UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

AMANDA SATI HIROOKA KOSHIGOE

**Efeito de algicidas sobre as cianobactérias e a microcistina-LR: implicações para
o tratamento avançado de águas de abastecimento com carvão ativado**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2019

AMANDA SATI HIROOKA KOSHIGOE

Efeito de algicidas sobre as cianobactérias e a microcistina-LR: implicações para o tratamento avançado de águas de abastecimento com carvão ativado

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

K86e Koshigoe, Amanda Sati Hirooka
Efeito de algicidas sobre as cianobactérias e a
microcistina-LR: implicações para o tratamento avançado
de águas de abastecimento com carvão ativado / Amanda
Sati Hirooka Koshigoe; orientador Davi Gasparini
Fernandes Cunha. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de
Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2019.

1. Microcystis aeruginosa. 2. Cianotoxinas. 3.
Algicidas. 4. Adsorção. 5. Carvão ativado granular. 6.
Tratamento de águas de abastecimento. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **AMANDA SATI HIROOKA KOSHIGOE**.

Título da dissertação: "Efeito de algicidas sobre as cianobactérias e a microcistina-Lr: implicações para o tratamento avançado de águas de abastecimento com carvão ativado".

Data da defesa: 14/05/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Davi Gasparini Fernandes Cunha**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Erich Kellner**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Profa. Dra. **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC-USP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Assinatura do Julgador

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos
que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Tenho, neste momento, a oportunidade de expressar meus sinceros agradecimentos às pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta importante etapa de minha vida. Não seria possível conceber esta pesquisa apenas com esforço próprio, sendo assim, o que está representado neste documento, é um resultado compartilhado por vários indivíduos. Esta etapa se encerra aqui, mas estou convicta de que é apenas o ponto de partida para novos desafios. Com isso, sei que algumas pessoas permanecem, outras partem e outras novas aparecem em nossas vidas, o que não muda é o fato de que cada uma delas teve e terá a sua importância única em minha vida. Dessa forma, retrato aqui as minhas palavras de gratidão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha por ser um excelente profissional e ser humano, sempre me apoiando e depositando sua confiança na minha capacidade. Hoje sou capaz de enxergar como fui afortunada em ter sua orientação e serei eternamente grata por isso.

A minha família, especialmente a minha mãe, por seu amor incondicional e por ter me criado e educado de maneira que possibilitassem meus sonhos e conquistas.

Aos companheiros do BIOTACE, especialmente Fellipe, Ingrid, Paula e Andressa, que tornaram essa experiência mais agradável e acolhedora, além de proporcionar discussões enriquecedoras que certamente contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Aos egressos Henrique e Larissa que, mesmo não estando mais no laboratório, sempre se mostraram dispostos para sanar minhas dúvidas.

À técnica de laboratório Adriana Poli Miwa por compartilhar seus conhecimentos e habilidades técnicas, que foram essenciais para este trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS/EESC/USP) por estarem dispostos a compartilharem seus conhecimentos e auxiliarem no que fosse necessário.

À Dra. Inessa Lacativa Bagatini, coordenadora da Coleção de Cultura de Microalgas da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), por gentilmente ceder a cepa de *Microcystis aeruginosa* e possibilitar o desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos amigos que fiz ao longo de minha vida e que, apesar da distância, sempre me apoiaram.

Aos novos amigos, que tive oportunidade de conhecer em São Carlos, que tornaram essa caminhada muito mais divertida e proveitosa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo auxílio financeiro à pesquisa (Projeto Universal 406855/2016-1).

“Seja a mudança que você deseja ver no mundo. ”

Mahatma Gandhi

RESUMO

KOSHIGOE, A. S. H. – **Efeito de algicidas sobre as cianobactérias e a microcistina-LR: implicações para o tratamento avançado de águas de abastecimento com carvão ativado.** 2019. 137 f. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2019.

Um grande desafio da atualidade é a crescente ocorrência, em ambientes aquáticos, de cianobactérias potencialmente tóxicas capazes de produzir cianotoxinas como a microcistina. Estratégias de controle de florações incluem a aplicação de algicidas. No entanto, esses produtos podem resultar na liberação de toxinas, que podem não ser removidas da água pelos processos convencionais de tratamento, sendo necessária uma etapa adicional como a adsorção com carvão ativado granular (CAG). A presente pesquisa avaliou com embasamento estatístico o efeito de cinco diferentes algicidas (à base de diuron, carbonato de sódio, polímero catiônico, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio), aplicados em três concentrações distintas, sobre a *Microcystis aeruginosa*, analisando-se a densidade celular, o biovolume, a concentração de potássio e de microcistina-LR extracelular/intracelular. Além disso, foram investigadas as implicações que esses produtos tiveram sobre a adsorção em dois CAGs, por meio de isothermas e modelos cinéticos. Todos os algicidas afetaram a integridade das células, resultando na liberação de microcistina. O último dia experimental (dia 7) foi o que apresentou maior concentração de microcistina extracelular, em que, em alguns casos, houve aumento de 10 vezes da concentração final de microcistina extracelular em relação à concentração inicial. O potencial de liberação de microcistina extracelular ocorreu na seguinte ordem de algicidas: polímero catiônico > sulfato de cobre > peróxido de hidrogênio > carbonato de sódio > diuron. Os algicidas também alteraram o comportamento de adsorção (de monocamada para multicamada), bem como pioraram os ajustes cinéticos. Além disso, enquanto o polímero catiônico praticamente triplicou a capacidade adsorptiva dos carvões, o sulfato de cobre e o peróxido de hidrogênio pioraram o desempenho de ambos. Os algicidas possuem modos diferentes de ação e geraram consequências distintas para os indicadores avaliados, além de alterar a adsorção. Isso pode indicar a necessidade de se considerar a presença desses produtos na elaboração de projetos de estações de tratamento de água (ETAs).

Palavras-chave: *Microcystis aeruginosa*, Cianotoxinas, Algenicidas, Adsorção, Carvão ativado granular, Tratamento de águas de abastecimento.

ABSTRACT

KOSHIGOE, A. S. H. – **Effect of algaecides on cyanobacteria and microcystin-LR: implications for advanced drinking water treatment using activated carbon.** 2019. 137 p. Dissertation (Master) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos – SP, 2019.

A major challenge nowadays is the increasing occurrence in aquatic environments of potentially toxic cyanobacteria capable of producing cyanotoxins such as microcystin. Bloom control strategies include application of algaecides. However, these products may result in toxins release, which may not be removed from water by conventional treatment processes, requiring an additional step such as adsorption with granular activated carbon (GAC). The present study evaluated, using statistical methods, the effect of five different algaecides (diuron, sodium carbonate, cationic polymer, copper sulfate and hydrogen peroxide), applied on *Microcystis aeruginosa* in three different concentrations. We analyzed cell density, biovolume, potassium concentration and extracellular/intracellular microcystin-LR concentration. In addition, we investigated the implications these products had on two GACs adsorption, through isotherms and kinetic models. All algaecides affected cell integrity, resulting in microcystin release. The last experimental day (day 7) was the one that presented the highest extracellular microcystin concentration, in which, in some cases, there was a 10 times increase in the final extracellular microcystin concentration in relation to the initial concentration. The extracellular microcystin release potential occurred in the following order of algaecides: cationic polymer > copper sulfate > hydrogen peroxide > sodium carbonate > diuron. Algaecides also modified adsorption behavior (from monolayer to multilayer), as well as worsened kinetic adjustments. Furthermore, while cationic polymer almost tripled carbons adsorptive capacity, copper sulfate and hydrogen peroxide worsened the performance of both. Algaecides present different modes of action and caused distinct consequences for the evaluated indicator, besides modifying adsorption process. This may indicate the need to consider the presence of these products in water treatment plants (WTPs) designs.

Keywords: *Microcystis aeruginosa*, Cyanotoxins, Algaecides, Adsorption, Granular activated carbon, Drinking water treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma metodológico das etapas da pesquisa.....	51
Figura 2 – Vista do dia 0 do experimento para avaliação do efeito de diferentes algicidas, realizado em erlenmeyers de 250 mL.....	53
Figura 3 – Fluxograma do experimento para análise do efeito da exposição da cianobactéria <i>Microcystis aeruginosa</i> a algicidas. *: a análise de clorofila-a foi realizada apenas no dia 0 e a de concentração de potássio, nos dias 0, 3 e 7.....	54
Figura 4 – Resumo esquemático dos experimentos para os estudos de adsorção.	56
Figura 5 – Efeito dos algicidas I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), II ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$), III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a densidade celular relativa à densidade inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Densidade celular inicial (C_0) = $2,80E+06$ org mL^{-1} . *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações de algicidas e o controle, asteriscos de diferentes cores indicam diferenças significativas para diferentes condições – 0,5x, 1,0x ou 2,0x.	60
Figura 6 – Efeito dos algicidas I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), II ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$), III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre o biovolume relativo ao biovolume inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Biovolume inicial (C_0) = 224.632 mm^3 mL^{-1} . *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações de algicidas e o controle, asteriscos de diferentes cores indicam diferenças significativas para diferentes condições – 0,5x, 1,0x ou 2,0x.	62
Figura 7 – Efeito dos algicidas I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), II ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$), III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de potássio relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 3 e 7. Concentração de potássio inicial (C_0) = $16,55$ mg L^{-1}	64
Figura 8 – Efeito do algicida I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de	

microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = 24,23 $\mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida I e o controle..... 66

Figura 9 – Efeito do algicida I ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = 281,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ 66

Figura 10 – Efeito do algicida II ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = 24,23 $\mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida II e o controle. 67

Figura 11 – Efeito do algicida II ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = 281,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ 67

Figura 12 – Efeito do algicida III ($(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClNO})_n$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = 24,23 $\mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida III e o controle. 68

Figura 13 – Efeito do algicida III ($(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClNO})_n$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = 281,30 $\mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que

apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida III e o controle.....	68
Figura 14 – Efeito do algicida IV ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = $24,23 \mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida IV e o controle.	69
Figura 15 – Efeito do algicida IV ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = $281,30 \mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida IV e o controle.	69
Figura 16 – Efeito do algicida V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = $24,23 \mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida V e o controle.....	70
Figura 17 – Efeito do algicida V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = $281,30 \mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida V e o controle.....	70
Figura 18 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ClNO})_n$), IV ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e V (H_2O_2) em função das massas de CAG1. Concentração inicial (C_0) = $126,07 \mu\text{g L}^{-1}$	71

Figura 19 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2) em função das massas de CAG2. Concentração inicial (C_0) = 133,99 $\mu g L^{-1}$	72
Figura 20 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo de Langmuir do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2).	74
Figura 21 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo de Langmuir do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2).	74
Figura 22 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo de Freundlich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2).	75
Figura 23 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo de Freundlich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2).	75
Figura 24 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e dos extratos contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2) ao longo de 240 minutos utilizando-se o CAG1. Concentração inicial (C_0) = 93,36 $\mu g L^{-1}$	77
Figura 25 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e dos extratos contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2) ao longo de 240 minutos utilizando-se o CAG2. Concentração inicial (C_0) = 93,36 $\mu g L^{-1}$	78
Figura 26 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de pseudo primeira ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2).	79
Figura 27 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo cinético de pseudo primeira ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2).	79
Figura 28 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de pseudo segunda ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III (($C_5H_{12}ClNO$) _n), IV ($CuSO_4.5H_2O$) e V (H_2O_2).	80

Figura 29 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo cinético de pseudo segunda ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C ₅ H ₁₂ ClNO) _n), IV (CuSO ₄ .5H ₂ O) e V (H ₂ O ₂).	80
Figura 30 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de Elovich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C ₅ H ₁₂ ClNO) _n), IV (CuSO ₄ .5H ₂ O) e V (H ₂ O ₂).	81
Figura 31 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de Elovich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C ₅ H ₁₂ ClNO) _n), IV (CuSO ₄ .5H ₂ O) e V (H ₂ O ₂).	81
Figura 32 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de Weber e Morris do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C ₅ H ₁₂ ClNO) _n), IV (CuSO ₄ .5H ₂ O) e V (H ₂ O ₂).	82
Figura 33 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo cinético de Weber e Morris do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C ₅ H ₁₂ ClNO) _n), IV (CuSO ₄ .5H ₂ O) e V (H ₂ O ₂).	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de cianotoxinas de acordo com os efeitos toxicológicos que causam e os respectivos microrganismos envolvidos.	34
Tabela 2 – Síntese de métodos de remediação de florações fitoplanctônicas.	37
Tabela 3 – Comportamento da isoterma de adsorção conforme o fator de separação R_L	44
Tabela 4 – Características da cultura de <i>Microcystis aeruginosa</i> utilizada no experimento....	52
Tabela 5 – Algicidas e suas respectivas propriedades: princípio ativo, nº CAS, fórmula e concentração recomendada pelo fabricante.	53
Tabela 6 – Parâmetros analisados no experimento da Etapa 1 e seus respectivos métodos e dias de amostragem.	55
Tabela 7 – Características dos carvões utilizados na pesquisa.....	56
Tabela 8 – Variação das massas de carvão em 100 mL de solução.	58
Tabela 9 – Tabela síntese de todos os resultados estatisticamente significativos ($p < 0,05$) do dia 7 (final do experimento) da Etapa 1.	71
Tabela 10 – Porcentagem de microcistina removida por 1,0; 2,5; 4,0; 5,5 e 7,0 mg de massa de carvão CAG1 e CAG2.....	73
Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de adsorção dos carvões CAG1 e CAG2.	76
Tabela 12 – Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção dos carvões CAG1 e CAG2.....	83
Tabela 13 – Parâmetros de adsorção por carvão ativado encontrados na literatura.	89
Tabela 14 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre a densidade celular nos dias 1, 3, 5 e 7.	115
Tabela 15 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre o biovolume nos dias 1, 3, 5 e 7.	117
Tabela 16 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre a concentração de microcistina extracelular nos dias 1, 3, 5 e 7.....	119
Tabela 17 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre a concentração de microcistina intracelular nos dias 1, 3, 5 e 7.	121
Tabela 18 – Amostra controle (sem algicida) quanto à densidade celular.	123
Tabela 19 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a densidade celular.....	123
Tabela 20 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a densidade celular. ...	124
Tabela 21 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a densidade celular. ..	124
Tabela 22 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a densidade celular...	125
Tabela 23 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a densidade celular. ...	125

Tabela 24 – Amostra controle (sem algicida) quanto ao biovolume.	126
Tabela 25 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre o biovolume.....	126
Tabela 26 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre o biovolume.	127
Tabela 27 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre o biovolume.	127
Tabela 28 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre o biovolume.....	128
Tabela 29 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre o biovolume.	128
Tabela 30 – Amostra controle (sem algicida) quanto à concentração de potássio.	129
Tabela 31 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a concentração de potássio.	129
Tabela 32 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a concentração de potássio.	129
Tabela 33 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a concentração de potássio.	130
Tabela 34 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a concentração de potássio.	130
Tabela 35 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a concentração de potássio.	131
Tabela 36 – Amostra controle (sem algicida) quanto à concentração de microcistina extracelular.	132
Tabela 37 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a concentração de microcistina extracelular.	132
Tabela 38 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a concentração de microcistina extracelular.	133
Tabela 39 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a concentração de microcistina extracelular.	133
Tabela 40 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a concentração de microcistina extracelular.	134
Tabela 41 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a concentração de microcistina extracelular.	134
Tabela 42 – Amostra controle (sem algicida) quanto à concentração de microcistina intracelular.	135
Tabela 43 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a concentração de microcistina intracelular.....	135

Tabela 44 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a concentração de microcistina intracelular.	136
Tabela 45 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a concentração de microcistina intracelular.	136
Tabela 46 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a concentração de microcistina intracelular.	137
Tabela 47 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a concentração de microcistina intracelular.	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BIOTACE	Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes
C ₀	Concentração inicial
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ELISA	<i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
GAC	<i>Granular Activated Carbon</i>
HSD	<i>Honestly Significant Difference</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standard</i>
LR	Leucina-arginina
PET	Polietileno tereftalato
R ²	Coefficiente de determinação
STX	Saxitoxina
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USACE	<i>United States Army Corps of Engineers</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
USP	Universidade de São Paulo
WTP	<i>Water Treatment Plant</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
2	OBJETIVOS.....	32
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	33
3.1	Cianobactérias e cianotoxinas.....	33
3.2	Remediação de florações de cianobactérias.....	35
3.2.1	Algicidas	38
3.3	Tratamento usual e avançado de águas de abastecimento	41
3.3.1	Adsorção	42
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	Cultivo da cianobactéria para avaliação do efeito de algicidas	51
4.2	Etapa 1: Efeito da exposição da cianobactéria a algicidas.....	52
4.2.1	Análise estatística dos dados.....	55
4.3	Etapa 2: Estudos de adsorção.....	55
4.3.1	Obtenção do extrato de microcistina.....	57
4.3.2	Isotermas de adsorção de microcistina.....	57
4.3.3	Cinética de adsorção de microcistina.....	58
5	RESULTADOS.....	59
5.1	Efeito da exposição de cianobactéria a algicidas	59
5.2	Isotermas de adsorção de microcistina	71
5.3	Cinética de adsorção de microcistina.....	77
6	DISCUSSÃO.....	85
6.1	Efeito da exposição da <i>Microcystis aeruginosa</i> a algicidas.....	85
6.2	Estudos de adsorção	88
7	CONCLUSÕES.....	94
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

ANEXOS..... 113

1 INTRODUÇÃO

O inadequado uso dos recursos hídricos associado às atividades agrícolas e industriais, à urbanização desordenada e ao crescimento populacional tem alterado a condição natural dos mananciais. Uma das consequências indesejáveis desses impactos é o enriquecimento artificial dos corpos d'água pelo aporte excessivo de nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, que pode favorecer o surgimento de florações (*blooms*) fitoplanctônicas. Essas florações caracterizam-se por um aumento descontrolado de algas e cianobactérias, formando uma densa camada na superfície do sistema aquático (LÜRLING; VAN OOSTERHOUT; FAASSEN, 2017) que resulta em consequências prejudiciais aos usos múltiplos da água e aos serviços ecossistêmicos.

A ocorrência de florações gera alterações estéticas e organolépticas pela produção de sabor e odor, além de trazer repercussões negativas em termos de saúde pública pela possível formação de compostos tóxicos, interferindo diretamente na qualidade da água. As toxinas produzidas pelas cianobactérias são denominadas cianotoxinas, podendo provocar prejuízos a seres humanos e animais (ALVES, 2005; CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006). Existe uma grande variedade de cianotoxinas, sendo que a maior causadora de intoxicações é a microcistina (DI BERNARDO; MINILLO; DANTAS, 2010).

A presença de cianobactérias e cianotoxinas pode comprometer o desempenho e o funcionamento das estações de tratamento de água, caso esses locais não estejam preparados para remover esses compostos. As células de cianobactérias, por exemplo, podem ser carregadas até os filtros, obstruindo-os. Além disso, quando se apresentam em quantidade significativa, podem causar odor na água tratada. Dessa forma, existem medidas preventivas e corretivas que visam à eliminação ou minimização das cianobactérias e de seus subprodutos tóxicos resultantes das florações, seja pela redução de nutrientes no manancial (controlando os aportes de nitrogênio e fósforo), pelo uso de técnicas de tratamento de água (aeração, coagulação, floculação, etc.) e/ou pela aplicação de algicidas (DI BERNARDO; MINILLO; DANTAS, 2010).

Uma abordagem apropriada para remediação de florações deveria focar principalmente no controle de nutrientes no manancial, porém normalmente essa opção, embora traga os melhores resultados a longo prazo, é a que apresenta maior custo e demanda tempo. Como alternativa, existem medidas de curto prazo que visam reduzir a abundância de organismos fitoplanctônicos, especialmente as cianobactérias, aplicando-se produtos químicos diretamente no corpo hídrico (JANČULA; MARŠÁLEK, 2011). Nesse contexto, o emprego de algicidas tem sido bastante frequente no controle de florações de algas e cianobactérias principalmente devido ao seu baixo custo (SUN et al., 2018) e facilidade de aplicação/manejo.

No mercado, há uma significativa variedade de algicidas, que podem ser oxidantes ou não, como sulfato de cobre, peróxidos de hidrogênio, sais orgânicos e inorgânicos, permanganatos, entre outros, sendo que o sulfato de cobre é o mais comumente empregado (BRANCO, 1978; FUNASA, 2003). A elevada concentração de sulfato de cobre, porém, pode ocasionar, a longo prazo, prejuízos ao ecossistema e à cadeia alimentar, uma vez que provoca alterações biológicas significativas e permanentes nos consumidores secundários e terciários, como peixes e invertebrados, podendo resultar em sua extinção ou drástica redução populacional (KOROSI; SMOL, 2012).

Outra preocupação relacionada à aplicação dos algicidas está relacionada à possível liberação das toxinas intracelulares das cianobactérias, uma vez que esses produtos têm influência sobre a integridade da membrana da célula, podendo resultar em sua lise. A eficiência da aplicação de algicidas para remoção de cianobactérias e cianotoxinas ainda é pouco conhecida (GREENFIELD et al., 2014), devendo-se também investigar as consequências que a lise celular pode trazer em relação à disponibilização de cianotoxinas ao manancial. Além disso, a indústria química tem disponibilizado continuamente novos produtos para serem empregados como algicidas, sendo assim a presente pesquisa também se dedicou a estudar a eficiência de alguns desses novos compostos.

