	$1/q_e = 2,411 \cdot 1/C_e + 0,238$	0,95
Modelo de Freundlich		
CAP	Equação	R²
MAD-1	$\log q_e = 0,705 \cdot \log C_e - 0,594$	0,71
MAD-2	$\log q_e = 0,892 \cdot \log C_e - 1,10$	0,86
OSSO	$\log q_e = 0,312 \cdot \log C_e - 0,502$	0,98
COCO	$\log q_e = 0,464 \cdot \log C_e - 0,17$	0,96

De modo análogo à etapa experimental anterior, da Tabela 5.9 observa-se que o pior ajuste obtido ao modelo de Langmuir foi do CAP MAD-2, no entanto, nessa etapa verifica-se que o valor do coeficiente de correlação é ainda menor. Divergindo da primeira etapa experimental, percebe-se que nessa segunda etapa, o CAP MAD-2 foi o que também

apresentou o pior ajuste segundo o modelo de Freundlich, porém com um valor superior ao apresentado no modelo de Langmuir.

Infere-se que nessa segunda etapa experimental todos os CAPs apresentaram um melhor ajuste ao modelo de Freundlich do que ao de Langmuir. Esse fato pode ser explicado pelos princípios que seguem cada modelo, como anteriormente exposto, ressaltando-se que autores como Snoeyink (1990) e Masschelein (1992) convergem em indicar que o modelo de Freundlich melhor representa a realidade do processo adsorptivo.

A Figura 5.11 resume os valores de capacidade adsorptiva máxima obtidos a partir dos ajustes dos pontos experimentais aos dois modelos em análise.

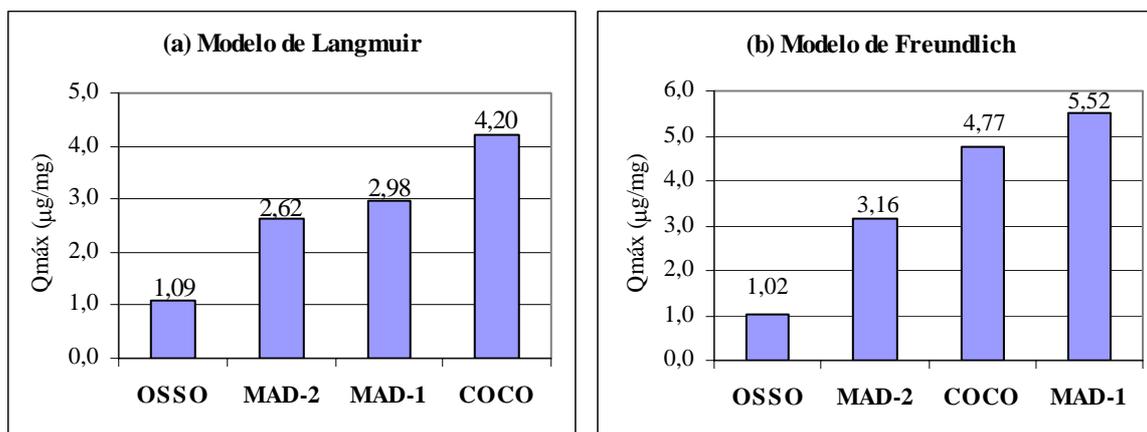


Figura 5.11 – Valores das capacidades adsorptivas máximas, obtidas a partir do ajuste com os modelos (a) de Langmuir e (b) de Freundlich, ordenadas em forma crescente entre os CAPs – Ação simultânea da adsorção e da coagulação na remoção de microcistina.

Da avaliação das Figuras 5.11 (a) e (b) percebe-se que, nas condições testadas nessa segunda etapa experimental, os carvões que apresentaram os maiores valores de capacidade adsorptiva máxima em ambos os modelos, Freundlich e Langmuir, foram o COCO e o MAD-1. A divergência entre esses modelos ocorre na indicação do melhor dentre esses dois carvões, já que o modelo de Langmuir indica o CAP COCO como o que apresenta maior capacidade adsorptiva de microcistina, enquanto que o modelo de Freundlich aponta o CAP MAD-1 como sendo o melhor. Entretanto, cabe ressaltar que o ajuste dos dados experimentais do CAP MAD-1 do modelo de Freundlich foi baixo comparado com os demais carvões (ver Tabela 5.9), o que pode estar induzindo a uma capacidade maior para esse carvão, em relação ao CAP COCO.

Houve convergência entre os modelos quanto aos carvões que apresentaram as menores capacidades adsorptivas, representados pelos CAPs MAD-2 e OSSO, sendo este último o pior dentre todos os avaliados com relação à capacidade adsorptiva máxima em remover microcistina.

Em relação aos parâmetros característicos dos modelos avaliados (**n** – do modelo de Freundlich, diretamente relacionado com a força da ligação adsorptiva do carvão; **b** – do modelo de Langmuir também diretamente relacionado com a força da ligação adsorptiva do carvão; e **K** – modelo de Freundlich, diretamente relacionado com a capacidade adsorptiva do carvão em reter um dado composto) as Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 permitem observar uma coerência de comportamento. Entre outras palavras, é possível visualizar que, embora os valores sejam distintos quando os CAPs foram adicionados em água contendo apenas material de lise de células de *Microcystis aeruginosa* e quando à água floculada a partir da adição de PAC, a tendência relativa dos valores desses parâmetros para os diferentes CAPs é a mesma.

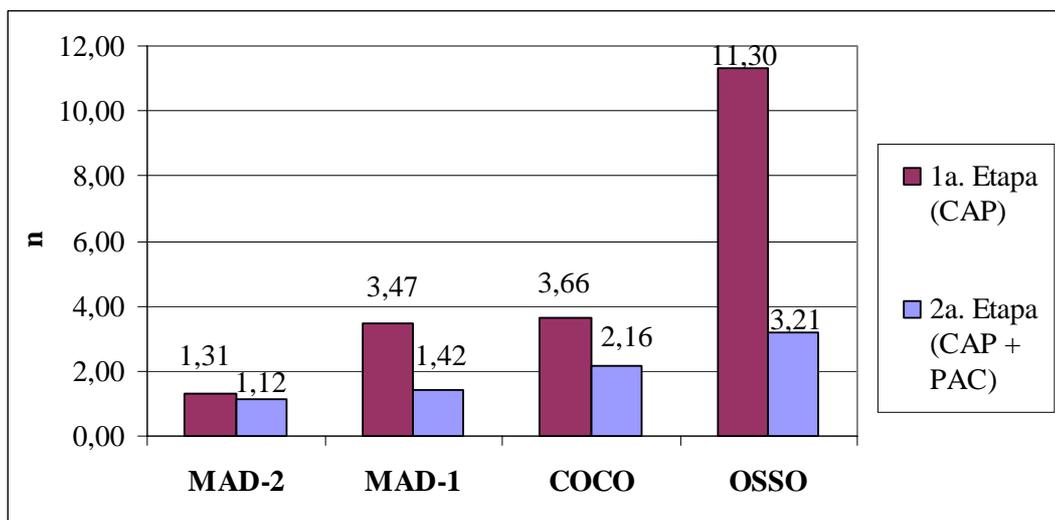


Figura 5.12 – Valores de **n** obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1ª etapa) e com aplicação do CAP e do PAC (2ª etapa) utilizando-se o modelo de Freundlich.

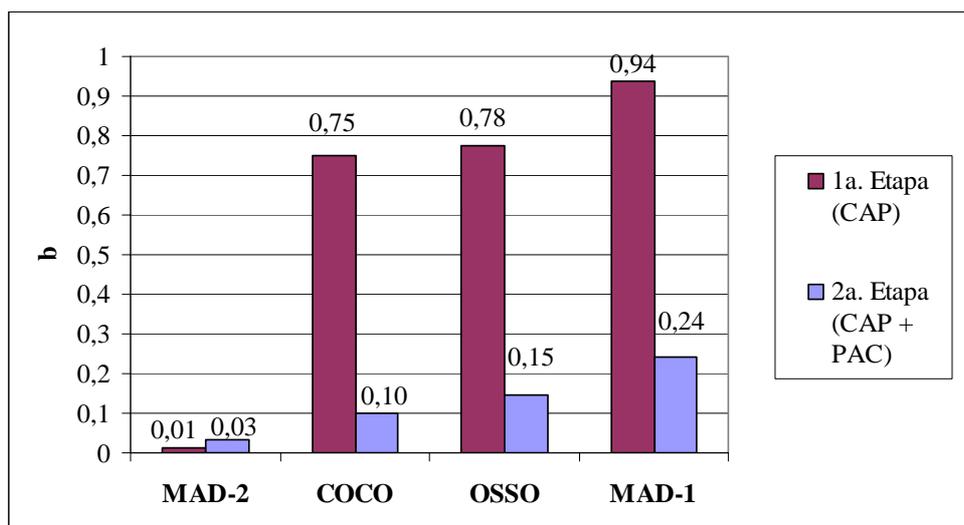


Figura 5.13 – Valores de **b** obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1ª etapa) e com aplicação do CAP e do PAC (2ª etapa) utilizando-se o modelo de Langmuir.

Contemplando a análise entre as duas distintas etapas experimentais percebe-se uma razoável redução dos valores tanto de **b**, do modelo de Langmuir, como de **n**, do modelo de Freundlich, da primeira para a segunda etapa, o que pode indicar, devido ao significado físico desses parâmetros, que houve uma diminuição na força da ligação adsorptiva entre os carvões e a microcistina. Esse fato pode ter sido gerado pela ação do coagulante na segunda etapa, que poderia estar agindo de modo a fragilizar a ligação carvão/microcistina, ou devido a uma ação química do coagulante na superfície do adsorvente ou em função de uma maior tendência de uma parcela das moléculas microcistina em se aglutinar pela ação do coagulante.

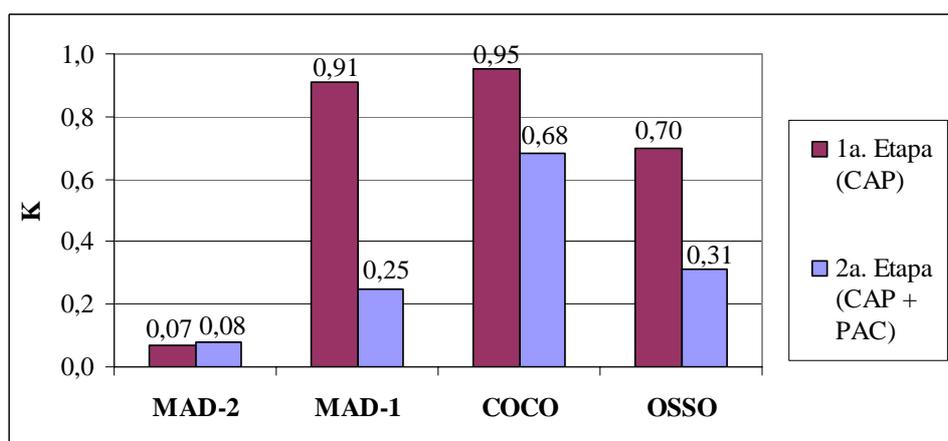


Figura 5.14 – Valores de **K** obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1ª etapa) e com aplicação do CAP e do PAC (2ª etapa) utilizando-se o modelo de Freundlich.

Constata-se na Figura 5.14 que os valores do parâmetro K do modelo de Freundlich também apresentaram uma redução quando nos experimentos da segunda etapa. Cabe lembrar que o parâmetro K está diretamente relacionado com a capacidade do carvão em reter o adsorvato, no entanto, percebe-se que embora K tenha apresentado valores menores nessa segunda etapa experimental, as capacidades adsorptivas máximas dos carvões apresentaram valores mais elevados (Figuras 5.15 e 5.16). Essa contradição é, do ponto de vista matemático, explicada pela redução proporcionalmente maior de n (aumento do valor $1/n$ na Equação 3.1) em comparação a redução apresentada por K da primeira para a segunda etapa experimental.

