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

HENRIQUE GAMON SONOBE

REMOÇÃO DE MICROCISTINA POR FILTROS DE CARVÃO ATIVADO
GRANULAR: APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA OBTENÇÃO
DE PARÂMETROS DE DIMENSIONAMENTO

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2018

HENRIQUE GAMON SONOBE

Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento).

Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha

VERSÃO CORRIGIDA

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE 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).

S698r Sonobe, Henrique Gamon
 REMOÇÃO DE MICROCISTINA POR FILTROS DE CARVÃO
 ATIVADO GRANULAR: APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA
 OBTENÇÃO DE PARÂMETROS DE DIMENSIONAMENTO / Henrique
 Gamon Sonobe; orientador Davi Gasparini Fernandes
 Cunha. São Carlos, 2018.

 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,
 2018.

 1. adsorção. 2. carvão ativado. 3. cianotoxina. 4.
 colunas de leito fixo. 5. modelo de Thomas. 6. modelo
 de Bohart-Adams. 7. modelo de Yoon-Nelson. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **HENRIQUE GAMON SONOBE**.

Título da dissertação: "Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular: aplicação de modelos matemáticos".

Data da defesa: 11/05/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

APROVADO

Prof. Dr. **Manoel Orlando Alvarez Mendez**
(Universidade Metodista de Piracicaba/UNIMEP)

Aprovado

Prof. Dr. **Rodrigo Braga Moruzzi**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

APROVADO

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

Prof. Dr. **Eduardo Mario Mendiando**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho a minha companheira,
parceira, amiga e amante, Izabella, com quem
compartilho todos os momentos, minhas vitórias e
derrotas, alegrias e decepções, planos e sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha noiva Izabella, por todo amor e apoio desde a saída do meu antigo emprego até o fim desta fase, e por tudo o que estamos construindo juntos.

Agradeço a meus pais, Rubens e Miriam, por me darem a vida, me educarem e possibilitarem sonhos e conquistas. Aos meus irmãos, Raquel e Guilherme, e minha cunhada Dani, por estarem sempre disponíveis e por trazerem uma alegria enorme na forma de seus filhos, Miguel e Luna.

Agradeço também aos meus sogros, Lúcia e Henrique, grandes incentivadores e apoiadores desse projeto.

Ao meu orientador Davi Gasparini Fernandes Cunha, pelos ensinamentos, conselhos, amizade e apoio em todas atividades envolvidas dentro e fora do mestrado.

Aos amigos Marco Martins, Mariana Bertho, Fernanda Avallone, Alessandra Fernandes, Eduardo Blanco, Tiago Moraes, Lisiane Brichi, Guto Agnelli, Juliana Jovanini, Juliana Wenzel e Taís Hamamoto pela companhia e pelos ótimos momentos vividos nesta cidade.

Agradeço aos amigos Fernando Mo e Elizabeth Kumoto, por serem pessoas especiais cujas energias são diferenciadas e me fazem muito bem.

Aos companheiros do BIOTACE Andreia Ortolan, Larissa Araújo, Wesley Saltarelli, Nicolás Finkler, Murilo Ferreira, Janaína Fagundes, Amanda Sati, Fellipe Moutinho, Raphaella Magalhães, Munique Moraes, Flávia Bottino e Lucas Maroubio, obrigado pelas discussões e enriquecimento da pesquisa, além dos momentos de descontração. Agradecimento especial para Adriana Miwa, cuja habilidade e precisão foram essenciais para realização deste estudo.

À equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da UNIMEP, Prof. Dr. Aparecido Coutinho, Prof. Dr. Manoel Méndez, Prof.^a Dr.^a Carla, muito obrigado pela parceria nesta linha de pesquisa.

Aos professores presentes na minha banca de qualificação, Lyda Sabogal Paz e Cali Laguna Achon, por suas sugestões ao projeto.

Agradeço a todas as linhas da Umbanda por me protegerem, me guiarem, me darem forças e coragem para todas atividades que realizo.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado e pelo auxílio financeiro (Projeto Universal 406855/2016-1).

A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido e não na vitória propriamente dita.

Mahatma Gandhi

RESUMO

SONOBE, H. G. - **Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento.** 2018. 97 f. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2018.

Uma das principais preocupações em relação à crescente ocorrência de cianobactérias em sistemas aquáticos está relacionada à capacidade de algumas espécies em produzir e liberar toxinas, entre elas as microcistinas, que podem afetar a saúde humana. O processo convencional de tratamento de água é muitas vezes insuficiente para remover a toxina dissolvida na água. Entre as tecnologias que podem ser utilizadas para removê-la, estão os filtros de carvão ativado granular (CAG). Essa pesquisa se dedicou ao aprofundamento do conhecimento sobre o desempenho de colunas de CAG quando operadas para remover microcistina de águas de abastecimento. A água de estudo foi composta por água de poço artesiano contaminada por extrato de microcistina (MC), produzindo soluções com concentrações iniciais de MC-LR que variaram entre 14 µg/L e 92 µg/L. Em ensaios de adsorção em colunas de leito fixo, sob regime contínuo, foram avaliados três tipos de CAG, de origens diferentes, sendo um vegetal (CAG-Ccoco) e dois minerais (CAG-Hulha e CAG-Linhito). A partir das curvas de ruptura dos ensaios, foram avaliadas as remoções de microcistina e a capacidade de adsorção desse poluente pelos carvões ativados. Ao ajustar modelos matemáticos (Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson) às curvas de ruptura, foi possível obter informações sobre a capacidade de adsorção dos carvões. Os resultados mostraram que o CAG-Linhito possui melhor capacidade de adsorção (164 µg/g), seguido pelo CAG-Ccoco (79 µg/g) e, por último, CAG-Hulha (62 µg/g). A maior capacidade de adsorção de microcistina do CAG-Linhito foi atribuída ao maior volume de mesoporos (0,53 cm³/g) presente em sua estrutura (CAG-Ccoco = 0,05 cm³/g e CAG-Hulha = 0,06 cm³/g). A adsorção de microcistina por colunas de CAG se mostrou eficiente para remoção do poluente do meio líquido, em especial com a utilização do CAG-Linhito.

Palavras-chave: Adsorção, carvão ativado, Cianotoxinas, Colunas de leito fixo, Modelo de Thomas, Modelo de Bohart-Adams, Modelo de Yoon-Nelson.

ABSTRACT

SONOBE, H. G. – **Removal of microcystin by granular activated carbon filters: application of mathematical models to obtain dimensioning parameters.** 2018. 97 p. Dissertation (master's degree) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos-SP, 2018.

One of the main concerns about the increasing occurrence of cyanobacteria in aquatic systems is related to the ability of some species to produce and release toxins, including microcystins, which may affect human health. The conventional water treatment process is often insufficient to remove the toxin dissolved in the water. Among the technologies that can be used to remove microcystins are granular activated carbon (GAC) filters. This research focused on knowledge enhancement about the performance of GAC columns when operated to remove microcystin from supply water. The study water was composed of artesian well water contaminated by microcystin (MC) extract, producing solutions with initial concentrations of MC-LR that varied between 14 µg / L and 92 µg / L. In adsorption tests on fixed bed columns, under continuous regime, three types of GAC were evaluated, from different sources, being one vegetal (GAC-Ccoco) and two minerals (GAC-Hulha and GAC-Linhito). From the breakthrough curves, the microcystin removals and the adsorption capacity of this pollutant by activated carbons were evaluated. By adjusting mathematical models (Bohart-Adams, Thomas and Yoon-Nelson) to the breakthrough curves, it was possible to obtain information about the adsorption capacity of the GAC. The results showed that GAC-Linhito had better adsorption capacity (164 µg/g), followed by GAC-Ccoco (79 µg/g) and, finally, GAC-Hulha (62 µg/g). The highest adsorption capacity of GAC-Linhito was attributed to the higher volume of mesopores (0.53 cm³/g) present in its structure (GAC-Ccoco = 0.05 cm³/g GAC-Coal = 0.06 cm³/g). The adsorption of microcystin by GAC columns proved to be efficient for removal of the pollutant from the liquid medium, especially with the use of GAC-Linhito.

Keyword: adsorption, activated carbon, cyanotoxin, fixed bed columns, Thomas model, Bohart-Adams model, Yoon-Nelson model.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fatores envolvidos na formação de cianotoxinas e as principais rotas de intoxicação humana.	27
Figura 2 – Molécula de microcistina-LR.....	31
Figura 3 – Princípio da análise ELISA para microcistina.	33
Figura 4 – Representação da difusão na estrutura do carvão ativado.....	40
Figura 5 – Exemplo de saturação da coluna de CAG e sua respectiva curva de ruptura.	42
Figura 6 – Diferentes etapas do cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> , desde o tubo de cultivo até o aquário.	50
Figura 7 – Extrato de microcistina obtido pelo cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> em laboratório.....	51
Figura 8 – Película gelatinosa observada na superfície do cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> quando realizado no aquário.....	51
Figura 9 – Sistema de filtração utilizado para processar o (I) extrato de microcistina. Na foto: (II) extrato de microcistina filtrado; (III) bomba de alimentação; (IV) Filtro tipo bolsa.	52
Figura 10 – (a) Extrato de microcistina filtrado e (b) bolsa de filtração após uso.	53
Figura 11 – (a) Colunas de carvão ativado (vazias) e (b) esquema de alimentação do sistema.	54
Figura 12 – Experimento contínuo montado, com bombas de alimentação, reservatório da água de estudo e colunas de CAG.....	55
Figura 13 – Ensaio preliminares – Microcistina ($\mu\text{g/L}$) remanescente no efluente dos filtros de CAG. Microcistina acumulada se refere à massa de microcistina (μg) aplicada desde o Ensaio 1 até o Ensaio 4.....	62
Figura 14 – Ensaio 5 - Curva de ruptura de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) em função da massa de microcistina inserida na coluna (μg).	63
Figura 15 - Ensaio 6 - Curva de ruptura de microcistina relativa a concentração inicial (C/C_0) em função do volume tratado (L)	64
Figura 16 – Ensaio 7 – Comparação entre os perfis do pH inicial da água de estudo e dos efluentes das colunas de CAG.....	66
Figura 17 - Ensaio 8 - Comparação entre os perfis do pH inicial da água de estudo e do efluente da coluna de CAG.	67
Figura 18 – Redução da turbidez (UNT) nos efluentes das colunas de CAG durante os ensaios para obtenção de parâmetros cinéticos (Ensaio 7 e 8).	68