Alguns autores relataram que os processos de tratamento de água de abastecimento usualmente empregados em grande parte das estações de tratamento, como o “ciclo completo” (coagulação, floculação, sedimentação e filtração), não são capazes de remover completamente as cianotoxinas (HIMBERG et al., 1989; GHERNAOUT; GHERNAOUT; SAIBA, 2010; GUERRA et al., 2015). Sendo assim, é necessário implementar tecnologias avançadas para promover a remoção desses poluentes e garantir a saúde pública. Uma das opções envolve o processo de adsorção utilizando-se carvão ativado. A adsorção é um fenômeno físico-químico em que um composto em fase líquida ou gasosa é retido sobre a superfície de um sólido (adsorvente).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de microcistinas, já tendo sua eficiência comprovada por vários autores (KEIJOLA et al., 1988; FALCONER et al., 1989; HIMBERG et al., 1989; LAMBERT; HOLMES; HRUDEY, 1996). Contudo, pouco se sabe sobre a influência que a aplicação de algicidas no manancial tem sobre o processo de tratamento por adsorção. Dessa forma, investigações ainda são necessárias para determinar o quanto esses algicidas interferem no processo adsorptivo do carvão ativado. Espera-se que a presença desses compostos altere o comportamento, bem como a eficiência do processo de adsorção, uma vez que os componentes desses produtos químicos podem competir pelos sítios ativos de adsorção

ou alterar a cinética do processo adsorptivo. Essa pesquisa também buscou contribuir para o entendimento dessas implicações para o tratamento avançado de águas de abastecimento.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal da presente pesquisa foi avaliar, em escala laboratorial, o efeito do uso de algicidas sobre cianobactérias, além de investigar as implicações do emprego desses produtos químicos sobre o tratamento avançado de águas de abastecimento pelo processo de adsorção por carvão ativado. Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- i. Analisar, com base em indicadores indiretos quantitativos (e.g., densidade celular e biovolume), como diferentes algicidas afetam a integridade da membrana celular da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*;
- ii. Avaliar de que maneira diferentes concentrações e tempos de contato dos algicidas afetam as concentrações de microcistina tanto extracelulares como intracelulares;
- iii. Em função da presença de algicidas na água a ser tratada, determinar as mudanças na capacidade de adsorção de diferentes tipos de carvão ativado granular para remoção de microcistina-LR empregando-se modelos cinéticos e de isoterma.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cianobactérias e cianotoxinas

As atividades antrópicas, decorrentes da constante busca do Homem por conforto e bem-estar, provocam interferências significativas no ambiente aquático, inclusive em mananciais utilizados como fonte de abastecimento. O lançamento de esgoto sanitário sem tratamento, a retirada da vegetação natural dos mananciais, o uso indiscriminado de fertilizantes, resultantes do aumento de atividades agrícolas e industriais, crescimento populacional e urbanização desordenada, levam a um desequilíbrio dos ecossistemas (YANG et al., 2017). O aporte excessivo de nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, favorecem o crescimento exacerbado de organismos fitoplanctônicos, caracterizando o processo de eutrofização (GREENFIELD et al., 2014; LÜRLING; VAN OOSTERHOUT; FAASSEN, 2017).

Como consequência do processo de aumento do estado trófico dos ambientes aquáticos, podem ser observados: alteração na biodiversidade, mortalidade de peixes, diminuição da qualidade da água e proliferação de cianobactérias, comprometendo dessa forma os diversos usos da água. A presença das cianobactérias é preocupante, uma vez que tais microrganismos, além de conferir sabor e odor desagradáveis à água, podem apresentar efeitos potencialmente tóxicos devido a sua capacidade de produzir toxinas (VON SPERLING, 2014; BORTOLI; PINTO, 2015; CARMICHAEL; BOYER, 2016; LÜRLING; VAN OOSTERHOUT; FAASSEN, 2017).

Diferentes fatores ambientais favorecem o predomínio de florações de cianobactérias, tais como intensidade luminosa, estabilidade da água (ambientes lênticos), temperatura, pH (6,5 a 8,5) e presença de nutrientes no corpo hídrico (DOKULIL; TEUBNER, 2000; NIAMIEN-EBROTTIE et al., 2015; GIANNUZZI et al., 2016). Entre estes fatores, a temperatura se destaca como um agente acelerador das florações, já que as cianobactérias geralmente crescem melhor em ambientes com temperaturas acima de 25 °C (PAERL; HUISMAN, 2008). Sendo assim, os atuais cenários de mudanças climáticas e aumento da temperatura global, caso se concretizem, poderão influenciar diretamente a ocorrência e a magnitude dessas florações (NEWCOMBE et al., 2012).

As cianobactérias são organismos procariontes que apresentam grande diversidade morfológica, podendo ser unicelulares ou filamentosas, planctônicas ou bentônicas; além de ocorrer individualmente ou agrupadas em colônias. Devido as suas características (morfológicas e metabólicas), elas são capazes de se proliferar nos mais diversos meios, incluindo ambientes terrestres a aquáticos (CHORUS, 2001; LAU; MATSUI; ABDULLAH, 2015). Várias espécies de cianobactérias podem sintetizar toxinas denominadas cianotoxinas,

mas as causas para a produção de tais metabólitos ainda não são totalmente elucidadas (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

Burford et al. (2016), ao estudarem a cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii*, constataram que cepas tóxicas são capazes de sintetizar cilindrospermopsinas independentemente da fase de crescimento e de fatores como intensidade luminosa, temperatura e presença de nutrientes. No caso das saxitoxinas, os autores supõem que as mesmas sejam produzidas para fins de proteção contra elevada salinidade e/ou dureza da água. Além disso, a produção de toxinas seria uma forma de proteção contra a predação do zooplâncton, uma vez que esta comunidade evita o consumo de cepas tóxicas quando há disponibilidade de cepas não-tóxicas.

Existem duas categorias de cianotoxinas: exotoxinas e endotoxinas (MANNING; NOBLES, 2017). As exotoxinas são secretadas ao longo da vida do organismo, enquanto as endotoxinas constituem a parede celular da cianobactéria e são liberadas no estágio de senescência da célula ou quando ocorre lise celular (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006). Essas toxinas podem ser classificadas de acordo com os efeitos toxicológicos que causam (Tabela 1): neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas (CARMICHAEL et al., 2001; WHO, 2011; BORTOLI; PINTO, 2015; JAKUBOWSKA; SZELAĞ-WASIELEWSKA, 2015).

Tabela 1 – Classificação de cianotoxinas de acordo com os efeitos toxicológicos que causam e os respectivos microrganismos envolvidos.

Classificação	Efeito toxicológico	Classe de cianotoxina	Gênero
Neurotoxina	Bloqueia os impulsos nervosos	Anatoxina-a, anatoxina-a (s), saxitoxina	<i>Anabaena</i> , <i>Oscillatoria</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Cylindrospermopsis</i>
Hepatotoxina	Prejudica as células do fígado	Microcistina, nodularina, cilindrospermopsina	<i>Anabaena</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Oscillatoria</i> , <i>Nostoc</i> , <i>Anabenopsis</i> , <i>Hapalosiphon</i> , <i>Nodularia</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Umezaka</i>
Dermatotoxina	Provoca irritação na pele	Lipopolissacarídeos	Cianobactérias em geral

Fonte: Codd et al. (1999), Carmichael (2000), Bortoli e Pinto (2015) e Manning e Nobles (2017)

Entre as diversas cianotoxinas, existem as microcistinas, que são hepatotoxinas capazes de provocar efeitos tóxicos significativos ao ser humano e aos animais (AZEVEDO et al., 2002; JAKUBOWSKA; SZELAĞ-WASIELEWSKA, 2015). As microcistinas podem ser produzidas

por gêneros como *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Cylindrospermopsis*, *Oscillatoria*, *Synechocystis*, *Aphanizomenon*, etc. Vale ressaltar que o gênero *Microcystis* é o mais conhecido mundialmente e tem sido muito estudado nas últimas décadas, mas ainda existem poucas pesquisas quanto à produção de outras cianotoxinas, como a anatoxina-a, por este gênero (HARKE et al., 2016).

3.2 Remediação de florações de cianobactérias

Algumas estratégias podem ser adotadas para evitar, minimizar ou remediar a floração de cianobactérias, devendo-se priorizar as ações preventivas do processo de eutrofização no manancial. Tais medidas consistem no controle do aporte de nutrientes (nitrogênio e fósforo) responsáveis pelo crescimento de cianobactérias (WHO, 2011; KIM, 2012; PAERL; OTTEN, 2013). No entanto, esse controle ainda é muito desafiador, uma vez que a significativa parcela desses aportes se dá de forma difusa, sendo a agricultura uma das principais fontes poluidoras (SCAVIA et al., 2016). Esses aportes ocorrem em diversos pontos ao longo do corpo hídrico e caracterizam-se por responder diretamente às condições hidrológicas, já que são transportados por meio da drenagem pluvial (ANTONIAZZI, 2008; VON SPERLING, 2014). Ressalta-se, porém, que em países como o Brasil, as fontes pontuais, decorrentes do lançamento de esgoto, ainda são grandes cargas poluidoras.

O biocontrole é uma alternativa de remediação para reduzir a floração de algas e cianobactérias, na qual é possível empregar organismos, como carpas e outras espécies de peixes, que se alimentam dos organismos fitoplanctônicos (GRANQUIST et al., 2010). Yi et al. (2016) avaliaram duas espécies de carpas, *Hypothalmichthys molitrix* e *Hypothalmichthys nobilis*, no controle de florações de cianobactérias e verificaram que a presença dos peixes suprimiu a diversidade e densidade do fitoplâncton, sendo que a espécie *Hypothalmichthys molitrix* apresentou maior eficácia. Segundo os autores, isso ocorreu devido à maior facilidade que essa espécie tem em consumir algas de pequeno porte, por possuir rastros branquiais menos dispersos, sendo assim capazes de filtrar e reter partículas menores.

Outra forma de biocontrole se dá por meio de macrófitas aquáticas, que competem com as algas e cianobactérias por luz solar e nutrientes. Essa prática deve ser realizada de modo a estimular a proliferação das plantas, que competiriam com algas/cianobactérias e, assim, dominariam o ambiente (PAERL et al., 2016; HERMAN et al., 2017). Estudos indicam que outro mecanismo de controle de cianobactérias pode ocorrer por meio de aleloquímicos produzidos pelas macrófitas, capazes de inibir o crescimento de cianobactérias, principalmente ao dificultar ou impossibilitar o processo de fotossíntese (MOHAMED, 2017).

Chang, Eigemann e Hilt (2012) observaram a inibição do crescimento de *Microcystis aeruginosa* quando cultivada em cultura pura contendo algas verdes ou aleloquímicos produzidos por macrófitas. Contudo, quando esses dois fatores (algas verdes e aleloquímicos) foram testados concomitantemente, a inibição foi revertida, resultando em um aumento do crescimento da cianobactéria. Dessa forma, pressupõe-se que em condições *in situ*, onde existe elevada probabilidade da ocorrência simultânea de ambos os fatores, os aleloquímicos testados podem contribuir para o crescimento de cianobactérias, ao invés de inibi-lo. Nota-se a necessidade de se desenvolverem mais pesquisas para identificar quais espécies de macrófitas apresentam melhor desempenho na inibição de cianobactérias (MOHAMED, 2017), bem como quais fatores podem influenciar os efeitos alelopáticos das macrófitas sobre esses organismos (CHANG; EIGEMANN; HILT, 2012).

Existem estudos em andamento quanto ao uso de bactérias que degradam ativamente as cianotoxinas ao utilizá-las como fonte de alimento e energia. Mais de 40 cepas isoladas de reservatórios na Ásia, América do Norte e do Sul, África e Austrália demonstraram capacidade de biodegradação (DZIGA et al., 2017), mas é evidente que os estudos nessa área ainda estão em fase inicial e a aplicabilidade, bem como os impactos à biota, são pouco conhecidos (MOU et al., 2013). Além dos organismos procariontes (bactérias), existem os organismos eucariontes como fungos, zooplâncton e plantas aquáticas que também têm demonstrado capacidade de degradar microcistina (LI; LI; LI, 2017).

Dziga et al. (2017) analisaram a ocorrência de microcistina em 21 lagos e reservatórios europeus, com histórico de formação de florações de cianobactérias, e observaram a biodegradação da toxina em 86% das amostras (18 dentre 21). A maior redução de microcistina foi verificada em amostras com pH entre 8,2 e 8,3, enquanto as amostras com pH acima de 8,5 apresentaram redução 47 vezes menor. Dessa forma, os pesquisadores concluíram que a biodegradação de microcistina é um fenômeno comum na Europa Central e ocorre em corpos hídricos com diferentes estados tróficos.

Em algumas localidades, o controle da eutrofização é feito aplicando-se argilas, que podem ser distribuídas nas regiões com floração e funcionam como flocculantes (PIERCE et al., 2004; YU; SENGCO; ANDERSON, 2004; PARK et al., 2013). Esses compostos são capazes de promover a aglutinação das partículas presentes na água, tais como células, toxinas e nutrientes que sedimentam com maior rapidez e acabam por reduzir a densidade das florações (SENGCO; ANDERSON, 2004); as células, ao sedimentarem, param de crescer e morrem (YU et al., 2017). Vale ressaltar que a argila utilizada não deve conter nutrientes, nem substâncias nocivas/tóxicas. Embora essa tecnologia já esteja sendo aplicada em algumas regiões, é

importante lembrar que ainda são necessárias mais investigações quanto à capacidade de floculação e aos impactos à comunidade bentônica (KIM, 2012).

Pierce et al. (2004) estudaram a remoção do dinoflagelado *Karenia brevis* e de suas neurotoxinas (brevetoxina) por meio da aplicação de argila. Culturas de *Karenia brevis* foram mantidas em contato com a argila por um período de 14 dias e grande parte da remoção ocorreu nas 24h iniciais, com porcentagens de $85\pm 4\%$ para células e $90\pm 18\%$ para toxinas. Entretanto, ao final de 14 dias, observou-se a liberação de uma parcela das toxinas que haviam sido retidas na argila.

Com o intuito de otimizar o controle de florações por meio de flocculantes de argila, Yu et al. (2017) avaliaram os fatores principais que afetam a eficiência de floculação. De acordo com os autores, as propriedades da superfície das partículas de argila são fatores críticos para o aumento da eficiência do processo de floculação. Ao aumentar as cargas positivas da superfície da argila, é possível reforçar as ligações entre as partículas de argila e as células de algas e, com isso, melhorar a remoção dos organismos presentes nas florações.

Uma outra prática muito comum na remediação de florações é o controle químico realizado por meio do uso de algicidas, que consiste basicamente na aplicação de algum produto químico nas áreas afetadas pelas cianobactérias (JANČULA; MARŠÁLEK, 2011; GU et al., 2017; HERMAN et al., 2017). O vasto emprego dessa solução está relacionado principalmente à facilidade de aplicação e manejo, além da acessibilidade no mercado. Na Tabela 2, apresenta-se uma síntese dos métodos de remediação, sendo que os algicidas serão mais profundamente abordados no item 3.2.1 a seguir.

Tabela 2 – Síntese de métodos de remediação de florações fitoplanctônicas.

Método		Descrição	Referência
Controle de nutrientes		Redução do aporte de nutrientes (nitrogênio e fósforo).	KIM (2012); PAERL; OTTEN (2013); WHO (2011)
Biocontrole	Peixes	Predação de algas e cianobactérias.	GRANQUIST et al. (2010); YI et al. (2016)
	Macrófitas	Competição com as algas e as cianobactérias por luz solar e nutrientes. Produção de aleloquímicos inibidores.	HERMAN et al. (2017); PAERL et al. (2016); MOHAMED (2017)
	Bactérias	Biodegradação (fonte de alimento e energia).	MOU et al. (2013); DZIGA et al. (2017)

Continuação da Tabela 2.

Floculantes de argila	Aglutinação das partículas presentes na água intensificando o processo de sedimentação.	SENGCO; ANDERSON (2004); KIM (2012); YU; SENGCO; ANDERSON, (2004); PARK et al. (2013)
Algicidas	Aplicação de produtos químicos para promover a eliminação de algas e cianobactérias.	HERMAN et al. (2017); JANČULA; MARŠÁLEK (2011); GU et al. (2017)

3.2.1 Algicidas

É possível encontrar uma significativa variedade de algicidas, que podem ter propriedades oxidativas ou não, tais como sulfato de cobre, cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio, sais orgânicos e inorgânicos, permanganatos, etc (JANČULA; MARŠÁLEK, 2011; ZHOU et al., 2013). O algicida mais conhecido e que ainda continua sendo utilizado, no mundo e também no Brasil, é o sulfato de cobre (FUNASA, 2003; CETESB, 2017; KANSOLE; LIN, 2017) devido a sua eficiência, facilidade de aplicação e baixo custo (FAN et al., 2013; GREENFIELD et al., 2014).

Salienta-se que cada composto apresenta um mecanismo de ação sobre as células de cianobactéria, mas todos são considerados pesticidas “de contato”, já que prejudicam apenas as células que entraram em contato ou foram expostas ao algicida (USACE, 2012). O sulfato de cobre, por exemplo, possui íons de cobre que se ligam a grupos funcionais de moléculas de proteína em fungos e algas. Tal processo causa desnaturação proteica, provocando danos à célula que podem resultar na liberação do seu conteúdo (USEPA, 2009). Já o carbonato de sódio peroxihidratado danifica a membrana celular formando radicais livres de hidroxila (USACE, 2012). O herbicida diuron, ainda bastante utilizado no Brasil, inibe a fotossíntese ao bloquear o Fotossistema II. O composto se liga à proteína D1, no sítio onde se acopla a plastoquinona Qb, impedindo o transporte de elétrons (NIMBAL et al., 1996)

Produtos com propriedade oxidativa, por sua vez, oxidam quimicamente as macromoléculas (proteínas, lipídios, carboidratos e ácidos nucleicos) que compõem a célula (FINNEGAN et al., 2010; MCDONNELL, 2014). Esses compostos geralmente apresentam baixo peso molecular e, desse modo, passam facilmente através das membranas celulares, sendo assim capazes de reagir com os componentes celulares internos, ocasionando a morte da célula (DENYER; STEWART, 1998).

Existem também os polímeros catiônicos, que são considerados inerentemente antimicrobianos devido a sua carga positiva (HUNG et al., 2018). O mecanismo de inativação

desses produtos é atribuído à troca iônica entre as cargas positivas do polímero e os cátions contidos na membrana celular, resultando em perda de integridade da membrana e ruptura da célula (KÜGLER; BOULOUSSA; RONDELEZ, 2005; LICHTER; RUBNER, 2009; XU et al., 2019).

A substância química deve satisfazer a alguns requisitos para ser empregada como algicida: proporcionar elevada toxicidade em relação às algas; não ser exigida em grandes concentrações de maneira que não resulte em um custo de tratamento muito elevado; apresentar facilidade de acesso no mercado; não ser tóxica a seres humanos, animais e plantas nas concentrações empregadas (BRANCO, 1978; MANCUSO, 1987).

O controle de organismos por meio de algicidas deve ser feito antes que a espécie de cianobactéria atinja números de células muito elevados (FUNASA, 2003), uma vez que a eliminação repentina de uma grande quantidade de cianobactérias pode ocasionar diversos inconvenientes, tais como formação de sabor e odor desagradáveis, liberação de substâncias tóxicas (FAN et al., 2013), aumento da demanda química de oxigênio, entre outros (BRANCO, 1978). A maior preocupação quanto à aplicação desses produtos químicos está relacionada à liberação das toxinas intracelulares das cianobactérias resultantes da lise celular, visto que os algicidas são incapazes de transformar ou degradar quimicamente as cianotoxinas (FUNASA, 2003; BARRINGTON; GHADOUANI, 2008).

O sulfato de cobre é o composto mais utilizado atualmente, a exemplo do reservatório Guarapiranga (SP), no qual chegaram a ser aplicadas, segundo relatórios da CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), aproximadamente 400 ton $\text{CuSO}_4 \text{ mês}^{-1}$ (BEGHELLI et al., 2015) no período entre 2006 e 2011. Existem vários estudos que já comprovaram a influência que ele tem sobre a integridade da membrana da célula, resultando na lise da mesma e tendo como efeito colateral a liberação de toxinas intracelulares (FAN et al., 2013; ZHOU et al., 2013). Tsai (2015) observou lise celular de *Microcystis aeruginosa* e consequente liberação de microcistina ao aplicar concentrações entre 160 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$ e 1000 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$. No entanto, com a aplicação de uma concentração mínima requerida de cobre para inibição do crescimento de *Microcystis aeruginosa* (80 $\mu\text{g Cu L}^{-1}$), o autor reportou redução na densidade celular, sem comprometer a integridade das células. Consequentemente, houve menor liberação de microcistina na água.

Além de provocar a lise das células de cianobactérias, o sulfato de cobre pode intoxicar diretamente os organismos aquáticos (MCKNIGHT; CHISHOLM; HARLEMAN, 1983), como também formar resíduos que se acumulam nos sedimentos do meio aquático ou nos próprios organismos (QIAN et al., 2010; ZHOU et al., 2013). Iwinski et al. (2017) relataram que o sulfato

de cobre é capaz de diminuir a abundância e diversidade de bactérias capazes de degradar microcistina, uma vez que dosagens consideradas elevadas ($>1,0 \text{ mg Cu L}^{-1}$) podem reduzir significativamente a taxa de biodegradação. Ao aplicar dosagens $\leq 1,0 \text{ mg Cu L}^{-1}$, a biodegradação de microcistina-LR ocorreu a uma taxa de 41 a 53 $\mu\text{g microcistina L}^{-1}\text{d}^{-1}$; quando essa dosagem foi aumentada para $5,0 \text{ mg Cu L}^{-1}$, a taxa diminuiu para 3 a 7 $\mu\text{g microcistina L}^{-1}\text{d}^{-1}$.

O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado como alternativa ao sulfato de cobre na inativação de cianobactérias por ser um agente oxidante bastante eficaz e pouco prejudicial ao meio ambiente, já que os produtos finais de sua reação (água e oxigênio) não são tóxicos (ZHOU et al., 2013). Estudos demonstraram que o composto é eficiente na destruição da célula de cianobactérias (BARRINGTON; GHADOUANI, 2008; KANSOLE; LIN, 2017), mas isso pode propiciar a liberação das toxinas intracelulares (ZHOU et al., 2013).

Em contrapartida, alguns autores indicam que o peróxido de hidrogênio tem potencial liberar menores concentrações de toxina na água. Fan et al. (2014) ressaltaram que esse produto químico apresenta uma taxa de oxidação da toxina mais rápida do que a taxa de liberação da mesma. Qian et al. (2010), por sua vez, concluíram que o peróxido de hidrogênio pode inibir a transcrição dos genes responsáveis pela fotossíntese ou, ainda, danificar os pigmentos fotossintetizantes. Ainda assim, considerando-se a facilidade de degradação do composto em oxigênio e água, os custos envolvidos, bem como os efeitos sobre o ecossistema aquático, são necessários mais estudos para determinar a sua viabilidade de aplicação.

Pesquisadores têm buscado novos processos químicos, físicos e biológicos para promover a remoção de algas e cianobactérias (PANG et al., 2013). Atualmente, existem vários estudos em andamento visando ao controle de algas e cianobactérias, tais como algicidas ácidos (PANG et al., 2013); d-limoneno (CALOMENI et al., 2015); metais à base de alumínio, ferro e cálcio; fotossensibilizadores como ftalocianina e dióxido de titânio; herbicidas como diuron e endothall (JANČULA; MARŠÁLEK, 2011). Jančula e Maršálek (2011) citam também os produtos químicos derivados de compostos naturais, que parecem ser uma alternativa promissora, embora ainda apresentem um custo elevado devido à dificuldade de produção/extração com elevada pureza. Evidentemente todos esses produtos apresentam vantagens e desvantagens, sendo necessário desenvolver mais pesquisas para determinar uma dosagem ideal que promova um equilíbrio apropriado entre a remoção de cianobactérias e a não liberação de substâncias tóxicas.