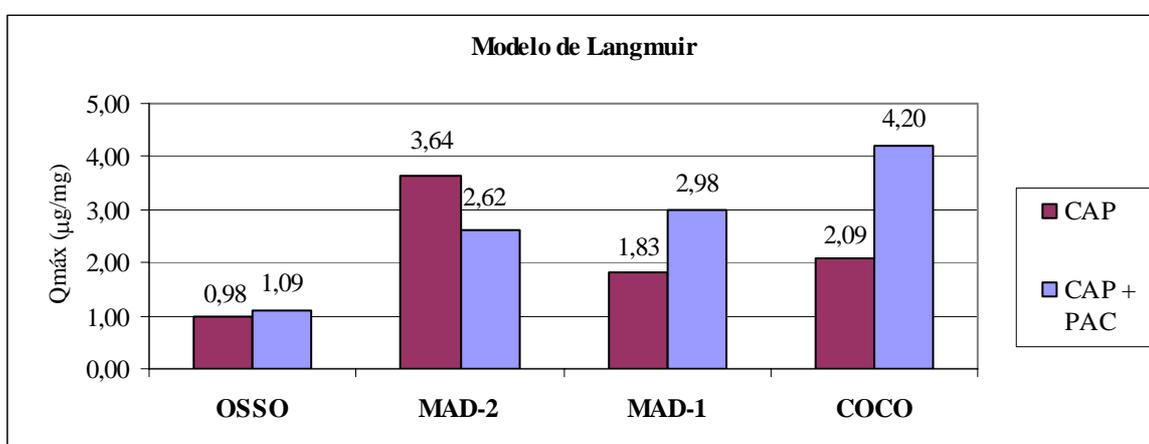


Figura 5.15 – Valores da capacidade adsorptiva máxima obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1ª etapa) e com aplicação conjunta do CAP e do PAC (2ª etapa), utilizando o modelo de Langmuir.

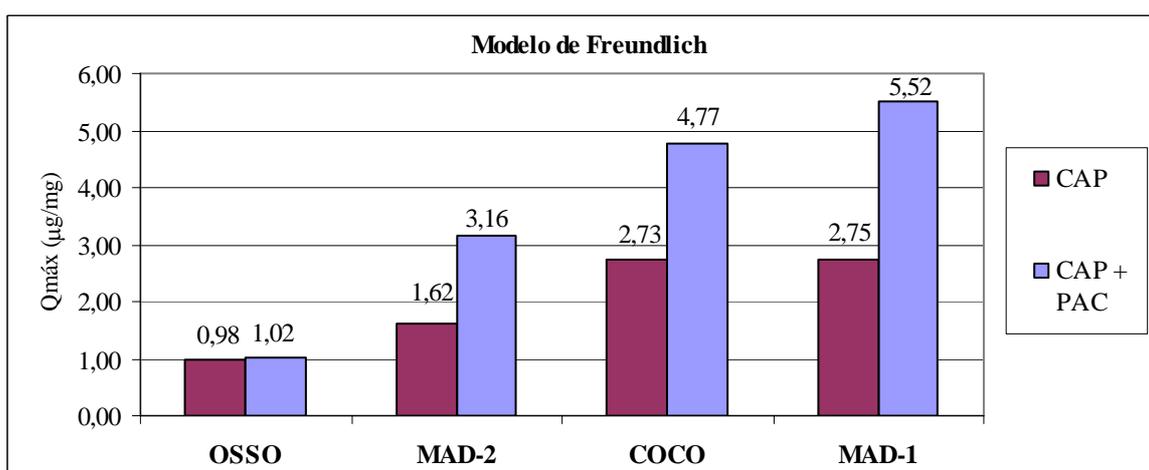


Figura 5.16 – Valores da capacidade adsorptiva máxima obtidos nos experimentos com aplicação isolada do CAP (1ª etapa) e com aplicação conjunta do CAP e do PAC (2ª etapa), utilizando o modelo de Freundlich.

Ao compararmos os resultados da capacidade adsortiva desta segunda etapa experimental com os da primeira, Figuras 5.15 e 5.16, tanto pelo modelo de Freundlich quanto pelo de Langmuir, tende-se a indicar que os valores da capacidade adsortiva máxima é aumentada na presença do coagulante PAC. Pelo ponto de vista matemático, percebe-se que o modelo de Freundlich pode indicar um aumento na capacidade adsortiva máxima de um carvão ($Q_{m\acute{a}x}$) em detrimento a uma redução do valor de K, que está diretamente relacionado à capacidade adsortiva do carvão. Com isso o valor de $Q_{m\acute{a}x}$ pode estar mascarando a real situação da capacidade de adsorção de um determinado carvão, desse modo o parâmetro K pode representar melhor o comportamento da capacidade adsortiva do carvão.

No que se refere à remoção de matéria orgânica em geral o que se observa, a partir dos dados da Tabela 5.10, é que a adição de PAC somente promove uma remoção média de $18 \pm 5\%$. Observa-se ainda que somente o CAP COCO apresenta uma consistente tendência de aumento da remoção de CODNP com o aumento da dosagem de carvão, crescendo em 26% a eficiência de remoção de matéria orgânica na dosagem de 50mg/L.

Para os demais CAPs, observa-se que há sempre um acréscimo de remoção de matéria orgânica com adição do CAP (7 a 22% em média), porém esse aumento de eficiência de remoção é pouco sensível à dosagem, dentro da faixa estudada. Cabe ressaltar que o CAP OSSO foi o carvão que apresentou maior eficiência de remoção de CODNP enquanto que o CAP MAD-2 foi o de menor eficiência.

Tabela 5.10 – Valores de CODNP e de pH obtidos na segunda fase experimental para os respectivos CAPs estudados.

CAP		CODNP* (mg/L de C)	Remoção de CODNP** (%)	Remoção média de CODNP relativa ao CAP	pH***
Tipo	Dosagem (mg/L)				
MAD-1	0 CAP/PAC	5,15			6,6
	0 CAP	4,30	16,5		6,6
	10	3,82	11,2	13,2 %	6,6
	20	3,42	20,5		6,6
	30	3,96	7,9		6,6
	40	3,78	12,1		6,5
	50	3,68	14,4		6,4
COCO	0 CAP/PAC	4,74			6,8
	0 CAP	4,08	13,9		6,8
	10	4,11	-	13,9 %	6,8
	20	3,79	7,1		6,7
	30	3,57	12,5		6,7
	40	3,10	24,0		6,7
	50	3,03	25,7		6,5
MAD-2	0 CAP/PAC	4,61			6,6
	0 CAP	3,84	16,7		6,7
	10	-		7,6 %	6,7
	20	3,37	12,2		6,6
	30	3,54	7,8		6,8
	40	3,95	0,0		6,8
	50	3,45	10,2		6,8
OSSO	0 CAP/PAC	5,52			6,6
	0 CAP	4,08	26,1		6,5
	10	3,22	21,1	21,9 %	6,4
	20	3,01	26,2		6,6
	30	3,06	25,0		6,4
	40	3,43	15,9		6,4
	50	3,21	21,3		6,2

(*) Determinada em amostra filtrada em membrana 0,2µm.

(**) A remoção calculada após a adição de CAP considera como referencial o CODNP da dosagem 0 mg CAP/L (0 CAP), ou seja, reflete a eficiência devido ao carvão, não incorporando a eficiência relativa à adição do coagulante. A primeira remoção, no entanto, que é em relação à dosagem de 0 mg CAP/L e 0 mg PAC/L (0 CAP/PAC), representa a eficiência gerada apenas pela adição do PAC.

(***) Água não filtrada

5.5 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO EM PÓ

Além do estudo das capacidades adsorptivas dos carvões ativados discutido nos itens 5.1 e 5.2 cabe avaliar o desempenho de cada CAP por meio da análise direta das concentrações residuais de microcistina. Ferreira Filho (1996) observou que ao se adotar esse tipo de avaliação torna-se mais fácil visualizar, para um mesmo tempo de contato, a dosagem de cada CAP que atende uma eficiência ou residual desejado, e seu respectivo custo.

Como na maioria dos casos é propiciado um tempo de contato insuficiente para que se atinja o equilíbrio da adsorção, pode-se compensar esse fator aumentando a dosagem do CAP a ser usado (Snoeyink, 1990).

Dessa forma, a análise dos residuais de microcistina para diferentes dosagens do CAP torna-se atrativa, pois permite-nos visualizar qual menor dosagem do CAP nos propicia os níveis de concentração de microcistina que atenda às necessidades de uma determinada situação.

Conduziu-se essa análise de modo análogo a da capacidade adsorptiva, ou seja, a remoção de microcistina será avaliada considerando inicialmente a utilização apenas do CAP, em uma água contendo somente os compostos dissolvidos liberados na lise das células de *Microcystis aeruginosa*; e em seguida avaliou-se a adição concomitante do CAP e do coagulante PAC na água do lago Paranoá, inoculada também com o material da lise celular.

Analisando as Figuras 5.17 e 5.18, observa-se que o comportamento definido pelas curvas de residuais de microcistina assemelha-se a um decaimento logarítmico com relação à dosagem de carvão.

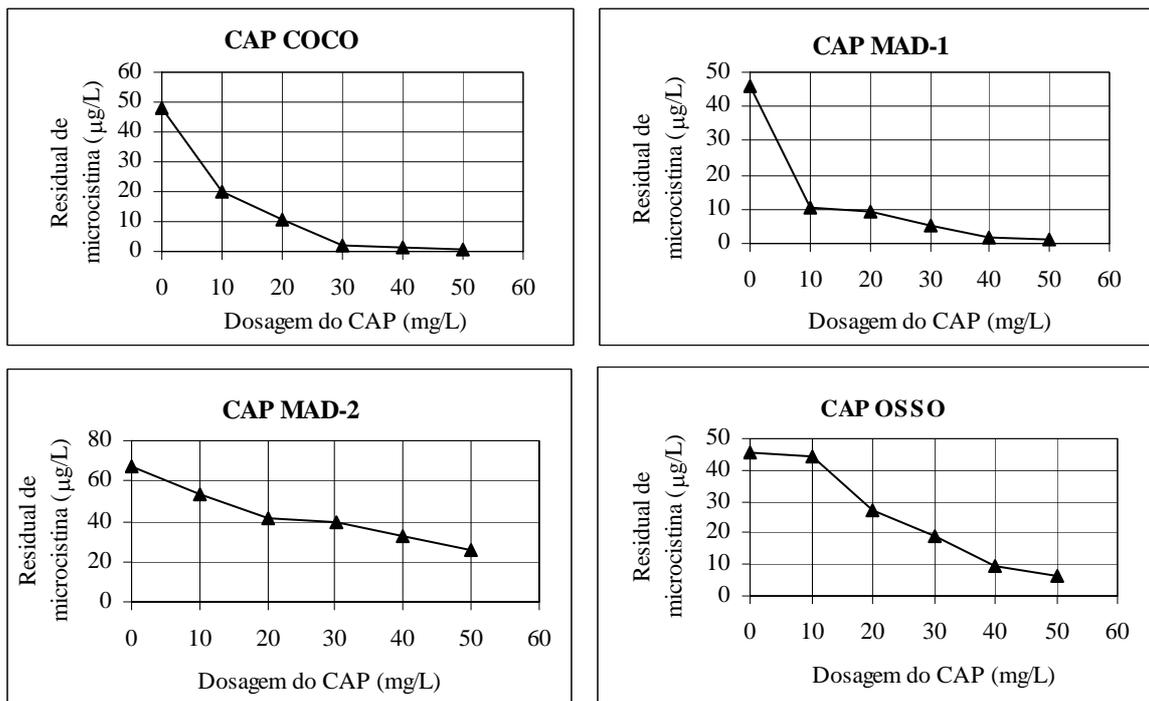


Figura 5.17 – Residuais de microcistina nos experimentos que se adicionou apenas o CAP

