

## I-232 - HIERARQUIZAÇÃO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE CIANOTOXINAS POR MEIO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

### **Maria Natália Costa e Silva<sup>(1)</sup>**

Bióloga pela Universidade Federal de São João del-Rei. Especialista em Saneamento e Meio Ambiente pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba. Graduanda de Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Itajubá *Campus* Itabira.

### **Marcelo Libânio<sup>(2)</sup>**

Engenheiro civil e mestre em Engenharia Sanitária, ambos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, com pós-doutorado pela Universidade de Alberta (Canadá). Professor titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **Rui de Oliveira<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Civil pela Faculdade Estadual do Maranhão. Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal da Paraíba. Doutor e PhD em Engenharia Civil pela Leeds University (Inglaterra). Professor titular do Departamento de Engenharia sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba.

### **Beatriz Suzana Ovruski de Ceballos<sup>(4)</sup>**

Bioquímica pela Universidade Nacional de Tucumán (Argentina). Mestre em Microbiologia e Imunologia e Doutora em Microbiologia Ambiental pela Universidade de São Paulo. Professora titular do Departamento de Ciências Biológicas e professora do quadro permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

### **Alaine de Brito Guerra<sup>(5)</sup>**

Bióloga pela Universidade Estadual da Paraíba. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba. Doutoranda em Biotecnologia pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Praça Benedito Valadares, 358, Centro, Mesquita - MG - CEP: 35116-000 - Brasil - Tel: (33)3251-1282 - e-mail: marianataliacs@yahoo.com.br

## **RESUMO**

O trabalho objetivou avaliar a remoção concomitante de duas cianotoxinas – microcistina-LR e saxitoxina-STX – por meio da adsorção em carvão ativado granular. Em primeira etapa, três carvões de granulometrias distintas, de coco de dendê e mineral, foram avaliados na adsorção de microcistina-LR em água destilada e tratada com concentrações de 3,9 a 9,4  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . O carvão de coco de dendê de menor granulometria apresentou desempenho mais uniforme, tanto no que tange à remoção (%) de microcistina-LR, quanto ao volume de efluente produzido consoante com as recomendações do padrão de potabilidade brasileiro. Em segunda etapa, apenas para o carvão selecionado na etapa precedente, concentrações de microcistina-LR e saxitoxina-STX aproximadamente 50% superiores dos limites do mesmo padrão de potabilidade foram dispersas em água destilada. Tais ensaios de adsorção evidenciaram que apenas a adsorção de saxitoxina não foi influenciada pela simultaneidade das duas cianotoxinas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cianotoxinas, Adsorção, Carvão Ativado Granular, Tratamento de Água.

## **INTRODUÇÃO**

Os efeitos das ações antrópicas têm comprometido a qualidade dos corpos d'água superficiais como alternativas de abastecimento. A tal constatação, soma-se a desigual distribuição dos recursos hídricos superficiais no Brasil – aproximadamente 92% da população vive onde se encontra 27% da disponibilidade hídrica superficial do País –, favorecendo a recorrente opção pela construção de reservatórios de acumulação visando a conferir maior robustez aos sistemas de abastecimento nos períodos de estiagem mais severa. Tal ocorre principalmente nas regiões Sudeste e Nordeste onde reside aproximadamente 70% da população brasileira (ANA, 2012).

A captação a partir de reservatórios de acumulação apresenta algumas dicotomias no que tange às características da água bruta. Por um lado, os elevados tempos de detenção concorrem para deposição de partículas culminando, via de regra, com água bruta de baixa turbidez minimizando o dispêndio de coagulantes durante a potabilização e convergindo em diversas situações ao emprego da filtração direta de escoamento ascendente ou descendente. Todavia, como consequência do aporte de nutrientes – de forma pontual e/ou difusa –, das altas temperaturas e do período diário de insolação, a eutrofização destes corpos d'água frequentemente manifesta-se em distintos períodos do ano, atingindo concentrações entre  $10^6$ - $10^8$  células.L<sup>-1</sup>.