Figura 19 – Redução de cor (uH) nos efluentes das colunas de CAG durante os ensaios para obtenção de parâmetros cinéticos (Ensaio 7 e 8).....	68
Figura 20 - Leito da coluna de CAG colmatado por detritos remanescentes do extrato de microcistina na água de estudo. No detalhe, é possível observar os detritos (colaração esverdeada) entre os CAGs.	69
Figura 21 – Ensaio 7 e 8 – Microcistina efluente às colunas de CAG, representada pelas curvas de ruptura relativas a concentração inicial (C/C_0) e em função do volume tratado (L).....	70
Figura 22 - Ensaio 7 – CAG-Hulha – Dados experimentais e ajustes aos modelos linearizados de (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.	71
Figura 23 - Ensaio 7 – CAG-Ccoco – Dados experimentais e ajustes aos modelos linearizados de (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.	72
Figura 24 - Ensaio 8 – CAG-Linhito – Dados experimentais e ajustes aos modelos linearizados de (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.	73
Figura 25 – Ensaio 7 – CAG Hulha – Dados experimentais e ajustes aos modelos matemáticos (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.	75
Figura 26 – Ensaio 7 – CAG-Ccoco – Dados experimentais e ajustes aos modelos de (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.....	75
Figura 27 – Ensaio 8 – CAG Linhito – Dados experimentais e ajustes aos modelos matemáticos (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.	76
Figura 28 – Perfil de carbono orgânico dissolvido (COD), representando a matéria orgânica natural (MON), no efluente das colunas de CAG, durante os Ensaio 7 e 8.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais cianotoxinas, microrganismos envolvidos e seus efeitos sobre o ser humano e animais (CHORUS et al., 2000; CODD et al., 1999; DROBAC et al., 2013).....	29
Tabela 2 – Caracterização de um dos extratos de microcistina (Lote I) utilizado no experimento.	52
Tabela 3 – Concentração dos extratos de microcistina antes e depois da filtração, e a perda de microcistina.	53
Tabela 4 – Características dos carvões utilizados nesta pesquisa.	55
Tabela 5 – Condições aplicadas aos ensaios preliminares.	56
Tabela 6 – Condições dos ensaios da Etapa 2.	57
Tabela 7 – Condições dos ensaios da Etapa 3.	57
Tabela 8 – Parâmetros, métodos e referências de análise acompanhados durante os experimentos do presente trabalho.	58
Tabela 9 – Comparação entre os desempenhos de CAG-Hulha e CAG-Linhito no Ensaio 5.	63
Tabela 10 - Comparação entre os desempenhos de CAG-Hulha e CAG-Linhito no Ensaio 6.	64
Tabela 11 – Equações resultantes dos ajustes dos dados dos Ensaios 7 e 8 aos modelos matemáticos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson.	74
Tabela 12 – Parâmetros obtidos por meio dos modelos matemáticos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson nas formas linearizadas e originais.....	77
Tabela 13 – Valores de capacidade adsorptiva (q_e) obtidos por meio do ajuste dos modelos de Bohart-Adams (q_{BA}), Thomas (q_{TH}) e Yoon-Nelson (q_{YN}) aos dados dos Ensaios 7 e 8.....	78
Tabela 14 – Valores da capacidade de adsorção de microcistina (q_e ou q_{max}) encontrados na literatura e sua comparação com o presente estudo.....	80
Tabela 15 – Dimensionamentos de colunas de CAG para 50.000 habitantes – resumo.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASE BET	Área Superficial Específica
BIOTACE	Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes
CAG	Carvão ativado granular
CAG-Ccoco	CAG feito a partir de casca de coco
CAG-Hulha	CAG feito a partir de hulha
CAG-Linhito	CAG feito a partir de linhito
CAP	Carvão ativado pulverizado
COT	Carbono orgânico total
EBCT	Empty Bed Contact time
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ELISA	<i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i>
HSDM	Modelo de difusão homogênea na superfície
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
k_{TH}	Constante de Thomas
k_{BA}	Constante de Bohart-Adams
k_{YN}	Constante de Yoon-Nelson
L	Litro
LC-MS	Cromatografia líquida e espectrometria de massas
LR	Leucina-Arginina
MC	Microcistina
N_0	Capacidade de adsorção, obtido pelo Modelo de Bohart-Adams
NBR	Norma Brasileira
NF	Nanofiltração
OMS	Organização Mundial de Saúde
OR	Osmose reversa
PAC	Policloreto de alumínio
PET	Polietileno tereftalato
POA	Processos Oxidativos Avançados
Q	Vazão
q_{BA}	Capacidade de adsorção, obtido pelo Modelo de Bohart-Adams

q _{TH}	Capacidade de adsorção, obtido pelo Modelo de Thomas
q _{YN}	Capacidade de adsorção, obtido pelo Modelo de Yoon-Nelson
R ²	Coeficiente de determinação
RR	Arginina-Arginina
t	Tempo
TU	Taxa de uso de carvão
UF	Ultrafiltração
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
YR	Tirosina-Arginina
ρ _{CAG}	Massa específica do CAG
τ	Tempo em que C _t /C ₀ = 0,5, Modelo de Yoon-Nelson

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
2. OBJETIVOS.....	25
2.1. Objetivo geral	25
2.2. Objetivos específicos	25
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	26
3.1. Cianobactérias e cianotoxinas	26
3.1.1. Identificação e quantificação de cianotoxinas	31
3.2. Remoção de microcistina de águas de abastecimento	33
3.2.1. Filtração por membranas.....	35
3.2.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	35
3.2.3. Oxidação por ozônio:	36
3.2.4. Oxidação por permanganato	36
3.2.5. Cloração	37
3.2.6. Adsorção	37
3.3. Obtenção de parâmetros de dimensionamento por meio de colunas de carvão ativado. 41	
3.3.1. Modelo de Bohart-Adams	42
3.3.2. Modelo de Thomas.....	43
3.3.3. Modelo de Yoon-Nelson	44
3.4. Dimensionamento de colunas de CAG.....	46
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	49
4.1. Água objeto de estudo, cultivo e preparo da cianotoxina	49
4.2. Experimentos realizados com colunas de CAG	54
4.2.1. Etapa 1: ensaios preliminares.....	56
4.2.2. Etapa 2: Eficácia de carvões microporosos na remoção de microcistina.	56
4.2.3. Etapa 3: saturação dos CAGs para obtenção de parâmetros cinéticos.....	57

4.3.	Monitoramento do desempenho dos filtros de CAG	58
4.4.	Pré-dimensionamento de colunas de carvão ativado granular	58
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1.	Experimentos com colunas de CAG	61
5.1.1.	Etapas 1 - Ensaios preliminares	61
5.1.2.	Etapas 2 – Eficácia de carvões microporosos na remoção de microcistina 62	
5.1.3.	Etapas 3 – Saturação dos CAGs para obtenção de parâmetros cinéticos	65
5.2.	Pré-dimensionamento de colunas de CAG para 50.000 habitantes.	81
6.	CONCLUSÕES	85
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES.....	87
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e o crescimento populacional dos últimos anos intensificaram a contaminação e deterioração dos corpos hídricos. O excesso de nutrientes despejados nesses, advindos dos efluentes urbanos e industriais e da lixiviação do solo usado para agricultura, favorece a proliferação exacerbada de algas e cianobactérias, processo conhecido como eutrofização artificial. A presença de cor esverdeada na água, acumulação de escumas na superfície e, as vezes, odores causados pelas algas são os sinais mais comuns de lagos, rios e regiões costeiras eutrofizadas (IBELINGS; CHORUS, 2007).

Uma das preocupações em relação à crescente ocorrência de cianobactérias em corpos hídricos está relacionada à capacidade de algumas espécies em produzir e liberar toxinas no meio, o que pode afetar a saúde humana e de animais. A incidência de florações tóxicas tem crescido no planeta, assim como os relatos (CHORUS; BARTRAM, 1999; PAERL; OTTEN, 2013; SVIRČEV et al., 2017). O cenário de mudanças climáticas prevê o aumento da temperatura e da estratificação em sistemas aquáticos, mudanças que favorecem a floração de cianobactérias em águas eutrofizadas (PAERL; HUISMAN, 2009).

Entre as principais toxinas produzidas por cianobactérias, está a microcistina, que é sintetizada por diferentes gêneros, entre eles *Microcystis*, *Plankthotrix*, *Oscillatoria*, *Anabaena* e *Nostoc*. Florações desses gêneros têm sido reportadas em diversos países. No Brasil, foram relatadas ocorrências no reservatório de Gargalheiras no Rio Grande do Norte (CHELLAPPA; COSTA; MARINHO, 2000), em reservatórios e lagos do Paraná (HIROOKA et al., 1999), na Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul (MATTHIENSEN et al., 2000), nos reservatórios Billings e Guarapiranga, no estado de São Paulo (CARVALHO et al., 2007) e também em Caruaru, estado de Pernambuco. Neste último, ocorreu o caso mais emblemático de intoxicação humana por microcistina. No ano de 1996, a água de um reservatório local com florações de cianobactérias, inadequadamente tratada, foi utilizada em uma clínica de hemodiálise. Após o uso, 126 pacientes apresentaram diferentes sintomas de intoxicação, levando 76 deles à morte (CARMICHAEL et al., 2001; POURIA et al., 1998).

O processo convencional de tratamento de água, composto por clarificação e desinfecção, pode ser insuficiente para a remoção satisfatória das microcistinas (HIMBERG et al., 1989; HOFFMANN, 1976; MEREL et al., 2013), cuja concentração máxima admitida em águas de abastecimento brasileiras é 1 µg/L por meio da Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 (BRASIL, 2017). Esse é o mesmo valor recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (WHO, 1998).

O Plano de Segurança da Água brasileiro (BRASIL, 2012) recomenda o Princípio de Múltiplas Barreiras, que se constitui de etapas do sistema nas quais se estabelecem procedimentos para prevenir, reduzir, eliminar ou minimizar a contaminação. Esses procedimentos consideram a avaliação do sistema de abastecimento de água, com base na ocupação da bacia contribuinte ao manancial, no histórico das características de suas águas, nas características físicas do sistema, nas práticas operacionais e na qualidade da água distribuída (BRASIL, 2012).

O tratamento avançado de águas de abastecimento possivelmente se tornará uma necessidade em função da deterioração dos corpos d'água e surgimento de poluentes emergentes, como a microcistina. Dessa forma, o tratamento avançado de águas de abastecimento será mais uma etapa para garantir a segurança hídrica e seguir o princípio das múltiplas barreiras.