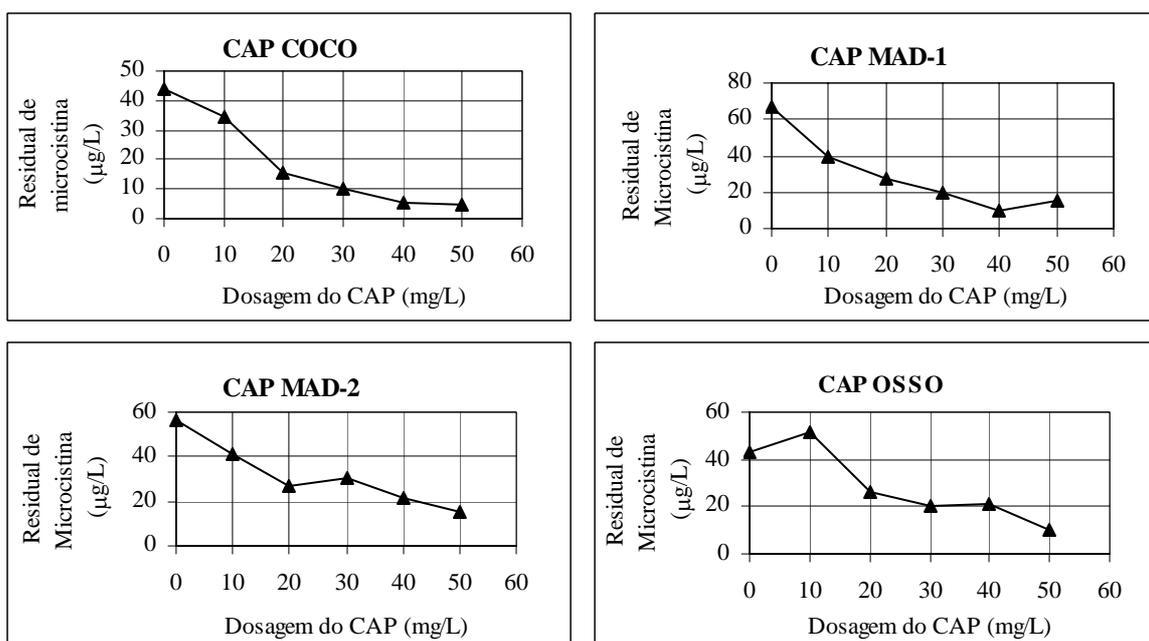


Figura 5.18 – Residuais de microcistina nos experimentos que se adicionou o CAP e o PAC

A equação geral que representa um modelo de decaimento logarítmico dos residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP é apresentada na equação 5.1.

$$C_r = C_o \cdot e^{-k_L \cdot D} \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde:

C_0 : concentração inicial de microcistina;

C_r : concentração residual de microcistina após 2 horas de contato com uma dosagem D de CAP;

k_L : constante característica de sistema para um determinado CAP;

D : Dosagem de CAP.

Para verificar a aderência dos pontos experimentais ao modelo de decaimento logarítmico proposto na Equação 5.1 procedeu-se a linearização da equação e posterior avaliação do coeficiente de correlação R^2 . Assim:

$$\ln C_r = \ln C_0 - k_L \cdot D \quad \text{Equação 5.2}$$

Construindo-se o gráfico com os valores de D na abscissa (x) e $\ln C_r$ na ordenada (y) é possível verificar o ajuste dos pontos experimentais ao modelo, bem como o valor da constante característica de cada CAP. Os resultados dos ajustes estão resumidos na Tabela 5.10 e são apresentados com detalhe no Apêndice C. Deve-se ressaltar que o modelo apresentado, embora apresente similaridades, não corresponde a um modelo de cinética, já que foi estabelecida uma relação dos residuais com a dosagem de CAP e não com o tempo de contato.

Tabela 5.11 – Equações representativas do decaimento dos residuais de microcistina em relação às dosagens de CAP.

CAP	EQUAÇÃO	R^2
Experimento CAP		
COCO	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,082 D}$	0,92
MAD-1	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,064 D}$	0,93
MAD-2	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,017 D}$	0,98
OSSO	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,05 D}$	0,99
Experimento CAP + PAC		
COCO	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,051 D}$	0,95
MAD-1	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,028 D}$	0,75
MAD-2	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,022 D}$	0,88
OSSO	$C_r = C_0 \cdot e^{-0,034 D}$	0,87

Da Tabela 5.10, valores de R^2 , verifica-se que houve uma boa aderência dos dados experimentais ao modelo de decaimento proposto. Essa boa aderência fica clara nas Figuras 5.19 e 5.20, respectivamente experimento somente com CAP e experimento com CAP e PAC.

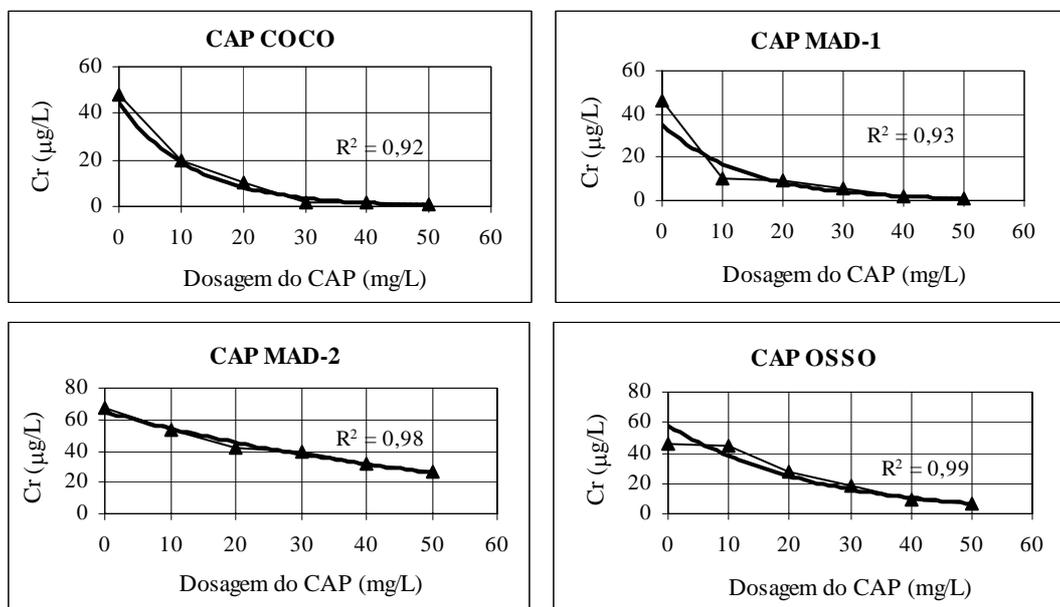


Figura 5.19 – Ajuste dos residuais de microcistina ao modelo de decaimento logarítmico, para os experimentos que se adicionou somente o CAP

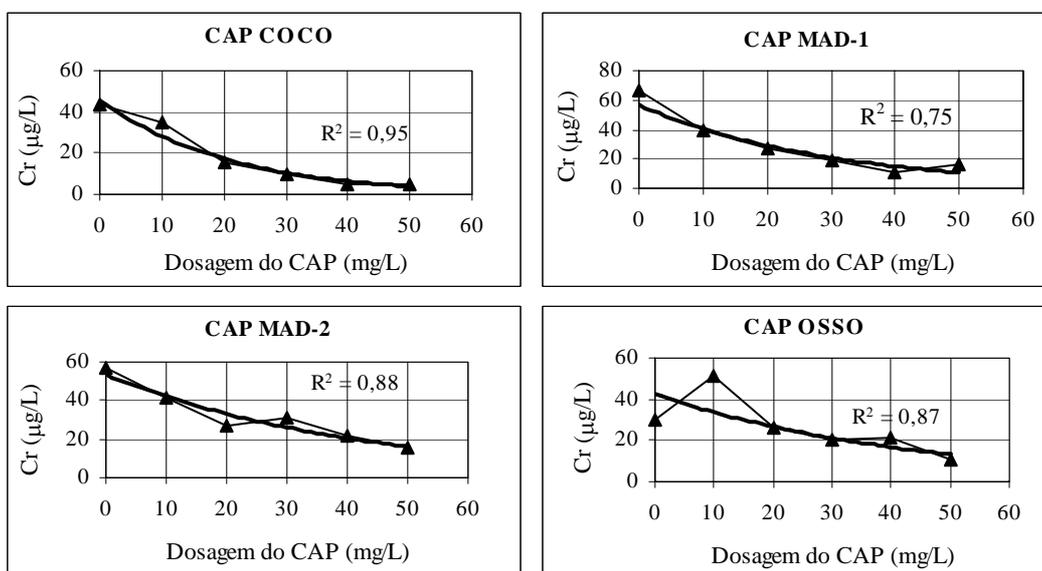


Figura 5.20 – Ajuste dos residuais de microcistina ao modelo de decaimento logarítmico, para os experimentos que se adicionou o CAP e o PAC.

Definidas as equações representativas de cada carvão nas condições experimentais estudadas, pode-se estimar a concentração residual de microcistina para concentrações

iniciais diversas desse adsorvato, bem como ampliar a faixa das dosagens de CAP analisadas. Procedendo-se a simulações do comportamento de cada CAP ao se trabalhar com dois valores diferentes de concentração inicial, 10 e 60 $\mu\text{g/L}$, obtem-se as curvas mostradas na Figura 5.21. Essas curvas são válidas para o sistema estudado experimentalmente, qual seja material de lise das células de *Microcystis aeruginosa* ou água com matéria orgânica natural floclada pela adição do coagulante PAC.

Verifica-se na Figura 5.21 que para as concentrações iniciais de 10 e 60 $\mu\text{g/L}$ de microcistina todos os CAPs com exceção do CAP MAD-2 atingem, na faixa de dosagem simulada (0 a 100 mg/L), residuais correspondentes ao limite máximo de concentração de microcistina exigido pela Portaria 518/04, ou seja, 1 $\mu\text{g/L}$, a partir das dosagens de CAP apresentadas na Tabela 5.10.

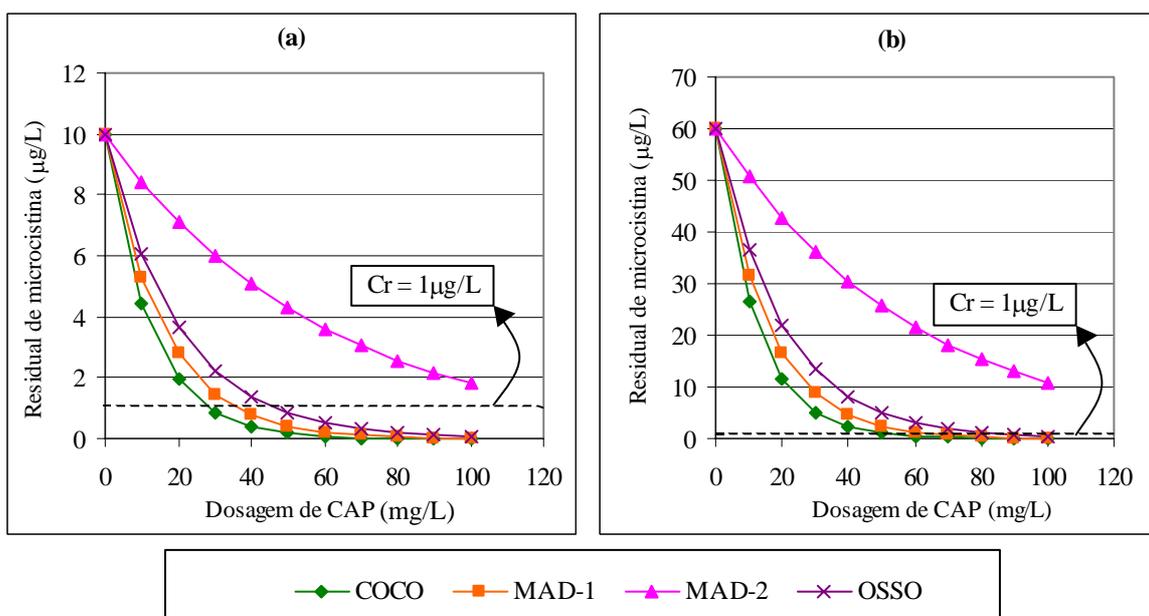


Figura 5.21 – Residuais de microcistina obtidos pelo modelo de decaimento logarítmico para todos os CAPs estudados na primeira fase experimental, simulando uma concentração inicial de microcistina de 10 $\mu\text{g/L}$ (a) e 60 $\mu\text{g/L}$ (b)

Tabela 5.12 – Valores das dosagens dos CAPs que atingem residual de 1 $\mu\text{g/L}$ de microcistina nos experimentos que se adicionou apenas o CAP

CAP	COCO	MAD-1	MAD-2	OSSO
Dosagem de CAP para Cr = 1 $\mu\text{g/L}$	Para $C_0 = 10\mu\text{g/L}$			
	28 mg/L	36 mg/L	135 mg/L	46 mg/L
	Para $C_0 = 60\mu\text{g/L}$			
	50 mg/L	64 mg/L	241 mg/L	82 mg/L

Conforme se pode visualizar na Figura 5.21 percebe-se que na primeira etapa experimental os CAPs COCO e MAD-1 atingiram residuais próximos na faixa de dosagem de CAP em análise.