3.3 Tratamento usual e avançado de águas de abastecimento

Muitas vezes os processos de remediação de florações, sejam eles físicos, químicos ou biológicos, não são suficientes para solucionar os inconvenientes provocados pelas cianobactérias e cianotoxinas. Sendo assim, é fundamental acrescentar outra solução para remover esses organismos e garantir a qualidade da água, especialmente se o manancial é utilizado para abastecimento público. Essa solução compreende as diversas etapas de tratamento existentes em uma estação de tratamento de água (ETA), que podem envolver operações unitárias como coagulação, floculação, sedimentação, flotação e filtração (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; BROOKE et al., 2008), além de etapas de tratamento avançado.

Himberg et al. (1989) afirmaram que o processo de floculação/filtração/cloração removeu no máximo 32% das hepatotoxinas de *Microcystis* e *Oscillatoria*, com a concentração inicial de toxina variando entre 30 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo pouco indicado para tratamento de águas contendo cianobactérias. Além disso, o estudo sugeriu que uma parte das toxinas pode ter sido liberada pelas células durante o processo de floculação. Keijola et al. (1988) também verificaram que não houve remoção significativa de microcistina pelo processo combinado de coagulação, sedimentação, filtração rápida em areia e cloração. A filtração lenta, por outro lado, apresentou resultados promissores ao remover uma parcela substancial (até 86%) de toxinas em sua etapa de tratamento biológico, promovido pelo biofilme formado no filtro.

O processo de filtração rápida tem como propósito remover os compostos particulados presentes na água por meio de algum material granular, como areia ou cascalho. O tamanho reduzido das cianobactérias, no entanto, dificulta a sua remoção por mecanismo físico pelo uso de filtros (DRIKAS et al., 2001). Dessa forma, o sistema de filtração, empregado sem estar associado a nenhum outro processo, não é recomendado para o tratamento de águas contendo cianobactérias (PETRUSEVSKI et al., 1993). Mouchet e Bonnélye (1998), ao estudarem um sistema de filtração direta (sem uso prévio de oxidantes ou coagulantes), relataram baixas eficiências de remoção de organismos fitoplancctônicos (de 10% a 75%), que variaram conforme a espécie de alga/cianobactéria. Além disso, a filtração rápida pode apresentar riscos ao sistema, uma vez que a morte e lise das cianobactérias retidas nos filtros podem resultar em uma liberação significativa de cianotoxinas (CHORUS; BARTRAM, 1999; DRIKAS et al., 2001; HE et al., 2016).

As tecnologias de tratamento de água do denominado “ciclo completo” podem não ser capazes de remover completamente as cianotoxinas. Desse modo, torna-se necessário incluir uma forma de tratamento complementar, que faz o uso de tecnologias avançadas, como por exemplo: oxidação, filtração por membranas, osmose reversa, processos biológicos

(biodegradação) e adsorção (CHORUS; BARTRAM, 1999; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017), sendo essa última mais profundamente abordada no item 3.3.1 a seguir.

3.3.1 Adsorção

O processo de adsorção consiste em uma transferência de massa, em que substâncias presentes em meio líquido ou gasoso acumulam-se na superfície de um sólido, sendo assim removidas. A substância que se acumula, ou seja, que é adsorvida, é denominada adsorvato, ao passo que o sólido receptor é o adsorvente (LETTERMAN, 1999). Durante esse processo, espécies dissolvidas concentram-se na superfície do sólido de duas maneiras: por reação química (quimissorção / adsorção química) ou por atração física (fisissorção / adsorção física) à superfície (REYNOLDS; RICHARDS, 1996; NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção física ou fisissorção é um processo rápido causado por mecanismos de ligação não-específica, principalmente as forças de van der Waals (REYNOLDS; RICHARDS, 1996; RADHIKA et al., 2018), sendo assim considerada uma interação relativamente fraca (NASCIMENTO et al., 2014). É o mecanismo mais comum para remoção de adsorvatos no tratamento de água, além de ser considerado exotérmico (calor de adsorção entre 4 e 40 kJ mol⁻¹) e reversível, já que o adsorvato desorve em resposta a uma diminuição na concentração da solução (CRITTENDEN et al., 2012).

A adsorção química ou quimissorção, por outro lado, é raramente observada no tratamento de água e normalmente não é reversível, uma vez que se dá pela reação química entre o adsorvente e o adsorvato (REYNOLDS; RICHARDS, 1996). Essa reação acarreta em transferência de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, podendo ocorrer uma ligação química com a superfície. Caso aconteça um processo de dessorção, haverá alteração química do adsorvato (CRITTENDEN et al., 2012). Com o intuito de averiguar a capacidade adsortiva dos adsorventes, ou seja, a quantidade de adsorvato que um adsorvente consegue acumular, vários estudos envolvendo modelos matemáticos foram desenvolvidos ao longo dos anos. Tais modelos são relacionados às isotermas de adsorção e à cinética.

3.3.1.1 Isotermas de adsorção

A afinidade do adsorvato por um adsorvente pode ser estimada por meio de isotermas de adsorção, que são usadas para descrever a quantidade de adsorvato que pode ser adsorvido em um adsorvente no equilíbrio e a uma temperatura constante (CRITTENDEN et al., 2012). Diversas equações de isotermas foram propostas para ajustar os dados obtidos em experimento, sendo as de Langmuir e Freundlich as mais comumente utilizadas (NASCIMENTO et al., 2014)

e empregadas em estudos de adsorção por vários autores (AKSU; KABASAKAL, 2004; PÉREZ-MARÍN et al., 2007; CHUNG et al., 2015; BASERI; TIZRO, 2017; STROMER; WOODBURY; WILLIAMS, 2018).

O modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente é homogênea e independente, formando uma monocamada (CHUNG et al., 2015; GHOSAL; GUPTA, 2017). A isoterma é baseada nos seguintes pressupostos: os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada, existe um número definido de sítios, sendo que cada um deles pode comportar apenas uma molécula (NASCIMENTO et al., 2014).

A Equação 1 representa aquela proposta por Langmuir (1918).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

A Equação 1 pode ser reescrita em sua forma linearizada, conforme Equação 2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (2)$$

Em que:

q_e : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

A constante K_L refere-se à energia de adsorção e pode ser determinada pelo intercepto do gráfico (C_e/q_e) versus C_e , enquanto o valor de q_{max} pode ser determinado pela inclinação da reta (LOPES, 2017).

A viabilidade do processo de adsorção (Tabela 3) pode ser investigada pelo fator de separação R_L (DAWOOD; SEN; PHAN, 2014). Tal fator, que é adimensional, pode ser calculado pela Equação 3 (HALL et al., 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Em que:

R_L : fator de separação;

K_L : constante de adsorção de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$);

C_0 : concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}).

Tabela 3 – Comportamento da isoterma de adsorção conforme o fator de separação R_L .

Condição do fator de separação R_L	Comportamento da isoterma de adsorção
$R > 1$	Desfavorável
$R = 1$	Linear
$0 < R < 1$	Favorável
$R = 0$	Irreversível

Fonte: Geçgel, Kocabiyik e Üner (2015) e Stromer, Woodbury e Williams (2018).

O modelo de Freundlich, por sua vez, foi obtido a partir de uma correlação empírica e considera que a superfície do adsorvente é heterogênea, com uma distribuição não uniforme e que não é restrita a uma única camada (CRITTENDEN et al., 2012; GHOSAL; GUPTA, 2017). Por ser uma equação exponencial, assume que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta de acordo com a concentração do adsorvato (PÉREZ-MARÍN et al., 2007).

A equação de Freundlich (Equação 4) costuma proporcionar um melhor ajuste para os dados de adsorção por carvão ativado granular (CAG) se comparada com a equação de Langmuir, uma vez que existe uma distribuição de sítios com diferentes energias de adsorção (CRITTENDEN et al., 2012).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

A Equação 4 pode ser escrita em sua forma linearizada conforme Equação 5.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Em que:

q_e : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($L\ mg^{-1}$).

De acordo com Pérez-Marín et al. (2007), as constantes K_F e $1/n$ indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente. Esses parâmetros podem ser determinados a partir do gráfico q versus $\log C_e$, que fornecerá a inclinação $1/n$ e o intercepto $\log K_F$ (FEBRIANTO et al., 2009).

Uma adsorção favorável usualmente tende a ter um valor de $1/n$ entre 0,1 e 1. Quanto maior o valor de n , e consequentemente menor valor de $1/n$, mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente, resultando em uma isoterma horizontal e irreversível. Por outro lado, quando o valor de $1/n$ for igual a 1, a adsorção será linear indicando que as energias são idênticas em todos os sítios de adsorção, ou seja, o adsorvente tem estrutura homogênea (NASCIMENTO et al., 2014). Caso $1/n$ seja menor que 1, o adsorvente será heterogêneo e com ampla distribuição dos sítios de adsorção. Ao fixar os valores de C_e e $1/n$, quanto maior for o valor de K_F maior será a capacidade de adsorção (ARAÚJO, 2017).

3.3.1.2 Cinética de adsorção

A determinação dos parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção permite otimizar os mecanismos de adsorção, expressar a dependência das propriedades da superfície do adsorvente aos resultados de sorção, determinar as capacidades adsorptivas e projetar efetivamente os sistemas de adsorção (HO; WASE; FORSTER, 1996).

Ao longo dos anos, uma grande variedade de modelos cinéticos foi desenvolvida: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, pseudo n ordem, Elovich, Crank, Boyd Bangham, Weber e Morris, volume de poros e difusão (QIU et al., 2009; NASCIMENTO et al., 2014; LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015; LARGITTE; PASQUIER, 2016). Entre eles, os mais comuns são os dois primeiros (SIMONIN, 2016; MOUSSOUT et al., 2018).

Lagergren (1898) apresentou a equação de pseudo primeira ordem para descrever o processo cinético de adsorção em sistema líquido-sólido, baseada na capacidade adsorptiva de sólidos. Acredita-se que esse modelo, conforme apresentado na Equação 6, seja o primeiro relacionado à taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção (QIU et al., 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Integrando-se a Equação 6 nos limites de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 7.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

A Equação 7 pode ser reescrita conforme Equação 8 ou em sua forma linearizada (Equação 9).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (9)$$

Em que:

k_1 : constante de taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por unidade de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1});

t : tempo de contato (min).

Os valores de q_e e k_1 podem ser determinados a partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ *versus* t , respectivamente (NASCIMENTO et al., 2014; LOPES, 2017).

O modelo cinético de pseudo segunda ordem é bem similar ao modelo de pseudo primeira ordem (LARGITTE; PASQUIER, 2016), também baseado na capacidade adsorativa do adsorvente. Assume-se que a adsorção tem comportamento de segunda ordem e o parâmetro limitante do processo é a adsorção química, que envolve forças de valência por meio de distribuição ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (QIU et al., 2009).

A Equação 10 expressa a forma diferencial do modelo de pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Integrando-se a Equação 10 nos limites de t de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a forma linear do modelo (Equação 11).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (11)$$

Em que:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

q_e e q_t : quantidades adsorvidas por unidade de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1});

t : tempo de contato (min).

Os valores de q_e e k_2 podem ser determinados a partir do intercepto e da inclinação da reta apresentada no gráfico (t/q_t) *versus* t . Caso o modelo cinético de pseudo segunda ordem seja aplicável, a plotagem do gráfico (t/q_t) *versus* t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO et al., 2014).

A Equação 11 pode ser reescrita conforme Equação 12.

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \quad (12)$$

Outro modelo cinético a ser considerado é o de Elovich, que foi estabelecido para descrever a cinética de quimissorção (PÉREZ-MARÍN et al., 2007). A equação tem sido aplicada de forma satisfatória em alguns processos de quimissorção e demonstra englobar uma ampla gama de taxas de adsorção lenta, além de ser uma equação frequentemente válida para sistemas em que a superfície de adsorção é heterogênea (VAGHETTI et al., 2009).

A Equação 13 expressa a forma diferencial do modelo de Elovich.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (13)$$

Integrando-se a Equação 13 nos limites de t de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 14.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\beta} \ln t_0 \quad (14)$$

Sendo: $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$

Se t for muito maior que t_0 , a equação pode ser simplificada conforme Equação 15.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) - \frac{1}{\beta} \ln t \quad (15)$$

Em que:

α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$);

β : constante de dessorção (mg g^{-1});

q_t : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente no tempo t , (mg g^{-1});

t : tempo de contato (min).

O gráfico q_t *versus* $\ln t$ resulta em uma reta, da qual é possível obter os parâmetros α e β a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente (NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de Weber e Morris, por sua vez, considera que, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade de adsorção, a remoção do adsorvato varia de acordo com a raiz quadrada do tempo (NASCIMENTO et al., 2014). A taxa de adsorção pode ser limitada pelos seguintes fatores: concentração e tamanho da molécula do adsorvato, poros do adsorvente, afinidade adsorvato-adsorvente e grau de mistura (LORENC-GRABOWSKA; RUTKOWSKI, 2014).

O coeficiente de difusão intrapartícula (k_i) pode ser definido pela Equação 16.

$$q_t = k_i t^{0,5} + C \quad (16)$$

Em que:

k_i : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$);

C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1});

q_t : quantidade adsorvida por unidade de adsorvente no tempo t , (mg g^{-1});

t : tempo de contato (min).

Os valores de k_i e C podem ser determinados a partir do intercepto e da inclinação da reta apresentada no gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

3.3.1.3 Carvão ativado

O carvão ativado é um material amplamente empregado e apresenta uma extensa gama de tamanhos de poros, que conferem elevada área superficial e possibilitam a retenção de moléculas constituintes de diferentes poluentes. Além disso, pode ser encontrado no mercado em duas formas: em pó (CAP), com partículas de 20 a 50 μm , ou granular (CAG), com partículas de 0,5 a 3 mm (CRITTENDEN et al., 2012).

Os poros do carvão ativado são categorizados de acordo com o seu tamanho (NEWCOMBE, 2006):

- Microporos primários: diâmetro $< 0,8$ nm;
- Microporos secundários: diâmetro entre 0,8 e 2 nm;
- Mesoporos: diâmetro entre 2 e 50 nm;
- Macroporos: diâmetro > 50 nm.

Newcombe (2006) afirma que o processo de adsorção por carvão ativado é complexo e pode ser dividido em quatro estágios: difusão do meio líquido para a superfície da partícula, difusão pela película líquida sobre a superfície, difusão pela estrutura de poros do carvão e, por fim, remoção do meio líquido no sítio de adsorção. Os dois primeiros processos dependem dos parâmetros físicos do sistema, como o grau de mistura para o CAP e a vazão para o CAG. Os dois últimos, por sua vez, dependem da distribuição do tamanho dos poros e da química da superfície. Em geral, a energia mais favorável para adsorção é fornecida por poros ligeiramente maiores que a molécula a ser adsorvida, uma vez que haverá mais pontos de contato para adesão do composto.

Vários autores já estudaram a remoção de microcistina por meio do uso de carvão ativado e comprovaram a sua eficiência (KEIJOLA et al., 1988; HIMBERG et al., 1989; LAMBERT; HOLMES; HRUDEY, 1996; ARAÚJO et al., 2018). Albuquerque Júnior et al. (2008) analisaram a remoção de microcistina-LR por fibras de carvão ativado provenientes de resíduos da agricultura e observaram que, após um tempo de contato de 10 minutos, houve uma remoção de 98% considerando-se uma concentração inicial de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende das características inerentes ao adsorvente, resultantes, principalmente, da forma de ativação e do material utilizado para sua produção (PENDLETON; SCHUMANN; WONG, 2001; HUANG; CHENG; CHENG, 2007).

O poluente (adsorvato), por sua vez, também apresenta influência direta na eficiência de adsorção, sendo necessário considerar suas propriedades como massa molecular e grupos funcionais de sua molécula (ARAÚJO, 2017).

Silva et al. (2017) avaliaram a remoção simultânea, por adsorção em carvão ativado, de cianotoxinas com concentrações iniciais de $4,75 \mu\text{g L}^{-1}$ de saxitoxina-STX e $1,50 \mu\text{g L}^{-1}$ de microcistina-LR. Foi observado que a adsorção de saxitoxina foi maior e mais uniforme, com remoção inicial de 100% e com queda gradual ao longo do tempo de contato de 36h, chegando a aproximadamente 80% de remoção. A adsorção de microcistina, no entanto, demonstrou comportamento claramente irregular, com as porcentagens de remoção variando de 0% a 100%, apresentando vários picos ao longo do mesmo período de 36h. Dessa forma, infere-se que a adsorção da microcistina foi influenciada pela presença de saxitoxina, ou seja, que pode existir uma hierarquização de remoção entre os próprios poluentes de mesma natureza.

Além das características inerentes ao carvão apresentadas, as condições físicas e químicas do tratamento, incluindo pH, temperatura, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, são igualmente importantes na determinação da eficiência de adsorção (KURODA et al., 2005). O último fator citado evidencia a necessidade de averiguação quanto à influência que os algicidas têm sobre a capacidade de adsorção do carvão ativado no tratamento de água com cianobactérias e cianotoxinas, uma vez que eles podem competir pelos mesmos sítios de adsorção e, dessa forma, prejudicar ou limitar a remoção das toxinas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) do Departamento de Hidráulica e Saneamento (EESC/USP), sendo divididos em duas etapas principais (Figura 1).

Figura 1 – Fluxograma metodológico das etapas da pesquisa.

4.1 Cultivo da cianobactéria para avaliação do efeito de algicidas

Foi realizado o cultivo da cepa tóxica de *Microcystis aeruginosa* (CCMA-UFSCar 666, número de cadastro no SisGen: A4389DB). A espécie foi isolada a partir de uma amostra coletada do reservatório de Barra Bonita (22°31'15"S e 48°31'43"O), São Paulo, e depositada na Coleção de Cultura de Microalgas (WDCM835) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), coordenada pela Dra. Inessa Lacativa Bagatini.

O cultivo inicialmente foi realizado seguindo as condições propostas por Ortolan (2016) – meio WC, fotoperíodo de 12 h e $60 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$. No entanto, após observar que a cultura estava amarelando em menos de 15 dias, optou-se por reduzir a intensidade luminosa. Além disso, após a leitura de diversos artigos e discussões com pesquisadores do BIOTACE (Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes), decidiu-se por trocar o meio de cultura. Deste modo, utilizou-se condições modificadas de Ortolan (2016) e o cultivo passou a ser realizado em meio BG-11, fotoperíodo de 12h, temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e intensidade luminosa de $35 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

A cepa foi mantida por meio de repiques quinzenais, tendo o seu volume aumentado gradativamente com 10% de inóculo até atingir um volume de 9 L e poder ser utilizada no experimento. A cultura foi mantida até que atingisse uma densidade celular próxima à encontrada em florações (da ordem de 10^6 org mL⁻¹), o que ocorreu 27 dias após o repique. A Tabela 4 apresenta as características da cultura utilizada no experimento.

Tabela 4 – Características da cultura de *Microcystis aeruginosa* utilizada no experimento.

Parâmetro	Valor Médio
Clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	604,9
Feofitina ($\mu\text{g L}^{-1}$)	692,9
Densidade celular (org mL ⁻¹)	2,80E+06
Biovolume ($\text{mm}^3 \text{mL}^{-1}$)	224.632
Concentração de potássio (mg L^{-1})	16,5
Concentração de microcistina extracelular ($\mu\text{g L}^{-1}$)	24
Concentração de microcistina intracelular ($\mu\text{g L}^{-1}$)	281

4.2 Etapa 1: Efeito da exposição da cianobactéria a algicidas

Essa etapa do trabalho avaliou os efeitos de cinco algicidas, que foram selecionados por apresentarem diferentes mecanismos de ação (Tabela 5). Foi utilizada a própria cultura de *Microcystis aeruginosa*, com células intactas da cianobactéria, conforme descrito no item 4.1. Os algicidas foram aplicados em três diferentes concentrações: concentração recomendada pelo fabricante; abaixo da recomendada (metade) e acima da recomendada (dobro). O fabricante do algicida I não indicava nenhuma concentração recomendada, sendo assim adotou-se uma concentração de 2 mg L^{-1} com base em outras pesquisas com o mesmo composto (ZIMBA et al., 2002; SCHRADER et al., 2004; PASCHOALATO et al., 2009; ZHOU et al., 2013; OLIVEIRA, 2015).

A cultura de *Microcystis aeruginosa* foi submetida separadamente aos cinco tipos de algicidas aplicados em diferentes concentrações. O experimento foi realizado em uma sala com temperatura e intensidade luminosa controladas, em duplicata, em erlenmeyers de 250 mL vedados com filme plástico contendo 250 mL de mistura (cultura com algicida) e sob as mesmas condições do cultivo: fotoperíodo de 12 h, temperatura de 23 ± 1 °C e intensidade luminosa de $35 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Figura 2). Ressalta-se que o experimento apresentou controles (amostras sem algicidas) e, além disso, todos os erlenmeyers foram rotacionados diariamente como forma de

distribuir a intensidade luminosa de maneira mais uniforme possível para todas as amostras. Além disso, as amostras foram agitadas todos os dias manualmente no mesmo horário.

Tabela 5 – Algicidas e suas respectivas propriedades: princípio ativo, nº CAS, fórmula e concentração recomendada pelo fabricante.

Algicida	Princípio ativo	nº CAS	Fórmula	Concentração recomendada
I	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia (DIUROM)	330-54-1	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	-
II	Carbonato de sódio peroxihidratado	15630-89-4	$Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$	41,25 mg L ⁻¹
III	Polímero de cloreto N,N-Dimetil-2-hidroxipropil amônio PQ, cloreto de poli 2-hidroxipropil dimetil amônio	25988-97-0 / 39660-17-8	$(C_5H_{12}ClNO)_n$	0,0125 mL L ⁻¹
IV	Sulfato de cobre pentahidratado	7758-99-8	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	1 mg Cu L ⁻¹
V	Peróxido de hidrogênio	7722-84-1	H_2O_2	0,1316 mL L ⁻¹

Figura 2 – Vista do dia 0 do experimento para avaliação do efeito de diferentes algicidas, realizado em erlenmeyers de 250 mL.

Fonte: da autora.

A concepção geral do experimento é descrita conforme fluxograma da Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma do experimento para análise do efeito da exposição da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* a algicidas. *: a análise de clorofila-a foi realizada apenas no dia 0 e a de concentração de potássio, nos dias 0, 3 e 7.

A primeira amostra foi coletada da cultura controle (sem adição de algicida) no dia 0 e foram analisados os seguintes parâmetros: densidade celular, biovolume, concentração de potássio, concentração de microcistina, clorofila-a e feofitina.