Em ambientes eutrofizados, a prevalência de cianobactérias haverá de dificultar a operação das estações convencionais de tratamento – dotadas sequencialmente das etapas de coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção –, presentes em 2817 dos 5564 municípios do País respondendo por aproximadamente 70% do volume total de água distribuído (IBGE, 2008). Aos problemas operacionais, em especial a precoce colmatação do meio filtrante, soma-se a capacidade destes microorganismos de produzir substâncias capazes de conferir odor e sabor à água de consumo. Contudo, o principal inconveniente da presença de cianobactérias nos corpos d'água vincula-se à produção de cianotoxinas nocivas à saúde humana – pelo próprio metabolismo, lise celular ou senescência –, em especial os gêneros *Microcystis*, *Anabaena* e *Cylindrospermopsis* (DRIKAS et al., 2009).

A presença de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas por todo o território brasileiro e o episódio de Caruaru em 1996 resultaram na inserção das cianobactérias, à época de forma inédita em relação aos padrões internacionais, no padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria 518 (BRASIL, 2004), posteriormente ratificado pela Portaria 2914 (BRASIL, 2011). Estabeleceu-se concentração máxima para microcistina ( $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e saxitoxina ( $3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  de equivalentes saxitoxina.L<sup>-1</sup>), sendo vedada a aplicação de algicida no manancial como forma de controle. Por fim, recomenda-se monitoramento mensal de cianobactérias na água bruta com concentração inferior a  $10.000 \text{ células.m L}^{-1}$  e semanal se superior. Para as cianotoxinas, o monitoramento deve ser semanal quando a concentração de cianobactérias no corpo d'água exceder  $20.000 \text{ células.L}^{-1}$ .

Estabeleceram há tempos evidências que as tecnologias usuais de tratamento de água são pouco eficazes na remoção de cianotoxinas dissolvidas em água. Tal provavelmente se deva à incapacidade dos coagulantes empregados, comumente sais de ferro e alumínio, na desestabilização e adsorção destes microcontaminantes ao hidróxido do metal (CHOW et al., 1999). Como consequência, a remoção de cianotoxinas das águas naturais apresenta basicamente duas vertentes. A primeira remete à remoção de células intactas de cianobactérias, por vezes com o emprego da flotação precedendo a filtração na retenção dos flocos. Esta alternativa apresenta uso muito restrito no País, pois do total estimado superior a 6.000 estações de tratamento, menos de 0,5% utilizam esta técnica. A segunda alternativa associa a pré-oxidação – com compostos de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio –, e conseqüente redução do número de células de cianobactérias e liberação de cianotoxinas na massa líquida, à utilização do carvão ativado em pó ou granular. As vantagens e limitações da aplicação das distintas formas de carvão ativado listam-se no Quadro 1.

**Quadro 1: Vantagens e limitações das distintas formas de carvão ativado aplicadas ao tratamento de água (Snoeyink and Summers, 1990).**

|              | Tipos de emprego de carvão ativado                      |   |
|--------------|---|---|
|              | Granular  | Pulverizado   |
| Vantagens    | Fácil regeneração                                       | Menor custo inicial comparado ao granular   |
|              | Recomendável na presença contínua de microcontaminantes | Possibilidade de alteração da dose aplicada e emprego sazonal                       |
| Desvantagens | Maior custo comparado ao pulverizado                    | Impossibilidade de regeneração  |
|              |   | Eventual dificuldade de disposição do lodo  |
|              |   | Eventuais sobredosagens quando aplicado na captação ou na unidade de mistura rápida |

O carvão ativado em pó (CAP) apresenta tamanho de partículas inferior a 100  $\mu\text{m}$  e a maior porcentagem em massa do carvão comumente encontrado no mercado atravessa a peneira de 44  $\mu\text{m}$  de abertura. Carvões ativados com granulometria variando entre 0,6 mm e 4,0 mm de diâmetro médio são considerados granulares.

Os filtros de carvão ativado granular (CAG) praticamente não são empregados nas estações de tratamento de água para abastecimento no País - o raro emprego restringe-se ao uso industrial para diversos fins -, a despeito da extensiva aplicação no exterior e nas unidades domiciliares de potabilização. Desta forma, para adsorção de cianotoxinas a opção frequentemente recai para o emprego do CAP. Neste viés, por praticidade operacional, nas estações dotadas de tecnologia convencional de potabilização a aplicação habitualmente efetua-se na unidade de mistura rápida e, muito raramente, na primeira câmara de floculação ou no efluente dos decantadores. Dependendo da magnitude da dose de CAP, do tipo do carvão e do ponto de aplicação na estação de tratamento, partículas de carvão podem atravessar o meio filtrante e fazerem-se presentes da água tratada (BYRNE et al., 2014).