Entre as tecnologias para tratamento avançado de águas de abastecimento, o carvão ativado, na forma granulada (CAG) ou em pó (CAP), tem sido estudado como uma alternativa para remoção de cianotoxinas das águas. A remoção ocorre principalmente pelo processo de adsorção, mas estudos apontam para a possibilidade de ocorrência concomitante de biodegradação da microcistina nos filtros de carvão ativado (MEREL et al., 2013; SVRCEK; SMITH, 2004).

Essa pesquisa se dedicou ao aprofundamento do conhecimento sobre o desempenho de filtros de carvão ativado quando operados para remover microcistina-LR de águas de abastecimento. Foram avaliados três tipos de carvão ativado e modelos matemáticos foram ajustados às curvas de ruptura por eles produzidas. Por meio desses modelos, foram obtidos parâmetros que podem ser utilizados para dimensionamento de colunas de adsorção.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa consistiu em avaliar, em escala laboratorial, a remoção de microcistina-LR (MC-LR) de água de abastecimento por meio de filtros de carvão ativado granular, operados de forma contínua.

2.2. Objetivos específicos

- Comparar a eficiência de três tipos de CAG em relação à remoção de MC-LR.
- Utilizar modelos matemáticos para descrever as curvas de ruptura;
- Obter parâmetros para dimensionamento de colunas de CAG por meio de experimentos de bancada e modelos matemáticos;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Cianobactérias e cianotoxinas

Cianobactérias são microrganismos procariontes, unicelulares, de ocorrência ubíqua no planeta, que se desenvolvem em corpos d'água com diferentes salinidades e temperaturas, preferencialmente com pH acima de 7,0, caracterizando ambiente neutro ou ligeiramente alcalino. Ocasionalmente, ocorrem no solo, em rochas e suas fissuras (CHORUS et al., 2000; SVRCEK; SMITH, 2004).

Estes microrganismos são objeto de estudo na ciência há muitos anos por diferentes motivos. Por muito tempo, foram classificados como algas, na divisão *Cyanophyta*, na classe *Cyanophyceae*. Porém, hoje são classificados como bactérias no grupo *Cyanobacteria*. Podem apresentar capacidade de fixação de nitrogênio atmosférico (conversão de nitrogênio atmosférico a amônio) e acredita-se que, por possuírem capacidade fotossintética, foram os primeiros produtores primários a liberarem oxigênio elementar na atmosfera primitiva (CARMICHAEL, 1992b; MEREL et al., 2013; SVRCEK; SMITH, 2004).

As cianobactérias estão presentes em grande parte dos ecossistemas, porém algumas espécies produzem toxinas que podem afetar a saúde do ser humano. Os riscos de intoxicação são baixos enquanto as espécies tóxicas estão presentes em pequeno número no meio aquático, mas a preocupação aumenta quando uma floração ocorre (SVRCEK; SMITH, 2004). Uma floração de cianobactéria pode ser considerada como uma produção significativa de biomassa, uma proliferação rápida, em um curto período de tempo, acompanhada pela diminuição da diversidade fitoplancônica (MEREL et al., 2013).

A floração de cianobactérias é regulada pela combinação de fatores ambientais: pH neutro a levemente alcalino, estabilidade da água (ambientes lênticos), temperatura, exposição a luz solar e estado trófico do corpo d'água (NIAMIEN-EBROTTIE et al., 2015). A temperatura se configura como um catalisador para o crescimento de cianobactérias. Tais microrganismos preferem temperaturas iguais ou acima de 25°C. Dessa forma, o possível cenário de mudanças climáticas favoreceria seu desenvolvimento (PAERL; HUISMAN, 2009). Os requisitos de luz solar (qualidade, intensidade e tempo de exposição) variam de espécie para espécie. Ambientes ricos em nutrientes, como nitrogênio e fósforo, com longos tempos de residência e pouca turbulência geralmente favorecem o crescimento de cianobactérias (PAERL; OTTEN, 2013). Assim, lagos eutrofizados têm maior tendência a desenvolver florações de cianobactérias e o aporte de nutrientes por fontes antropogênicas se configura como fator acelerador do

desenvolvimento desses microrganismos. A Figura 1 resume como os fatores ambientais influenciam a formação das cianotoxinas e como elas podem afetar o ser humano.

Figura 1 – Fatores envolvidos na formação de cianotoxinas e as principais rotas de intoxicação humana.

Fonte: (adaptado de MEREL et al., 2013).

As toxinas produzidas podem permanecer no interior das células (toxinas intracelulares), no nucleoplasma (YOUNG et al., 2005), ou ser liberada no meio aquático (toxinas extracelulares). A liberação no meio aquático pode ocorrer durante a vida da célula, mas ocorre principalmente após a morte e lise da célula (CHORUS, 2001).

Pitois, Jackson e Wood (2000) inferiram que as cianotoxinas são mecanismos de defesa das cianobactérias contra seus predadores. Segundo os autores, as toxinas são letais para o zooplâncton que se alimenta de cianobactérias. A menos que não haja outro alimento, o zooplâncton não se alimenta de cianobactérias tóxicas para evitar o envenenamento. Há autores que os indicam como metabolitos alelopáticos contra algas eucarióticas (CHRISTOFFERSEN, 1996; PFLUGMACHER, 2002) ou substâncias relacionados ao *quorum sensing* (KEHR et al.,

2006; SCHATZ et al., 2007). Outras hipóteses sugerem que a produção de toxinas está relacionada a condições de crescimento e competição por recursos (CALIJURI; ALVES; DOS SANTOS, 2006).

Na literatura, as florações de cianobactérias têm sido reportadas em todos continentes. O primeiro relato científico de contaminação por cianotoxina aponta a ingestão de água contaminada por *Nodularia spumigena* como a provável causa da morte do gado no Lago Alexandrina, na Austrália, em 1878 (PITOIS; JACKSON; WOOD, 2000). A Tabela 1 mostra as principais toxinas e microrganismos produtores em cada categoria. As potentes toxinas produzidas por esses microrganismos podem ser divididas em três categorias: alcalóides neurotóxicos e hepatotóxicos, peptídeos hepatotóxicos e lipopolissacarídeos dermatotóxicos.

As formas mais comuns de contaminação do ser humano ocorrem por contato direto, ingestão de microrganismo ou água contaminada, sendo essa última a forma mais usual de intoxicação.

O contato direto com água contaminada por cianotoxinas causa irritações na pele, caracterizadas por erupções cutâneas e bolhas, asma, reações alérgicas (tosse, espirro, congestão nasal, coceira no nariz, garganta, dentre outros locais, falta de ar), conjuntivite e irritação nos olhos e ouvido (Codd et al., 1999).

A ingestão de peixes, camarões, caranguejos, mariscos, lagostas e outros macroinvertebrados contaminados pode vir a intoxicar o ser humano (IBELINGS; CHORUS, 2007). A biota pode acumular as cianotoxinas por meio de duas formas principais: toxinas dissolvidas via rota transdérmica ou via ingestão. Organismos filtrantes ou mexilhões, assim como peixes, que se alimentam do fitoplâncton, podem ingerir diretamente cianobactérias tóxicas, possibilitando à toxina atingir níveis tróficos mais altos por meio da cadeia alimentar (IBELINGS; CHORUS, 2007).

Outra forma de contaminação é a hemodiálise. A primeira indicação de que a hemodiálise poderia ser uma rota de exposição a cianotoxinas foi relatada por Hindman et al. (1975). Foram encontradas toxinas no sangue de pacientes, em 1974, em uma clínica em Washington D.C., EUA. O episódio coincidiu com a presença de cianotoxinas na rede de distribuição de água local e no reservatório usado para abastecimento público.

Tabela 1 – Principais cianotoxinas, microrganismos envolvidos e seus efeitos sobre o ser humano e animais (CHORUS et al., 2000; CODD et al., 1999; DROBAC et al., 2013).

	Microrganismo produtor	Efeitos
Neurotoxinas		
Anatoxina-a (ANTX-a)	Anabaena, Aphanizomenon e Planktothrix	Liga-se a receptores de acetilcolina nicotínicos. Causa paralisia muscular
Anatoxina-a(s) (ANTX-a(s))	Anabaena	Inibe a enzima acetilcolinesterase. Causa fraqueza muscular, falta de ar (dispnéia), e convulsões.
Saxitoxinas (STX)	Anabaena circinalis e Aphanizomenon flos-aqua, Lyngbya wollei, C. raciborskii	Liga-se a canais de sódio. Causa ataxia, convulsões e paralisia.
β -N-metilamino- L-alanina (BMAA)	Todas cianobactérias tóxicas	Se liga a receptores de glutamato. Causa síndrome neurodegenerativa.
Hepatotoxinas		
Microcistina (MC)	Microcystis, Oscillatoria, Nostoc, Anabaena e Anabaenopsis	Inibe a fosfatase das proteínas. Causa insuficiência e hemorragia hepática
Nodularina (NOD)	Nodularia spumigena Cylindrospermopsis	
Cilindrospermopsina (CYL)	raciborskii, Aphanizomenon ovalisporum, Raphidiopsis curvata e Umezakia natans	Inibe a produção de proteínas. Causa insuficiência hepática e renal.
Lipopolissacarídeos		
Aplysiatoxinas (APTXs)	L. majuscula	Ativa a proteína quinase C. Causa irritação na pele e promove tumores.
Lyngbyatoxinas (LTXs)	L. majuscula	

O caso mais grave de intoxicação por microcistina e cilindrospermopsina, via hemodiálise, ocorreu em Caruaru-PE, em fevereiro de 1996. Uma clínica de hemodiálise

utilizou a água, inadequadamente tratada, de um reservatório local contaminado por essas toxinas no tratamento de pacientes. Os pacientes começaram a reclamar de dores de cabeça, dor nos olhos, visão turva, náusea e vômitos. O primeiro paciente morreu repentinamente após uma semana de exposição. No total, 76 pacientes morreram até outubro daquele ano (AZEVEDO et al., 2002; CARMICHAEL et al., 2001).

Entre as hepatoxinas, a microcistina é a mais estudada (MEREL et al., 2013). É produzida principalmente pela cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, mas pode ser sintetizada por outras espécies de *Microcystis* ou ainda por outros gêneros, como *Anabaena*, *Oscillatoria* e *Nostoc* (DAWSON, 1998).