As demais amostras foram coletadas em 1, 3, 5 e 7 dias após a adição do algicida, sendo que esses dias foram escolhidos com base em outros estudos similares (FAN et al., 2013; GREENFIELD et al., 2014; CALOMENI et al., 2015; IWINSKI et al., 2016). Para essas amostras, foram efetuadas as análises de densidade celular, biovolume e concentração de microcistina. Ressalta-se que as análises de potássio foram realizadas apenas nos dias 0, 3 e 7, sendo que o dia 0 se refere apenas à amostra de controle.

Para a análise da concentração de microcistina, foram coletadas duas alíquotas. Uma delas foi filtrada em membrana de fibra de vidro GF-3 (0,6 µm) para se obter a parcela dissolvida de microcistina (microcistina extracelular). A outra amostra foi analisada sem ser filtrada, de modo que se obteve a concentração total de microcistina. Com os valores de concentração obtidos, foi possível estimar a concentração de microcistina intracelular por meio da diferença entre a concentração total de microcistina e a concentração de microcistina extracelular (dissolvida). Salienta-se que a concentração de microcistina foi estimada por imunoenensaio ELISA (*Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*), que permite a análise de várias amostras em um único teste com alta sensibilidade (detecção a partir de 0,1 µg L⁻¹).

Os parâmetros analisados, bem como seus respectivos métodos de análise e tempo de amostragem estão compilados na Tabela 6. Para fins de melhor visualização, os resultados são expressos sempre pelo quociente entre a concentração observada e a concentração inicial (C/C_0).

Tabela 6 – Parâmetros analisados no experimento da Etapa 1 e seus respectivos métodos e dias de amostragem.

Parâmetro	Método	Dias de amostragem
Clorofila-a / Feofitina ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NUSCH (1980) modificado por NEN (1981)	0
Densidade celular (org mL^{-1})	Câmara de Fuchs-Rosenthal	0, 1, 3, 5 e 7
Biovolume ($\text{mm}^3 \text{mL}^{-1}$)	HILLEBRAND et al. (1999)	0, 1, 3, 5 e 7
Concentração de potássio (mg L^{-1})	3500-K B / APHA (2017)	0, 3 e 7
Concentração de microcistina ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Imunoensaio ELISA	0, 1, 3, 5 e 7

4.2.1 Análise estatística dos dados

A análise estatística *one way* ANOVA (Análise de Variância) foi aplicada para avaliar as diferenças entre os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho, considerando-se um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Quando a análise indicou diferença significativa ($p < 0,05$) entre os resultados obtidos para cada parâmetro analisado (densidade celular, biovolume, concentração de potássio e concentração de microcistina extracelular/intracelular), acrescentou-se o teste post-hoc de Tukey HSD (*Honestly Significant Difference*). Desse modo, foi possível avaliar a evolução temporal do efeito dos algicidas e, ainda, a comparação entre os diferentes produtos avaliados em três concentrações distintas. Salienta-se que na análise em relação aos diferentes tratamentos não foi realizado o teste post-hoc para a concentração de potássio, uma vez que tal parâmetro não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) pelo *one way* ANOVA. Além das análises em relação aos diferentes tratamentos, foram efetuados testes para avaliar os diferentes dias amostrais. Todos os testes foram realizados por meio do *software Statistica 13.3*[®].

4.3 Etapa 2: Estudos de adsorção

Com base nos resultados obtidos na etapa anterior, foram escolhidos alguns algicidas para avaliar a sua influência sobre o processo de adsorção por carvão ativado granular para remoção de cianotoxinas. Optou-se pelos algicidas III, IV e V. Os algicidas IV e V foram escolhidos por terem princípios ativos usualmente empregados na atualidade, que são o sulfato de cobre e o peróxido de hidrogênio, respectivamente. O algicida III, por sua vez, foi escolhido

por apresentar os resultados mais diferenciados na Etapa 1, com elevada liberação de toxinas e redução de densidade celular.

O efeito dos algicidas sobre o processo de adsorção foi analisado comparando-se as amostras que continham extrato de cianotoxinas, carvão e algicida com uma amostra controle, constituída apenas de extrato de cianotoxinas e carvão (Figura 4). Ressalta-se que nessa etapa foi avaliada apenas a concentração de algicida recomendada pelo fabricante (ver Tabela 5).

Figura 4 – Resumo esquemático dos experimentos para os estudos de adsorção.

Araújo (2017) realizou testes de adsorção em escala laboratorial para comparar o desempenho de diferentes tipos de carvões para remoção de microcistina. Sonobe (2018) investigou a eficiência de filtros de carvão ativado granular para remoção do mesmo poluente. Ambos os autores verificaram em seus estudos que os carvões mesoporosos apresentavam melhor desempenho na remoção de microcistina. Dessa forma, para esta pesquisa, optou-se por avaliar apenas carvões mesoporosos. Foram selecionados dois carvões de um mesmo fabricante americano com unidade no Brasil. Ambos (Tabela 7) foram produzidos a partir da ativação por vapor de água em elevada temperatura, tendo posteriormente passado por uma lavagem ácida.

Tabela 7 – Características dos carvões utilizados na pesquisa

Carvão	Estrutura	Poros	Matéria-prima de origem	Granulometria	
				mesh	mm
CAG1	Granular	Mesoporoso	Linhito	8x30	2,38x0,595
CAG2				10x30	2,00x0,595

De acordo com o fornecedor, entre os carvões ainda existe uma diferença quanto ao formato e volume dos poros, porém tais dados não foram disponibilizados.

Os procedimentos experimentais para avaliação da capacidade adsortiva dos carvões foram realizados seguindo as recomendações das normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D 3860/2014 e JIS (*Japanese Industrial Standard*) K 1474/2014.

Para realizar os experimentos de cinética e isotermas, os carvões foram previamente lavados com água deionizada, triturados em Moinho de Facas Solab tipo Willey (SL-31) e peneirados no Agitador de Peneiras Eletromecânico Solotest. Utilizou-se apenas a parcela passante pela peneira ABNT 48 (abertura de 300 μm). Os carvões foram secos em estufa a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ por 3 h antes de serem pesados para execução do experimento.

4.3.1 Obtenção do extrato de microcistina

A capacidade adsortiva dos carvões para remoção de cianotoxinas foi avaliada utilizando-se o extrato de microcistina produzido a partir da cultura de cianobactéria. Para esses experimentos de adsorção, foi empregado o extrato preparado por Ortolan (2016), por meio do cultivo da mesma cepa tóxica de *Microcystis aeruginosa* (CCMA-UFSCar 666) utilizada na etapa anterior da pesquisa.

O cultivo da cepa foi realizado em meio WC, em fotoperíodo de 12h, temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$, sob aeração e intensidade luminosa de $60 \mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$, em um fotobiorreator aeróbio com aproximadamente 160 L de capacidade, sem condições de assepsia. Após 30 dias de cultivo por Ortolan (2006), a cultura foi armazenada em garrafas PET de 2 L. Para obtenção do extrato de toxina, a cultura foi submetida a um processo de congelamento e descongelamento (três vezes) de maneira a promover a lise celular (YILMAZ et al., 2008) com consequente liberação das toxinas intracelulares.

Para retirar o material suspenso resultante da lise, a solução foi filtrada em membrana de fibra de vidro GF-3 (0,6 μm). A parcela filtrada (extrato), então, teve a sua concentração de microcistina estimada pelo imunoensaio ELISA.

4.3.2 Isotermas de adsorção de microcistina

A água de estudo para os experimentos de isoterma foi preparada a partir do extrato concentrado de Ortolan (2016), que apresentava aproximadamente $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de microcistina. O extrato foi diluído com água deionizada de modo que atingisse uma concentração próxima a $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os experimentos das isotermas de adsorção foram realizados em duplicata variando-se a massa de carvão e utilizando-se o extrato diluído (Tabela 8). Foram utilizados erlenmeyers de 250 mL contendo um volume de solução de 100 mL, sob agitação constante de 200 rpm durante 4 h a uma temperatura do meio líquido de $18,5 \pm 1,7$ °C. As amostras foram filtradas a vácuo em membranas de nylon (0,45 μm) e armazenada em tubos Falcon de 50,0 mL para posterior quantificação de microcistina pelo imunoenensaio ELISA.

Tabela 8 – Variação das massas de carvão em 100 mL de solução.

Carvão	Massa de carvão (mg)
CAG1 e CAG2	1,0; 2,5; 4,0; 5,5; 7,0

A capacidade adsortiva dos carvões foi determinada a partir da confecção de isotermas de adsorção seguindo os modelos de Langmuir e Freundlich. Foram avaliados os parâmetros de cada modelo, bem como o coeficiente de determinação (R^2).

4.3.3 Cinética de adsorção de microcistina

A água de estudo para os experimentos de cinética também foi preparada a partir do extrato concentrado de Ortolan (2016), que foi diluído com água deionizada até atingir uma concentração de aproximadamente $100 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com base nos resultados obtidos por Araújo (2017), que também avaliou um carvão produzido a partir de linhito, decidiu-se por utilizar um tempo de contato total de 4 h e uma concentração de carvão de 20 mg L^{-1} . Sendo assim, como o volume total da solução era de 150,0 mL, foram adicionados 3 mg de carvão. O experimento foi realizado em duplicata, em erlenmeyers de 250 mL mantidos vedados e sob agitação constante de 200 rpm a uma temperatura do meio líquido de $20,3 \pm 0,4$ °C.

As alíquotas foram retiradas nos tempos 0, 30, 60, 120 e 240 minutos, sendo imediatamente filtradas a vácuo em membranas de nylon (0,45 μm). As amostras filtradas foram armazenadas e quantificadas nas mesmas condições adotadas para a determinação das isotermas dos carvões.

O comportamento cinético do processo de adsorção dos carvões foi determinado pelo ajuste linear dos dados aos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich e Weber e Morris. Com isso, foi possível verificar, a partir dos dados com melhor R^2 , quais modelos se ajustavam melhor aos dados experimentais. Os ajustes aos modelos foram realizados pelo software OriginPro 8.0.

5 RESULTADOS

5.1 Efeito da exposição de cianobactéria a algicidas

Na Figura 5, são apresentados os dados do efeito dos algicidas sobre a densidade celular da *Microcystis aeruginosa*. Para todos os casos avaliados, incluindo o controle, a densidade celular diminuiu ao longo dos sete dias de experimento, sendo que as amostras contendo algicida sempre apresentaram maior redução. Na maioria dos casos, a redução foi mais acentuada no primeiro dia do experimento. Além disso, a maior redução foi observada quando aplicado o dobro da concentração recomendada do algicida III, chegando a atingir, no dia 7, apenas 4,5% da densidade celular inicial. De modo geral, a redução de densidade celular foi diretamente proporcional à concentração aplicada de algicida. Assim, quanto maior a concentração de algicida, maior foi a redução de densidade celular.

Analizando-se estatisticamente o efeito dos algicidas em relação ao controle, verificou-se diferença significativa ($p < 0,05$) somente nas situações demarcadas pelos asteriscos na Figura 5. Quanto às três concentrações de algicida adotadas, observou-se que a variação foi estatisticamente significativa ($p < 0,05$) em todos os dias amostrais, principalmente quando aplicado o dobro da concentração recomendada. Ressalta-se que o algicida III apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) para todas as concentrações testadas em todos os dias amostrais.

Ao verificar as diferenças estatísticas significativas ($p < 0,05$) dos dias amostrais em relação ao dia 0, foi possível identificar que a adição dos algicidas resultou em variações significativas ($p < 0,05$), em sua maioria, para todos os dias amostrais. Para o controle, apenas os dias 5 e 7 apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$).

Figura 5 – Efeito dos algicidas I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), II ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$), III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a densidade celular relativa à densidade inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Densidade celular inicial (C_0) = $2,80E+06$ org mL^{-1} . *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações de algicidas e o controle, asteriscos de diferentes cores indicam diferenças significativas para diferentes condições – 0,5x, 1,0x ou 2,0x.

Na Figura 6, são apresentados os dados do efeito dos algicidas sobre o biovolume. O comportamento foi bastante similar ao apresentado pela densidade celular, embora, no geral, as porcentagens de redução do biovolume tenham sido maiores do que as de densidade celular. Nesse caso, ao aplicar o dobro da concentração recomendada do algicida III, constatou-se, ao final do experimento, o valor de 3,2% do biovolume inicial.

Nota-se que, novamente, o biovolume diminuiu ao longo dos sete dias experimentais, sendo possível observar uma maior diminuição nas amostras com algicidas em relação ao controle. Além disso, a redução, na maioria dos casos, foi mais acentuada no dia 1. Mais uma vez, a redução de densidade celular foi, em geral, diretamente proporcional à concentração aplicada de algicida.

Analisando-se estatisticamente o efeito dos algicidas em relação ao controle, verificou-se diferença significativa ($p < 0,05$) somente nas situações demarcadas pelos asteriscos na Figura 6. A partir do dia 3, a diferença passou a ser estatisticamente significativa ($p < 0,05$) para todos os algicidas. Quanto às três concentrações de algicida adotadas, observou-se que a diferença de concentração foi um fator estatisticamente significativo ($p < 0,05$) para todos os algicidas nos dias 3 e 5.

Ao verificar as diferenças estatísticas significativas ($p < 0,05$) dos dias amostrais em relação ao dia 0, foi possível identificar que, de modo geral, houve diferença significativa em todos os dias amostrais em relação ao dia inicial. Para o controle, apenas o dia 7 foi significativo.

Figura 6 – Efeito dos algicidas I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), II ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$), III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre o biovolume relativo ao biovolume inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Biovolume inicial (C_0) = $224.632 \text{ mm}^3 \text{ mL}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações de algicidas e o controle, asteriscos de diferentes cores indicam diferenças significativas para diferentes condições – 0,5x, 1,0x ou 2,0x.

A Figura 7, por sua vez, apresenta a concentração de potássio, que foi analisada apenas nos dias 0, 3 e 7. Observa-se que nenhuma das amostras contendo algicida se comportou da mesma forma que o controle, em que a concentração de potássio diminuiu no dia 3 e aumentou no dia 7.

Quando aplicado o algicida I na concentração recomendada, houve um aumento da concentração de potássio nos dias 3 e 7, enquanto que os demais algicidas ocasionaram o aumento da concentração de potássio no dia 3 e a queda no dia 7. Com isso, nota-se que o efeito quanto à concentração de potássio não apresentou um comportamento padrão. Para a maioria dos casos, o maior aumento sempre ocorreu quando aplicado o dobro da concentração recomendada, seguida pela concentração recomendada e pela metade da concentração recomendada.

Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) para a concentração de potássio entre os diferentes tratamentos ao longo dos sete dias. No entanto, ao verificar as diferenças estatísticas significativas ($p < 0,05$) dos dias amostrais em relação ao dia 0, foi possível identificar que a adição de algicidas resultou em variações significativas ($p < 0,05$). Essas variações ocorreram, de modo geral, quando aplicadas a concentração recomendada e o dobro da concentração recomendada.

Figura 7 – Efeito dos algicidas I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), II ($Na_2CO_3 \cdot 1.5H_2O_2$), III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de potássio relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 3 e 7. Concentração de potássio inicial (C_0) = $16,55 \text{ mg L}^{-1}$.

As Figuras 8 a 17 apresentam os dados referentes ao efeito dos algicidas sobre as concentrações de microcistina extracelular e intracelular. De modo geral, foi possível observar a influência temporal e de concentração de algicida sobre a concentração de microcistina. O dia 7, em sua grande maioria, foi o que apresentou maiores concentrações de microcistina extracelular, ultrapassando uma relação C/C_0 de 10. Além disso, a aplicação do dobro da concentração recomendada foi a que ocasionou maior concentração de microcistina extracelular, com exceção do algicida III.

A concentração de microcistina intracelular, por outro lado, não apresentou tanta variação como a concentração de microcistina extracelular. Ainda assim, foi possível observar que a concentração de microcistina intracelular diminuiu em todos os casos no dia 7. Salienta-se que as menores concentrações de microcistina intracelular foram ocasionadas pelo algicida III, chegando a atingir, em alguns casos, uma relação C/C_0 igual a zero, ou seja, uma concentração de microcistina intracelular de $0,0 \mu\text{g L}^{-1}$. É importante ressaltar que foi possível observar um certo aumento da concentração de microcistina intracelular do controle nos dias 3 e 5, sugerindo que a cianobactéria tenha continuado a sintetizar microcistina ao longo do tempo.

Quanto à análise estatística de microcistina extracelular, foi possível identificar que a adição dos algicidas, de modo geral, resultou em diferença significativa ($p < 0,05$) para todos os dias amostrais em relação ao dia 0.

Ao efetuar a mesma análise estatística para a concentração de microcistina intracelular, contudo, observou-se que a adição de algicida não resultou em tantas variações estatisticamente significativas ($p < 0,05$) como no caso anterior.

Figura 8 – Efeito do algicida I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = $24,23 \mu g L^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida I e o controle.

Figura 9 – Efeito do algicida I ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = $281,30 \mu g L^{-1}$.

Figura 10 – Efeito do algicida II ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = $24,23 \mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida II e o controle.

Figura 11 – Efeito do algicida II ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = $281,30 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 12 – Efeito do algicida III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = $24,23 \mu g L^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida III e o controle.

Figura 13 – Efeito do algicida III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = $281,30 \mu g L^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida III e o controle.

Figura 14 – Efeito do algicida IV ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = $24,23 \mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida IV e o controle.

Figura 15 – Efeito do algicida IV ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = $281,30 \mu\text{g L}^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida IV e o controle.

Figura 16 – Efeito do algicida V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina extracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina extracelular inicial (C_0) = $24,23 \mu g L^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida V e o controle.

Figura 17 – Efeito do algicida V (H_2O_2) em diferentes concentrações (0,5x – metade da concentração recomendada; 1,0x – concentração recomendada pelo fabricante; 2,0x – dobro da concentração recomendada e controle – sem adição de algicida) sobre a concentração de microcistina intracelular relativa à concentração inicial (C/C_0) nos dias 0, 1, 3, 5 e 7. Concentração de microcistina intracelular inicial (C_0) = $281,30 \mu g L^{-1}$. *: tratamentos que apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$, ANOVA) entre as diferentes concentrações do algicida V e o controle.

Todos os resultados estatisticamente significativos ($p < 0,05$) obtidos no experimento da Etapa 1 estão apresentados na Tabela 9. Ressalta-se que os resultados apresentados nessa tabela se referem apenas ao último dia experimental (dia 7).

Tabela 9 – Tabela síntese de todos os resultados estatisticamente significativos ($p < 0,05$) do dia 7 (final do experimento) da Etapa 1.

Parâmetro Algicida	Densidade celular	Biovolume	Concentração potássio	Concentração microcistina extracelular	Concentração microcistina intracelular
I	- - -	↓ ↓ ↓	- - -	- - ↑	- - -
II	- - ↓	- - ↓	- - -	- - ↑	- - -
III	↓ ↓ ↓	↓ ↓ ↓	- - -	↑ ↑ ↑	- ↓ ↓
IV	- ↓ ↓	↓ ↓ ↓	- - -	- ↑ ↑	- - ↓
V	- ↓ ↓	- ↓ ↓	- - -	- - ↑	- - ↓

-: sem alteração; ↑: aumento; ↓: diminuição.

As cores indicam as concentrações dos algicidas: vermelho (0,5x), azul (1,0x) e verde (2,0x).

5.2 Isotermas de adsorção de microcistina

As Figuras 18 (CAG1) e 19 (CAG2) apresentam o decaimento da concentração de microcistina após a adição de diferentes massas dos carvões nas amostras contendo os algicidas III, IV e V, além da amostra controle (sem adição de algicida).

Figura 18 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em função das massas de CAG1. Concentração inicial (C_0) = $126,07 \mu g L^{-1}$.

Figura 19 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) em função das massas de CAG2. Concentração inicial (C_0) = $133,99 \mu g L^{-1}$.

Nota-se que o comportamento do decaimento da concentração de microcistina foi bastante similar entre os dois carvões estudados (Figuras 18 e 29). A amostra contendo algicida III foi a que resultou em maior queda de concentração de microcistina, inclusive aumentando a capacidade adsorptiva dos carvões em relação ao controle. O extrato contendo algicida IV, por outro lado, foi o que resultou em um pior desempenho de adsorção.

Quando utilizada a maior massa (7,0 mg) do CAG1 e CAG 2, observou-se que não houve uma diferença significativa entre os dois carvões quanto à capacidade de adsorção de microcistina, conforme Tabela 10. Nota-se que em todos os casos a remoção foi acima de 90%, indicando a elevada capacidade adsorptiva dos carvões estudados.

Tabela 10 – Porcentagem de microcistina removida por 1,0; 2,5; 4,0; 5,5 e 7,0 mg de massa de carvão CAG1 e CAG2.

	C₀ (µg L⁻¹)	Remoção (%)				
		1,0 mg	2,5 mg	4,0 mg	5,5 mg	7,0 mg
CAG1						
Controle	126,07	33,5	65,1	84,0	94,1	97,7
III	126,07	73,0	85,6	94,4	96,5	98,9
IV	126,07	24,4	55,5	75,2	87,5	92,8
V	126,07	18,2	53,6	81,9	93,9	98,4
CAG2						
Controle	133,99	22,4	51,2	77,6	89,9	96,3
III	133,99	71,1	77,4	93,7	97,2	99,1
IV	133,99	35,1	45,0	65,4	86,2	93,7
V	133,99	29,6	52,2	78,6	90,9	97,6

Os dados obtidos nos ensaios de variação de massa de carvão foram ajustados aos modelos lineares de Langmuir (Figuras 20 e 21) e Freundlich (Figuras 22 e 23). Os parâmetros obtidos em cada modelo, bem como os respectivos coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 11.

Figura 20 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo de Langmuir do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Figura 21 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo de Langmuir do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Figura 22 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo de Freundlich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Figura 23 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo de Freundlich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Tabela 11 – Parâmetros das isotermas de adsorção dos carvões CAG1 e CAG2.

Isotermas	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\max}$ ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2	$1/n$	K_F (L mg^{-1})	R^2
CAG1							
Controle	4,50	0,10	0,07	0,98	0,25	1,31	0,99
III	12,01	0,05	0,13	0,65	0,48	1,28	0,89
IV	3,42	0,09	0,08	1,00	0,26	0,96	0,99
V	2,35	-0,87	-0,01	0,99	0,08	1,78	0,63
CAG2							
Controle	2,28	20,10	0,00	1,00	0,09	1,58	0,68
III	7,52	0,10	0,07	0,64	0,38	1,44	0,80
IV	3,37	0,06	0,11	0,71	0,24	0,96	0,51
V	3,16	0,15	0,05	0,97	0,15	1,44	0,90

Analisando-se os valores obtidos no controle, nota-se que para o CAG1 ambos os modelos apresentaram elevados coeficientes de determinação ($R^2 = 0,98$ para Langmuir e $R^2 = 0,99$ para Freundlich), indicando um bom ajuste. No entanto, em relação ao CAG2 fica nítida a diferença no ajuste pelos dois modelos, sendo $R^2 = 1,00$ para Langmuir e $R^2 = 0,68$ para Freundlich. Verificou-se que a adição de algicidas influenciou a capacidade adsortiva dos carvões e, conseqüentemente, alterou os parâmetros das isotermas. A adição de algicida III, por exemplo, reduziu consideravelmente os coeficientes de determinação do ajuste por Langmuir, resultando em $R^2 = 0,65$ para CAG1 e $R^2 = 0,64$ para CAG2.