A utilização de CAG dá-se por meio de colunas instaladas, preferencialmente, após a etapa de filtração. A propriedade de regeneração do CAG e a não formação de lodo são vantagens que ampliam seu potencial uso em escala real, sendo possível especular futuro emprego mais extensivo no Brasil como consequência do mencionado número de estações convencionais de tratamento e, principalmente, da progressiva eutrofização dos mananciais em especial na Região Nordeste.

Estudos abarcando a remoção de cianotoxinas, essencialmente microcistinas e saxitoxinas, por meio da adsorção em carvão ativado granular e pulverizado vêm sendo realizados a partir da década de 1990. De forma geral, os estudos apontaram o tamanho da molécula e o volume e distribuição dos poros do carvão como os principais fatores intervenientes na eficiência da adsorção (Donati et al., 1994; Newcombe & Nicholson, 2002; Jurczak et al., 2005; Huang et al., 2007; Viana-Veronezi et al., 2009; Ho et al., 2011; Guerra et al., 2015).

A despeito de tais esforços, não se verifica na literatura estudo de remoção por adsorção em carvão ativado de distintas cianotoxinas quando as mesmas se manifestam em concomitância nas águas naturais. Tal tipo de estudo justifica-se pela possibilidade de ocorrência simultânea - relativamente comum em ambientes fortemente eutrofizados -, pela afluência à estação de tratamento de águas naturais captadas em distintos mananciais (com predominância de distintas espécies) e pela usual alternância da prevalência de cada tipo de cianobactéria ao longo do ano em diversos corpos d'água.

Neste contexto, o objetivo principal da pesquisa consistiu em avaliar a hierarquização na remoção de dois tipos de cianotoxinas por meio da adsorção em três tipos de carvão ativado granular em diferentes condições operacionais. Secundariamente, a pesquisa intentou avaliar a eficiência de remoção de MC-LR através de carvão ativado granular de natureza e granulometria distintas.

## METODOLOGIA

### CARACTERÍSTICAS DAS ÁGUAS DE ESTUDO

Os estudos foram desenvolvidos utilizando-se água tratada desclorada, proveniente da rede de distribuição, e água destilada. As águas de estudo foram preparadas por meio da inoculação de cianotoxinas extraídas dos cultivos de cepas potencialmente produtoras de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii*. A água tratada originou-se de manancial superficial onde não ocorrem florações de cianobactérias, sendo portanto isenta de MC-LR e saxitoxina.

Na primeira etapa as águas de estudo foram contaminadas com MC-LR em concentração final aproximadamente oito vezes superior ao limite estabelecido pela mencionada Portaria 2914 (1,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Todavia, durante a realização dos seis ensaios - duas águas e três filtros de CAG - verificou-se variação na concentração de MC-LR no intervalo de 3,9  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a 9,4  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Na segunda etapa, foram preparadas águas contendo simultaneamente MC-LR e saxitoxina com concentrações médias da ordem de 1,50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 4,75  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente, e analisadas as concentrações de toxinas dos extratos por meio de teste ELISA (*Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay*) com amostras diluídas em 50 mL, 250 mL e 1000 mL. O teste Elisa consiste em técnica de detecção imunológica de fácil operação, rápido resultado e de grande sensibilidade, sendo inclusive mais sensível do que o método cromatográfico para

determinar traços de microcistinas na água (CARMICHAEL, 1994). Os ensaios para avaliação da hierarquização na remoção de cianotoxinas ocorreram com água destilada objetivando reduzir eventual ação de interferentes na adsorção em CAG.

As cepas de *M. aeruginosa* desenvolvidas nessa pesquisa produziram concentração de MC-LR de 56,5 µg.L<sup>-1</sup> a 733,0 µg.L<sup>-1</sup> para as posteriores diluições nos reservatórios das águas de estudo. Para saxitoxina, após o isolamento e cultivo das cepas puras de *C. raciborskii*, não foram registradas toxicidade nessas cepas. Decidiu-se utilizar cultivos anteriormente preparados e congelados de cepa T3 – tóxica, oriunda de água da represa Billings no estado de São Paulo.