A microcistina é um heptapeptídeo cíclico composto por sete aminoácidos, sendo que dois deles variam, proporcionando cerca de 60 variantes desta toxina. Os aminoácidos não variáveis são: D-eritro-β-metil ácido aspártico(D-βMeAsp), D-alanina (D-Ala), D-ácido glutâmico (D-Glutamato), N-metildehidroalanina (Mdha) e 3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8,trimetildeca-4,6-ácido dienóico (Adda). Esse último é apontado como o responsável pela toxicidade da microcistina. Os aminoácidos variáveis podem ser leucina (L), arginina (R), tirosina (Y), alanina (A) ou metionina (M) (CHORUS; BARTRAM, 1999; PENDLETON; SCHUMANN; WONG, 2001). A forma mais comum dessa toxina é a MC-LR (DAWSON, 1998), cuja estrutura é mostrada na Figura 2.

Além do caso de Caruaru-PE, na região da barragem de Itaparica-BA foram relatados outros casos de intoxicação envolvendo os microrganismos *Microcystis* e *Anabaena*. Após a construção da represa, em 1988, foram reportados 2.000 casos de gastroenterites, sendo que 88 resultaram em morte. Acredita-se que a decomposição das plantas afogadas no reservatório e a consequente disponibilização de material orgânico e nutrientes tenham favorecido o crescimento dos microrganismos (TEIXEIRA et al., 1993).

Figura 2 – Molécula de microcistina-LR.

Fonte: SANTOS (2014).

No Reino Unido, dez recrutas foram internados com febre, pneumonia basal, vômitos e dor de garganta após praticarem exercícios de canoagem, incluindo imersão, no Reservatório Rudyard que apresentava floração de *Microcystis aeruginosa*, em 1989 (TURNER et al., 1990). Diversos artigos compilaram outros casos intoxicação por microcistina e demais cianotoxinas (CARMICHAEL, 1992a, 1992b; CHORUS et al., 2000; HUNTER, 1998; MEREL et al., 2013; PITOIS; JACKSON; WOOD, 2000; SVRCEK; SMITH, 2004), o que sugere que tais toxinas se configuram como uma significativa ameaça para a saúde pública.

3.1.1. Identificação e quantificação de cianotoxinas

A identificação e quantificação das cianotoxinas pode ser realizada por técnicas biológicas ou físico-químicas e é importante para determinar qual o tratamento adequado aos pacientes e à água contaminada.

A abordagem biológica inclui ensaios *in vivo*, bioquímicos ou imunológicos. Entre os ensaios *in vivo*, os bioensaios com ratos são os mais conhecidos. O procedimento consiste na injeção da amostra em pelo menos três ratos seguida da necrópsia dos mesmos após 24 horas. Os ensaios *in vivo* são considerados métodos semi-quantitativos e não permitem a identificação precisa da cianotoxina nem da variante da mesma. Devido às questões éticas em relação à

pesquisa envolvendo o uso de animais, os ensaios *in vivo* têm se limitado a pesquisas toxicológicas (MEREL et al., 2013).

A abordagem físico-química pode ser dividida em duas fases: separação da microcistina por cromatografia e quantificação da mesma por diferentes detectores.

As técnicas de separação são empregadas para discriminação das diferentes toxinas que podem ocorrer em uma mesma amostra por meio de uma única análise. As toxinas são identificadas comparando o perfil da amostra com referências obtidas de padrões ou compostos purificados. A cromatografia líquida é o método de separação mais comum devido a sua flexibilidade, rapidez e adaptabilidade aos detectores, que podem ser absorção ultravioleta (UV), fluorescência e espectrometria de massas (MS) (MEREL et al., 2013).

A detecção por espectrometria de massas é baseada na massa e carga dos compostos, o que limita as interferências e aumenta a seletividade, conferindo ao método uma maior sensibilidade. Além disso, o desenvolvimento da espectrometria de massa em tandem, isto é, seguida por outra unidade igual (MS/MS), também aumentou a especificidade por meio da identificação de compostos com massa e carga similares pela análise do padrão de fragmentação ao colidir com moléculas de gás inerte (MEREL et al., 2013).

Os ensaios imunológicos, conhecidos como ELISA (*Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay*) consistem na identificação e ligação da microcistina a anticorpos específicos. A Figura 3 ilustra a técnica: (1) Uma placa contendo anticorpos (2) recebe a amostra e o conjugado. (3) Se na amostra houver microcistina, ocorrerá a formação da ligação anticorpo-microcistina, que posteriormente é detectada pelo conjugado. A placa é incubada por 30 minutos e lavada em seguida para remoção do material não-ligado. (4) No entanto, o material de interesse não é removido, pois fica ligado a placa. (5) Após a adição de um substrato específico, ocorre a interação deste com o complexo anticorpo-microcistina-conjugado, que cria a mudança de cor para detecção. (6) Quanto mais cor for produzida, menos analito há na amostra.

Figura 3 – Princípio da análise ELISA para microcistina.

Fonte: do autor.

Os ensaios ELISA são bastante sensíveis, mas possuem limitações. Não é possível identificar a variante de microcistina, sendo seus resultados expressos como equivalente MC-LR/L (MEREL et al., 2013), além da possibilidade de interferências na análise devido a outros compostos que se ligam aos anticorpos (SVRCEK; SMITH, 2004).

A floração de cianobactérias pode ser evitada por medidas relacionadas aos principais fatores que regulam o desenvolvimento desses microrganismos, isto é, nutrientes e luz (CHORUS; BARTRAM, 1999). Evitar a deterioração dos corpos d'água por meio do melhor planejamento e gestão da ocupação das bacias hidrográficas, o que inclui o tratamento de efluentes, a manutenção de matas ciliares e o uso responsável de fertilizantes, constitui uma alternativa eficaz para evitar a proliferação das cianobactérias. No entanto, mesmo que se adotem medidas preventivas, eventualmente uma floração pode ocorrer e a ação humana tem as tornado mais frequentes e extensas. Dessa forma, as estações de tratamento de água (ETAs) devem estar preparadas para remover as cianotoxinas das águas de abastecimento para evitar prejuízos à população.

3.2. Remoção de microcistina de águas de abastecimento

O tratamento convencional de água é composto por clarificação, desinfecção, correção de pH e fluoração. A etapa de clarificação abrange os processos de coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação) e filtração. Na etapa de coagulação, um coagulante é introduzido na

água bruta com a função de desestabilizar as cargas elétricas das partículas e fazer com que as mesmas se atraiam (neutralização), possibilitando a formação de flocos. Na floculação, o tamanho dos flocos aumenta, tornando-os maiores e mais densos que a água, favorecendo sua sedimentação. Posteriormente, a água é filtrada, geralmente em filtros de areia, para remoção das partículas que não sedimentaram no processo anterior, e desinfetada, para inativação de patógenos.

Chow et al. (1998) estudaram o efeito do coagulante cloreto férrico sobre as células de *Microcystis aeruginosa* e *Anabaena circinalis*. O resultado da pesquisa indicou que o coagulante não causou danos às paredes celulares dos microrganismos e que o produto químico favoreceu o crescimento celular dos mesmos. Os autores inferiram que a água do reservatório utilizada no estudo apresentava baixa concentração de ferro, sendo assim um micronutriente limitante. Dessa forma, o ferro favoreceu o crescimento dos microrganismos quando foi adicionado. Os mesmos autores avaliaram, em outro estudo (CHOW et al., 1999), o efeito da coagulação e floculação em escala piloto, usando, dessa vez, sulfato de alumínio, sobre as células de *Microcystis aeruginosa*. Também não foram identificadas alterações na parede celular das cianobactérias.

Outros coagulantes, como o policloreto de alumínio (PAC) e o cloreto de alumínio, também foram estudados (SUN et al., 2012, 2013). Os resultados foram semelhantes, indicando que os produtos químicos aliados a processos de coagulação e floculação não alteram a integridade das células de cianobactérias e, portanto, não liberam a toxina intracelular no meio aquoso.

Como se sabe, a clarificação da água gera lodo. A degradação do lodo libera toxinas intracelulares no meio aquoso. Segundo Drikas et al. (2001), cerca 90% das cianobactérias são degradadas em até 24h. Dessa forma, o lodo deve ser rapidamente removido para evitar a disponibilização das toxinas para a água.

Embora os coagulantes se mostrem eficientes para remoção de células de cianobactérias sem causar danos à parede celular das mesmas, estudos em laboratório mostraram que os mesmos não são capazes de agir sobre cianotoxinas dissolvidas, ou seja, aquelas que já estão no meio líquido (HALL et al., 2000; HIMBERG et al., 1989).

Dessa forma, para garantir a qualidade e segurança das águas de abastecimento são necessários processos adicionais para remoção de toxinas da água, que configuram operações unitárias de tratamento avançado. A Organização Mundial da Saúde recomenda 1 µg/L como concentração máxima de microcistina nas águas de abastecimento (WHO, 1998). O Brasil adotou esse limite por meio da Portaria de Consolidação nº 5 de 2017 (BRASIL, 2017), assim

como França, Alemanha, Holanda, Nova Zelândia, Espanha, Turquia, Uruguai, entre outros (CHORUS, 2012).

As principais tecnologias disponíveis atualmente para remoção de toxinas das águas de abastecimento são descritas a seguir.

3.2.1. Filtração por membranas

Constitui-se em um processo físico de separação, em que a membrana, sob efeito de pressão e de acordo com o tamanho de seus poros, seleciona as partículas que atravessam suas paredes. A ultrafiltração (UF) é eficiente na remoção de células, mas ineficiente para a remoção de toxinas dissolvidas (GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE et al., 2006). Para remoção de microcistina, a nanofiltração (NF) ou a osmose reversa (OR) são os processos mais usuais. A primeira tem capacidade para remover partículas entre 0,01 e 0,001 μm , enquanto a segunda retém impurezas entre 0,001 e 0,0001 μm (METCALF; EDDY, 2003).

Gijsbertsen-Abrahamse et al. (2006) verificaram que a ultrafiltração é eficiente para remoção de microrganismos (>99,99%) e que a nanofiltração pode ser utilizada para remoção de cianotoxinas, uma vez que 96% da microcistina e anatoxina-a foram retidas pelo processo de membranas.

Teixeira e Rosa (2006) também avaliaram em suas pesquisas a remoção de microcistinas e anatoxinas-a por meio de nanofiltração. A concentração residual de anatoxinas-a foi de 1,3 $\mu\text{g/L}$, enquanto que a de microcistina foi abaixo do limite de detecção, sendo assim, menor que o recomendado pela OMS, 1 $\mu\text{g/L}$.