Para o controle, CAG2 apresentou o menor valor de $q_{\max}$, e, portanto, a menor capacidade adsortiva, dentre todas as condições avaliadas ($q_{\max} = 2,28 \mu\text{g mg}^{-1}$). Em contrapartida, a adição de algicida III aumentou significativamente o valor de $q_{\max}$ ($12,01 \mu\text{g mg}^{-1}$ para CAG1 e $7,52 \mu\text{g mg}^{-1}$ para CAG2). Ressalta-se, porém, que nesses casos os valores são resultantes de um ajuste não muito adequado, uma vez que os R^2 foram baixos. A adição do algicida V, por sua vez, resultou em reduzido $q_{\max}$ ($2,35 \mu\text{g mg}^{-1}$) de CAG1 e, embora o ajuste tenha apresentado coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,99$), os parâmetros K_L e R_L foram negativos. Como K_L representa a constante de adsorção de Langmuir e R_L indica a viabilidade do processo adsorptivo, o fato de ambos os parâmetros serem negativos pode sugerir a não aplicabilidade do modelo de Langmuir para este caso.

A constante $1/n$ está relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente e quanto menor seu valor, maior será a interação entre adsorvato e adsorvente (adsorção irreversível).

Observa-se que os maiores valores de $1/n$ ocorreram na presença de algicida III (0,48 para CAG 1 e 0,38 para CAG2) e os coeficientes de determinação foram melhores do que os obtidos por Langmuir ($R^2 = 0,89$ para CAG1 e $R^2 = 0,80$ para CAG2). Isso indica uma menor interação entre adsorvato e adsorvente, mas ainda assim a adsorção é considerada favorável, já que o valor de $1/n$ está entre 0,1 e 1. O menor valor de $1/n$ foi em CAG1 na presença de algicida V ($1/n = 0,08$), mas é importante ressaltar que nesse caso o coeficiente de determinação foi o menor de todos ($R^2 = 0,63$). Além disso, novamente é possível verificar a diferença nos parâmetros do controle obtidos para cada carvão ($1/n = 0,25$ para CAG1 e $1/n = 0,09$ para CAG2). Ao verificar os valores de K_F , que representa a capacidade de adsorção, nota-se que os menores valores ocorreram na presença de algicida IV para ambos os carvões ($K_F = 0,96$ para ambos), porém resalta-se que para CAG2 o coeficiente de determinação foi baixo ($R^2 = 0,51$).

5.3 Cinética de adsorção de microcistina

As Figuras 24 e 25 apresentam o decaimento da concentração de microcistina ao longo do tempo após a adição dos carvões CAG1 e CAG2 nas amostras contendo os algicidas III, IV e V, além da amostra controle.

Figura 24 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e dos extratos contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) ao longo de 240 minutos utilizando-se o CAG1. Concentração inicial (C_0) = $93,36 \mu g L^{-1}$.

Figura 25 – Decaimento da concentração de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) do controle (sem adição de algicida) e dos extratos contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2) ao longo de 240 minutos utilizando-se o CAG2. Concentração inicial (C_0) = $93,36 \mu g L^{-1}$.

Analisando-se as Figuras 24 e 25 é possível observar novamente a influência favorável do algicida III sobre a capacidade adsorptiva em ambos os carvões, especialmente no CAG1, em que o decaimento foi bem maior do que no controle. Os algicidas IV e V, por outro lado, tiveram uma influência negativa, piorando o desempenho de ambos os carvões em comparação ao controle.

Os dados obtidos nos ensaios de cinética de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos lineares de pseudo primeira ordem (Figuras 26 e 27), pseudo segunda ordem (Figuras 28 e 29), Elovich (Figuras 30 e 31) e Weber e Morris (Figuras 32 e 33). Os parâmetros obtidos em cada modelo, bem como os respectivos coeficientes de determinação, são apresentados na Tabela 12.

Figura 26 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de pseudo primeira ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2).

Figura 27 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo cinético de pseudo primeira ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2).

Figura 28 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de pseudo segunda ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Figura 29 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo cinético de pseudo segunda ordem do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Figura 30 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de Elovich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2).

Figura 31 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de Elovich do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ($(C_5H_{12}ClNO)_n$), IV ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e V (H_2O_2).

Figura 32 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG1 ao modelo cinético de Weber e Morris do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Figura 33 – Ajuste linear dos dados obtidos com CAG2 ao modelo cinético de Weber e Morris do controle (sem adição de algicida) e das amostras contendo a concentração recomendada dos algicidas III ((C₅H₁₂ClNO)_n), IV (CuSO₄.5H₂O) e V (H₂O₂).

Tabela 12 – Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção dos carvões CAG1 e CAG2.

Modelos Cinéticos	Pseudo Primeira Ordem			Pseudo Segunda Ordem			Elovich			Weber e Morris		
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (mg g ⁻¹)	R ²	c (mg g ⁻¹)	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	R ²
CAG1												
Controle	2,25	0,02	0,99	2,58	0,01	0,98	0,09	1,62	0,94	0,11	0,14	0,94
III	1,65	0,02	0,95	2,23	0,01	0,99	0,21	2,48	0,97	0,23	0,12	0,92
IV	2,01	0,03	0,96	2,38	0,01	0,94	0,09	1,76	0,79	0,14	0,13	0,86
V	9,29	0,01	0,95	1,89	0,01	0,93	0,04	2,48	0,92	0,01	0,09	0,99
CAG2												
Controle	3,65	0,26	0,97	3,81	0,01	0,99	0,23	1,24	0,94	0,33	0,22	0,92
III	2,63	0,02	0,99	3,06	0,01	0,99	0,19	1,51	0,89	0,28	0,18	0,90
IV	4,43	0,03	0,88	8,96	0,00	0,36	0,06	0,79	0,91	-0,24	0,21	0,88
V	1,51	0,01	0,85	2,28	0,01	0,92	0,07	2,19	0,88	0,07	0,11	0,98

Analisando-se a Tabela 12, verifica-se que os coeficientes de determinação foram em geral elevados (acima de 0,80).

O CAG1 apresentou melhores ajustes utilizando-se os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Os ajustes aos modelos de Elovich e Weber e Morris também apresentaram coeficientes de determinação elevados, entretanto houve uma redução nesses coeficientes quando na presença do algicida IV, sugerindo que este produto provocou alterações sobre o processo cinético de adsorção.

CAG2, por sua vez, apresentou melhores ajustes por pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem para o controle e para a condição com algicida III. A adição de algicida IV novamente resultou em ajustes com coeficientes de determinação um pouco menores ($R^2 = 0,88$ e $0,91$), à exceção do modelo de pseudo segunda ordem ($R^2 = 0,36$). Já a condição com adição de algicida V apresentou melhor ajuste pelo modelo de Weber e Morris ($R^2 = 0,98$).

Além disso, observa-se um elevado valor de k_1 para o controle quando utilizado o CAG2. Com a adição dos algicidas, esses valores reduziram e passaram a ser similares aos coeficientes obtidos pelo CAG1. Ao analisar os valores de k_2 , no entanto, nota-se que os coeficientes apresentaram praticamente o mesmo valor em todos os casos, independente da adição de algicida.

6 DISCUSSÃO

6.1 Efeito da exposição da *Microcystis aeruginosa* a algicidas

Os resultados quanto ao efeito dos algicidas sobre a densidade celular de *Microcystis aeruginosa* demonstraram que todos os algicidas reduziram a densidade celular em relação ao controle ao longo dos sete dias de experimento. O algicida III foi o que provocou maior redução, apresentando significativa diminuição logo no dia 1. Em seguida, o algicida IV foi o que ocasionou maior redução da densidade celular. Também foi possível notar que o dobro da concentração recomendada do algicida II apresentou comportamento similar ao algicida III, reduzindo de forma estatisticamente significativa ($p < 0,05$) a densidade celular logo no primeiro dia. O algicida I foi o que menos reduziu a densidade celular, mesmo quando aplicado o dobro da concentração recomendada. Isso pode estar associado ao fato de que o mesmo é um herbicida (diuron), portanto não foi produzido especificamente para o controle de algas e cianobactérias. Logo, como algas e cianobactérias não são seu poluente alvo, o herbicida não apresenta elevada eficiência na redução da densidade celular desses organismos.

A ação do algicida IV, que é à base de cobre, era de certa forma esperada, uma vez que diversos outros estudos já relataram redução no número de células de cianobactérias após aplicação desse tipo de produto (FAN et al., 2013; GREENFIELD et al., 2014; TSAI, 2015; IWINSKI et al., 2016). Elevadas concentrações de cobre podem reduzir a taxa de divisão celular das cianobactérias (BRAND; SUNDA; GUILLARD, 1986; LE JEUNE et al., 2006). Tsai (2015) estudou a exposição de *Microcystis aeruginosa* a dois compostos à base de cobre (sulfato de cobre pentahidratado e cobre quelato) durante 8 dias. Ao adicionar $160 \mu\text{g Cu L}^{-1}$ de sulfato de cobre pentahidratado e $80 \mu\text{g Cu L}^{-1}$ de cobre quelato, o autor observou uma redução da densidade celular ($< 2000 \text{ org mL}^{-1}$). Tais constatações corroboram com a presente pesquisa, em que também observou-se a redução da densidade celular com a aplicação de algicida a base de cobre (algicida IV). Ressalta-se, no entanto, que as concentrações de algicida usadas no presente trabalho foram bem mais elevadas, variando de $500 \mu\text{g Cu L}^{-1}$ a $2000 \mu\text{g Cu L}^{-1}$.

Tem sido citado na literatura que, de modo geral, maiores concentrações de algicida, como peróxido de hidrogênio e compostos com cobre, resultam em maiores reduções do número de células (BARRINGTON; GHADOUANI, 2008; TSAI, 2015). Na presente pesquisa, observou-se que a adição de $1,3 \times 10^{-5} \text{ g H}_2\text{O}_2 \mu\text{g}^{-1}$ clorofila-a resultou na diminuição da densidade celular logo no primeiro dia experimental, mesmo sendo apenas metade da concentração recomendada pelo fabricante. Esse mesmo comportamento foi reportado por Barrington e Ghadouani (2008) em um experimento de 48h, ao adicionarem uma concentração

de $3,2 \times 10^{-5}$ g H_2O_2 μg^{-1} clorofila-a, que é aproximadamente o triplo da menor concentração empregada na presente pesquisa.

Existem também estudos sobre outros compostos, como o de Geer et al. (2016), que descreveram a sensibilidade da *Microcystis aeruginosa* em relação ao carbonato de cálcio peroxihidratado, mesmo princípio ativo do algicida II, tendo sua densidade celular inicial de $9,72 \times 10^5$ org mL^{-1} reduzida a um valor próximo a zero dentro de um período de 96h quando aplicado $3,4 \text{ mg } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. A concentração aplicada pelos autores coincide com a metade da concentração recomendada pelo fabricante do algicida II, também de aproximadamente $3,4 \text{ mg } \text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$. Do mesmo modo, na presente pesquisa foi possível observar uma redução da densidade celular ao longo do período experimental, mas em nenhum momento verificou-se densidade próxima a zero. Tal divergência pode ser devido às diferentes condições experimentais empregadas em cada estudo, um fator notável a princípio, por exemplo, é a maior densidade celular inicial da cultura usada nesta pesquisa ($2,80 \times 10^6$ org mL^{-1}).

Quando aplicado o algicida III, observou-se que metade da concentração recomendada pelo fabricante resultou em menores densidades (aproximadamente quatro vezes menor) que a concentração recomendada. Tal resultado pode sugerir uma possível aplicação de apenas metade da concentração recomendada em substituição à concentração indicada pelo fabricante, visto que uma menor quantidade do produto já seria capaz de proporcionar resultados bastante eficazes, com elevada redução da densidade celular.

Verificando-se o efeito dos algicidas sobre o biovolume, nota-se que os resultados foram similares aos obtidos para a densidade celular. O algicida III novamente foi o que ocasionou maior redução de biovolume, seguido pelo algicida IV, que também apresentou resultados significativos. Na maioria dos casos, foi possível observar mais uma vez que maiores concentrações de algicida resultaram em menores biovolumes. O algicida III também apresentou resultados significativos para este parâmetro e, novamente, a metade da concentração recomendada resultou em menor biovolume do que quando aplicada a concentração recomendada pelo fabricante.

Outro parâmetro avaliado para averiguar o efeito de algicidas sobre cianobactérias foi a concentração de potássio, que é um elemento essencial da membrana celular (STAMBROOK; SACH; EBERT, 1975), podendo, assim, expressar de forma indireta o grau de dano à membrana da célula. Alguns autores já relataram que a liberação de K^+ a partir da ruptura da célula é um importante indicador da lise celular da *Microcystis aeruginosa* (MA et al., 2012). Zhou et al. (2013), que estudaram quatro diferentes algicidas (sulfato de cobre, peróxido de hidrogênio, diuron e 2-metil acetoacetato de etila), observaram que a liberação de K^+ se intensificou

conforme o aumento da concentração dos algicidas e do tempo de contato, que chegou a 96 h. Ma et al. (2012), por outro lado, ao estudarem a liberação de K^+ quando a *Microcystis aeruginosa* foi exposta a cloro, constataram que a liberação do composto ocorreu de forma acentuada no minuto inicial, com posterior estabilização.

Na presente pesquisa, observou-se que, em geral, a concentração de potássio liberada no meio aumentou no dia 3, mas decaiu no dia 7. O fato da concentração ter aumentado no dia 3, de certa forma, está de acordo com o que Zhou et al. (2013) e Ma et al. (2012) afirmaram. Zhou et al. (2013) observaram um aumento na concentração de potássio em seu experimento que durou 4 dias, ou seja, o dia 3 da presente pesquisa está compreendido dentro deste período. Ma et al. (2012), por sua vez, destacaram que a liberação de potássio ocorre principalmente no estágio inicial. Portanto, é possível que, na presente pesquisa, o dia 3 seja o estágio inicial e o dia 7 seja o período em que já ocorreu a estabilização. Outra possibilidade seria que, no dia 7, o potássio já ultrapassou o estágio de estabilização e, dessa forma, a concentração de potássio no meio começou a reduzir. Após qualquer atividade que altere os gradientes iônicos, ou seja, em que há aumento ou diminuição da concentração de íons fora da célula, é necessário que ocorra uma correção da concentração para o estado inicial (“de repouso”) (STRINGER, 2017). Dessa forma, uma possibilidade seria que as células restantes estariam absorvendo novamente o potássio extracelular de modo a retornar ao estado inicial e, devido a isso, a concentração de potássio no meio diminuiu. Além disso, nota-se que as concentrações de potássio aumentaram conforme o aumento da concentração de algicida, da mesma forma que foi relatado por Zhou et al. (2013). Ressalta-se que, novamente, o algicida III destacou-se dos demais apresentando maior liberação de potássio.

Os resultados de densidade celular e biovolume, em conjunto com os de concentração de potássio, indicam que os algicidas danificaram a integridade celular da *Microcystis aeruginosa*, ocasionando a lise das células. Outro fator que pode reforçar tal constatação é a microcistina detectada ao longo do experimento. Evidentemente as concentrações quantificadas variaram para cada algicida aplicado, porém em todos os casos foi possível constatar a presença de microcistina, seja extracelular ou intracelular, ao longo de todo o período experimental. Essa situação também foi descrita por Greenfield et al. (2014), que, mesmo observando uma redução no número de células decorrente do tratamento por algicidas, detectaram microcistina em todos os experimentos com *Microcystis aeruginosa*. Os mesmos autores ainda relataram uma tendência da amostra sem algicida (controle) apresentar, no sétimo dia, maior concentração de microcistina extracelular do que de microcistina intracelular, sugerindo um escape de microcistina através da célula intacta. Fenômeno parecido foi observado na presente pesquisa,

uma vez que a concentração extracelular do controle superou a concentração intracelular no sétimo dia.

Além disso, observou-se na presente pesquisa uma mudança da concentração de microcistina intracelular do controle ao longo do período experimental de 7 dias, podendo sugerir uma oscilação natural da síntese de toxina pela *Microcystis aeruginosa*, como já reportado por Wood et al. (2011). Em seu estudo, os autores verificaram uma oscilação significativa da síntese de microcistina em escalas de tempo de 2h a 6h.

Independente do algicida aplicado, foi possível observar, em geral, que a concentração de microcistina extracelular aumentou significativamente, ao passo que a concentração de microcistina intracelular diminuiu conforme a elevação da concentração de algicida e o tempo de exposição, em conformidade com as observações de Zhou et al. (2013). O algicida III foi mais uma vez o produto com os resultados mais expressivos, apresentando elevadas concentrações de microcistina extracelular e, em determinados casos, a concentração de microcistina intracelular chegou a zero ou bem próxima a zero, principalmente quando aplicado o dobro da concentração recomendada do algicida. Isso sugere que, nesses casos específicos, o algicida III foi capaz de lisar todas as células de *Microcystis aeruginosa* presentes no meio. O algicida I, por outro lado, foi o que apresentou resultados menos significativos, com baixas concentrações de microcistina extracelular. Considerando-se todas as concentrações de aplicação de algicida (metade da concentração recomendada, concentração recomendada pelo fabricante e dobro da concentração recomendada), constata-se a seguinte ordem geral quanto ao potencial de liberação de microcistina extracelular $\text{III} > \text{IV} > \text{V} > \text{II} > \text{I}$.

Outra observação importante é o fato de que todos os algicidas ocasionaram aumento gradativo da concentração de microcistina extracelular ao longo do período experimental de sete dias, à exceção do algicida III, que provocou um aumento acentuado logo no primeiro dia. Com isso, é possível deduzir que o algicida III foi capaz de prejudicar a integridade das células de *Microcystis aeruginosa* e lisá-las dentro de um curto período de tempo (24h).

6.2 Estudos de adsorção

O parâmetro q_{max} representa a máxima capacidade de adsorção do adsorvente, portanto, quanto maior o seu valor, maior será a capacidade adsortiva do carvão ativado. O valor de q_{max} em relação ao controle de CAG1 foi praticamente o dobro se comparado ao mesmo parâmetro de CAG2, sugerindo uma maior capacidade adsortiva do primeiro carvão. Ao avaliar os valores da Tabela 13, nota-se que os resultados obtidos na presente pesquisa apresentam-se bem próximos aos valores encontrados para os carvões em pó de Zhu et al. (2016). Por outro lado,

ao comparar com os resultados obtidos por Araújo et al. (2018), verifica-se uma considerável diferença entre os valores, mesmo a matéria-prima de origem sendo a mesma (linhito). É possível que essa divergência nos resultados seja devido à diferença nas condições experimentais empregadas em cada estudo, uma vez que fatores como pH, temperatura e concentração do adsorvato afetam a capacidade adsortiva do carvão (AKSU; KABASAKAL, 2004).

Tabela 13 – Parâmetros de adsorção por carvão ativado encontrados na literatura.

Referência	Carvão e matéria-prima de origem	Langmuir			Freundlich		
		$q_{\max}$ ($\mu\text{g mg}^{-1}$)	K_L (L mg^{-1})	R^2	$1/n$	K_F (L mg^{-1})	R^2
Presente pesquisa	CAG1 linhito	4,50	0,10	0,98	0,25	1,31	0,99
	CAG2 linhito	2,28	20,10	1,00	0,09	1,58	0,89
ARAÚJO et al. (2018)	CAG linhito	10,56	41,17	0,98	0,59	0,70	0,97
	CAG hulha	0,86	148,83	0,99	0,23	0,29	0,93
MASHILE; MPUPA; NOMNGONGO (2018)	CAP pneu	0,357	2330	0,99	0,19	-	0,78
PARK et al. (2018)	CAP hulha	16,53	1100	0,81	0,53	8,34	0,78
	CAP coco	15,22	2690	0,74	0,52	13,02	0,72
	CAP madeira	16,62	260	0,83	0,90	2,45	0,91
ZHU et al. (2016)	CAP madeira	5,00	0,60	0,96	0,91	0,007	0,98
	CAP concha	4,42	0,40	0,80	1,11	0,006	0,99
	CAP hulha	3,19	0,20	0,70	0,53	0,006	0,96

Sempre tomando-se como base o controle, os maiores valores de $q_{\max}$ foram observados com a adição de algicida III, tanto para CAG1, como para CAG2. De modo geral, a adição desse algicida triplicou a capacidade adsortiva dos carvões. Em contrapartida, a adição de algicida IV ou V resultou em redução dos valores de $q_{\max}$ para CAG1 e em aumentos pouco significativos para CAG2.

A influência positiva do algicida III sobre a capacidade adsortiva dos carvões pode estar relacionada à composição química deste produto. O algicida III, sendo um polímero catiônico, tem a capacidade de induzir o processo de floculação das substâncias presentes na água (LAM

et al., 2016), dessa maneira é possível que a microcistina tenha sido um dos compostos que sofreu esse processo de floculação. Além disso, tem-se que o carvão ativado apresenta uma superfície de carga negativa (NEWCOMBE; HAYES; DRIKAS, 1993). Logo, o algicida III, que tem como princípio ativo um composto de carga positiva (HUNG et al., 2018), pode ter facilitado a aderência dos flocos resultantes da floculação sobre a superfície do carvão ativado. Portanto, é possível inferir que o algicida III beneficiou o processo de adsorção ao aglutinar as moléculas de microcistina, além de facilitar a sua aderência ao carvão.

Os algicidas IV e V, por outro lado, podem ter piorado o desempenho do carvão ao competirem pelos mesmos sítios de adsorção que a microcistina. Segundo Lin et al. (2015), existem dois mecanismos de inibição de adsorção: competição direta pelos sítios e obstrução dos poros. A competição direta pelos sítios de adsorção disponíveis é causada principalmente por poluentes orgânicos com baixo peso molecular (PELEKANI; SNOEYINK, 2000). Em contrapartida, a obstrução dos poros é provocada por moléculas grandes, que são adsorvidas por poros maiores obstruindo-os e possivelmente bloqueando a entrada dos poros menores (LIN et al., 2015). Além disso, é evidente que o tamanho das moléculas influencia na competição pelos sítios, moléculas de tamanho similar podem ser fortes competidoras entre si (CAMPINAS; VIEGAS; ROSA, 2013).