A partir da dosagem de 70mg/L de CAP observa-se que o CAP OSSO apresenta residuais de microcistina próximos aos dos dois melhores carvões enquanto que o carvão MAD-2 continua apresentando valores relativamente elevados.

É interessante observar que, embora o CAP OSSO tenha sido o que apresentou menor capacidade adsortiva máxima, seu desempenho na perspectiva de análise em questão foi melhor do que o CAP MAD-2. Entretanto, deve-se ressaltar que há coerência com os valores apresentados por K , do modelo de Freundlich, como posteriormente será discutido.

Em relação ao desempenho apresentado pelos CAPs, infere-se que houve maior convergência entre as perspectivas de análise, baseadas na capacidade adsortiva e no decaimento dos residuais de microcistina, quando a avaliação da capacidade adsortiva seguia o modelo de Freundlich. Sendo uma confirmação do que já é reportado por alguns autores anteriormente citados na tendência de indicar o modelo de Freundlich, em detrimento ao de Langmuir, como o mais adequado na análise da capacidade adsortiva máxima do carvão.

Nos experimentos que se adicionou simultaneamente o CAP e o PAC procedeu-se também a simulação dos residuais de microcistina usando o modelo de decaimento logarítmico, avaliando-se também concentrações iniciais de microcistina de 10 e 60 $\mu\text{g/L}$. O resultado dessas simulações são apresentadas na Figura 5.22.

Analisando-se a Figura 5.22 percebe-se uma maior distinção do CAP que promove valores de residuais menores ao longo de toda a faixa de dosagem avaliada, correspondendo ao CAP COCO. Os demais CAPs demonstraram comportamento semelhante, apresentando valores de residuais próximos entre si. Mesmo assim, é possível verificar que o CAP MAD-2, de modo análogo ao experimento analisado anteriormente, se configurou como o de pior desempenho na obtenção de residuais de microcistina na faixa de dosagem analisada.

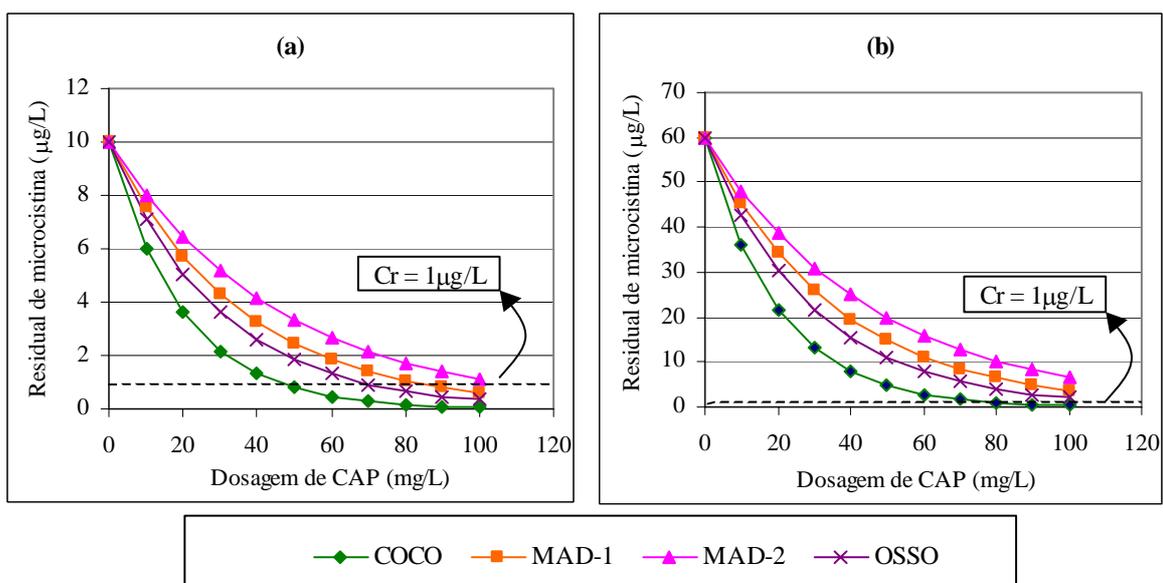


Figura 5.22 – Residuais de microcistina obtidos pelo modelo de logarítmico para todos os CAPs estudados, nos experimentos com adição simultânea de CAP e PAC, simulando uma concentração inicial de microcistina de 10µg/L (a) e 60µg/L (b)

Nessa segunda etapa experimental, constata-se na Figura 5.22 que sob a concentração inicial de microcistina de 10µg/L, os residuais de 1µg/L na faixa de dosagem simulada foi atingida em dosagens variadas, conforme Tabela 5.11, para todos os CAPs exceto o CAP MAD-2. No entanto, quando se avalia os residuais gerados a partir de uma concentração inicial de 60 µg/L de microcistina, percebe-se que somente o CAP COCO consegue atingir, na faixa de dosagem analisada, o objetivo de residual de microcistina exigido na Portaria 518/04.

Tabela 5.13 – Valores das dosagens dos CAPs para atingir o residual de 1µg/L de microcistina nos experimentos que se adicionou o CAP e o PAC.

CAP	COCO	MAD-1	MAD-2	OSSO
Dosagem de CAP para Cr = 1µg/L	Para C₀ = 10µg/L			
	45 mg/L	82 mg/L	105 mg/L	68 mg/L
	Para C₀ = 60µg/L			
	80 mg/L	146 mg/L	186 mg/L	120 mg/L

Comparando as Figuras 5.21 e 5.22 constata-se que a tendência de comportamento dos diferentes carvões entre si permaneceu a mesma neste segundo experimento. No entanto, ao confrontar as curvas de cada carvão obtidas no primeiro e no segundo experimento,

como pode ser melhor visualizado no Apêndice D, percebe-se que para a maioria dos CAPs, ao se adicionar apenas o carvão no experimento, obtêm-se melhores resultados nos níveis de residuais de microcistina do que ao se adicionar simultaneamente o carvão e o coagulante PAC. O único carvão que apresentou um comportamento diferente dos demais foi o CAP MAD-2, ao se configurar com um melhor desempenho na remoção de microcistina na segunda etapa experimental. Mesmo assim, não é observada uma melhora considerável deste desempenho, com as curvas do primeiro e segundo experimento apresentando-se muito próximas.

Dessa forma, apesar de se constatar uma efetiva remoção de microcistina na segunda etapa experimental, infere-se que houve redução do desempenho da maioria dos CAPs, com exceção do CAP MAD-2, ao se adicionar o PAC ao processo de adsorção. Revela-se, então, que pode estar havendo uma interferência cruzada do coagulante PAC, que se mostrou ineficiente em remover microcistina ao se considerar sua ação isolada. O PAC pode estar intervindo diretamente na superfície do adsorvente, como também por meio dos flocos gerados na floculação, que podem estar envolvendo a partícula de CAP, dificultando a passagem das moléculas de microcistina para o interior dos poros do carvão.

O comportamento assumido pelos CAPs nas duas etapas experimentais estudadas quando se aborda o decaimento dos residuais em relação à dosagem do carvão, diverge do apresentado pela análise da capacidade adsortiva máxima. No entanto, percebe-se a coerência entre o comportamento assumido pelos valores de K (Figura 5.14), do modelo de Freundlich, com o do decaimento dos residuais de microcistina.

Feitas as análises da capacidade adsortiva máxima dos CAPs estudados e do decaimento dos residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP, fica evidente que uma terceira análise deve ser feita, embora inerente a capacidade adsortiva máxima, que corresponde a análise dos valores de K . O comportamento definido pelos valores do parâmetro K , do modelo de Freundlich, coincidiu com o do decaimento de residuais de microcistina tanto quando se avaliou o desempenho dos carvões na mesma etapa experimental, quando se comparou as duas etapas experimentais.

O parâmetro K como já exposto anteriormente está diretamente relacionado à capacidade do carvão em reter, no caso do trabalho em questão, a microcistina. Desse modo, pela consistência dos resultados obtidos neste trabalho, a capacidade adsortiva aparentou ser mais bem representada pelo parâmetro K, do que pelo próprio valor da capacidade adsortiva máxima ($Q_{\text{máx}}$).

O processo de adsorção corresponde a um mecanismo sensível a muitas variáveis, no entanto, em função das abordagens adotadas neste trabalho infere-se que na adoção de um carvão de melhor qualidade pode-se minimizar o risco de externalidades interferirem na sua eficiência. Porém a definição do CAP de melhor qualidade não remete a uma análise simples e objetiva, pelo contrário, torna-se importante identificar para o objetivo em questão, que é a remoção microcistina, o nível inicial de concentração em que se irá trabalhar bem como a que níveis se deseja alcançar. Definidos esses parâmetros também se torna necessário o conhecimento de quais os demais mecanismos irão atuar, ao longo das etapas do tratamento de água, concomitantemente ao processo de adsorção do carvão ativado.

Ao avaliar a capacidade adsortiva do carvão em reter microcistina por meio do parâmetro K, bem como a característica de reversibilidade, que pode ser feita por meio do parâmetro n do modelo de Freundlich, é garantida uma abordagem micro do processo de adsorção (características inerentes ao tipo de carvão). Enquanto que ao se proceder a uma análise do decaimento dos residuais em relação à dosagem do carvão fornece-se uma abordagem macro do processo adsortivo (faixas de dosagens efetivas). Essas abordagens que podem ser feitas do processo de adsorção, quando conjugadas, pode fornecer subsídios para a escolha do melhor carvão que atenda ao objetivo de remover microcistina presente na água, nas mais diversas situações avaliadas.

6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 – CONCLUSÕES GERAIS

Os carvões de origem vegetal foram os que apresentaram o melhor desempenho na remoção da microcistina, em especial o derivado da casca de coco (CAP COCO). Embora os carvões de origem vegetal tenham sido representados neste trabalho por um maior número de amostras de carvão, percebe-se, ao se considerar o desempenho promovido pelos CAPs COCO e MAD-1, um patamar de remoções de microcistina bem acima do proporcionado pelo CAP OSSO.

Houve correlação entre os carvões que apresentaram maior número de Iodo (indicando maior número de microporos em sua estrutura) e os que apresentaram melhor desempenho na remoção de microcistina.

A análise da capacidade adsortiva dos carvões por meio do parâmetro K do modelo de Freundlich se mostrou mais representativa do desempenho do CAP na remoção de microcistina do que a realizada por meio do valor da capacidade adsortiva máxima, obtida tanto do modelo de Freundlich como de Langmuir, convergindo com os resultados advindos da avaliação dos residuais de microcistina.

O modelo de Freundlich, quando abordado na perspectiva da representatividade do parâmetro K, demonstrou ser um modelo mais adequado na definição do comportamento do CAP quanto à adsorção de microcistina do que o modelo de Langmuir.

A avaliação da capacidade adsortiva representada pelo parâmetro K, propicia a identificação dos desempenhos dos carvões para o objetivo almejado. No entanto, uma análise da eficiência de remoção para diferentes dosagens de carvão, devido a adequação dos dados a um modelo de decaimento logarítmico dos residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP, conjuga a comparação de desempenho entre CAPs com a identificação de dosagem necessária de CAP para atingir a remoção de microcistina desejada.