3.2.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os POAs caracterizam-se por eliminar contaminantes orgânicos por meio de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. Tais radicais são eficazes na oxidação de poluentes porque eles são eletrófilos que reagem com compostos orgânicos, ricos em elétrons, de forma rápida e não seletiva (SHARMA et al., 2012).

As principais vantagens desses processos são: mineralização do poluente; transformação de produtos refratários em compostos biodegradáveis; flexibilidade de uso (pré e pós tratamento); forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final; geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; menor consumo energético, em muitos casos, acarretando menor custo; e possibilidade de tratamento *in situ* (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Entre as técnicas de oxidação avançada, destacam-se: radiação UV na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou ozônio, UV na presença de óxido de titânio (TiO₂), reagente Fenton.

3.2.3. Oxidação por ozônio:

Inicialmente, o ozônio era usado como desinfetante no tratamento de águas. No entanto, a formação, em meio aquoso, dos radicais livres HO₂ e HO, de grande poder de oxidação, tornaram-no atrativo para oxidação de outros compostos como a microcistina. A decomposição do ozônio e a consequente formação dos radicais livres são demonstradas a seguir.

As características da água, como pH, carbono orgânico total (COT), temperatura e alcalinidade podem afetar a oxidação de cianotoxinas por ozônio (ALVAREZ et al., 2010). A reação do ozônio é rápida (SHAWWA; SMITH, 2001) e se mostrou eficiente na eliminação de microcistina. Himberg et al. (1989) estudaram diferentes processos para a remoção de microcistina, entre eles a ozonização seguida por floculação com sulfato de alumínio, filtração e cloração. A microcistina foi totalmente removida, sendo atribuído ao ozônio o bom resultado.

Rositano et al. (2001) utilizaram ozônio para o tratamento de águas contaminadas artificialmente por microcistina. As diferentes características das águas não influenciaram na remoção de microcistina, que foi eliminada completamente. Shawwa e Smith (2001) estudaram a cinética da reação do ozônio com a microcistina. Usando 0,2 mg/L de ozônio, a concentração inicial de 500 µg/L de microcistina, em solução pura, foi reduzida a <0,1 µg/L após o ensaio.

3.2.4. Oxidação por permanganato

O permanganato é um forte agente oxidante capaz de eliminar compostos orgânicos e microrganismos. Nas ETAs, pode ser usado tanto no pré-tratamento como durante as demais etapas do processo de tratamento de água (SVRCEK; SMITH, 2004). De maneira geral, este oxidante ataca grupos funcionais com múltiplas ligações, induzindo a hidroxilação em alcenos, com a formação de dióis.

Rodríguez et al. (2007) estudaram a remoção de microcistina de águas superficiais por diferentes agentes oxidantes, entre eles, o permanganato. Os autores relataram que a dosagem de 1-1,25 mg/L de permanganato de potássio foi suficiente para reduzir as concentrações de diferentes variantes de microcistina (3,3 µg MC-LR/L; 7,1 µg MC-RR/L e 1,1 µg MC-YR/L) a um valor total de microcistinas abaixo de 1 µg/L.

Acero et al. (2008) relataram que a concentração inicial e a temperatura tiveram influência positiva sobre a remoção de MC-LR, enquanto que o pH e a concentração de amônia não exerceram nenhuma influência sobre o processo. No entanto, elevadas concentrações de matéria orgânica natural (MON) reduziram a oxidação de MC-LR com permanganato.

3.2.5. Cloração

Em tratamento de águas de abastecimento, a cloração é o processo de pré e pós-tratamento mais usado no mundo, sendo considerado o maior avanço da saúde pública no século XX (SHARMA et al., 2012). No entanto, sua eficiência na remoção de cianotoxinas depende de parâmetros operacionais, tais como os compostos clorados utilizados, a concentração desses compostos e o tipo de cianotoxina alvo (HO et al., 2006a; NICHOLSON; ROSITANO; BURCH, 1994; SHARMA et al., 2012). Dióxido de cloro e cloroaminas, mostraram-se ineficientes para degradação de microcistina (ACERO et al., 2008; RODRÍGUEZ et al., 2007b).

No que diz respeito à eficiência de tratamento, estudos apontam que a eficiência de remoção de microcistina segue a seguinte ordem, da mais alta eficiência para a mais baixa: ozonização > permanganato > cloração (SHARMA et al., 2012).

3.2.6. Adsorção

Adsorção é o fenômeno de interface de transferência de massa de uma espécie química presente em uma fase fluida (líquido ou gás) para uma interface que podem ser: sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás e líquido-líquido. Na maioria dos casos, a adsorção ocorre na interface envolvendo um sólido, porém há exemplos de separação por outros tipos de interface, como é o caso de processos de separação por coluna de bolhas para separação de proteínas (LEMLICH, 1972).

O componente que sofre adsorção em uma superfície é chamado adsorvato e o sólido sobre o qual o componente é adsorvido é referido como o adsorvente. Durante o processo de adsorção, as espécies dissolvidas são transportadas para o adsorvente sólido poroso por difusão e são depois adsorvidos na extensa superfície interna do adsorvente. As espécies dissolvidas

são concentradas na superfície sólida por meio de ligação química (quimissorção) ou atração física (adsorção física) à superfície (CRITTENDEN et al., 2012).

A adsorção física ou fisissorção é um processo rápido causado por mecanismos de ligação não-específica, como as forças de van der Waals. A adsorção física é o mecanismo mais comum pelo qual os adsorventes são removidos no tratamento da água. É um processo exotérmico, em que o calor de adsorção varia tipicamente entre 4 a 40 kJ/mol. Trata-se de um processo reversível, uma vez que o adsorvente desorve em resposta a uma diminuição da concentração da solução (CRITTENDEN et al., 2012).

A quimissorção é mais específica. Nela ocorre uma ligação química que implica na transferência de elétrons entre adsorvente e adsorvato e pode ocorrer uma ligação química com a superfície. O calor da adsorção para a quimissorção é tipicamente acima de 200 kJ/mol. A quimissorção geralmente não é reversível, e a desorção, se ocorrer, é acompanhada por uma alteração química no adsorvente (CRITTENDEN et al., 2012).

Diversos materiais têm sido empregados como adsorventes: óxido de grafeno, nanotubos de carbono, argilas (MORRIS et al., 2000; PAVAGADHI et al., 2013; YAN et al., 2006), carvão ativado, entre outros (CHANG et al., 2014; DENG et al., 2008; LEE; WALKER, 2011). O carvão ativado pode ser encontrado em duas formas: pulverizado (CAP) ou granular (CAG), sendo a última a forma a ser estudada na presente pesquisa e que será aprofundada em um item a parte, descrito a seguir.

3.2.6.1. Adsorção com carvão ativado granular

Carvão ativado é um material carbonáceo de porosidade elevada e extensa área superficial interna, que lhe confere uma excelente capacidade de adsorção. Devido a essa propriedade, os carvões ativados são utilizados em diferentes indústrias e processos de tratamento. O carvão ativado é produzido em duas etapas, que consistem em (1) carbonizar compostos ricos em carbono (precursor) a temperaturas elevadas (500°C a 800°C) e na ausência de oxigênio (pirólise) e (2) ativar o carvão obtido.

Na carbonização, compostos voláteis presentes no precursor são removidos devido a degradação térmica (pirólise) da matéria orgânica do precursor. Para carbonização em temperaturas elevadas, estes componentes voláteis são convertidos em CO, H₂, CO₂ e CH₄. Para carbonização em temperaturas mais baixas, são produzidos componentes condensáveis, tais como ácido pirolenhoso, alcatrão, entre outros. Na carbonização, uma estrutura porosa inicial é criada. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), o resultado dessa etapa depende, principalmente, da temperatura fixada, tempo de carbonização, taxa de aquecimento,

temperatura final de aquecimento e fluxo de gás inerte. Os autores ressaltam ainda que a reatividade do material carbonizado aumenta com o incremento do conteúdo de carbono no material utilizado.

Na ativação, há um aumento significativo da porosidade e da área superficial específica do carvão por meio da formação de novos poros. Ocorre, ainda, o alargamento dos poros existentes ou a formação de poros de maior tamanho devido à combustão completa de paredes existentes entre microporos (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991).

A ativação pode ser física ou química. Na ativação física, após a carbonização, um novo tratamento térmico é realizado com gases oxidantes, tais como vapor, gás carbônico e oxigênio, a temperaturas ainda maiores (800-900°C). Na ativação química, o material é impregnado com cloreto de zinco, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou ácido fosfórico antes da carbonização (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Os poros formados nos processos de carbonização e ativação são classificados, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (SING, 1982), em:

- Microporos: diâmetro inferior a 2 nm;
- Mesoporos: diâmetro entre 2 e 50 nm;
- Macroporos, diâmetro superior a 50 nm.

Os poros conferem elevada área superficial ao carvão ativado, que varia de 800 a 1.200 m²/g e favorecem a adsorção de contaminantes. Variações na estrutura dos poros e na distribuição de tamanhos resultam em diferentes propriedades de adsorção (DONATI et al., 1994). Para remoção de MC-LR, os mesmos autores relataram que o volume de mesoporos é mais importante que o volume de microporos.

Os estudos de adsorção de MC-LR em carvão ativado realizados por Pendleton, Schumann e Wong (2001) indicaram que além do volume de mesoporos, o volume de microporos secundários – aqueles entre 0,8 e 2,0 nm – deve ser considerado para seleção do carvão ativado a ser utilizado na remoção das microcistinas.

O processo de adsorção em carvão ativado é um processo complexo, segundo Newcombe (2006). A Figura 4 mostra os principais processos que ocorrem durante a adsorção, que são relacionados principalmente à difusão.

Figura 4 – Representação da difusão na estrutura do carvão ativado.

Fonte: adaptado de NEWCOMBE (2006)

Segundo a autora, são basicamente quatro estágios até a adsorção: (1) difusão do meio líquido para a superfície da partícula, (2) difusão por meio da camada líquida sobre a superfície, (3) difusão por meio da estrutura dos poros do carvão e (4) remoção do meio líquido no sítio de adsorção. Os processos (1) e (2) dependem de parâmetros operacionais, tais como grau de mistura (no caso de CAP) ou vazão (no caso de CAG). Os processos (3) e (4) dependem das características do carvão ativado, tais como distribuição do tamanho dos poros e química da superfície. Além disso, ela relata que a energia para adsorção mais favorável vem de poros ligeiramente maiores que a molécula do adsorvato, pois há mais pontos de contato para adesão do composto.