Embora os dois carvões estudados sejam mesoporosos e produzidos a partir do mesmo tipo de material (linhito), é evidente a diferença nas capacidades adsorptivas entre eles. Com base nisso, é possível inferir que as características dos poros, tais como formato, volume e distribuição, podem influenciar na capacidade adsorptiva do adsorvente. Vários estudos já relataram que, tanto os microporos como os macroporos, são ineficientes na remoção de microcistina (PARK et al., 2017). Portanto, a capacidade do carvão em adsorver microcistina está mais diretamente relacionada ao volume de mesoporos (TENG et al., 2013), já que a molécula da toxina (com diâmetro de aproximadamente 3nm) consegue adentrar os mesoporos (ŞENGÜL; ERSAN; TÜFEKÇİ, 2018). Logo, para uma maior proporção de mesoporos, espera-se que maior quantidade de microcistina poderá ser adsorvida.

Os coeficientes de determinação (R^2) resultantes dos modelos de isoterma das amostras sem adição de algicida indicaram um melhor ajuste por Langmuir quando foi utilizado CAG2. No entanto, para CAG1, o ajuste foi ligeiramente melhor pelo modelo de Freundlich. Isso pode sugerir que CAG1 possui uma estrutura um pouco mais heterogênea que CAG2, já que o modelo de Freundlich assume que a superfície do adsorvente é heterogênea, em multicamadas com uma distribuição não uniforme (CRITTENDEN et al., 2012). Em seus trabalhos, Hena et al. (2014) e Mashile, Mpupa e Nomngongo (2018) obtiveram melhores ajustes por Langmuir

ao avaliarem a remoção de microcistina por carvão ativado. Zhu et al. (2016), por outro lado, observaram que o modelo de Freundlich descreveu melhor o processo de adsorção de microcistina em carvão ativado em pó (CAP). Além disso, pela Tabela 13 é possível observar que Araújo et al. (2018) também obteve melhores ajustes por Langmuir.

O controle de CAG2 apresentou R_L igual a zero, indicando uma adsorção irreversível. A condição com algicida V para CAG1, por outro lado, resultou em R_L negativo, podendo sugerir a não aplicabilidade do modelo de Langmuir para este caso. As demais condições estudadas, por sua vez, apresentaram R_L entre 0 e 1, sinalizando uma adsorção favorável (GEÇGEL; KOCABIYIK; ÜNER, 2015; STROMER; WOODBURY; WILLIAMS, 2018). É possível observar que houve um aumento nos valores de R_L conforme a adição dos diferentes algicidas, sendo um indicativo de que a adsorção se tornou mais reversível, mas ainda ocorre de forma favorável.

Ao verificar os parâmetros obtidos por Freundlich, observa-se que o controle de CAG2 e a condição com algicida V para CAG1 resultaram em valores de $1/n$ menores que 0,1, representados por uma isoterma horizontal e irreversível, revelando uma forte interação entre o adsorvato e o adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). As demais condições estudadas apresentaram valores de $1/n$ entre 0,1 e 1, sendo um indicativo de uma adsorção favorável (NASCIMENTO et al., 2014; ZHU et al., 2016). De modo geral, a adição dos algicidas aumentou os valores de $1/n$, tornando a adsorção menos irreversível, reduzindo a interação adsorvato-adsorvente e, assim, possibilitando o processo de dessorção sem alteração química dos compostos envolvidos. Ainda assim, como os valores permaneceram entre 0,1 e 1, a adsorção se apresenta de maneira favorável. Observando-se os resultados obtidos na presente pesquisa e os estudos de outros autores, conforme apresentados na Tabela 13, nota-se que na maioria dos casos a adsorção é favorável, à exceção de CAP concha de Zhu et al. (2016), que apresentou $1/n$ maior que 1.

A adição de algicida III resultou em um melhor ajuste pelo modelo de Freundlich para ambos os carvões (CAG1 e CAG2), indicando uma mudança no comportamento do processo adsorativo. Os compostos presentes no algicida podem ter se aderido ao adsorvente e, com isso, modificado sua superfície formando uma camada heterogênea, que resultou em uma adsorção irregular. Embora diversos estudos sobre adsorção avaliem apenas um único composto alvo, já foi verificado que a presença de múltiplos compostos pode interferir no processo de adsorção (XIAO; THOMAS, 2004; MANJUNATH; KUMAR, 2018). Espera-se que multicomponentes estejam presentes nas mais variadas situações, inclusive na água a ser tratada. É provável que essa água contenha uma mistura de cianobactérias/cianotoxinas com algicidas eventualmente

aplicados no manancial. Como exemplo prático, tem-se o reservatório Guarapiranga, manancial de abastecimento em que já foi reportada a coexistência de cianobactérias potencialmente tóxicas e algicidas (CETESB, 2017).

A adição dos algicidas IV e V, por sua vez, ocasionaram, de modo geral, maiores coeficientes de determinação quando analisados pelo modelo de Langmuir. Tal ocorrência pode ser um indício de que esses algicidas não alteraram a uniformidade do processo de adsorção, uma vez que o modelo de Langmuir assume que a superfície do adsorvente forma uma monocamada, sendo assim homogênea, ou seja, a energia de adsorção se distribui de forma uniforme sobre a superfície (ZHU et al., 2016; GHOSAL; GUPTA, 2017).

Em relação aos parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção, nota-se que para o controle, os maiores coeficientes de determinação foram obtidos por pseudo segunda ordem, fenômeno que já fora observado por outros autores que estudaram a adsorção de microcistina por carvão ativado (PARK et al., 2017; ŞENGÜL; ERSAN; TÜFEKÇİ, 2018). Esse modelo assume que o maior fator limitante do processo é a adsorção química (QIU et al., 2009), ou seja, a microcistina é majoritariamente adsorvida por quimissorção quando não está na presença de algicidas. No estudo de Şengül, Ersan e Tüfekçi (2018), os autores relataram que o modelo de difusão intrapartículas com melhor ajuste foi o de Weber e Morris, mesmo modelo utilizado na presente pesquisa.

Da mesma forma que ocorreu na análise das isotermas, novamente foi possível notar que a adição de algicidas resultou em alterações no processo adsorptivo, desta vez especificamente sobre a cinética. A adição de algicida III, de modo geral, aumentou os coeficientes de determinação dos ajustes por pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, enquanto diminuiu os coeficientes dos ajustes por Elovich e Weber e Morris. Embora os modelos de pseudo segunda ordem e o de Elovich estejam ambos relacionados à quimissorção, ou seja, à ocorrência de adsorção química (PÉREZ-MARÍN et al., 2007; QIU et al., 2009), é possível deduzir que os sítios ativos dos carvões passaram a ser menos energeticamente heterogêneos na presença de algicida III, uma vez que o ajuste por Elovich apresentou valores de R^2 reduzidos se comparados ao controle (WU; TSENG; JUANG, 2009). Considerando-se que os carvões apresentaram maior capacidade adsorptiva na presença do algicida III, pode-se inferir que a microcistina é melhor adsorvida pelo processo de quimissorção quando há sítios ativos mais energeticamente homogêneos.

A adição do algicida IV, por sua vez, resultou em ajustes piores para todos os casos avaliados, podendo ser um indício de que o seu composto ativo tenha reduzido a proporção de quimissorção e de difusão intrapartícula, além de tornar os sítios de adsorção menos

energeticamente heterogêneos. A maior redução do coeficiente de determinação foi observada para CAG2 quando ajustado por pseudo segunda ordem, em que R^2 foi de apenas 0,36.

Por fim, a adição de algicida V também ocasionou menores valores de R^2 para todos os casos, à exceção dos ajustes realizados por Weber e Morris. Esse modelo considera que a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014), ou seja, a difusão ocorre da superfície para os sítios internos de adsorção (RATNAMALA; SHETTY; SRINIKETHAN, 2012). Logo, quanto melhor o ajuste por este modelo, maior será a parcela do processo de adsorção por difusão intrapartícula. Dessa forma, é possível inferir que a adição do algicida V resultou no aumento da ocorrência de difusão intrapartícula.

Quando a reta do gráfico q_t versus $t^{0,5}$ passa pela origem, a difusão intrapartícula é o único fator limitante do processo adsorptivo (ZHU et al., 2011; ZOU et al., 2013; GAO et al., 2014). Com a adição do algicida V, observa-se que a reta passa bem próxima à origem (principalmente para CAG1), então é provável que a difusão intrapartícula seja majoritariamente o fator limitante do processo de adsorção. A difusão intrapartícula é um processo em que ocorre a transferência de massa do adsorvato para o interior da partícula do adsorvente por meio da difusão (LARGITTE; PASQUIER, 2016), sendo dependente das características do carvão, como distribuição dos poros e química da superfície (NEWCOMBE, 2006). O fato dela ser o fator limitante nesse caso pode indicar que o algicida V alterou as características dos carvões CAG1 e CAG2 de maneira a reduzir a velocidade do processo de difusão da microcistina pelos poros do carvão.

7 CONCLUSÕES

A análise do efeito de diferentes algicidas sobre a *Microcystis aeruginosa* por meio de análises laboratoriais, bem como os ensaios de adsorção para a investigação das potenciais implicações do emprego desses produtos químicos sobre o tratamento avançado de águas de abastecimento, permitiram que fossem estabelecidas as seguintes conclusões:

- Considerando-se as condições estudadas, essa pesquisa reforçou que nenhum dos algicidas demonstrou ser uma alternativa adequada para o controle de cianobactérias, uma vez que ocasionam impactos ambientais ao liberarem microcistina ao meio, além de poderem prejudicar o desempenho de etapas de tratamento da ETA, como a adsorção por carvão ativado.
- Todos os algicidas demonstraram influência sobre os parâmetros avaliados (densidade celular, biovolume, concentração de potássio e concentração de microcistina) quando comparados ao controle, indicando danos à integridade da membrana celular. Em geral, a densidade celular e o biovolume diminuíram conforme o aumento da concentração de algicida e o tempo de exposição ao mesmo. A concentração de potássio, por sua vez, aumentou nos dias iniciais, indicando também que houve dano à membrana celular. Diferentes concentrações e tempos de contato dos algicidas afetaram as concentrações de microcistina. Maiores concentrações de algicida e tempo de exposição resultaram em maior liberação de microcistina extracelular, ao passo que a concentração de microcistina intracelular diminuiu. O potencial de liberação de microcistina extracelular ocorreu na seguinte ordem de algicidas: III (polímero catiônico) > IV (CuSO_4) > V (H_2O_2) > II (Na_2CO_3) > I (diuron).
- O algicida III foi o que apresentou o efeito mais evidente entre os cinco compostos estudados pois, logo no primeiro dia, reduziu significativamente a densidade celular e o biovolume, além de aumentar as concentrações de potássio e microcistina extracelular. No entanto, recomenda-se considerar a aplicação de apenas metade da concentração recomendada pelo fabricante. Comparando-se as três concentrações de algicida estudadas, a aplicação reduzida do produto foi capaz de proporcionar resultados mais eficazes, com menores valores de densidade celular e biovolume, e ainda menor liberação da cianotoxina.
- Os dados obtidos para as amostras controle, de modo geral, foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir, que considera a superfície do adsorvente sendo homogênea e independente, formando uma monocamada. No entanto, a adição dos algicidas alterou

tal ajuste. Na presença de algicida III, por exemplo, os dados obtidos ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich, que assume uma superfície heterogênea, não restrita a uma única camada. Isso indica que a presença dos algicidas está associada a potenciais mudanças no comportamento da adsorção do carvão, que passou a ocorrer em forma de monocamada para multicamada.

- Observando-se os resultados quanto à cinética de adsorção, o controle foi melhor ajustado pelo modelo de pseudo segunda ordem. A adição do algicida III resultou em ajustes ainda melhores dos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Por outro lado, o algicida IV e o algicida V, em geral, resultaram em ajustes piores para todos os modelos. Assim, na presença de algicidas juntamente com a microcistina, a cinética pode ser bem diferente em relação à esperada para as amostras contendo apenas microcistina, o que reforça a importância de estudos mais aprofundados de condições com multicomponentes, como a microcistina na presença de outros compostos. A cinética pode influenciar, em última instância, o projeto das estruturas em ETAs, modificando o tempo de permanência da água no sistema e, conseqüentemente, o volume/área das unidades.
- A aplicação de algicida III aumentou o desempenho de ambos os carvões estudados (CAG1 e CAG2), possibilitando uma maior remoção de microcistina do que no controle. No entanto, resultou em uma maior liberação de microcistina extracelular, o que diminui a qualidade da água. Os algicidas IV e V, por sua vez, reduziram as capacidades adsorptivas do carvão, dificultando o tratamento por adsorção.
- Ambos os carvões utilizados na pesquisa são mesoporosos e foram produzidos a partir do mesmo tipo de material (linhito), ainda assim, os resultados obtidos a partir dos modelos cinéticos e de isoterma foram diferentes. Dessa forma, infere-se que características referentes aos poros, como formato volume e distribuição, podem influenciar a capacidade adsorptiva do carvão ativado granular. Logo, recomenda-se a realização de análises para obter informações quanto às características dos poros e correlaciona-las ao desempenho na adsorção do poluente-alvo.
- Da mesma forma que os algicidas afetaram o desempenho do carvão ativado, os próprios produtos utilizados no processo de tratamento da ETA, como os coagulantes empregados na etapa de coagulação no tratamento por ciclo completo, podem afetar o processo de adsorção. Sendo assim, ressalta-se a importância de se efetuar um estudo adequado na elaboração dos projetos de ETAs que visam implementar o carvão ativado,

de modo a aplica-lo em uma etapa do tratamento que proporcionará uma condição ideal para o desempenho máximo do carvão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, n. 3, p. 223–240, 2004.

ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C.; MÉNDEZ, M. O. A.; COUTINHO, A. dos R.; FRANCO, T. T. Removal of Cyanobacteria Toxins from Drinking Water by Adsorption on Activated Carbon Fibers 2 . Experimental Procedures. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 371–380, 2008.

ALVES, M. S. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. 2005. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

ANTONIAZZI, L. B. Agricultura como provedora de serviços ambientais para proteção de bacias hidrográficas. **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, p. 52–63, 2008.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23rd. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

ARAÚJO, L. S. **Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento**. 2017. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

ARAÚJO, L. S.; COUTINHO, A. dos R.; ALVAREZ-MENDEZ, M. O.; MORUZZI, R. B.; CALIJURI, M. do C.; CUNHA, D. G. F. Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carvão ativado granular produzido a partir de diferentes matérias-primas. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 6, p. 1131–1142, 21 set. 2018. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522018000601131&lng=pt&tlng=pt>.

ASTM. **D 3860: Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique**. West Conshohocken, 2014. .

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

BARRINGTON, D. J.; GHADOUANI, A. Application of hydrogen peroxide for the removal of toxic cyanobacteria and other phytoplankton from wastewater. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 23, p. 8916–21, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19192818>>.

BASERI, H.; TIZRO, S. Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based nanocomposite adsorbents: Effects of thermodynamic and kinetic parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 465–477, 2017.

BEGHELLI, F. G. de S.; ROSA, A. H.; NISHIMURA, P. Y.; MEIRINHO, P. do A.; LEONARDI, B. F.; GUIDUCE, F. S.; LOPEZ-DOVAL, J. C.; POMPÊO, M.; MOSCHINI-CARLOS, V. Aplicações de sulfato de cobre no reservatório Guarapiranga. In: **Ecologia de reservatórios e interfaces**. São Paulo: Insituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015.

BORTOLI, S.; PINTO, E. Cianotoxinas: Características Gerais, Histórico, Legislação E Métodos De Análises. **Ecologia de reservatórios e interfaces**, p. 163–164, 2015.

BRANCO, S. M. Controle preventivo e corretivo de algas em águas de abastecimento. **Revista DAE**, n. 45, 1978.

BRAND, L. E.; SUNDA, W. G.; GUILLARD, R. R. L. Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 96, n. 3, p. 225–250, 1986.

BROOKE, D.; RIBEIRO, D.; RODRIGUES, L.; CAMPOS, M.; MENDES, R. Algas e Seus Impactos em Sistemas de Tratamento de Águas para Abastecimento : Estudo de Caso Sistema Guarapiranga. **Microbiologia Aplicada a Operações e Processos de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 1–9, 2008.

BURFORD, M. A.; BEARDALL, J.; WILLIS, A.; ORR, P. T.; MAGALHAES, V. F.; RANGEL, L. M.; AZEVEDO, S. M. F. O. E.; NEILAN, B. A. Understanding the winning strategies used by the bloom-forming cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*. **Harmful Algae**, v. 54, p. 44–53, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2015.10.012>>.

CALIJURI, M. do C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. dos A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. São Carlos: RiMa, 2006.

CALOMENI, A. J.; IWINSKI, K. J.; KINLEY, C. M.; MCQUEEN, A.; RODGERS, J. H. Responses of *Lyngbya wollei* to algaecide exposures and a risk characterization associated with their use. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 116, p. 90–98, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.03.004>>.

CAMPINAS, M.; VIEGAS, R. M. C.; ROSA, M. J. Modelling and understanding the competitive adsorption of microcystins and tannic acid. **Water Research**, v. 47, p. 5690–5699, 2013.

CARMICHAEL, W. W. **Assesment of blue-green algal toxins in raw and finished drinking water**. Denver: AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 2000.

CARMICHAEL, W. W.; AZEVEDO, S. M. F. O.; AN, J. S.; MOLICA, R. J. R.; JOCHIMSEN, E. M.; LAU, S.; RINEHART, K. L.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human fatalities form cyanobacteria: Chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 7, p. 663–668, 2001.

CARMICHAEL, W. W.; BOYER, G. L. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: Implications for the North American Great Lakes. **Harmful Algae**, v. 54, p. 194–212, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2016.02.002>>.

CETESB. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2017. .

CHANG, X.; EIGEMANN, F.; HILT, S. Do macrophytes support harmful cyanobacteria? Interactions with a green alga reverse the inhibiting effects of macrophyte allelochemicals on *Microcystis aeruginosa*. **Harmful Algae**, v. 19, p. 76–84, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2012.06.002>>.

CHORUS, I. **Cyanotoxins: occurence, causes and consequences**. 1. ed. Berlim: Springer, 2001.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. **Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. London: E & FN Spon, 1999.

CHUNG, H. K.; KIM, W. H.; PARK, J.; CHO, J.; JEONG, T. Y.; PARK, P. K. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 241–246, 2015.

CODD, G.; BELL, S.; KAYA, K.; WARD, C.; BEATTIE, K.; METCALF, J. Cyanobacterial toxins, exposure routes and human health. **European Journal of Phycology**, v. 34, n. 4, p. 405–415, 1999.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3. ed. Hoboken , NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

DAWOOD, S.; SEN, T. K.; PHAN, C. Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 1, 2014.

DENYER, S. P.; STEWART, G. S. A. B. Mechanisms of action of disinfectants.

International Biodeterioration & Biodegradation, v. 41, p. 261–268, 1998.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água v.1**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. D. B. **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. São Carlos: Editora LDiBe Ltda., 2010.

DOKULIL, M. T.; TEUBNER, K. Navigating wall-sized displays with the gaze: A proposal for cultural heritage. **Hydrobiologia**, v. 438, p. 1–12, 2000.

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

DZIGA, D.; MAKSYLEWICZ, A.; MAROSZEK, M.; BUDZYŃSKA, A.; NAPIORKOWSKA-KRZEBIETKE, A.; TOPOROWSKA, M.; GRABOWSKA, M.; KOZAK, A.; ROSIŃSKA, J.; MERILUOTO, J. The biodegradation of microcystins in temperate freshwater bodies with previous cyanobacterial history. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, n. July, p. 420–430, 2017.

FALCONER, I.; RUNNEGAR, M.; BUCKLEY, T.; HUYN, V. Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacterial blooms. **Journal (American Water Works Association)**, v. 81, n. 2, p. 102–105, 1989. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/41292380>>.

FAN, J.; HO, L.; HOBSON, P.; BROOKES, J. Evaluating the effectiveness of copper sulphate, chlorine, potassium permanganate, hydrogen peroxide and ozone on cyanobacterial cell integrity. **Water Research**, v. 47, n. 14, p. 5153–5164, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.05.057>>.

FAN, J.; HOBSON, P.; HO, L.; DALY, R.; BROOKES, J. The effects of various control and water treatment processes on the membrane integrity and toxin fate of cyanobacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 313–322, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.059>>.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645, 2009.

FINNEGAN, M.; LINLEY, E.; DENYER, S. P.; MCDONNELL, G.; SIMONS, C.; MAILLARD, J. Mode of action of hydrogen peroxide and other oxidizing agents : differences between liquid and gas forms. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, p. 1–8, 2010.

FUNASA. Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e

Processos de Remoção em Água para Consumo Humano. **Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde**, p. 1–56, 2003.

GAO, P.; LI, K.; LIU, Z.; LIU, B.; MA, C.; XUE, G.; ZHOU, M. Feather Keratin Deposits as Biosorbent for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Studies. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 5, p. 1946, 17 maio 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-014-1946-5>>.

GEÇGEL, Ü.; KOCABIYIK, B.; ÜNER, O. Adsorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by the Activated Carbon Obtained from the Fruit of Catalpa bignonioides. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 8, p. 238, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-015-2513-4>>.

GEER, T. D.; KINLEY, C. M.; IWINSKI, K. J.; CALOMENI, A. J.; RODGERS, J. H. Comparative toxicity of sodium carbonate peroxyhydrate to freshwater organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 132, p. 202–211, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.037>>.

GHERNAOUT, B.; GHERNAOUT, D.; SAIBA, A. Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: A review. **Desalination and Water Treatment**, v. 20, n. 1–3, p. 133–143, 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.5004/dwt.2010.1202>>.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: A novel approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 21–24, 2017.

GIANNUZZI, L.; KROCK, B.; MINAGLIA, M. C. C.; ROSSO, L.; HOUGHTON, C.; SEDAN, D.; MALANGA, G.; ESPINOSA, M.; ANDRINOLO, D.; HERNANDO, M. Growth, toxin production, active oxygen species and catalase activity of *Microcystis aeruginosa* (Cyanophyceae) exposed to temperature stress. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 189, p. 22–30, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cbpc.2016.07.001>>.

GRANQUIST, V.; PETRY, C.; SMITH, B.; SEXTON, K. Developing a Reservoir Algae-Control Plan for Taste & Odor Prevention. **Florida water resources journal**, n. November, p. 4–11, 2010.

GREENFIELD, D. I.; DUQUETTE, A.; GOODSON, A.; KEPPLER, C. J.; WILLIAMS, S. H.; BROCK, L. M.; STACKLEY, K. D.; WHITE, D.; WILDE, S. B. The Effects of Three Chemical Algacides on Cell Numbers and Toxin Content of the Cyanobacteria *Microcystis aeruginosa* and *Anabaenopsis* sp. **Environmental Management**, v. 54, n. 5, p. 1110–1120,

2014.