Antes do início de cada ensaio determinavam-se em triplicata os parâmetros listados na Tabela 1, consoante os métodos preconizados no *Standard Methods* (APHA, 2005), e as concentrações de cianotoxinas por meio do método Elisa. Ao longo dos experimentos observou-se variação muito pouco significativa na magnitude das características das águas de estudo listadas na Tabela 1.

**Tabela 1: Características médias das águas de estudo contaminadas por cianotoxinas**

| Característica | Alcalinidade<br>Total (mg.L <sup>-1</sup><br>CaCO <sub>3</sub> ) | Dureza<br>(mg.L <sup>-1</sup><br>CaCO <sub>3</sub> ) | Cond.<br>Elétrica<br>(µs.cm <sup>-1</sup> ) | Turbidez<br>(uT) | Cor<br>Aparente<br>(uH) | pH   | Temperatura<br>(°C) |
|----------------|--|--|---|------------------|-------------------------|------|---------------------|
| Água Tratada   | 70,7   | 201,6  | 1076,0                                      | 0,62             | 2,3                     | 7,76 | 26,8                |
| Água Destilada | 4,6  | 4,2  | 73,4  | 0,22             | 1,3                     | 6,54 | 26,8                |

## APARATO EXPERIMENTAL E CARACTERÍSTICAS DOS CARVÕES ATIVADOS GRANULARES

As águas de estudo foram armazenadas em dois pequenos reservatórios de polietileno de 55 L conectados a bombas peristálticas para alimentação das colunas de CAG. Para os ensaios de adsorção foram constituídas três colunas de carvão ativado granular com tubos de PVC de 28 mm de diâmetro interno, 92 cm de comprimento e 7,5 cm de espessura do meio filtrante, com o volume de vazios de 24 mL resultando volume efetivo de carvão de 22 mL. O dimensionamento das colunas de CAG obedeceu às recomendações da norma ASTM D 3922-89. Além do atendimento a tais recomendações, a decisão pelo emprego desta espessura de meio filtrante, cuja área em planta vincula-se à taxa de aplicação superficial, pautou-se na perspectiva de redução de custo do futuro emprego da adsorção em CAG nas estações de tratamento de água de médio e grande porte do Brasil.

Utilizaram-se dois carvões vegetais (CAG1 e CAG2), originários da casca de coco de dendê com distintas granulometrias, e um carvão mineral betuminoso (CAG3), cujas características estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2: Características dos carvões ativados granulares utilizados na pesquisa**

| Característica   | CAG1        | CAG2        | CAG3        |
|--|-------------|-------------|-------------|
| Granulometria (mesh)   | 8x30        | 12x40       | 12x25       |
| Diâmetro médio (mm)  | 0,60 - 2,36 | 0,42 - 1,40 | 1,30 - 1,60 |
| Número de Iodo (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )      | 900         | 900         | 950         |
| Densidade  | 1,607       | 1,674       | 0,808       |
| pH <sub>pcz</sub>  | 9,58        | 9,11        | 9,00        |
| Superfície Específica BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | 374,0       | 402,6       | 847,8       |
| Volume de microporos (m <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )      | 0,209       | 0,210       | 0,280       |
| Área de microporos (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )        | 587,930     | 591,356     | NI          |
| Tamanho médio de microporos (Å)                              | 14,202      | 8,565       | 10,36       |
| Volume total de poros (m <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )     | 0,225       | 0,229       | 0,439       |
| Percentual de microporos (%)                                 | 92,8        | 91,7        | 63,8        |
| Diâmetro médio dos poros (Å)                                 | 18,22       | 12,03       | 16,49       |

Após a realização de cada ensaio, as colunas de CAG eram desmontadas, os tubos de PVC lavados e o meio filtrante substituído pelos carvões preparados de acordo com as técnicas descritas pela mencionada norma ASTM D 3922-89 objetivando retirar o ar dos poros.

## PROTOCOLO EXPERIMENTAL

A fase experimental da pesquisa dividiu-se em duas etapas. Na primeira foram realizados os ensaios com as duas águas de estudo visando à remoção de MC-LR para os três carvões avaliados, de forma a identificar o CAG com maior capacidade adsorptiva para a cianotoxina de ocorrência mais freqüente nos corpos d'água no Brasil. Nestes ensaios a variabilidade da vazão afluyente às colunas de CAG resultou em taxas de filtração da ordem de  $59 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  a  $79 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

As taxas de filtração decorreram de vazões afluentes aos filtros de CAG na primeira etapa dos experimentos de  $25,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  a  $33,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Tais vazões resultaram em velocidades intersticiais - razão entre a velocidade de aproximação e a porosidade (52%) - da ordem de  $1,14 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  a  $2,95 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , que, por sua vez, culminavam com tempos de contato de 25,4 min a 65,8 min.