A remoção de microcistina usando carvão ativado é bem estudada na literatura e os estudos apontam viabilidade de uso da tecnologia (FALCONER et al., 1989; HIMBERG et al., 1989; KEIJOLA et al., 1988).

Lambert, Holmes e Hrudey (1996) estudaram a remoção de MC-LR em duas estações de tratamento em escala real. As unidades foram compostas por coagulação, sedimentação, filtração, cloração e filtração em carvão ativado granular ou adição de carvão ativado

pulverizado. Esses sistemas apresentaram eficiências de remoção de MC-LR superiores a 80% e concentrações residuais entre 0,1 e 0,5 µg/L, abaixo do limite estabelecido pela OMS.

Albuquerque Júnior et al. (2008) investigaram a remoção de MC-LR por fibras de carvão ativado produzidas a partir de resíduos da agricultura, tais como resíduos de madeira de pinho, casca de macadâmias, cana de açúcar, casca de coco e mesocarpo de coco. Considerando uma concentração inicial de 50 µg/L, até 98% da MC-LR foram removidos por meio das fibras em ensaios em batelada de 10 minutos.

Wang et al. (2007) avaliaram a remoção de MC-LR em duas colunas de carvão ativado granular, sendo uma estéril e outra não, por seis meses. No estudo, a concentração inicial de MC-LR adotada foi de 5 µg/L. Enquanto a coluna não estéril mostrou 100% de remoção de MC-LR durante praticamente todo o tempo, a coluna estéril apresentou queda de desempenho e apresentou eficiência média de cerca de 70% ao fim do experimento. Tal diferença foi atribuída à ação de microrganismos que degradaram a MC-LR na coluna que não foi esterilizada. A ação de microrganismos na degradação de microcistina não é exclusividade dos filtros de CAG, sendo também observada em reservatórios de água (COUSINS, I.T.; BEALING, H.A. JAMES, 1996; DAWSON, 1998) e em filtros de areia (HO et al., 2006b).

3.3. Obtenção de parâmetros de dimensionamento por meio de colunas de carvão ativado.

Os dados obtidos em ensaios de adsorção em batelada geralmente não são aplicáveis a maioria dos processos de tratamento, em que o tempo de contato não é longo suficiente para que o equilíbrio seja atingido (HAN et al., 2007). No estudo de colunas de adsorção, existe a necessidade de se estudar o equilíbrio dinâmico, pois a concentração do adsorvato se move ao longo do leito, ou seja, o processo não opera em estado estacionário (AKSU; GÖNEN, 2004; HAN et al., 2007).

A adsorção em colunas se inicia na entrada da coluna e segue até o seu final. Uma zona saturada, com maior concentração do adsorvato, se forma próxima à entrada da coluna, denominada zona de transferência de massa (ZMT) (SUZUKI, 1990). A ZTM é definida como o comprimento do leito necessário para que o adsorvato seja transferido do fluido para o adsorvente (CRITTENDEN et al., 2012). Esta zona caminha ao longo do leito até que toda a coluna fique saturada.

O dimensionamento de colunas de adsorção requer a previsão do perfil de concentração do adsorvato no tempo, as chamadas curvas de ruptura do efluente (Figura 5). O tempo e a forma da curva de ruptura são parâmetros importantes para a determinação da operação e resposta dinâmica da coluna de adsorção.

Figura 5 – Exemplo de saturação da coluna de CAG e sua respectiva curva de ruptura.

A seguir são abordados três modelos, relatados na literatura, utilizados nos estudos de adsorção para descrever as curvas de ruptura. São descritos os modelos em suas formas originais (não-lineares) e linearizadas.

Os modelos linearizados são interessantes porque permitem a manutenção dos parâmetros dos modelos originais e a obtenção deles por meio de uma regressão linear simples. O ajuste aos modelos não-lineares é mais preciso, o que permite a obtenção de parâmetros mais confiáveis. Com o avanço da computação e uso dos métodos numéricos, encontrar os valores dos parâmetros por meio dos modelos não-lineares se tornou uma tarefa menos complexa. Em métodos numéricos iterativos, uma boa estimativa inicial dos parâmetros possibilita encontrar os parâmetros mais rapidamente. Nesse sentido, os modelos linearizados podem ser utilizados para encontrar as estimativas iniciais.

3.3.1. Modelo de Bohart-Adams

As equações fundamentais que descrevem a relação entre a concentração normalizada, C/C_0 , e o tempo, para um sistema contínuo, foram estabelecidas por Bohart e Adams (1920), cuja pesquisa abordou um sistema de adsorção gás-carvão. No entanto, o modelo desenvolvido pelos autores pode ser aplicado a outros sistemas de adsorção. Este modelo pressupõe que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente e proporcional à concentração das espécies adsorvidas (AKSU; GÖNEN, 2004). O modelo Bohart-Adams foi estabelecido com base na teoria da reação em superfícies e que o equilíbrio não é instantâneo

(AL-DEGS et al., 2009; GOEL et al., 2005). Segundo Mitra et al. (2014), tal modelo é normalmente utilizado para descrever a parte inicial da curva de ruptura.

As Equações 1 e 2 representam o modelo de Bohart-Adams, sendo a segunda a forma linearizada do modelo (JUNG et al., 2017; MITRA et al., 2014; SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011).

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(k_{BA}C_0t - k_{BA}N_0\frac{Z}{v}) \quad \text{Equação 1}$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{BA}C_0t - k_{BA}N_0\frac{Z}{v} \quad \text{Equação 2}$$

Em que

C_0 = concentração do adsorvato na solução de alimentação ($\mu\text{g/L}$);

C_t = concentração do adsorvato na curva de ruptura ($\mu\text{g/L}$);

t = tempo de operação (min);

k_{AB} = constante cinética de Bohart-Adams ($\text{L}/(\text{min}.\mu\text{g})$);

N_0 = capacidade de adsorção do adsorvente por litro de carvão ($\mu\text{g/L-CAG}$);

Z = o comprimento do leito (cm);

v = a velocidade de fluxo superficial (cm/min).

Para obter a capacidade de adsorção (q_{BA}) por grama de carvão, é necessário dividir o parâmetro N_0 pela massa específica do CAG.

$$q_{BA} = \frac{N_0}{\rho_{CAG}} \quad \text{Equação 3}$$

q_{BA} = capacidade de adsorção pelo adsorvente;

ρ_{CAG} = massa específica (g/L).

3.3.1.1. Modelo de Thomas

Segundo Canteli (2013), o modelo de Thomas considera que:

- as propriedades físicas do adsorvato e adsorvente são constantes;

- a difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;
- a temperatura e pressão são constantes durante todo o processo;
- as dispersões axial e radial são desprezíveis na coluna;
- segue a adsorção no equilíbrio pela equação de Langmuir.

As Equações 4 e 5 representam o Modelo de Thomas. A Equação 5 representa a forma linearizada do mesmo (MITRA et al., 2014).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{TH}}{Q}(q_{TH}m - C_0V)\right]} \quad \text{Equação 4}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_{TH}m}{Q} - \frac{k_{TH}C_0V}{Q} \quad \text{Equação 5}$$

Em que

C_0 = concentração do adsorvato na solução de alimentação ($\mu\text{g/L}$);

C_t = concentração do adsorvato na curva de ruptura ($\mu\text{g/L}$);

V = volume tratado na curva de ruptura (L);

k_{TH} = constante de Thomas (L/(min. μg);

q_{TH} = capacidade de adsorção pelo adsorvente ($\mu\text{g/g}$);

m = massa de CAG na coluna de adsorção (g);

Q = vazão aplicada à coluna (L/min).

Por considerar o modelo de Langmuir, o parâmetro q_{TH} equivale ao $q_{\max}$ do modelo de Langmuir (GUERRA et al., 2015), muito difundido nos estudos de adsorção.

Araújo (2017) estudou a remoção de microcistina por diferentes tipos de carvão ativado. Em seus ensaios, o modelo de Langmuir se ajustou melhor que o modelo de Freundlich aos dados de isotermas obtidos para os carvões estudados.

3.3.2. Modelo de Yoon-Nelson

Este modelo assume que a probabilidade de adsorção de uma molécula de adsorvato é inversamente proporcional à cobertura da superfície e à probabilidade de ruptura do leito (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011).

Segundo Aksu e Gönen (2004), o modelo de Yoon-Nelson apresenta a vantagem de não necessitar de informações sobre as características do adsorvente e do adsorvato, bem como das propriedades físicas do leito de adsorção.

As Equações 6 e 7 representam o modelo de Yoon-Nelson, sendo a última, a forma linearizada (HAN et al., 2007; SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011):

$$\frac{C_t}{C_0 - C_t} = \exp(k_{YN}t - k_{YN}\tau) \quad \text{Equação 6}$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN}t - k_{YN}\tau \quad \text{Equação 7}$$

Em que

C_0 = concentração do adsorvato na solução de alimentação ($\mu\text{g/L}$);

C_t = a concentração do adsorvato na curva de ruptura ($\mu\text{g/L}$);

t = tempo na curva de ruptura (min);

k_{YN} = é a constante cinética de Yoon–Nelson (1/min);

τ = tempo em que $C_t/C_0 = 0,5$ (min).

Para estimar a capacidade de adsorção pelo adsorvente, as Equação 8 pode ser utilizada (LIN; WANG, 2002).

$$q_{YN} = (C_0 * Q * \tau)/m \quad \text{Equação 8}$$

Em que

q_{YN} = capacidade de adsorção pelo adsorvente;

m = massa de CAG utilizada (g);

Q = vazão (L/min).

O Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) desenvolve pesquisas sobre a remoção de microcistina por carvão ativado. Ortolan (2016) determinou a condição mais favorável de cultivo de *Microcystis aeruginosa* para produção e extração de microcistina, caracterizou

diferentes CAGs comerciais, realizou testes de adsorção desse contaminante utilizando tais carvões e realizou testes preliminares de biodegradação. Araújo (2017) caracterizou diferentes carvões, obtidos de diferentes fontes, e realizou testes de adsorção em escala de bancada. A presente pesquisa representou a continuidade dos estudos desenvolvidos no BIOTACE e investigou, em ensaios contínuos em filtro de CAG, a adsorção de microcistinas, além de ajustar modelos matemáticos para descrever o fenômeno. Por fim, a partir de parâmetros obtidos por meio dos modelos matemáticos, foi proposto um dimensionamento de um filtro de CAG para uma cidade de 50.000 habitantes.