GU, N.; WU, Y.; GAO, J.; MENG, X.; ZHAO, P.; QIN, H.; WANG, K. Microcystis aeruginosa removal by in situ chemical oxidation using persulfate activated by Fe²⁺ ions. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 290–297, 2017.

GUERRA, A. de B.; TONUCCI, M. C.; CEBALLOS, B. S. O. de; GUIMARÃES, H. R. C.; LOPES, W. S.; AQUINO, S. F. de; LIBÂNIO, M. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 603–612, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522015000400603&lng=pt&tlng=pt>.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions. **I&EC Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.

HARKE, M. J.; STEFFEN, M. M.; GOBLER, C. J.; OTTEN, T. G.; WILHELM, S. W.; WOOD, S. A.; PAERL, H. W. A review of the global ecology, genomics, and biogeography of the toxic cyanobacterium, *Microcystis* spp. **Harmful Algae**, v. 54, p. 4–20, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2015.12.007>>.

HE, X.; LIU, Y. L.; CONKLIN, A.; WESTRICK, J.; WEAVERS, L. K.; DIONYSIOU, D. D.; LENHART, J. J.; MOUSER, P. J.; SZLAG, D.; WALKER, H. W. Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. **Harmful Algae**, v. 54, p. 174–193, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2016.01.001>>.

HENA, S.; ISMAIL, N.; ISAAM, A. M.; AHMAD, A.; BHAWANI, S. A. Removal of microcystin-LR from aqueous solutions using % burn-off activated carbon of waste wood material. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 63, n. 5, p. 332–341, 2014.

HERMAN, B. D.; EBERLY, J. O.; JUNG, C. M.; MEDINA, V. F. **Review and Evaluation of Reservoir Management Strategies for Harmful Algal Blooms**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=AD1037253>>.

HILLEBRAND, H.; DÜRSELEN, C.-D.; KIRSCHTEL, D.; POLLINGHER, U.; ZOHARY, T. Biovolume Calculation for Pelagic and Benthic Microalgae. **Journal of Phycology**, v. 35, n. 2, p. 403–424, 1999. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1046/j.1529-8817.1999.3520403.x>>.

HIMBERG, K.; KEIJOLA, A. M.; HIISVIRTA, L.; PYYSAALO, H.; SIVONEN, K. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and

Oscillatoria cyanobacteria: A laboratory study. **Water Research**, v. 23, n. 8, p. 979–984, 1989.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. **Water SA**, v. 22, n. 3, p. 219–224, 1996.

HUANG, W. J.; CHENG, B. L.; CHENG, Y. L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 115–122, 2007.

HUNG, Y.; MCLANDSBOROUGH, L. A.; GODDARD, J. M.; BASTARRACHEA, L. J. Antimicrobial polymer coatings with efficacy against pathogenic and spoilage microorganisms. **LWT - Food Science and Technology**, v. 97, p. 546–554, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.07.046>>.

IWINSKI, K. J.; CALOMENI, A. J.; GEER, T. D.; RODGERS, J. H. Cellular and aqueous microcystin-LR following laboratory exposures of *Microcystis aeruginosa* to copper algacides. **Chemosphere**, v. 147, p. 74–81, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.070>>.

IWINSKI, K. J.; RODGERS, J. H.; KINLEY, C. M.; HENDRIKSE, M.; CALOMENI, A. J.; MCQUEEN, A. D.; GEER, T. D.; LIANG, J.; FRIESEN, V.; HAAKENSEN, M. Influence of CuSO₄ and chelated copper algacide exposures on biodegradation of microcystin-LR. **Chemosphere**, v. 174, p. 538–544, 2017.

JAKUBOWSKA, N.; SZELAĞ-WASIELEWSKA, E. Toxic Picoplanktonic Cyanobacteria—Review. **Marine Drugs**, v. 13, n. 3, p. 1497–1518, 2015. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1660-3397/13/3/1497/>>.

JANČULA, D.; MARŠÁLEK, B. Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms. **Chemosphere**, v. 85, n. 9, p. 1415–1422, 2011.

JIS. **JIS K 1474: Test methods for activated carbon**. Tokyo. Japanese Standards Association, , 2014. .

KANSOLE, M. M. R.; LIN, T. F. Impacts of hydrogen peroxide and copper sulfate on the control of *Microcystis aeruginosa* and MC-LR and the inhibition of MC-LR degrading bacterium *Bacillus* sp. **Water (Switzerland)**, v. 9, n. 4, p. 1–18, 2017.

KEIJOLA, A. M.; HIMBERG, K.; ESALA, A. L.; SIVONEN, K.; HIISVIRTA, L. Removal of Cyanobacterial Toxins in Water Treatment Processes: Laboratory and Pilot Scale Experiments. **Toxicity Assessment**, v. 3, p. 643–656, 1988.

KIM, H. HAB mitigation strategies in Korea and eco-friendly new initiatives.

Proceedings of the 15th International Conference on Harmful Algae (ICHA), 2012.

KOROSI, J. B.; SMOL, J. P. Examining the effects of climate change, acidic deposition, and copper sulphate poisoning on long-term changes in cladoceran assemblages. **Aquatic Sciences**, v. 74, n. 4, p. 781–792, 2012.

KÜGLER, R.; BOULOUSSA, O.; RONDELEZ, F. Evidence of a charge-density threshold for optimum efficiency of biocidal cationic surfaces. **Microbiology**, v. 151, p. 1341–1348, 2005.

KURODA, E. K.; JÚNIOR, E. C. de albuquerque; BERNARDO, L. Di; TROFINO, J. C. Caracterização E Escolha Do Tipo De Carvão Ativado a Ser Empregado No Tratamento De Águas Contendo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 1, p. 1–10, 2005.

LAGERGREN, S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAM, G. P.; GIRALDO, J. B.; VERMUË, M. H.; OLIVIERI, G.; EPPINK, M. H. M.; WIJFFELS, R. H. Understanding the salinity effect on cationic polymers in inducing flocculation of the microalga *Neochloris oleoabundans*. **Journal of Biotechnology**, v. 225, p. 10–17, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiotec.2016.03.009>>.

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

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>>.

LAU, N. S.; MATSUI, M.; ABDULLAH, A. A. A. Cyanobacteria: Photoautotrophic Microbial Factories for the Sustainable Synthesis of Industrial Products. **BioMed Research International**, v. 2015, 2015.

LE JEUNE, A. H.; CHARPIN, M.; DELUCHAT, V.; BRIAND, J. F.; LENAIN, J. F.; BAUDU, M.; AMBLARD, C. Effect of copper sulphate treatment on natural phytoplanktonic communities. **Aquatic Toxicology**, v. 80, n. 3, p. 267–280, 2006.

LETTERMAN, R. D. **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

LI, J.; LI, R.; LI, J. Current research scenario for microcystins biodegradation – A

review on fundamental knowledge, application prospects and challenges. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 615–632, 2017.

LICHTER, J. A.; RUBNER, M. F. Polyelectrolyte Multilayers with Intrinsic Antimicrobial Functionality: The Importance of Mobile Polycations. **Langmuir Article**, v. 25, n. 13, p. 7686–7694, 2009.

LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Chapter 3 - Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In: BERGMANN, F. M.; MACHADO, F. M. (Ed.). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. [s.l.] Springer, 2015. p. 33–69.

LIN, D. R.; HU, L. J.; XING, B. S.; YOU, H.; LOY, D. A. Mechanisms of competitive adsorption organic pollutants on hexylene-bridged polysilsesquioxane. **Materials**, v. 8, n. 9, p. 5806–5817, 2015.

LOPES, M. S. **Remoção do corante azul reativo 19 por adsorção em carvão ativado e em lama vermelha nas formas naturais e tratadas por ozônio**. 2017. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2017.

LORENC-GRABOWSKA, E.; RUTKOWSKI, P. High adsorption capacity carbons from biomass and synthetic polymers for the removal of organic compounds from water. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 225, n. 8, 2014.

LÜRLING, M.; VAN OOSTERHOUT, F.; FAASSEN, E. Eutrophication and warming boost cyanobacterial biomass and microcystins. **Toxins**, v. 9, n. 2, p. 1–16, 2017.

MA, M.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Chlorination of *Microcystis aeruginosa* suspension: Cell lysis, toxin release and degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 279–285, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.030>>.

MANCUSO, P. C. S. Controle do desenvolvimento de algas em águas de abastecimento público. **Revista DAE**, v. 47, n. 149, p. 151–156, 1987.

MANJUNATH, S. V; KUMAR, M. Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 525–534, 2018.

MANNING, S. R.; NOBLES, D. R. Impact of global warming on water toxicity: cyanotoxins. **Current Opinion in Food Science**, v. 18, p. 14–20, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cofs.2017.09.013>>.

MASHILE, P. P.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P. N. Adsorptive removal of microcystin-LR from surface and wastewater using tyre-based powdered activated carbon: Kinetics and isotherms. **Toxicon**, v. 145, p. 25–31, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2018.02.044>>.

MCDONNELL, G. The use of hydrogen peroxide for disinfection and sterilization applications. In: **PATAI's Chemistry of Functional Groups**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd., 2014. p. 1–34.

MCKNIGHT, D. M.; CHISHOLM, S. W.; HARLEMAN, D. R. F. CuSO₄ treatment of nuisance algal blooms in drinking water reservoirs. **Environmental Management**, v. 7, n. 4, p. 311–320, 1983.

MOHAMED, Z. A. Macrophytes-cyanobacteria allelopathic interactions and their implications for water resources management—A review. **Limnologia**, v. 63, p. 122–132, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.limno.2017.02.006>>.

MOU, X.; LU, X.; JACOB, J.; SUN, S.; HEATH, R. Metagenomic Identification of Bacterioplankton Taxa and Pathways Involved in Microcystin Degradation in Lake Erie. **PLoS ONE**, v. 8, n. 4, 2013.

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

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, p. 244–254, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEN. Norma holandesa sobre determinação de clorofila a pelo método de etanol. **Nederlandse Norm NEN 6520**, 1981.

NEWCOMBE, G. **Chapter 8: Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2006. v. 10

NEWCOMBE, G.; CHORUS, I.; FALCONER, I.; LIN, T. Cyanobacteria : Impacts of climate change on occurrence , toxicity and water quality management. **Water Research**, v. 46, n. 5, p. 1347–1348, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.047>>.

NEWCOMBE, G.; HAYES, R.; DRIKAS, M. Granular activated carbon: Importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 78, n. C, p. 65–71, 1993.

NIAMIEN-EBROTTIE, J. E.; BHATTACHARYYA, S.; DEEP, P. R.; NAYAK, B. Cyanobacteria and cyanotoxins in the World: Review. **Ijar**, v. 1, n. 48, p. 563–569, 2015.

Disponível em: <www.allresearchjournal.com>.

NIMBAL, C. I.; YERKES, C. N.; WESTON, L. A.; WELLER, S. C. Herbicidal Activity and Site of Action of the Natural Product Sorgoleone 1. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 54, p. 73–83, 1996.

NUSCH, E. A. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. **Arch. Hydrobiologia**, n. 14, p. 14–36, 1980.

OLIVEIRA, M. V. de. **Influência da concentração do herbicida diuron no tratamento de água em ciclo completo**. 2015. Universidade de Ribeirão Preto, 2015.

ORTOLAN, A. V. S. **Adsorção com carvão ativado granular e degradação biológica para o tratamento avançado de águas de abastecimento: remoção de microcistina em escala laboratorial**. 2016. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

PAERL, H. W.; GARDNER, W. S.; HAVENS, K. E.; JOYNER, A. R.; MCCARTHY, M. J.; NEWELL, S. E.; QIN, B.; SCOTT, J. T. Mitigating cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems impacted by climate change and anthropogenic nutrients. **Harmful Algae**, v. 54, p. 213–222, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2015.09.009>>.

PAERL, H. W.; HUISMAN, J. Blooms like it hot. **Science (New York, N.Y.)**, v. 320, n. 5872, p. 57–58, 2008.

PAERL, H. W.; OTTEN, T. G. Harmful Cyanobacterial Blooms: Causes, Consequences, and Controls. **Microbial Ecology**, v. 65, n. 4, p. 995–1010, 2013.

PANG, C.; FAN, X.; ZHOU, J.; WU, S. Optimal dosing time of acid algaecide for restraining algal growth. **Water Science and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 402–408, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3882/j.issn.1674-2370.2013.04.004>>.

PARK, J. A.; JUNG, S. M.; CHOI, J. W.; KIM, J. H.; HONG, S.; LEE, S. H. Mesoporous carbon for efficient removal of microcystin-LR in drinking water sources, Nak-Dong River, South Korea: Application to a field-scale drinking water treatment plant. **Chemosphere**, v. 193, p. 883–891, 2018.

PARK, J. A.; JUNG, S. M.; YI, I. G.; CHOI, J. W.; KIM, S. B.; LEE, S. H. Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. **Chemosphere**, v. 177, p. 15–23, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.150>>.

PARK, T. G.; LIM, W. A.; PARK, Y. T.; LEE, C. K.; JEONG, H. J. Economic impact, management and mitigation of red tides in Korea. **Harmful Algae**, v. 30, n. SUPPL.1, p. S131–S143, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2013.10.012>>.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. D. B.; FALEIROS, R. de J. R.; DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. **Revista DAE**, n. 179, p. 34–41, 2009.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423–1436, 2000.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S. H. Microcystin-LR Adsorption by Activated Carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 240, n. 1, p. 1–8, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979701976167>>.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUÑO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 122–131, 2007.

PETRUSEVSKI, B.; VLASKI, A.; BREEMAN, A. N. Van; ALAERTS, G. J. Influence of algal species and cultivation conditions on algal removal in direct filtration. **Water Sci. & Technol.**, v. 27, n. 11, p. 211–220, 1993.

PIERCE, R. H.; HENRY, M. S.; HIGHAM, C. J.; BLUM, P.; SENGCO, M. R.; ANDERSON, D. M. Removal of harmful algal cells (*Karenia brevis*) and toxins from seawater culture by clay flocculation. **Harmful Algae**, v. 3, n. 2, p. 141–148, 2004.

QIAN, H.; YU, S.; SUN, Z.; XIE, X.; LIU, W.; FU, Z. Effects of copper sulfate, hydrogen peroxide and N-phenyl-2-naphthylamine on oxidative stress and the expression of genes involved photosynthesis and microcystin disposition in *Microcystis aeruginosa*. **Aquatic Toxicology**, v. 99, n. 3, p. 405–412, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.05.018>>.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1631/jzus.A0820524>>.

RADHIKA, R.; JAYALATHA, T.; REKHA KRISHNAN, G.; JACOB, S.; R., R.; GEORGE, B. K. Adsorption performance of packed bed column for the removal of perchlorate using modified activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 350–362, 2018.

RATNAMALA, G. M.; SHETTY, K. V.; SRINIKETHAN, G. Removal of remazol brilliant blue dye from dye-contaminated water by adsorption using red mud: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 9, p. 6187–6199, 2012.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. 2. ed. Boston: PWS Publishing Company, 1996.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic Assignments, Strain Histories and Properties of Pure Cultures of Cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, v. 111, p. 1–61, 1979.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>>.

SCAVIA, D.; KALCIC, M.; MUENICH, R. L.; ALOYSIUS, N.; BOLES, C.; CONFESOR, R.; DEPINTO, J.; GILDOW, M.; MARTIN, J.; READ, J.; REDDER, T.; ROBERTSON, D.; SOWA, S.; WANG, Y.-C.; YEN, H. **Informing Lake Erie Agriculture Nutrient Management via Scenario Evaluation**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://graham.umich.edu/media/pubs/InformingLakeErieAgricultureNutrientManagement-Summary.pdf>>.

SCHRADER, K. K.; RIMANDO, A. M.; TUCKER, C. S.; GLINSKI, J.; CUTLER, S. J.; CUTLER, H. G. Evaluation of the natural product SeaKleen for controlling the musty-odor-producing cyanobacterium *Oscillatoria perornata* in catfish ponds. **North American Journal of Aquaculture**, v. 66, n. 1, p. 20–28, 2004.

SENGCO, M. R.; ANDERSON, D. M. Controlling Harmful Algal Blooms Through Clay Flocculation1. **Journal of Eukaryotic Microbiology**, v. 51, n. 2, p. 169–172, 2004. Disponível em: <<http://www.bioone.org/doi/pdf/10.1111/j.1550-7408.2004.tb00541.x>>.

ŞENGÜL, A. B.; ERSAN, G.; TÜFEKÇİ, N. Removal of intra- and extracellular microcystin by submerged ultrafiltration (UF) membrane combined with coagulation/flocculation and powdered activated carbon (PAC) adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 29–35, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389417306994>>.

SILVA, M. N. C. e; OLIVEIRA, R. de; CEBALLOS, B. S. O.; GUERRA, A. B.; AQUINO, S. F. de; LIBÂNIO, M.; SILVA, M. N. C. e; OLIVEIRA, R. de; CEBALLOS, B. S. O.; GUERRA, A. B.; AQUINO, S. F. de; LIBÂNIO, M. Hierarquização da eficiência de remoção de cianotoxinas por meio de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 4, p. 691–697, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000400691&lng=pt&tlng=pt>.

SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.

SONOBE, H. G. **Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular em escala piloto: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento**. 2018. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2018.

STAMBROOK, P. J.; SACH, H. G.; EBERT, J. D. The effect of potassium on the cell membrane potential and the passage of synchronized cells through the cell cycle. **Journal of Cellular Physiology**, v. 85, n. 2, p. 283–291, 1975.

STRINGER, J. L. Changes in Extracellular Ionic Composition. In: **Encyclopedia of Basic Epilepsy Research**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017. p. 941–946.

STROMER, B. S.; WOODBURY, B.; WILLIAMS, C. F. Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models. **Chemosphere**, v. 193, p. 912–920, 2018.

SUN, R.; SUN, P.; ZHANG, J.; ESQUIVEL-ELIZONDO, S.; WU, Y. Microorganisms-based methods for harmful algal blooms control: A review. **Bioresource Technology**, v. 248, n. May 2017, p. 12–20, 2018.

TENG, W.; WU, Z.; FAN, J.; CHEN, H.; FENG, D.; LV, Y.; WANG, J.; ASIRI, A. M.; ZHAO, D. Teng et al 2013.pdf. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 2765–2776, 2013.

TSAI, K. P. Effects of two copper compounds on *Microcystis aeruginosa* cell density, membrane integrity, and microcystin release. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 120, p. 428–435, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.06.024>>.

USACE. **Algaecides**. Washington: U.S. Army Corps of Engineers, , 2012. .

USEPA. **Reregistration Eligibility Decision (RED) for Coppers**. Washington: United States Environmental Protection Agency, , 2009. .

VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CUNHA, B. M.; CARDOSO, N. F.; BRASIL, J. L.; DIAS, S. L. P. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 270–280, 2009.

VON SPERLING, M. **Introducao à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014.

WHO. WHO guidelines for drinking-water quality. **WHO chronicle**, v. 38, n. 3, p. 104–108, 2011.

WOOD, S. A.; RUECKERT, A.; HAMILTON, D. P.; CARY, S. C.; DIETRICH, D. R.

Switching toxin production on and off: intermittent microcystin synthesis in a *Microcystis* bloom. **Environmental Microbiology Reports**, v. 3, n. 1, p. 118–124, 2011.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.

XIAO, B.; THOMAS, K. M. Competitive Adsorption of Aqueous Metal Ions on an Oxidized Nanoporous Activated Carbon. **Langmuir**, v. 20, p. 4566–4578, 2004.

XU, Q.; YOON, J.; WANG, J.; CHEN, H.; LV, F.; LIU, L.; WANG, S. Antimicrobial activity of a conjugated polymer with cationic backbone. **Dyes and Pigments**, v. 160, n. June 2018, p. 519–523, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.049>>.

YANG, K.; CHEN, Q.; ZHANG, D.; ZHANG, H.; LEI, X.; CHEN, Z.; LI, Y.; HONG, Y.; MA, X.; ZHENG, W.; TIAN, Y.; ZHENG, T.; XU, H. The algicidal mechanism of prodigiosin from *Hahella* sp. KA22 against *Microcystis aeruginosa*. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 7750, 2017. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41598-017-08132-5>>.

YI, C.; GUO, L.; NI, L.; LUO, C. Silver carp exhibited an enhanced ability of biomanipulation to control cyanobacteria bloom compared to bighead carp in hypereutrophic Lake Taihu mesocosms. **Ecological Engineering**, v. 89, p. 7–13, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.01.022>>.

YILMAZ, M.; PHILIPS, E. J.; SZABO, N. J.; BADYLAK, S. A comparative study of Florida strains of *Cylindrospermopsis* and *Aphanizomenon* for cylindrospermopsin production. **Toxicon**, v. 51, n. 1, p. 130–139, 2008.

YU, Z.; SENGCO, M. R.; ANDERSON, D. M. Flocculation and removal of the brown tide organism, *Aureococcus anophagefferens* (Chrysophyceae), using clays. **Journal of Applied Phycology**, v. 16, n. 2, p. 101–110, 2004.

YU, Z.; SONG, X.; CAO, X.; LIU, Y. Mitigation of harmful algal blooms using modified clays: Theory, mechanisms, and applications. **Harmful Algae**, v. 69, p. 48–64, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hal.2017.09.004>>.

ZHOU, S.; SHAO, Y.; GAO, N.; DENG, Y.; QIAO, J.; OU, H.; DENG, J. Effects of different algicides on the photosynthetic capacity, cell integrity and microcystin-LR release of *Microcystis aeruginosa*. **Science of the Total Environment**, v. 463–464, p. 111–119, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.064>>.

ZHU, H. Y.; FU, Y. Q.; JIANG, R.; JIANG, J. H.; XIAO, L.; ZENG, G. M.; ZHAO, S. L.; WANG, Y. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe₃O₄/activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering**

Journal, v. 173, n. 2, p. 494–502, 2011.

ZHU, S.; YIN, D.; GAO, N.; ZHOU, S.; WANG, Z.; ZHANG, Z. Adsorption of two microcystins onto activated carbon: equilibrium, kinetic, and influential factors. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 50, p. 23666–23674, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1137492>>.

ZIMBA, P. V.; TUCKER, C. S.; MISCHKE, C. C.; GRIMM, C. C. Short-term effect of diuron on catfish pond ecology. **North America Journal of Aquaculture**, v. 64, n. January 2017, p. 16–23, 2002.

ZOU, W.; BAI, H.; GAO, S.; LI, K. Characterization of modified sawdust, kinetic and equilibrium study about methylene blue adsorption in batch mode. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 111–122, 2013.