Dessa forma, a avaliação direta do desempenho dos carvões por meio dos gráficos de microcistina residual *versus* dosagem de CAP, com o auxílio de ajustes de modelos de “decaimento”, demonstrou ser uma ferramenta adequada e mais simples de ser incorporada na rotina de seleção de CAP nas companhias de saneamento do que a avaliação da capacidade adsortiva utilizando os modelos de adsorção de Freundlich e Langmuir. Essa conclusão é importante do ponto de vista prático, pois indica que um procedimento mais simples de avaliação é suficiente para a escolha do carvão de melhor desempenho na remoção de microcistina numa dada água bruta.

Na faixa de dosagem de CAP avaliada experimentalmente, 10 a 50 mg/L, nenhum dos carvões testados se mostrou capaz de produzir residuais inferiores a 1µg/L de microcistina, quando a concentração inicial de microcistina foi da ordem de 50µg/L.

Em geral, a adição do coagulante PAC simultaneamente com o CAP promoveu a redução do desempenho dos carvões ativados na remoção de microcistina quando comparada à ação isolada dos CAPs, elevando consideravelmente a dosagem necessária de CAP para se atingir o residual de microcistina estabelecido na legislação. A matéria orgânica, nos níveis que se apresentaram no estudo, não parece influenciar o processo adsortivo.

Os carvões de maior eficiência na remoção de microcistina foram os CAPs COCO e MAD-1, enquanto, as menores eficiências foram promovidas pelos CAPs MAD-2 e OSSO. Deve-se ressaltar que entre os 2 carvões de menor eficiência, o CAP OSSO se configura como um melhor carvão em relação ao parâmetro K, além de apresentar uma menor reversibilidade do processo adsortivo (valor do *n* mais elevado).

Vale salientar que as conclusões acima expostas devem ser consideradas nas condições descritas para os experimentos realizados e extrapolações dos resultados demandam cautela, já que outros fatores intervenientes no processo de adsorção não foram avaliados no trabalho.

6.2 – RECOMENDAÇÕES

Como esse trabalho se configura num dos primeiros que busca uma avaliação sistemática do comportamento de CAPs brasileiros para remoção de microcistina, faz-se necessário dar prosseguimento a essa linha de trabalho, procurando enfatizar os seguintes aspectos:

- Avaliação da capacidade adsortiva e da cinética de adsorção ao se adotar diferentes tempos de contato;
- Faixa de dosagens de CAP maiores para tentar atingir o nível de residual compatível com o limite proposto na Portaria 518/04 (1µg/L);
- Analisar a possibilidade de extrapolação para outras condições experimentais do uso do CAP, os modelos de decaimento logarítmicos de residuais de microcistina com relação à dosagem de CAP.
- Avaliação da capacidade adsortiva utilizando microcistina purificada, para avaliar a adsorção sem interferência dos outros compostos intracelulares.
- Avaliação do desempenho da adsorção ao se adicionar ao processo adsortivo outros tipos de coagulante, em especial os coagulantes a base de sais de alumínio e de ferro, por induzirem maiores variações no pH.
- Avaliar outros parâmetros intervenientes do processo adsortivo como o pH, a temperatura e a ação de oxidantes.
- Avaliar a relação da distribuição de poros na estrutura cristalina do carvão com o seu desempenho em remover microcistina.
- Desenvolver estudos similares com outras cianotoxinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM - American Society for Testing Materials (2000) – “D 3860-98 Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique” *Standards on Activated Carbon*. Second Edition. Filadélfia, EEUU. 47-49.
- Azevedo, S.M.F.O., Carmichael, W.W., Jochimsen, E.M., Rinehart, K. L., Lau, S., Shaw, G. R. S. e Eaglesham, G. K. (2002). “Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil”, *Toxicology*, **181-182**, 441-446.
- Brady, R. D. (1990). “Activated Carbon Processes.” In: *Water Treatment Plant Design* AWWA e ASCE. Califórnia, EUA. 377-416.
- Azevedo, S.M.F. e Brandão, C.S.B. (2003). *Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água Para Consumo Humano*, FUNASA/MS. Brasília, 56p.
- Brasil (2004). Ministério da saúde. “Portaria nº 518: Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.” *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 25 de março de 2004.
- Bruchet A., Bernazeau F., Baudin I. e Pieronne P. (1998). “Algal toxins in surface waters: analysis and treatment.” *Water Supply*, **16**(1-2), 619-623.
- Carmichael, W. W. (1992). “Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins.” *Journal of Applied Bacteriology*, **72**, 445-459.
- Carmichael, W. W. (1994). “The toxins of cyanobacteria.” *Scientific American*. **270** (1), 78 – 86.
- Chorus, I. e Bartram, J., Editores (1999). *Toxic Cyanobacterial in Water - A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres. 416p.
- Chow, C. W. K., Drikas, M., House, J., Burch, M. D. e Velzeboer, R. M. A. (1999). “The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis Aeruginosa*.” *Water Research*, **33**(15), 3253-3262.
- Cook, D. e Newcombe, G. (2002). “Removal of microcystin variants with powdered activated carbon.” *Water Science and Technology: Water Supply*, **2**(5-6), 201 – 207.

- Cook, D., Newcombe, G. e Sztajn bok, P. (2001). “The application of powdered activated carbon for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters.” *Water Research*, **35**(5), 1325-1333.
- Di Bernardo, L., Di Bernardo A. e Centurione Filho, P. L. (2002) “Procedimentos para realização de ensaios de tratabilidade de águas de abastecimento.” In: *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. RIMA, São Carlos, SP. 119-172.
- Donati ,C., Drikas, M., Hayes, R. e Newcombe, G. (1994). “Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon.” *Water Research*, **28**(8), 1735-1742.
- Falconer, I. R., Runnegar, T. C., Buckley, T., Huyn, V. L. e Bradshaw P. (1989). “Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacterial blooms.” *Journal of the American Water Works Association*, **81**(2), 102 – 105.
- Ferreira Filho, S. S. (1996). “Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento.” *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **1**(4), 131 – 143.
- Grützmacher G., Böttcher G., Chorus I., Bartel H. (2002). “Removal of microcystins by slow sand filtration.” *Environmental Toxicology*, **17**, 386-394.
- Hart, J., Fawel, J. K. e Croll, B. (1998). “Algal toxins in surface waters: origins and removal during drinking water treatment processes.” *Water Supply*, **16**(1-2), 611 – 616.
- Himberg, K., Keijola, A.- M., Hissvirta, L., Pyysalo, H. e Sivonen, K. (1989). “The effect of water treatment process on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study.” *Water Research*, **23**(8), 979 – 984.
- Jones, G. J. e Orr, P. T. (1994). “Release and degradation of microcystin following algicide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay.” *Water Research*, **28** (4), 871-876.
- Keijola, A. M., Himberg, K., Esala, A. L., Sivonen, K. e Hissvirta, L. (1988). “Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot-scale experiment.” *Toxicity Assessment: An International Journal*, **3**, 643 – 656.
- Knape, D. R. U., Snoeyink, V. L.; Matsui, Y., José Prados, M. e Bourbigot, M.-M. (1996). “Determining the remaining life of a granular activated carbon (GAC) filter for pesticides.” *Water Supply*, **14**(2), 1-14.

- Lambert, T. W., Holmes, C. F. B. e Hrudehy, S. E. (1996). “Adsorption of microcystin by activated carbon and removal in full scale water treatment.” *Water Research*, **30**(6), 1411-1422.
- Marsálek, B., Dolejs, P. e Sládecková, A. (1998). “ Algal toxins in Czech drinking water resources and treatment plants.” *Water Supply*, **16**(1-2), 616 – 619.
- Masschelein, W. J. (1992). “Adsorption.” In: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*, Marcel Dekker, INC., Nova York, EUA. 321-363.
- Maatouk I., Bouaïcha N., Fontan D. e Levi Y. (2002) “Seasonal variation of microcystin concentrations in the Saint-Caprais reservoir (France) and their removal in a small full-scale treatment plant.” *Water Research*, **36**, 2891-2897.
- Melo, A.E.S. (2003). *Filtração Direta Ascendente em Pedregulho seguida de Filtração Rápida aplicada à remoção de algas*. Monografia de Projeto Final em Engenharia Civil. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 86p.
- Moore, B. C., Cannon, F. S., Westrick, J. A., Metz, D. H., Shrive, C. A., DeMarco, J. e Hartman, D. J. (2001). “Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: A comparison between virgin and thermally reactivated GAC.” *Carbon*, **39**, 789-807.
- Newcombe, G., Donati, C, Drikas, M. e Hayes, R. (1996). “Adsorption onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic interactions.” *Water Supply*, **14**(2), 129-144.
- Nicholson, B. C., Rositano, J. e Burch, M. D. (1994). “Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine.” *Water Research*, **28**(6), 1297-1303.
- Pelekanie, C. e Snoeyink, V. L. (1999). “Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size.” *Water Research*, **33**(5), 1209-1219.
- Pendleton, P., Schumann, R. e Wong, S. H. (2001). “Microcystin – LR adsorption by activated carbon.” *Journal of Colloid and Interface Science*, **240**, 1 – 8.
- Ribeiro, J. T. e Bresaola Jr, R. (2000). “Influência da variação do valor do pH das soluções aquosas de ácidos húmicos sobre sua taxa de remoção em carvão ativado em pó.” *Anais Eletrônicos do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Porto Alegre, RS.

- Sá, J. C. (2002). *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina pelo processo de filtração lenta*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade de Brasília. 115 p.
- Sant'Anna, C. L. e Azevedo, M. T. (2000). "Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil." *Nova Hedwigia*, **71**(3-4), 359-385.
- Schmidt, W., Willmitzer, H., Bornmann, K. e Pietsch, J. (2002). "Production of drinking water from raw water containing cyanobacteria – Pilot plant studies for assessing the risk of microcystin breakthrough." *Environmental Toxicology*, **17**, 375-385.
- Snoeyink, V.L., (1990). "Adsorption of organic compounds." In: Pontius, F.W. (Editor). *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Mc Graw Hill. Nova York, EUA. 781-867.
- Tsuji, K., Watanuki, T., Kondo, F., Watanabe, M. F., Nazkazawa, H., Suzuki, M., Uchida, H. e Harada, K. (1997). "Stability of microcystins from cyanobacteria – IV. Effect of chlorination on decomposition." *Toxicon*, **35**(7), 1033-1041.
- Warhurst, A.M., Raggett, S.L., McConnachie, G.L., Pollard S.J.T., Chipofya, V. e Codd, G.A. (1997). "Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, *Moringa oleifera*." *The Science of the Total Environment*, **207**, 207-211.
- Weber, Jr., W. J. W. (1972). "Adsorption." In: *Physicochemical process for water quality control*. Environmental science and technology, Nova York, EUA. 199-259
- Yuam, B., Qu, J. e Fu, M. (2002). "Removal of cyanobacterial microcystin-LR by ferrate oxidation-coagulation." *Toxicon*, **40**, 1129-1134.

APÊNDICES

APÊNDICE A – AJUSTE DOS RESIDUAIS DE MICROCISTINA PARA CADA PAR DE EXPERIMENTOS EM DUPLICATA EM RELAÇÃO AO MODELO DE FREUNDLICH

Tabela A.1 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação – Adição isolada do CAP COCO

CAP COCO				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R ²	Número de pontos experimentais
Controle	48,05	$\log q_e = 0,27 \log C_e - 0,02$	0,89	5
10	19,86			
20	10,60			
30	1,83			
40	1,55			
50	0,88			
Experimento II				
Controle	63,09	$\log q_e = 0,33 \log C_e + 0,18$	0,36	5
10	3,59			
20	11,32			
30	2,96			
40	0,96			
50	0,72			

Tabela A.2 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção das equações – Adição isolada do CAP MAD-1.

CAP MAD-1				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R ²	Número de pontos experimentais
Controle	45,75	$\log q_e = 0,29 \log C_e - 0,04$	0,92	4
10	10,56*			
20	9,02			
30	5,41			
40	1,50			
50	1,05			
Experimento II				
Controle	53,61	$\log q_e = 0,17 \log C_e + 0,05$	0,91	4
10	33,17			
20	-			
30	7,91			
40	1,35			
50	1,16			

(*) Ponto eliminado por ser discrepante à curva definida pelo equação do modelo de Freundlich.

Tabela A.3 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção das equações – Adição isolada do CAP MAD-2.