3.4. Dimensionamento de colunas de CAG

O dimensionamento de colunas de CAG é abordado por diferentes autores. Para Metcalf e Eddy (2003), o dimensionamento de colunas de carvão ativado é baseado em: tempo de contato, carga hidráulica, profundidade do leito e número de colunas. Os autores utilizam um balanço de massa para iniciar o dimensionamento.

$$\textit{Acúmulo} = \textit{Entrada} - \textit{Saída} - \textit{quantidade adsorvida}$$

$$0 = Q C_0 t - Q C_e t - m_{GAC} q_e$$

Em que:

Q = vazão (L/h)

C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

t = tempo (h)

m_{CAG} = massa de CAG (g)

q_e = capacidade de adsorção do adsorvente (mg adsorvato / g adsorvente)

O parâmetro q_e , que representa a capacidade de adsorção do adsorvente, é obtido por meio das isotermas de Freundlich ou Langmuir, ou mesmo pelos ensaios em coluna em escala de laboratório.

A partir das definições do tempo de contato, da vazão e da velocidade fluxo superficial, definem-se o comprimento da coluna, a área em planta da coluna e o volume da mesma. O autor recomenda que, ao menos, duas colunas de adsorção sejam construídas, em paralelo. Múltiplas

unidades permitem que uma ou mais unidades permaneçam em operação enquanto uma sofre manutenção, remoção ou regeneração dos CAGs.

Di Bernardo e Dantas (2005) propõe o dimensionamento por meio das Equações de 9 a 13. Os autores estabelecem a velocidade de fluxo superficial (FS) e vida útil da coluna de CAG (t). Com esse último, calculam o volume de água que pode ser tratada nesse período ($V_{tratado}$). Por meio da taxa volumétrica (Equação 9), que representa o volume que pode ser tratado com 1 L de CAG, e de $V_{tratado}$ (Equação 10), é encontrado o volume de CAG da coluna (Equação 11). Para encontrar a área da coluna em planta (Equação 12) é usada a velocidade de fluxo superficial. A altura da coluna é obtida por meio da relação entre volume e área da coluna em planta.

$$TV = \frac{q_e \rho_{CAG}}{C_0 - C_e} \quad \text{Equação 9}$$

$$V_{tratado} = Q t \quad \text{Equação 10}$$

$$V_{CAG} = \frac{V_{tratado}}{TV} \quad \text{Equação 11}$$

$$A_c = \frac{Q}{FS} \quad \text{Equação 12}$$

$$H = \frac{V_{CAG}}{A_c} \quad \text{Equação 13}$$

Em que:

TV: taxa volumétrica (L de água filtrada/L de carvão)

C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

q_e = capacidade de adsorção do adsorvente (mg adsorvato / g adsorvente)

ρ_{CAG} = massa específica aparente do CAG (g/L)

Q = vazão (m³/d)

$V_{tratado}$ = Volume a ser tratado pela coluna até sua regeneração (m³)

t = tempo de vida útil da coluna de CAG (d)

A_c = Área em planta da coluna (m²)

V_{CAG} = volume de CAG a ser usado na coluna (m³)

H = altura da coluna de CAG (m)

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Água objeto de estudo, cultivo e preparo da cianotoxina.

A água utilizada neste estudo foi oriunda de poço artesiano do campus I da Universidade de São Paulo, em São Carlos (SP), e foi contaminada artificialmente por microcistina-LR proveniente de cultivo de *Microcystis aeruginosa* no Laboratório BIOTACE. A água proveniente do poço artesiano não é clorada e simula a água pós-filtros de areia das estações de tratamento de água convencionais.

A cepa de *Microcystis aeruginosa* (CCMA-UFSCar 666) utilizada nessa pesquisa foi gentilmente cedida pelo Laboratório de Ficologia da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A mesma foi isolada a partir de amostra do reservatório de Barra Bonita, São Paulo, Brasil (coordenadas geográficas da barragem: 22° 31' 15"S e 48° 31' 43" W) e está depositada na coleção de Microalgas Cultura (WDCM835), coordenada pela Dra. Inessa Lacativa Bagatini.

O volume da cepa foi aumentado gradativamente, com repiques a cada 15 dias, com 10% de inóculo (Figura 6). O cultivo foi realizado com o auxílio e experiência dos pesquisadores do BIOTACE, além de seguir as condições propostas por Ortolan (2016) – meio WC, fotoperíodo de 12 horas e 60 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$.

A cultura foi mantida axênica até o volume de 5 L. Após esse volume, foi utilizado um aquário com capacidade máxima em torno de 200 L, em que se tornou impossível praticar tais condições. No entanto, com o intuito de minimizar a contaminação, foi adotado procedimento de desinfecção adaptado de Andersen (2005). O procedimento consistiu em:

1. Dosar 5 mL de água sanitária (cloro ativo 2% a 2,5%) por litro de meio de cultura;
2. Deixar reagir por, no mínimo, 12 horas;
3. Preparar uma solução de tiosulfato de sódio (250 g/L);
4. Dosar a solução de tiosulfato de sódio na proporção de 1 mL para cada 4 mL de água sanitária utilizada;
5. Deixar agir por no mínimo 2 horas;
6. Enxaguar o aquário com água de torneira e, em seguida, água deionizada.

Após 30 dias no aquário, a cultura foi submetida por três vezes a um processo de congelamento-descongelamento para romper as células das cianobactérias (YILMAZ et al., 2008) e liberar a microcistina, produzindo o que aqui foi chamado de extrato de microcistina. Ao fim do cultivo, o extrato foi acondicionado em garrafas PET de 2 L e galões de polietileno de 5 L (Figura 7).

Não foram obtidos dados em relação ao cultivo de cianobactérias, pois esse não foi objetivo do trabalho. No entanto, algumas observações podem ser relatadas.

O cultivo foi realizado inicialmente a pH 7,0, conforme a cepa obtida junto ao Laboratório de Ficologia da UFSCar. No entanto, ao passar o cultivo para o aquário (ambiente aberto), percebeu-se o desenvolvimento de uma película gelatinosa na superfície do aquário (Figura 8). Em discussão com o grupo de pesquisa, inferiu-se tal película fosse causada por fungos e que o aumento do pH para 8,0 poderia reduzir a ocorrência da mesma. Tal contramedida foi bem-sucedida e decidiu-se estabelecer o pH 8,0 para continuação do cultivo.

Figura 6 – Diferentes etapas do cultivo de *Microcystis aeruginosa*, desde o tubo de cultivo até o aquário.

Figura 7 – Extrato de microcistina obtido pelo cultivo de *Microcystis aeruginosa* em laboratório.

Figura 8 – Película gelatinosa observada na superfície do cultivo de *Microcystis aeruginosa* quando realizado no aquário.

Foram obtidos três lotes de microcistina, que foram utilizados no decorrer da pesquisa. Um deles foi caracterizado no início do estudo e seus resultados são apresentados na Tabela 2.

O extrato de microcistina foi filtrado para evitar que as células das cianobactérias causassem perda de carga nas colunas de CAG. Devido ao grande volume de extrato, foi montado um sistema composto por uma bomba centrífuga (Eletroplas – Modelo ICS-50B) e um filtro tipo bolsa (Techfilter - TFB11CY3BJ-10), com elementos filtrantes de poliéster com abertura de 1 μm . A Figura 9 mostra o sistema montado e a Figura 10, os resultados da filtração.

Tabela 2 – Caracterização de um dos extratos de microcistina (Lote I) utilizado no experimento.

Parâmetro	Unidade	Valor
Microcistina	µg/L	356,1
Nitrogênio Total Kjeldahl	mg/L	28,8
Nitrito	mg/L	1,2
Nitrato	mg/L	2,2
Nitrogênio Total	mg/L	32,2
Fósforo Total	µg/L	776
Fosfato total dissolvido	µg/L	398
Ortofosfato	µg/L	232
Sólidos suspensos totais	mg/L	59
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	59

Figura 9 – Sistema de filtração utilizado para processar o (I) extrato de microcistina. Na foto: (II) extrato de microcistina filtrado; (III) bomba de alimentação; (IV) Filtro tipo bolsa.

Figura 10 – (a) Extrato de microcistina filtrado e (b) bolsa de filtração após uso.

Perdas de microcistina foram observadas (Tabela 3). HYENSTRAND et al. (2001a, 2001b) mostraram que ocorrem perdas de microcistina por adsorção em plásticos. Dessa forma, a perda de microcistina pode ter ocorrido por adsorção no elemento filtrante, constituído de poliéster, e/ou nas garrafas e galões de armazenamento.

Tabela 3 – Concentração dos extratos de microcistina antes e depois da filtração, e a perda de microcistina.

	Concentração do extrato bruto ($\mu\text{g/L}$)	Concentração após microfiltração ($\mu\text{g/L}$)	Perda de microcistina
Lote I	360,0	220,0	38 %
Lote II	229,2	95,0	59 %
Lote III	100,0	42,0	58 %

Houve queda na concentração de microcistina entre os lotes cultivados, sendo o primeiro o mais concentrado e o último, o menos. Foram mantidas as condições de temperatura e luz entre os cultivos, assim como foi usado o mesmo meio de cultura (WC). Duas hipóteses podem ser levantadas para justificar a queda. Martins et al. (2004) comprovaram que uma cultura de

Alexandrium lusitanicum perdeu a capacidade de produzir toxinas com o tempo. Os autores associaram ocorrido à redução da capacidade de crescimento da cepa. Garcia et al. (2017) relatou perda de toxicidade em uma cultura de *Pseudanabaena galeata*. Segundo os autores, a perda de toxicidade dessa cepa pode ser resultado de evolução reductiva, fenômeno que ocorre em organismos que permanecem em ambientes estáticos por longos períodos.

4.2. Experimentos realizados com colunas de CAG

As colunas de carvão ativado utilizadas nesta pesquisa foram projetadas e construídas por ORTOLAN (2016). São seis colunas de acrílico, com diâmetro interno de 19 mm e altura de 1,60 m. A Figura 11 mostra detalhes das colunas de carvão ativado e o esquema de alimentação do sistema. A Figura 12 mostra o experimento contínuo montado.