Pesquisa anterior realizada em semelhantes condições prestou-se a definir a duração de 36 h para todos os ensaios de adsorção (Guerra et al., 2015). Desta forma, a coleta de amostras do efluente para análise de cianotoxinas de cada coluna de CAG para todos ensaios de adsorção ocorreu em intervalos crescentes: de hora em hora até a oitava hora de experimento, de duas em duas horas até a 24ª hora e de três em três horas até o final do ensaio, totalizando 20 amostras do efluente de cada coluna de CAG para cada água de estudo.

Por fim, a segunda etapa consistiu em avaliar a influência da simultaneidade da presença de duas cianotoxinas na adsorção em CAG. Com este intuito, a partir da identificação do tipo de CAG com melhor capacidade adsorptiva nos ensaios da primeira etapa, afluiu a esta unidade água destilada contaminada por MC-LR e saxitoxina. Nestes ensaios o filtro operou com taxa de filtração da ordem de  $35 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , concorrendo para tempo de contato da ordem de 76,7 min.

A capacidade adsorptiva do carvão foi determinada por meio da Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{m} Q_{xt} \quad \text{equação (1)}$$

Em que:

$q_e$ : massa de cianotoxina adsorvida por massa de CAG ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$C_i$ : concentração inicial da cianotoxina ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$C_f$ : concentração final da cianotoxina ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) até o momento de transpasse;

$Q$ : vazão afluyente à coluna de CAG ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ );

$t$ : duração do ensaio até a ocorrência do transpasse (h);

$m$ : massa do carvão ativado granular seco (g).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS ÁGUAS DE ESTUDO

Inicialmente, avaliou-se eventual influência da presença de moléculas ou íons dissolvidos nas águas destilada e natural na adsorção de cianotoxinas, por meio da análise variância ( $p < 0,05$ ) a partir dos registros de cada parâmetro para cada água de estudo.

No que tange à dureza e à alcalinidade, não se verificou diferença significativa na magnitude destes parâmetros, apontando ausência de competição destas moléculas pelos sítios ativos dos carvões avaliados. Essa assertiva confirmou-se também pela análise dos registros de condutividade elétrica.

Similarmente, os registros de pH não apresentaram diferenças significativas e a variação identificada prendeu-se aos distintos valores de pH na água destilada e tratada. Tal parâmetro assume papel relevante na análise físico-química por interferir nas cargas elétricas, tanto da molécula de MC-LR quanto da superfície do carvão



ativado. Ho *et al.* (2011) observaram que a faixa de pH entre 6,0 e 8,5 mostrou-se favorável à remoção de MC-LR, pois esta cianotoxina tende a possuir carga negativa nesse intervalo. Como o pH das águas estudadas se encontraram nessa faixa e o  $pH_{pcz}$  dos carvões estudados foi superior a 9,0, a superfície do carvão ativado encontrou-se carregada positivamente favorecendo a adsorção de MC-LR por interação eletrostática (HO *et al.*, 2011).

A cor aparente foi monitorada por espectrofotometria por meio da curva de calibração do equipamento com limite de detecção de 1,88 uH. A despeito de registros aleatórios de até 9,43 uH para água tratada, a cor aparente apresentou-se permanentemente muito baixa, próxima ao limite de detecção, não se verificando remoção significativa nas unidades de CAG.

Por fim, também em relação à turbidez, não houve diferença estatisticamente relevante entre o afluente e o efluente dos filtros de CAG, com significativa maioria dos valores abaixo do limite estabelecido pela Portaria 2914 de 95% dos registros inferiores a 0,50 uT.

### AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR EM ÁGUA DESTILADA E TRATADA

Nesta etapa aos três filtros de CAG afluíram águas tratada e destilada contaminadas por MC-LR, visando a definir o CAG mais adequado para a posterior avaliação da remoção simultânea de MC-LR e saxitoxina. Para os três carvões avaliados não se observou influência significativa dos dois tipos de água de estudo na adsorção de MC-LR. Os ensaios apresentaram resultados exemplificados pela Figura 1.