CAP MAD-2				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R²	Número de pontos experimentais
Controle	59,91	log qe = -0,67 log Ce - 1,11	0,78	5
10	54,97			
20	47,50			
30	26,03			
40	27,04			
50	20,37			
Experimento II				
Controle	67,41	log qe = 0,76 log Ce - 1,18	0,80	5
10	53,68			
20	41,72			
30	39,33			
40	32,27			
50	26,10			

Tabela A.4 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção das equações – Adição isolada do CAP OSSO.

CAP OSSO				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R²	Número de pontos experimentais
Controle	45,75	log qe = 0,09 log Ce - 0,15	0,70	4
10	44,47*			
20	27,20			
30	18,68			
40	9,60			
50	6,11			
Experimento II				
Controle	47,20	log qe = 0,03 log Ce - 0,03	0,98	3
10	14,95*			
20	28,64			
30	23,45*			
40	12,39			
50	5,27			

(*) Ponto eliminado por ser discrepante à curva definida pelo equação do modelo de Freundlich.

Tabela A.5 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação – Adição do PAC e do CAP OSSO

CAP COCO				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R ²	Número de pontos experimentais
0 CAP/PAC	65,46	log qe = 0,28 log Ce - 0,02	0,92	5
0 CAP	45,28			
10	41,19			
20	18,77			
30	8,87			
40	5,32			
50	3,39			
Experimento II				
0 CAP/PAC	67,83	log qe = 0,46 log Ce - 0,17	0,96	5
0 CAP	43,69			
10	34,46			
20	15,70			
30	9,88			
40	5,20			
50	4,73			

Tabela A.6 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação - Adição do PAC e do CAP MAD-1

CAP MAD-1				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R ²	Número de pontos experimentais
0 CAP/PAC	78,60	log qe = 0,70 log Ce - 0,59	0,71	5
0 CAP	66,45			
10	39,39			
20	27,22			
30	19,45			
40	10,24			
50	15,77			
Experimento II				
0 CAP/PAC	42,11	log qe = -0,11 log Ce - 0,06	0,97	4
0 CAP	68,88			
10	44,42*			
20	30,33			
30	23,57			
40	16,25			
50	7,72			

(*) Ponto eliminado por ser discrepante à curva definida pelo equação do modelo de Freundlich.

Tabela A.7 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação - Adição do PAC e do CAP MAD-2

CAP MAD-2				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R ²	Número de pontos experimentais
0 CAP/PAC	62,43	log qe = 0,89 log Ce - 1,10	0,86	4
0 CAP	56,62			
10	41,16			
20	27,13			
30	30,70*			
40	21,74			
50	15,16			
Experimento II				
0 CAP/PAC	27,55	log qe = -1,87 log Ce - 4,36	0,84	3
0 CAP	21,37			
10	23,69*			
20	25,39*			
30	19,69			
40	13,72			
50	9,01			

(*) Ponto eliminado por ser discrepante à curva definida pelo equação do modelo de Freundlich.

Tabela A.8 – Os valores dos residuais de microcistina, a equação ajustada ao modelo de Freundlich, o respectivo coeficiente de correlação e o número de pontos experimentais considerados para a construção da equação - Adição do PAC e do CAP OSSO.

CAP OSSO				
Experimento I				
Dosagem de CAP (mg/L)	Residual de microcistina Ce (µg/L)	Equação	R ²	Número de pontos experimentais
0 CAP/PAC	43,47	log qe = 0,31 log Ce - 0,50	0,98	3
0 CAP	30,20			
10	51,23*			
20	25,85			
30	19,99			
40	21,31*			
50	10,51			
Experimento II				
0 CAP/PAC	37,41	log qe = -0,21 log Ce - 0,54	0,89	3
0 CAP	39,90			
10	24,20*			
20	28,16			
30	19,77			
40	11,33			
50	5,89*			

(*) Ponto eliminado por ser discrepante à curva definida pelo equação do modelo de Freundlich.

APÊNDICE B – APRESENTAÇÃO DOS GRÁFICOS DOS EXPERIMENTOS ESCOLHIDOS COMO O MAIS REPRESENTATIVO CONSIDERANDO O MODELO DE FREUNDLICH

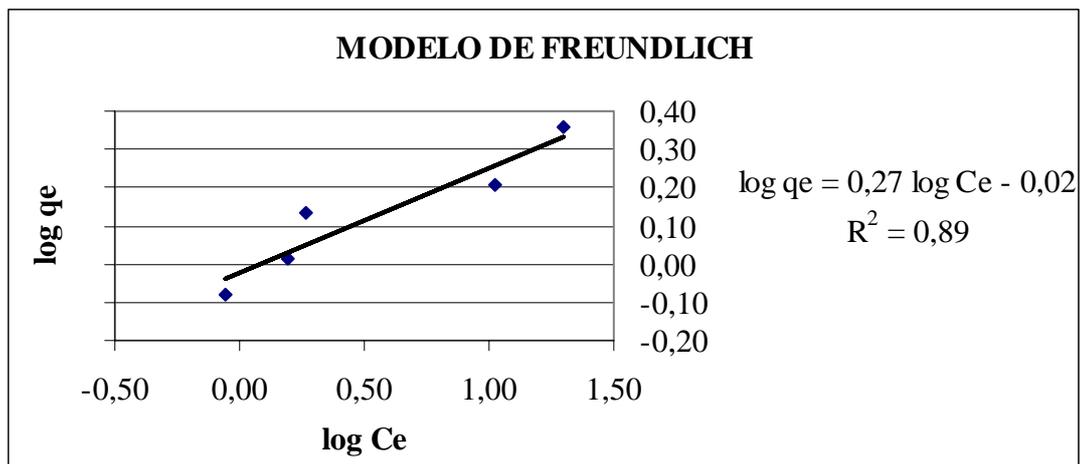


Figura B.1 – Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP COCO.

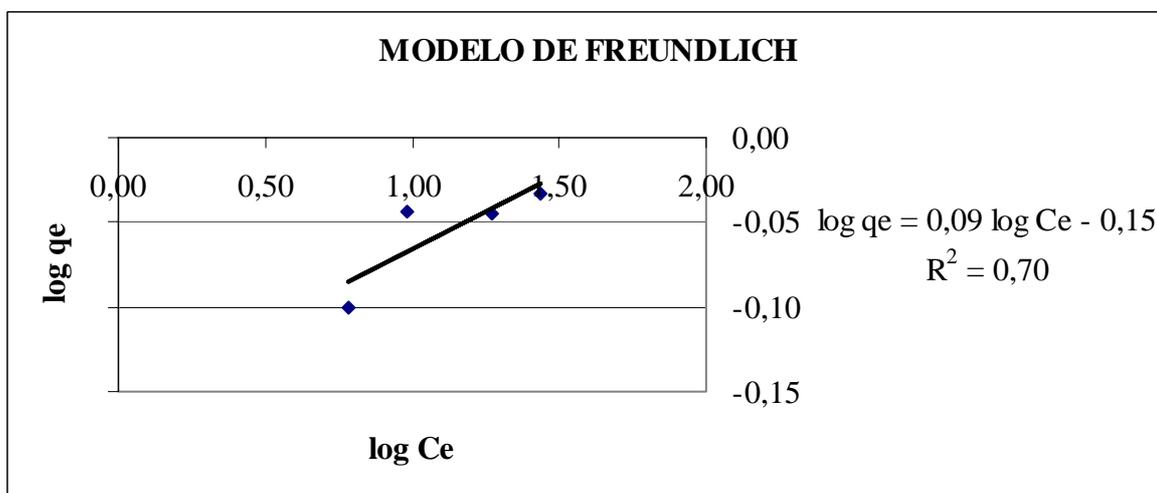


Figura B.2 – Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP OSSO.

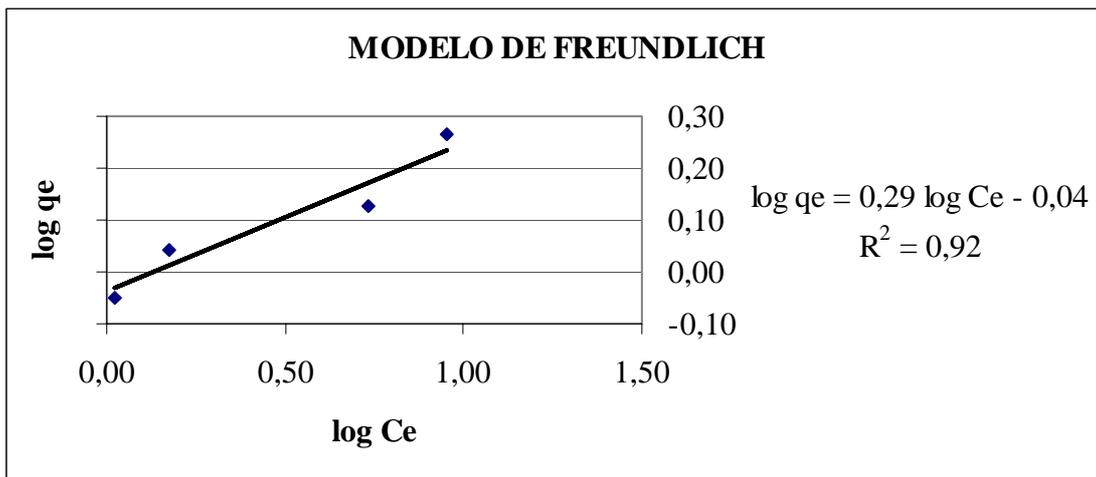


Figura B.3 – Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP MAD-1.

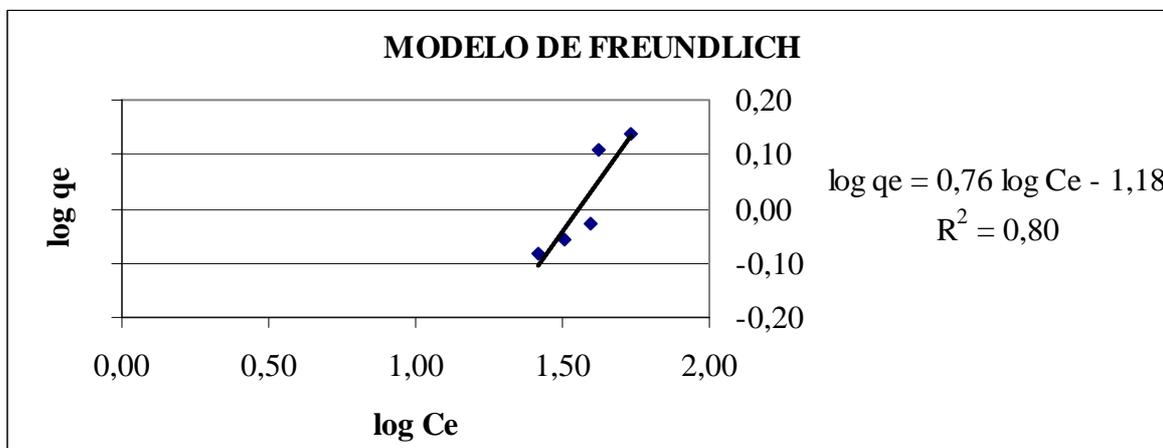


Figura B.4 – Curva de adsorção do experimento I de adição isolada do CAP MAD-2.