ANEXOS

ANEXO A – Meio de Cultivo BG-11

Reagente	Solução estoque (g L ⁻¹)	Quantidade (mL L ⁻¹)
NaNO ₃	150	10
K ₂ HPO ₄	4	10
MgSO ₄ .7H ₂ O	7,5	10
CaCl ₂ .2H ₂ O	3,6	10
Citrato de amônio férrico	0,6	10
Na ₂ EDTA	0,6	10
Na ₂ CO ₃	0,1	10
Solução de metais*	2	1

*Solução de metais

Reagente	Solução estoque (g L ⁻¹)
H ₃ BO ₃	2,86
MnCl ₂ .4H ₂ O	1,81
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,22
Na ₂ MoO ₄	0,39
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,079
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	49,4

Fonte: (RIPPKA et al., 1979).

ANEXO B – Planilhas resultantes da análise estatística ANOVA *one way* em relação aos diferentes tratamentos do experimento quanto ao efeito de diferentes concentrações de algicidas (metade da concentração recomendada, concentração recomendada e dobro da concentração recomendada) sobre a densidade celular, o biovolume e a concentração de microcistina (extracelular e intracelular).

As tabelas iniciam-se na próxima página.

Tabela 14 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre a densidade celular nos dias 1, 3, 5 e 7.

		C	A1 0.5	A1 1	A1 2	A2 0.5	A2 1	A2 2	A3 0.5	A3 1	A3 2	A4 0.5	A4 1	A4 2	A5 0.5	A5 1	A5 2
T1	C							0,000179	0,000179	0,000179	0,000179						
	A1 0.5																
	A1 1																
	A1 2																
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179								0,000179							
	A3 1	0,000179							0,000179		0,000179						
	A3 2	0,000179								0,000179							
	A4 0.5																
	A4 1																
	A4 2																
	A5 0.5																
	A5 1																
	A5 2																
T3	C							0,000179	0,000179	0,002918	0,000179			0,030469			0,001944
	A1 0.5																
	A1 1																
	A1 2																
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179								0,000181	0,000722						
	A3 1	0,002918							0,000181		0,000179						
	A3 2	0,000179							0,000722	0,000179							
	A4 0.5													0,040460			
	A4 1																
	A4 2	0,030469										0,040460					
	A5 0.5																0,021089
	A5 1																0,029648
	A5 2	0,001944													0,021089	0,029648	

Continuação da Tabela 14.

[illegible]

Tabela 15 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre o biovolume nos dias 1, 3, 5 e 7.

		C	A1 0.5	A1 1	A1 2	A2 0.5	A2 1	A2 2	A3 0.5	A3 1	A3 2	A4 0.5	A4 1	A4 2	A5 0.5	A5 1	A5 2
T1	C							0,000179	0,000179	0,000179	0,000179						0,030904
	A1 0.5																
	A1 1																
	A1 2																
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179								0,000182	0,001896						
	A3 1	0,000179							0,000182		0,000179						
	A3 2	0,000179							0,001896	0,000179							
	A4 0.5																
	A4 1																
	A4 2																
	A5 0.5																
	A5 1																
	A5 2	0,030904															
T3	C			0,003212	0,000204			0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,000179	0,000179	0,008657	0,026619	0,000179
	A1 0.5				0,043272												
	A1 1	0,003212															
	A1 2	0,000204	0,043272														
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179								0,000179	0,000179						
	A3 1	0,000179							0,000179		0,000179						
	A3 2	0,000179							0,000179	0,000179							
	A4 0.5												0,000763	0,000333			
	A4 1	0,000179										0,000763					
	A4 2	0,000179										0,000333					
	A5 0.5	0,008657															0,000229
	A5 1	0,026619															0,000193
	A5 2	0,000179													0,000229	0,000193	

Continuação da Tabela 15.

		C	A1 0.5	A1 1	A1 2	A2 0.5	A2 1	A2 2	A3 0.5	A3 1	A3 2	A4 0.5	A4 1	A4 2	A5 0.5	A5 1	A5 2
T5	C		0,013978	0,000285	0,000180		0,004372	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,003961	0,000179
	A1 0.5	0,013978			0,014616												
	A1 1	0,000285															
	A1 2	0,000180	0,014616														
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1	0,004372						0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179							0,000179	0,000179							
	A3 1	0,000179							0,000179		0,000179						
	A3 2	0,000179							0,000179	0,000179							
	A4 0.5	0,000179											0,000179	0,000179			
	A4 1	0,000179										0,000179		0,007478			
	A4 2	0,000179										0,000179	0,007478				
	A5 0.5																0,000179
	A5 1	0,003961															0,000179
	A5 2	0,000179													0,000179	0,000179	
T7	C		0,002107	0,001074	0,000210			0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,006656	0,000179
	A1 0.5	0,002107															
	A1 1	0,001074															
	A1 2	0,000210															
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179							0,000179								
	A3 1	0,000179							0,000179		0,000179						
	A3 2	0,000179							0,000179								
	A4 0.5	0,000179											0,031755	0,000179			
	A4 1	0,000179										0,031755		0,000179			
	A4 2	0,000179										0,000179	0,000179				
	A5 0.5																0,000179
	A5 1	0,006656															0,000216
	A5 2	0,000179													0,000179	0,000216	

Tabela 16 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre a concentração de microcistina extracelular nos dias 1, 3, 5 e 7.

		C	A1 0.5	A1 1	A1 2	A2 0.5	A2 1	A2 2	A3 0.5	A3 1	A3 2	A4 0.5	A4 1	A4 2	A5 0.5	A5 1	A5 2
T1	C							0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,000184	0,000184			0,000879
	A1 0.5																
	A1 1																
	A1 2																
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179								0,000374	0,000239						
	A3 1	0,000179							0,000374								
	A3 2	0,000179							0,000239								
	A4 0.5												0,000841	0,000866			
	A4 1	0,000184										0,000841					
	A4 2	0,000184										0,000866					
	A5 0.5																
	A5 1																
	A5 2	0,000879															
T3	C							0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,000179	0,000179			0,000179
	A1 0.5																
	A1 1																
	A1 2																
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179								0,011882	0,001126						
	A3 1	0,000179							0,011882								
	A3 2	0,000179							0,001126								
	A4 0.5												0,000179	0,000179			
	A4 1	0,000179										0,000179					
	A4 2	0,000179										0,000179					
	A5 0.5																0,000179
	A5 1																0,000179
	A5 2	0,000179													0,000179	0,000179	

Continuação da Tabela 16.

		C	A1 0.5	A1 1	A1 2	A2 0.5	A2 1	A2 2	A3 0.5	A3 1	A3 2	A4 0.5	A4 1	A4 2	A5 0.5	A5 1	A5 2
T5	C							0,000179	0,000179	0,000179	0,000179		0,000179	0,000179			0,000179
	A1 0.5				0,013709												
	A1 1																
	A1 2		0,013709														
	A2 0.5							0,000179									
	A2 1							0,000179									
	A2 2	0,000179				0,000179	0,000179										
	A3 0.5	0,000179															
	A3 1	0,000179															
	A3 2	0,000179															
	A4 0.5												0,000352	0,000180			
	A4 1	0,000179										0,000352					
	A4 2	0,000179										0,000180					
	A5 0.5																0,000179
T7	A5 1																0,000179
	A5 2	0,000179													0,000179	0,000179	
	C				0,000829			0,000195	0,000668	0,000180	0,000181		0,007804	0,000742			0,000184
	A1 0.5				0,002529												
	A1 1				0,023051												
	A1 2	0,000829	0,002529	0,023051													
	A2 0.5							0,000453									
	A2 1							0,000361									
	A2 2	0,000195				0,000453	0,000361										
	A3 0.5	0,000668															
	A3 1	0,000180															
	A3 2	0,000181															
	A4 0.5																
	A4 1	0,007804															
	A4 2	0,000742															
	A5 0.5																0,000843
	A5 1																0,001516
	A5 2	0,000184													0,000843	0,001516	

Tabela 17 – Efeito das diferentes concentrações de algicida sobre a concentração de microcistina intracelular nos dias 1, 3, 5 e 7.

[illegible]

Continuação da Tabela 17.

		C	A1 0.5	A1 1	A1 2	A2 0.5	A2 1	A2 2	A3 0.5	A3 1	A3 2	A4 0.5	A4 1	A4 2	A5 0.5	A5 1	A5 2
T5	C										0,000179		0,027714	0,002356			
	A1 0.5																
	A1 1																
	A1 2																
	A2 0.5																
	A2 1																
	A2 2																
	A3 0.5										0,000179						
	A3 1										0,000179						
	A3 2	0,000179							0,000179	0,000179							
	A4 0.5																
	A4 1	0,027714															
	A4 2	0,002356															
	A5 0.5																
	A5 1																
	A5 2																
T7	C									0,000179	0,000179			0,008467			0,001002
	A1 0.5																
	A1 1				0,019209												
	A1 2			0,019209													
	A2 0.5																
	A2 1																
	A2 2																
	A3 0.5									0,000179	0,000179						
	A3 1	0,000179							0,000179								
	A3 2	0,000179							0,000179								
	A4 0.5													0,005237			
	A4 1													0,034368			
	A4 2	0,008467										0,005237	0,034368				
	A5 0.5																0,000396
	A5 1																
	A5 2	0,001002													0,000396		

ANEXO C – Planilhas resultantes da análise estatística ANOVA *one way* em relação aos diferentes dias amostrais do experimento quanto ao efeito de diferentes concentrações de algicidas (metade da concentração recomendada, concentração recomendada e dobro da concentração recomendada) sobre a densidade celular, o biovolume, a concentração de potássio e a concentração de microcistina (extracelular e intracelular).

Tabela 18 – Amostra controle (sem algicida) quanto à densidade celular.

	T0	T1	T3	T5	T7
T0				0,005838	0,003235
T1				0,034081	0,015187
T3				0,040251	0,017573
T5	0,005838	0,034081	0,040251		
T7	0,003235	0,015187	0,017573		

Tabela 19 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a densidade celular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,044097	0,006316	0,001394
	T1				0,017426	0,002790
	T3	0,044097				0,017161
	T5	0,006316	0,017426			
	T7	0,001394	0,002790	0,017161		
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271			0,000272	0,000271
	T3	0,000271			0,000274	0,000271
	T5	0,000271	0,000272	0,000274		0,009184
	T7	0,000271	0,000271	0,000271	0,009184	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000903	0,000366	0,000295	0,000279
	T1	0,000903			0,007707	0,002188
	T3	0,000366				0,029014
	T5	0,000295	0,007707			
	T7	0,000279	0,002188	0,029014		

Tabela 20 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a densidade celular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,043748	0,009197	0,004411
	T1					0,025233
	T3	0,043748				
	T5	0,009197				
	T7	0,004411	0,025233			
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,008774	0,000922	0,000899
	T1			0,031964	0,001850	0,001787
	T3	0,008774	0,031964		0,038748	0,036270
	T5	0,000922	0,001850	0,038748		
	T7	0,000899	0,001787	0,036270		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,026593	0,019580	0,018866
	T1					
	T3	0,026593				
	T5	0,019580				
	T7	0,018866				

Tabela 21 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a densidade celular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271			0,004423	0,000387
	T3	0,000271				0,000884
	T5	0,000271	0,004423			0,005422
	T7	0,000271	0,000387	0,000884	0,005422	
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271				0,000532
	T3	0,000271			0,048058	0,000397
	T5	0,000271		0,048058		0,001176
	T7	0,000271	0,000532	0,000397	0,001176	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,002402	0,000688	0,000935	0,000734
	T1	0,002402				
	T3	0,000688				
	T5	0,000935				
	T7	0,000734				

Tabela 22 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a densidade celular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0				0,000272	0,000271
	T1				0,000273	0,000271
	T3				0,000274	0,000271
	T5	0,000272	0,000273	0,000274		0,030216
	T7	0,000271	0,000271	0,000271	0,030216	
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,006023	0,000274	0,000274
	T1			0,035860	0,000284	0,000282
	T3	0,006023	0,035860		0,000408	0,000392
	T5	0,000274	0,000284	0,000408		
	T7	0,000274	0,000282	0,000392		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0				0,001712	0,000589
	T1				0,003060	0,000830
	T3				0,015201	0,002348
	T5	0,001712	0,003060	0,015201		
	T7	0,000589	0,000830	0,002348		

Tabela 23 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a densidade celular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000321	0,000279	0,000272	0,000271
	T1	0,000321			0,005726	0,000405
	T3	0,000279				0,000929
	T5	0,000272	0,005726			0,005203
	T7	0,000271	0,000405	0,000929	0,005203	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,011038	0,000355	0,000307	0,000303
	T1	0,011038		0,001870	0,000982	0,000910
	T3	0,000355	0,001870			
	T5	0,000307	0,000982			
	T7	0,000303	0,000910			

Tabela 24 – Amostra controle (sem algicida) quanto ao biovolume.

	T0	T1	T3	T5	T7
T0					0,010418
T1					0,009122
T3				0,003777	0,001125
T5			0,003777		
T7	0,010418	0,009122	0,001125		

Tabela 25 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre o biovolume.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					0,011958
	T1					0,016896
	T3					
	T5					
	T7	0,011958	0,016896			
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,017457	0,022111	0,004074	0,002084
	T1	0,017457				
	T3	0,022111				
	T5	0,004074				
	T7	0,002084				
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,002651	0,000589	0,000386	0,000312
	T1	0,002651			0,009917	0,003235
	T3	0,000589				
	T5	0,000386	0,009917			
	T7	0,000312	0,003235			

Tabela 26 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre o biovolume.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0				0,003277	0,004268
	T1				0,004029	0,005318
	T3				0,021339	0,031263
	T5	0,003277	0,004029	0,021339		
	T7	0,004268	0,005318	0,031263		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271				
	T3	0,000271				
	T5	0,000271				
	T7	0,000271				

Tabela 27 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre o biovolume.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271			0,018667	0,001264
	T3	0,000271				0,007914
	T5	0,000271	0,018667			0,032838
	T7	0,000271	0,001264	0,007914	0,032838	
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271				0,007757
	T3	0,000271				0,004177
	T5	0,000271				0,004306
	T7	0,000271	0,007757	0,004177	0,004306	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271		0,000393	0,000859	0,000477
	T3	0,000271	0,000393			
	T5	0,000271	0,000859			
	T7	0,000271	0,000477			

Tabela 28 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre o biovolume.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,044052	0,000311	0,000277
	T1				0,000333	0,000281
	T3	0,044052			0,000609	0,000331
	T5	0,000311	0,000333	0,000609		
	T7	0,000277	0,000281	0,000331		
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,010300	0,000298	0,000271	0,000271
	T1	0,010300		0,000836	0,000274	0,000273
	T3	0,000298	0,000836		0,001076	0,000847
	T5	0,000271	0,000274	0,001076		
	T7	0,000271	0,000273	0,000847		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271		0,000271	0,000271	0,000271
	T3	0,000271	0,000271		0,000271	0,000271
	T5	0,000271	0,000271	0,000271		0,000271
	T7	0,000271	0,000271	0,000271	0,000271	

Tabela 29 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre o biovolume.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,043642	0,005648	0,001971
	T1					0,015286
	T3	0,043642				0,031846
	T5	0,005648				
	T7	0,001971	0,015286	0,031846		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000806	0,000274	0,000271	0,000271
	T1	0,000806		0,001267	0,000474	0,000447
	T3	0,000274	0,001267			
	T5	0,000271	0,000474			
	T7	0,000271	0,000447			

Tabela 30 – Amostra controle (sem algicida) quanto à concentração de potássio.

	T0	T1	T3
T0			
T3			
T7			

Tabela 31 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a concentração de potássio.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0			
	T3			
	T7			
Concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,014858	0,008586
	T3	0,014858		
	T7	0,008586		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,015918	0,015930
	T3	0,015918		
	T7	0,015930		

Tabela 32 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a concentração de potássio.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0			
	T3			
	T7			
Concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,049310	
	T3	0,049310		
	T7			
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,005100	0,020727
	T3	0,005100		
	T7	0,020727		

Tabela 33 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a concentração de potássio.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,002748	0,006682
	T3	0,002748		
	T7	0,006682		
Concentração recomenda		T0	T1	T3
	T0		0,002748	0,006682
	T3	0,002748		
	T7	0,006682		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,002748	0,006682
	T3	0,002748		
	T7	0,006682		

Tabela 34 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a concentração de potássio.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0			
	T3			
	T7			
Concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,030296	
	T3	0,030296		
	T7			
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,020453	0,033230
	T3	0,020453		
	T7	0,033230		

Tabela 35 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a concentração de potássio.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0			
	T3			
	T7			
Concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0			
	T3			0,035314
	T7		0,035314	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3
	T0		0,030013	
	T3	0,030013		0,039565
	T7		0,039565	

Tabela 36 – Amostra controle (sem algicida) quanto à concentração de microcistina extracelular.

	T0	T1	T3	T5	T7
T0			0,001328	0,000566	0,000274
T1			0,003017	0,000937	0,000278
T3	0,001328	0,003017			0,000729
T5	0,000566	0,000937			0,002013
T7	0,000274	0,000278	0,000729	0,002013	

Tabela 37 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a concentração de microcistina extracelular.

		T0	T1	T3	T5	T7
Metade da concentração recomendada	T0			0,002296		0,000824
	T1			0,008569		0,002054
	T3	0,002296	0,008569		0,026875	
	T5			0,026875		0,004667
	T7	0,000824	0,002054		0,004667	
		T0	T1	T3	T5	T7
Concentração recomendada	T0			0,009958		0,001441
	T1			0,013947		0,001778
	T3	0,009958	0,013947			
	T5					0,008961
	T7	0,001441	0,001778		0,008961	
		T0	T1	T3	T5	T7
Dobro da concentração recomendada	T0				0,043681	0,000736
	T1					0,001006
	T3					0,002643
	T5	0,043681				0,005075
	T7	0,000736	0,001006	0,002643	0,005075	
		T0	T1	T3	T5	T7

Tabela 38 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a concentração de microcistina extracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0				0,004959	0,002897
	T1				0,007845	0,004333
	T3				0,019788	0,009798
	T5	0,004959	0,007845	0,019788		
	T7	0,002897	0,004333	0,009798		
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0				0,004959	0,002897
	T1				0,007845	0,004333
	T3				0,019788	0,009798
	T5	0,004959	0,007845	0,019788		
	T7	0,002897	0,004333	0,009798		
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000314	0,000272	0,000272	0,000271
	T1	0,000314		0,005699	0,004376	0,001194
	T3	0,000272	0,005699			
	T5	0,000272	0,004376			
	T7	0,000271	0,001194			

Tabela 39 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a concentração de microcistina extracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271		0,046474	0,000578	0,001946
	T3	0,000271	0,046474		0,002996	0,029333
	T5	0,000271	0,000578	0,002996		
	T7	0,000271	0,001946	0,029333		
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271			0,004664	0,000404
	T3	0,000271			0,010199	0,000504
	T5	0,000271	0,004664	0,010199		0,006348
	T7	0,000271	0,000404	0,000504	0,006348	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000271	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000271				0,017770
	T3	0,000271				
	T5	0,000271				
	T7	0,000271	0,017770			

Tabela 40 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a concentração de microcistina extracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,012026	0,003240	0,000350	0,000271
	T1	0,012026			0,001656	0,000272
	T3	0,003240			0,004925	0,000275
	T5	0,000350	0,001656	0,004925		0,000453
	T7	0,000271	0,000272	0,000275	0,000453	
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,007330	0,000922	0,000906	0,000534
	T1	0,007330		0,049177	0,047009	0,010607
	T3	0,000922	0,049177			
	T5	0,000906	0,047009			
	T7	0,000534	0,010607			
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000272	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000272		0,000411	0,000274	0,000271
	T3	0,000271	0,000411		0,004450	0,000313
	T5	0,000271	0,000274	0,004450		0,002049
	T7	0,000271	0,000271	0,000313	0,002049	

Tabela 41 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a concentração de microcistina extracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					0,004183
	T1					0,020796
	T3					0,014578
	T5					0,028544
	T7	0,004183	0,020796	0,014578	0,028544	
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0				0,011274	0,000626
	T1					0,002459
	T3					0,002351
	T5	0,011274				0,010896
	T7	0,000626	0,002459	0,002351	0,010896	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000836	0,000271	0,000271	0,000271
	T1	0,000836		0,000302	0,000272	0,000271
	T3	0,000271	0,000302		0,010912	0,000367
	T5	0,000271	0,000272	0,010912		0,002164
	T7	0,000271	0,000271	0,000367	0,002164	

Tabela 42 – Amostra controle (sem algicida) quanto à concentração de microcistina intracelular.

	T0	T1	T3	T5	T7
T0					
T1					
T3					
T5					0,024034
T7				0,024034	

Tabela 43 – Efeito das diferentes concentrações de algicida I sobre a concentração de microcistina intracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,005600	0,015121	
	T1			0,009180	0,027516	0,049205
	T3	0,005600	0,009180			0,001039
	T5	0,015121	0,027516			0,001934
	T7		0,049205	0,001039	0,001934	
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					0,026909
	T1					0,011265
	T3					0,011662
	T5					0,002322
	T7	0,026909	0,011265	0,011662	0,002322	

Tabela 44 – Efeito das diferentes concentrações de algicida II sobre a concentração de microcistina intracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0			0,019926	0,003875	
	T1				0,016728	0,048317
	T3	0,019926				0,005052
	T5	0,003875	0,016728			0,001441
	T7		0,048317	0,005052	0,001441	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					

Tabela 45 – Efeito das diferentes concentrações de algicida III sobre a concentração de microcistina intracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					0,040477
	T1					
	T3					
	T5					0,008071
	T7	0,040477			0,008071	
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,045763			0,000702
	T1	0,045763				0,004587
	T3					0,001159
	T5					0,000829
	T7	0,000702	0,004587	0,001159	0,000829	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000290	0,001584	0,000290	0,000290
	T1	0,000290		0,002508		
	T3	0,001584	0,002508		0,002508	0,002508
	T5	0,000290		0,002508		
	T7	0,000290		0,002508		

Tabela 46 – Efeito das diferentes concentrações de algicida IV sobre a concentração de microcistina intracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					0,037575
	T1				0,027928	0,019295
	T3					0,038222
	T5		0,027928			
	T7	0,037575	0,019295	0,038222		

Tabela 47 – Efeito das diferentes concentrações de algicida V sobre a concentração de microcistina intracelular.

Metade da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					
	T1					
	T3					
	T5					
	T7					
Concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0		0,000783	0,000936	0,029347	0,000476
	T1	0,000783			0,000319	0,000271
	T3	0,000936			0,000334	0,000272
	T5	0,029347	0,000319	0,000334		0,002557
	T7	0,000476	0,000271	0,000272	0,002557	
Dobro da concentração recomendada		T0	T1	T3	T5	T7
	T0					0,008477
	T1					0,003977
	T3					0,003656
	T5					0,012646
	T7	0,008477	0,003977	0,003656	0,012646	