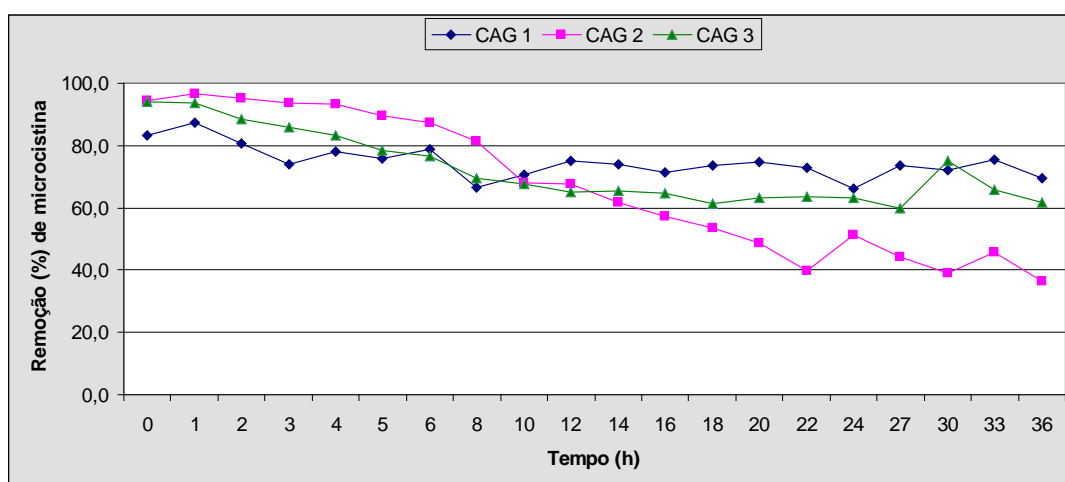


Figura 1: Remoção (%) de microcistina-LR em água destilada para os três tipos de carvão ativado granular

Optou-se por apresentar na Figura 1 os resultados em termos de remoção (%) devido às variações nas concentrações de MC-LR no início dos ensaios ( $3,9$  a  $9,4 \text{ ug.L}^{-1}$ ). Embora a análise de variância não tenha apontado diferença estatisticamente significativa nas remoções para os três carvões avaliados ( $p=0,54$ ), corroborando os resultados de Guerra *et al.* (2015), a capacidade adsorptiva dos carvões mostrou-se distinta. A partir da Equação 1, determinaram-se, até o momento do transpasse, as capacidades adsorptivas ( $q_e$ ) do CAG1 de  $0,30 \text{ mg (MC-LR).g}^{-1}$  (carvão), do CAG2 de  $1,60 \text{ mg.g}^{-1}$  e do CAG3 de  $0,56 \text{ mg.g}^{-1}$ . O melhor desempenho do CAG2 provavelmente se deveu à sua maior superfície de contato. O percentual de meso e macroporos dos carvões CAG1 e CAG2 foram similares, mas o fato deste último apresentar menor granulometria, parece ter sido decisivo no seu melhor desempenho. De fato, o uso de CAG2 resultou na produção de maior volume de efluente com concentração de MC-LR inferior ao limite estabelecido pela Portaria 2914 ( $1,0 \text{ ug.L}^{-1}$ ).

Os ensaios com água tratada para dois dos carvões avaliados, CAG1 e CAG3, indicaram capacidades adsorptivas de mesma magnitude, respectivamente,  $0,43 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $0,78 \text{ mg.g}^{-1}$ , comparadas às alcançadas com água destilada. Para o CAG2, a partir da 18ª hora os resultados mostraram-se incongruentes, inclusive com concentrações superiores à do afluente, apesar do emprego do mesmo protocolo experimental. A despeito de tais problemas experimentais, foi possível identificar o pior desempenho do CAG1 na adsorção de MC-LR. Isso provavelmente ocorreu pelo fato do CAG1 apresentar maiores grãos e, conseqüentemente, menor superfície de contato - conforme denota a Tabela 2.

A literatura sugere que seja necessário carvões mesoporosos (2 nm a 50 nm) para adsorver eficientemente moléculas volumosas como a MC-LR, que possui comprimento em sua maior dimensão superior a 2 nm (Guerra et al. 2015). Tal assertiva parece explicar o bom desempenho do CAG3 que possui pelo menos 33% dos seus poros formados por meso e macroporos e teve a segunda maior capacidade adsorviva.