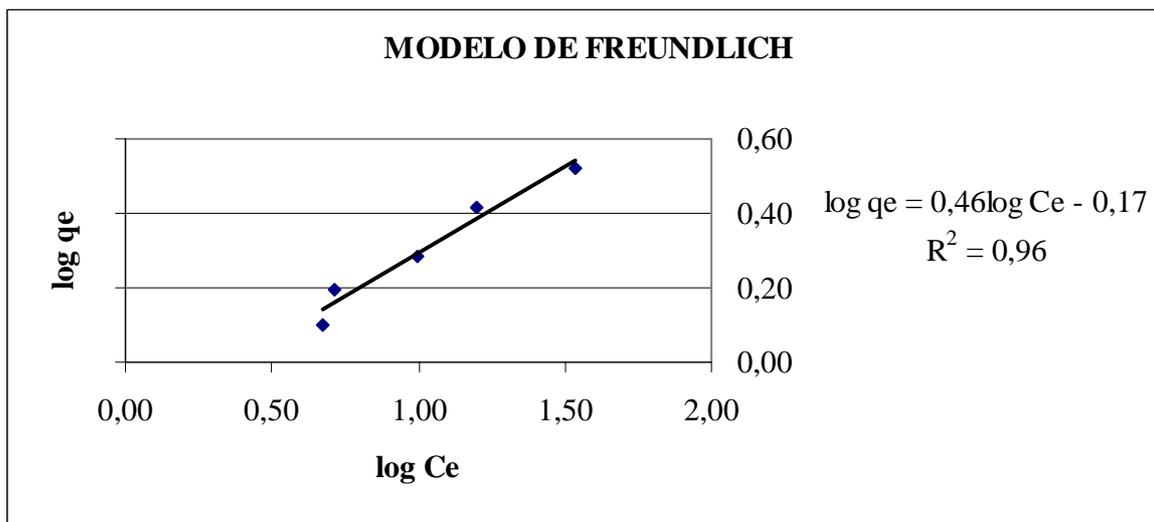


Figura B.5 – Curva de adsorção do experimento II de adição conjunta do PAC e do CAP COCO.

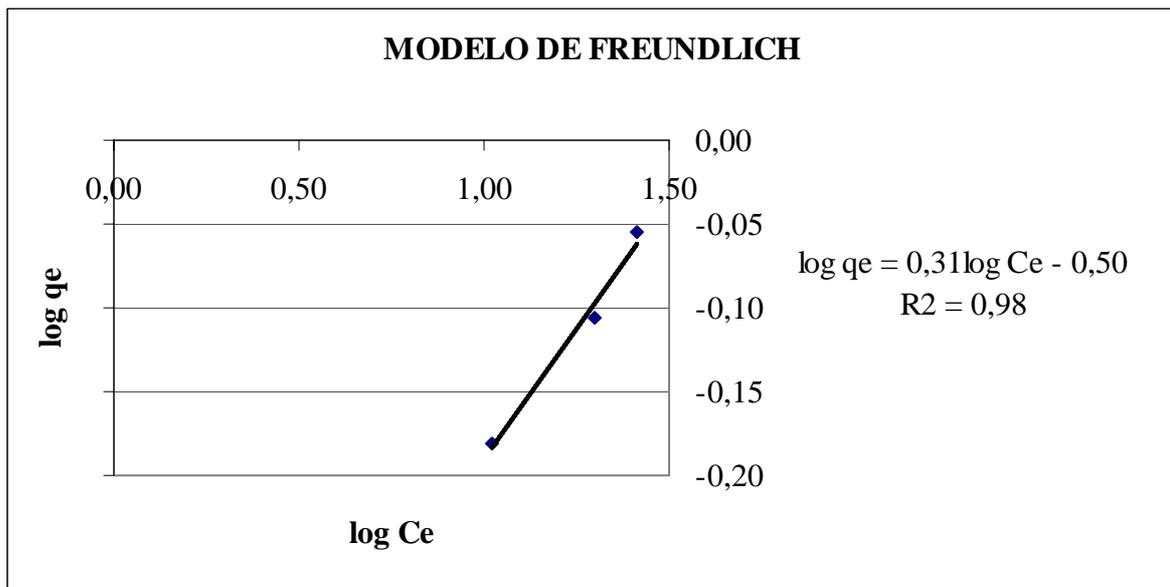


Figura B.6 – Curva de adsorção do experimento I de adição conjunta do PAC e do CAP OSSO.

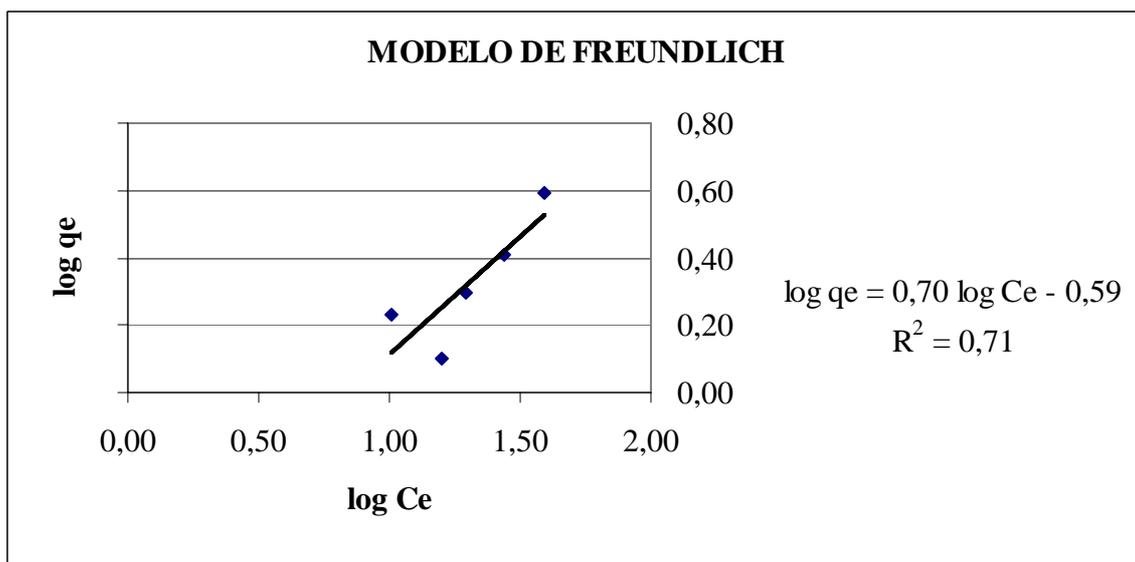


Figura B.7 – Curva de adsorção do experimento I de adição conjunta do PAC e do CAP MAD-1.

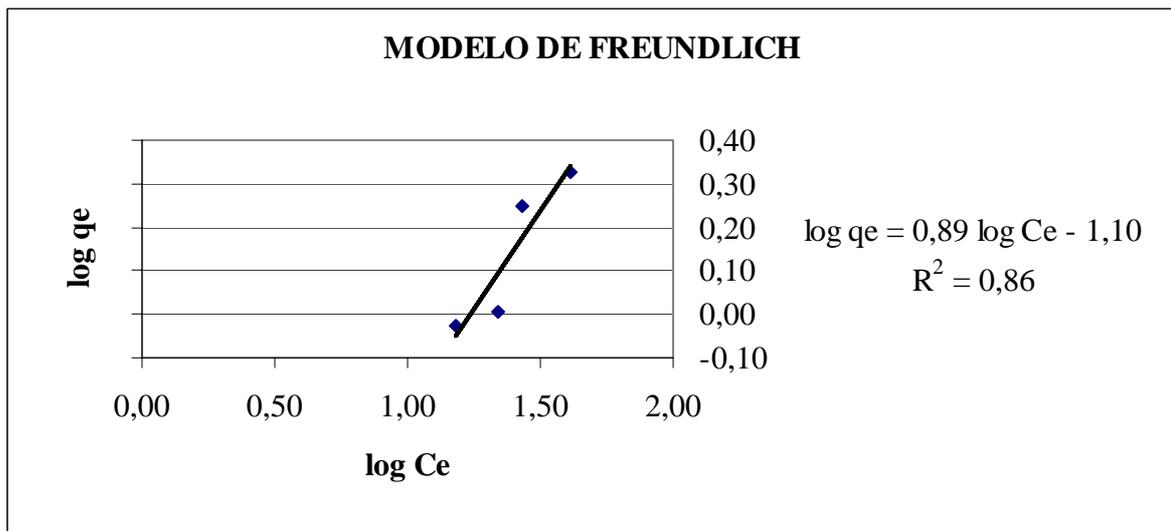


Figura B.8 – Curva de adsorção do experimento I de adição conjunta do PAC e do CAP MAD-2.

APÊNDICE C - OBTENÇÃO DOS VALORES DE k_L DA EQUAÇÃO DE DECAIMENTO LOGARÍTMICO DOS RESIDUAIS DE MICROCISTINA

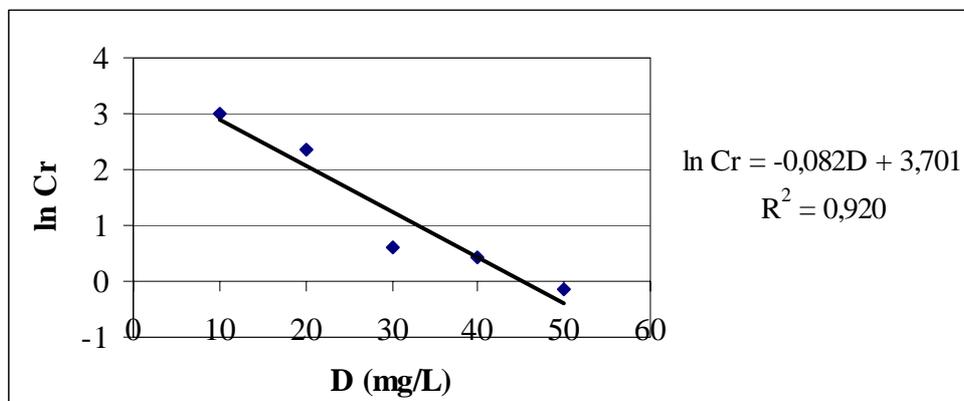


Figura C.1 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP COCO

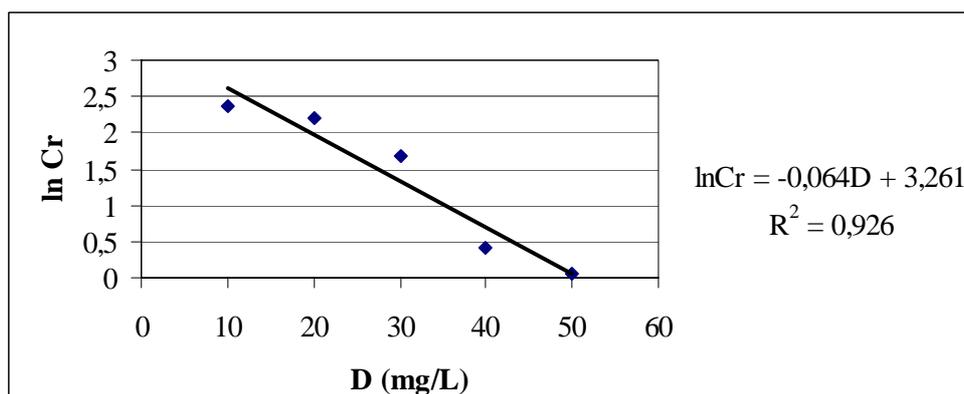


Figura C.2 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP MAD-1

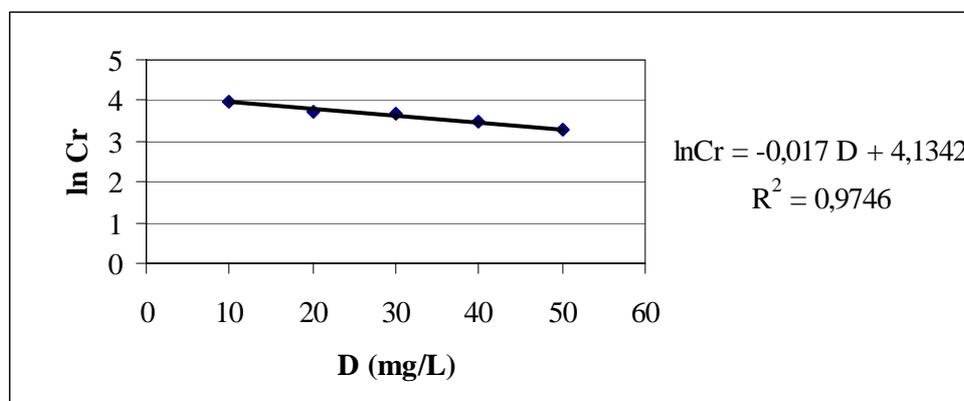


Figura C.3 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP MAD-2

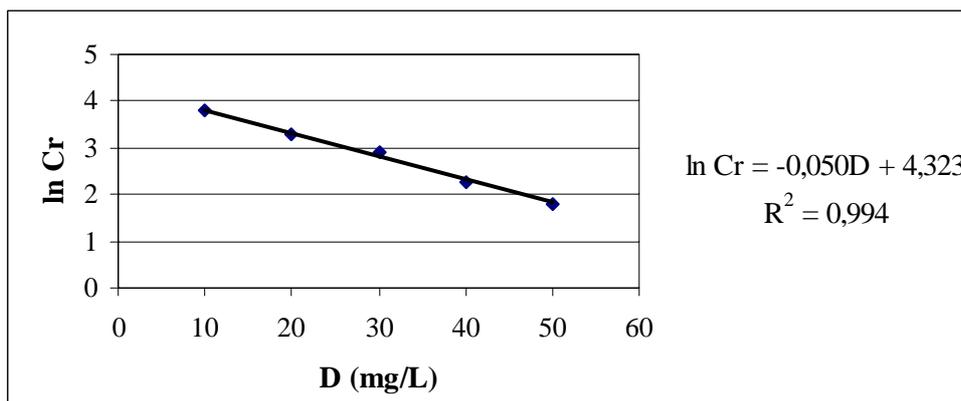


Figura C.4 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição isolada do CAP OSSO