Para os ensaios subseqüentes com contaminação simultânea dos dois tipos de cianotoxinas, optou-se pelo CAG2 que resultou em maior capacidade de adsorção ( $1,6 \text{ mg.g}^{-1}$ ) nos experimentos com água destilada fortificada com MC-LR.

## REMOÇÃO SIMULTÂNEA DE MICROCISTINA-LR E SAXITOXINA

A análise da remoção simultânea das duas cianotoxinas deu-se em água destilada afluindo à coluna com CAG2, conforme mencionado na Metodologia, à taxa de filtração de  $35 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . As concentrações de MC-LR e saxitoxina-STX na água de estudo foram aproximadamente 50% maiores aos limites estabelecidos pela Portaria 2914, respectivamente,  $1,50 \text{ ug.L}^{-1}$  e  $4,75 \text{ ug.L}^{-1}$ . Os resultados de remoção de ambas cianotoxinas estão apresentados na Figura 2.

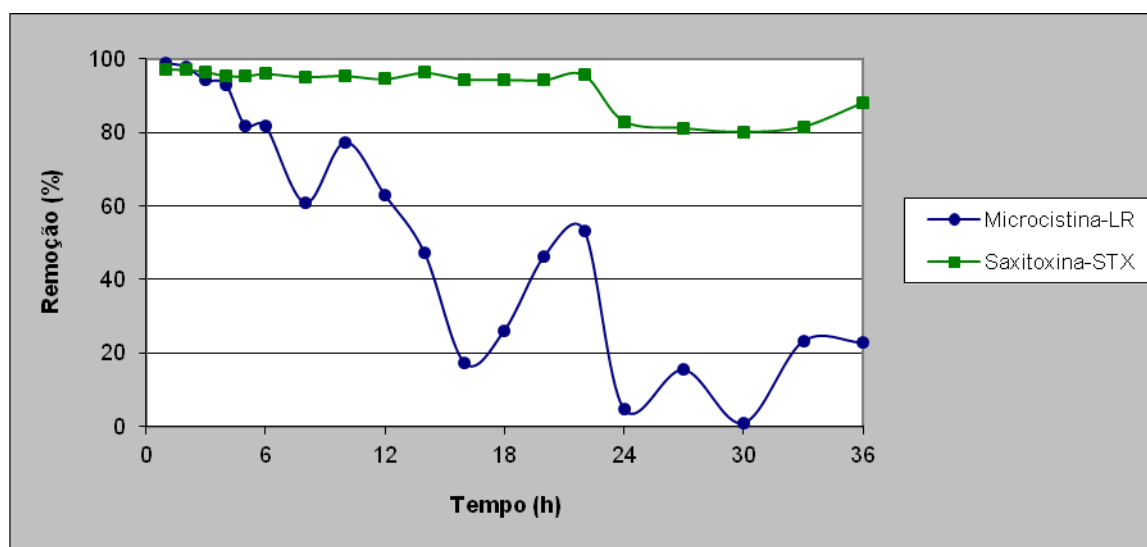


Figura 2: Remoção simultânea (%) de microcistina-LR e saxitoxina-STX em carvão ativado granular ao longo dos ensaios com água destilada

Da análise da Figura 2 é possível constatar maior uniformidade na adsorção de saxitoxina e nítida instabilidade na remoção de MC-LR, quando comparada à verificada aos resultados apresentados na Figura 1. O transpasse em relação à concentração máxima de MC-LR estabelecida pela Portaria 2914 deu-se na 16ª hora e perenemente após 24 h do início do ensaio. Em contrapartida, a adsorção de saxitoxina parece não ter sido influenciada pela presença simultânea de MC-LR, superando-a na disputa pelos sítios ativos do carvão. Como esperado, análise de variância apontou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as remoções de MC-LR e saxitoxina. Tais resultados tornam-se ainda mais significativos pelo fato da definição do carvão ativado granular utilizado nesta etapa (CAG2) ter-se pautado, conforme mencionado na Metodologia, em ensaios específicos de adsorção de MC-LR.

Por fim, a estrutura molecular das duas cianotoxinas estudadas permite melhor compreender os resultados. A forma e o tamanho molecular da saxitoxina dotam-na de melhor adaptação aos microporos do CAG2, intensificando sua remoção por esse carvão que apresenta mais de 90% de microporos (Tabela 2). A molécula de MC-LR possui forma e tamanho pouco compatíveis ao diâmetro médio dos microporos presentes em maioria no CAG2 utilizado. Tal fato justifica a inconstância na adsorção de MC-LR, ao contrário da remoção de saxitoxina que permaneceu praticamente constante em todo o experimento. Esta eficiência de adsorção evidenciou-se predominantemente física, como por interações de Van der Waals, devido à baixa atração eletrostática decorrente da molécula de saxitoxina apresentar em pH mais neutro carga positiva, assim como o CAG2.

## CONCLUSÕES

Fundamentado na revisão da literatura e nos resultados experimentais, pode-se afirmar:

- a adsorção de microcistina-LR mostrou-se mais significativa no carvão ativado granular de casca de coco de dendê de menor granulometria. Entre os dois carvões de maior granulometria, mineral e de casca de coco de dendê, o primeiro apresentou maior eficiência produzindo maior volume de efluente com concentração de microcistina-LR inferior ao preconizado pela Portaria 2914.
- as características das águas de estudo, destilada e tratada, pareceram não influenciar significativamente a adsorção de microcistina-LR, tanto pelos resultados de remoção quanto pela baixa variação das características físico-químicas monitoradas. Esta constatação favorece a perspectiva de aplicação da adsorção em carvão ativado granular em escala real, após a unidade de filtração em camada simples ou dupla camada, no tratamento de águas naturais perenemente eutrofizadas.
- por fim, quando as duas cianotoxinas manifestaram-se simultaneamente, observou-se maior e mais uniforme adsorção de saxitoxina-STX em relação à microcistina-LR, permitindo inferir, a partir dos ensaios, que a adsorção da segunda cianotoxina parece ter sido influenciada pela presença da saxitoxina-STX.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANA - Agência Nacional de Águas - Panorama da Qualidade das Águas do Brasil, ANA, Brasília, 266 p., 2012.
2. APHA; AWWA; WEF – American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.
3. Byrne, A.; Braun, K.; Fabris, R.; Morran, J.; Drikas, M. – Small particles in distribution systems – The effect of improving treatment, *JAWWA*, v.106, n.1, E21-E31, January 2014.
4. Carmichael, W.W. The toxins of cyanobacteria. *Scientific American*, v.1, n.270, p.78-86, 1994.
5. CHOW, C.W.K; DRIKAS, M; HOUSE, M.; BURCH, M.D; VELZEBOER, M.A. The impact of conventional water treatment processes on cells of the Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research*, v.33, n.15, Issue 15, p.3253-3262, 1999.
6. Donati, C.; Drikas, M.; Hayes, R. & Newcombe, G. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, 28 (8), 1735-1742, 1994.
7. DRIKAS, M.; DIXON, M.; MORRAM, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. *Water Research*, v.43, Issue, 20, p.5151-5159, 2009.
8. GUERRA, A.B.; TONUCCI, M.C.; CEBALLOS, B.S.O.; GUIMARÃES, H.R.C.; LOPES, W.S.; AQUINO, S.F.; LIBÂNIO, M. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular, *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.20, n.4, p.603-612, out/dez 2015.
9. HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMB, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*. v.45, n.9, p.2954-64, April 2011.
10. Huang, W.J; Cheng, B.L.; Cheng, Y.L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. n.141, p. 115–122, 2007.
11. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008. <http://www.ibge.gov.br>, acessada em 27 de agosto de 2015.
12. Jurczak, T.; Tarczunska, M.; Izydorzyc K.; Mankiewicz, J.; Zalewski, M.; Meriluoto, J. Elimination of microcystins by water treatment processes – examples from Sulejow Reservoir, Poland. *Water Research*. v.39, p 2394-2406, 2005.
13. Newcombe, G.; Nicholson, B. Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2 (5-6), 271-275, 2002.
14. Snoeyink, V.; Summers, R.S. Adsorption of organic compounds in: *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Mc Graw Hill, New York, USA, p. 13.1-13.76, 1990.
15. Viana-Veronezi, M.; Giani, A.; Melo, C.S.; Gomes, L.L.; Libânio, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.14, n.2, p 193-204, 2009.