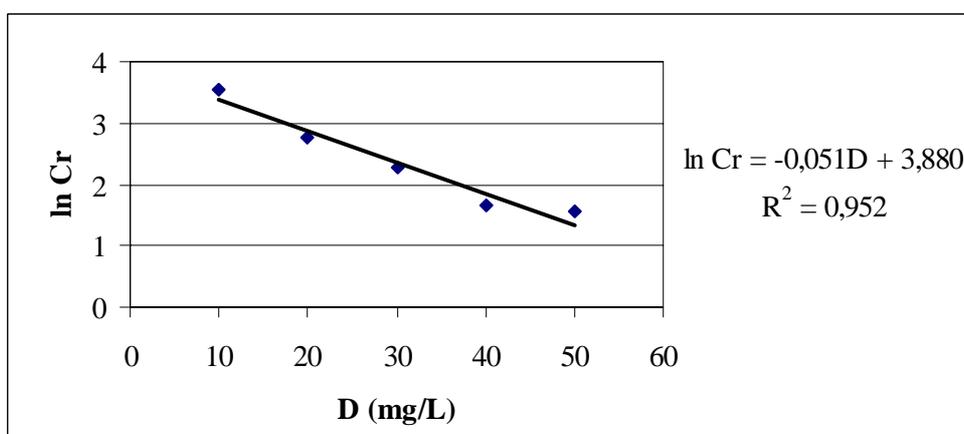


Figura C.5 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP COCO

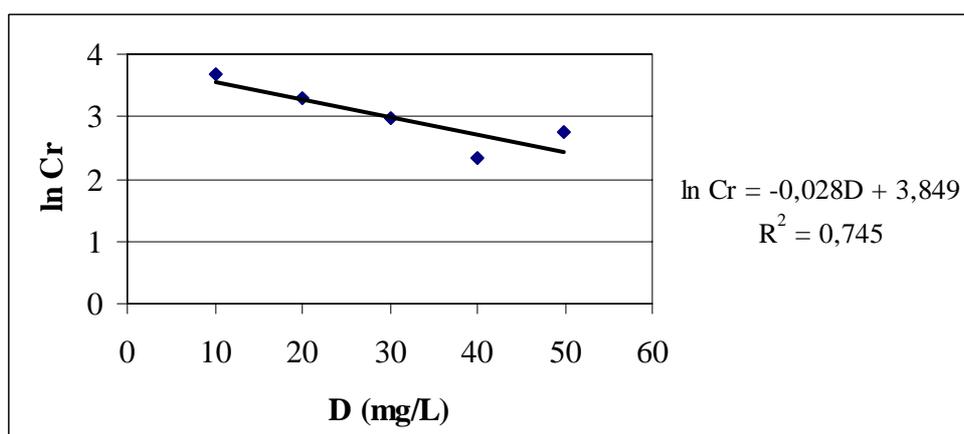


Figura C.6 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP MAD-1

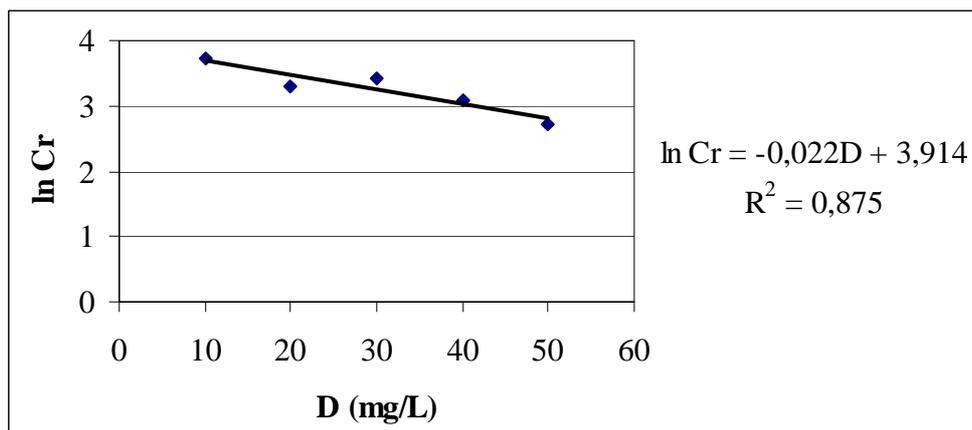


Figura C.7 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP MAD-2

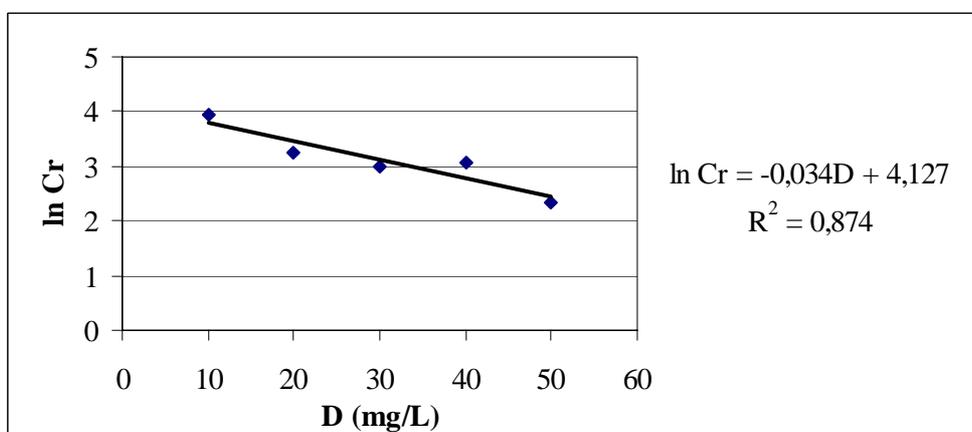


Figura C.8 – Ajuste ao modelo de decaimento dos resíduos de microcistina em relação à dosagem de carvão – Adição do PAC e do CAP OSSO

APÊNDICE D – COMPORTAMENTO DO DECAIMENTO DOS RESIDUAIS NAS 2 ETAPAS EXPERIMENTAIS

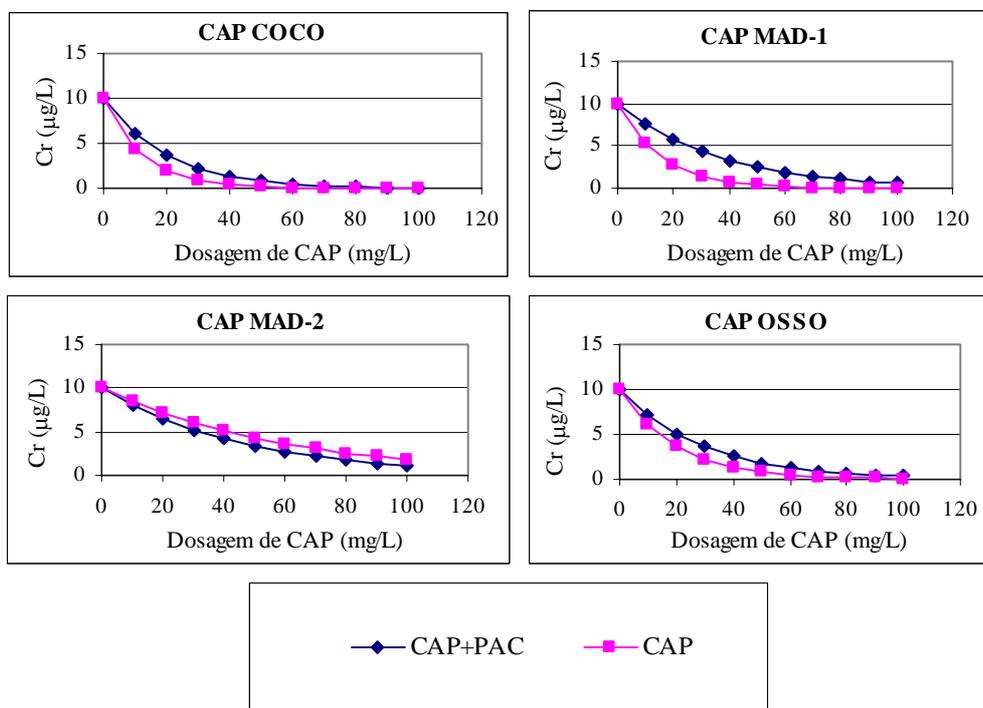


Figura D.1 – Decaimento logarítmico dos residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP nos experimentos com adição isolada do CAP e com adição simultânea de CAP e PAC – Simulando concentração inicial de 10 µg/L de microcistina.

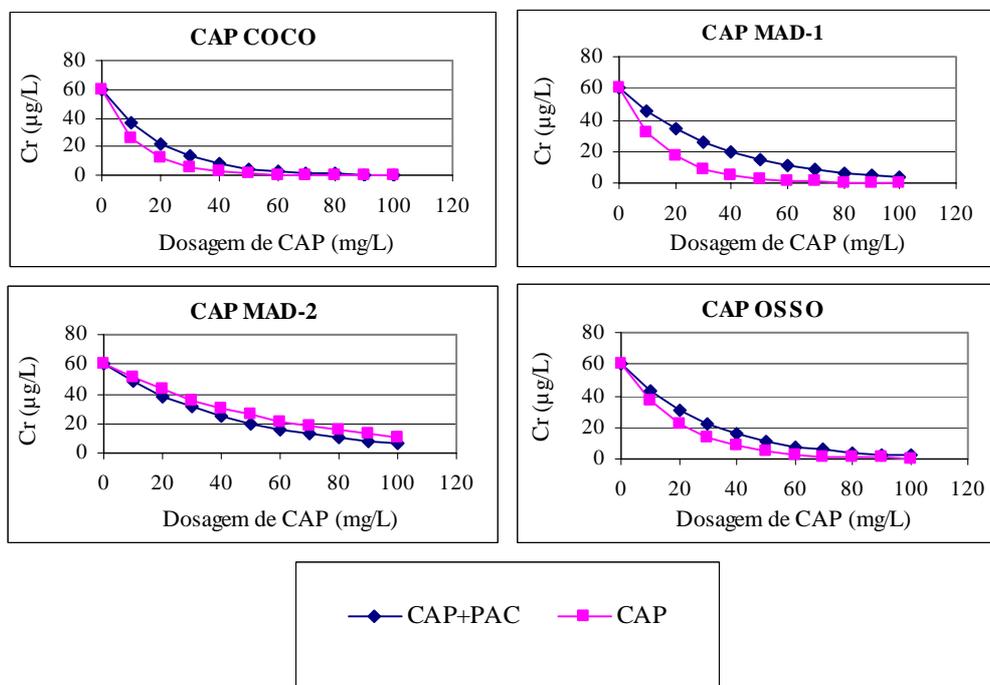


Figura D.2 – Decaimento logarítmico dos residuais de microcistina em relação à dosagem de CAP nos experimentos com adição isolada do CAP e com adição simultânea de CAP e PAC – Simulando concentração inicial de 60 µg/L de microcistina.