Foram utilizados nessa pesquisa três tipos de carvão ativado, CAG-Hulha, CAG-CCoco e CAG-Linhito, previamente caracterizados e testados por ARAÚJO (2017) com auxílio da equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da UNIMEP (Tabela 4). Os CAG-Hulha e CAG-Ccoco são classificados como microporosos, uma vez que possuem maior volume de poros de tamanho inferiores a 2 nm. Já o CAG-Linhito é classificado como mesoporoso, pois tem maior volume de mesoporos.

Antes de serem utilizados nos experimentos, os CAGs estudados foram lavados com água deionizada para retirada do excesso de cinzas. Após a lavagem, os mesmos foram secos em estufa a 60°C.

Figura 11 – (a) Colunas de carvão ativado (vazias) e (b) esquema de alimentação do sistema.

Figura 12 – Experimento contínuo montado, com bombas de alimentação, reservatório da água de estudo e colunas de CAG.

Tabela 4 – Características dos carvões utilizados nesta pesquisa.

Característica/ carvão	CAG-Hulha	CAG-CCoco	CAG-Linhito
Tipo	Mineral	Vegetal	Mineral
Número de iodo (mg/g)	620	700	670
Característica em relação aos poros	Microporoso	Microporoso	Mesoporoso
ASE BET (m ² /g)	881,4	938,0	503,5
Volume de microporos (cm ³ /g)	0,37	0,36	0,08
Volume de mesoporos (cm ³ /g)	0,06	0,05	0,53
Umidade (%)	4,0	8,1	2,0
Massa específica aparente (g/cm ³)	0,68	0,50	0,41

Fonte: (ARAÚJO, 2017)

O procedimento experimental foi dividido em três etapas: (1) Ensaios preliminares em batelada para entender o comportamento e a operação dos filtros de carvão ativado; (2) ensaios

contínuos de 72 h com os carvões ativados CAG-Hulha e CAG-Coco, para verificar a eficácia de carvões microporosos para remoção de microcistina; (3) ensaios contínuos com os carvões com o intuito de obter parâmetros da coluna de CAG.

4.2.1. Etapa 1: Ensaios preliminares

Os ensaios preliminares foram realizados em batelada, com variação da concentração inicial e do tempo de contato (10 e 20 min) – Tabela 5. A faixa de concentração de microcistina escolhida (~20 a 100 µg/L) é comum quando ocorrem florações tóxicas. Foram realizados quatro ensaios em regime de batelada, com alimentações de 100 mL por vez. Os carvões utilizados (CAG-Hulha e CAG-Ccoco) não foram trocados entre os ensaios realizados, ou seja, o leito de carvão utilizado no Ensaio 1 é o mesmo dos outros ensaios. Ao final de cada ensaio, cerca de um litro de água deionizada foi passado nos leitos com a intenção de limpar o leito de CAG, de modo a não permitir que a água de estudo ficasse em contato com os carvões durante o intervalo entre ensaios. Os ensaios preliminares foram realizados em triplicata.

Tabela 5 – Condições aplicadas aos ensaios preliminares.

Parâmetros	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Conc. inicial de MC-LR (µg/L)	22	92	18	75
Massa de CAG-Hulha (g)		124,20		
Massa de CAG-Ccoco (g)		110,04		
Tempo de contato (min)	20	20	10	10
Altura do leito de CAG (m)		0,70		

4.2.2. Etapa 2: Eficácia de carvões microporosos na remoção de microcistina.

A partir dessa etapa, os ensaios passaram a ser contínuos, com o uso do sistema de bombas para alimentar as colunas. Estabeleceu-se a vazão de 20 mL/min, o que corresponde a uma velocidade de fluxo superficial de aproximadamente 100 m³/m²/dia, normalmente aplicada a filtros de areia. Foram testadas duas alturas de leito nessa etapa. Os ensaios foram realizados em triplicata. A Tabela 6 resume as condições da Etapa 2.

Tabela 6 – Condições dos ensaios da Etapa 2.

Parâmetros	Ensaio 5	Ensaio 6
Concentração inicial de MC ($\mu\text{g/L}$)	14	23
Tempo de Contato (min)	10	20
Massa de CAG-Hulha (g)	131,22	245
Massa CAG-Ccoco (g)	110,15	192,55
Altura do leito de CAG (m)	0,70	1,40

4.2.3. Etapa 3: Saturação dos CAGs para obtenção de parâmetros das colunas

Com a mesma vazão de alimentação utilizada na Etapa 2, as colunas foram operadas para construção da curva de ruptura. Os ensaios foram realizados em duplicata. A Tabela 7 mostra as condições dos experimentos dessas duas etapas.

Tabela 7 – Condições dos ensaios da Etapa 3.

	Ensaio 7	Ensaio 8
Concentração inicial de MC ($\mu\text{g/L}$)	42	16
Tempo de Contato (min)	10	3,75
Massa de CAG-Hulha (g)	65	-
Massa CAG-Ccoco (g)	50	-
Massa de CAG-Linhito (g)	-	15
Altura do leito de CAG (m)	0,35	0,13

Para obtenção das colunas foram utilizados os modelos matemáticos apresentados nos itens 3.3.1, 3.3.2 e 3.3.3, em suas formas linearizadas e originais. Os modelos linearizados foram utilizados para obtenção de uma estimativa inicial dos parâmetros a serem colocados no software Origin 2017. O software, a partir da estimativa inicial, utilizou métodos numéricos iterativos para melhor ajuste dos dados aos modelos originais e obtenção de parâmetros das colunas.

4.3. Monitoramento do desempenho dos filtros de CAG

O desempenho dos filtros de CAG foi acompanhado por meio da análise de diferentes parâmetros, cujos métodos são apresentados na Tabela 8. Os parâmetros pH e condutividade foram adotados como variáveis operacionais.

Tabela 8 – Parâmetros, métodos e referências de análise acompanhados durante os experimentos do presente trabalho.

Parâmetro		Unidade	Método	Equipamento / Referência
Microcistina		µg/L	ELISA	
Condutividade		µS/cm	Potenciométrico	
pH		-	Potenciométrico	
Carbono	Orgânico	mg/L	Combustão	TOC Shimadzu (APHA, 2012)
Dissolvido				
Turbidez		NTU	Espectrométrico	HACH 2100P
Cor		uH	Espectrofotométrico	HACH DR4000V /
Cor verdadeira		uH	Espectrofotométrico	(APHA, 2012)

4.4. Pré-dimensionamento de colunas de carvão ativado granular

Com base nas recomendações de Di Bernardo e Dantas (2005) e Metcalf e Eddy (2003), foi proposto um pré-dimensionamento de colunas de carvão ativado granular, de acordo com as etapas descritas a seguir.

1) Estabelecer a vazão de tratamento (Q)

A vazão de tratamento foi estimada adotando o consumo *per capita* da população, 200 L/habitante/dia, valor normalmente utilizado como base para apartamentos (TSUTIYA, 2006).

2) Definir a taxa de uso de CAG (TU)

A taxa de uso de carvão representa a massa de carvão necessária para tratar 1 L de água ou efluente (Equação 14):

$$TU = \frac{C_0 - C_e}{q_e}$$

Equação 14

TU = Taxa de uso de carvão (gCAG/m³);

C₀ = Concentração inicial do adsorvato (µg/L);

C_e = Concentração no efluente da coluna (µg/L);

q_e = Capacidade de adsorção do adsorvente, obtido por meio dos modelos matemáticos expostos no item anterior (µg/g).

3) Estabelecer o tempo de vida da coluna (t).

O tempo de vida da coluna representa o tempo que a coluna opera sem ocorrer transpasse

4) Determinar o volume do leito de carvão (V).

O volume do leito de carvão pôde ser calculado a partir da Equação 15:

$$V = \frac{(TU \ Q \ t)}{\rho_{CAG}} \quad \text{Equação 15}$$

Q = vazão (m³/d)

TU = taxa de uso de carvão (gCAG/m³)

t = tempo de vida da coluna (d)

ρ_{CAG} = massa específica aparente do CAG (gCAG/m³CAG).

5) Estabelecer a velocidade de fluxo superficial e determinar a área da coluna.

A velocidade de fluxo superficial (FS) é a razão entre a vazão e área da seção transversal da coluna, conforme a Equação 16:

$$FS = Q/A \quad \text{Equação 16}$$

Em que:

FS = velocidade de fluxo superficial (m³/m²/d)

Q = vazão (m³/d)

A = área da seção transversal da coluna (m²)

A literatura estabelece valores típicos para a velocidade de fluxo superficial entre 120 e 360 m³/m²/d (CRITTENDEN et al., 2012; METCALF; EDDY, 2003).

6) Calcular a altura do leito (H).

A altura do leito foi calculada ao ser relacionada com o volume e área da seção transversal (Equação 17).

$$V = A H$$

Equação 17

Em que:

H = altura do leito (m)

A = área da seção transversal (m²).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Experimentos com colunas de CAG

5.1.1. Etapa 1 - Ensaios preliminares

Os ensaios preliminares foram importantes para entender o funcionamento do filtro. O topo da coluna foi mantido aberto, sob pressão atmosférica. Durante os ensaios, notou-se visualmente o aumento da perda de carga conforme se aumentava o volume tratado.

Nos ensaios preliminares, foram utilizados os carvões CAG-Hulha (124,20 g) e CAG-CCoco (110,04 g). A microcistina remanescente (Figura 13) durante o Ensaio 1 ($C_0 = 22 \mu\text{g/L}$) da etapa preliminar foi baixa, menor que a concentração de $1 \mu\text{g/L}$ estabelecida pela Portaria de Consolidação nº 5/2017, e, portanto, não ocorreu transpasse. As eficiências de remoção mantiveram-se relativamente estáveis, com média de 98,9 % para os dois CAGs estudados.

O primeiro transpasse foi evidenciado ao final do Ensaio 2 ($C_0 = 92 \mu\text{g/L}$), em que o efluente da coluna contendo CAG-Hulha ultrapassou a concentração de $1 \mu\text{g/L}$. Nesse ensaio, a carga de MC-LR aplicada aos filtros foi aproximadamente quatro vezes maior que no Ensaio 1 e mesmo assim o transpasse só ocorreu nas últimas alimentações realizadas, alcançando a concentração de $3,08 \mu\text{g/L}$ de MC-LR.

Ao final do Ensaio 3 ($C_0 = 18 \mu\text{g/L}$), as remoções foram de 96,6 % para o CAG-Hulha e 99,0 % para o CAG-CCoco, mesmo com a redução do tempo de contato de 20 para 10 minutos. Nas condições testadas, portanto, a redução do tempo de contato não interferiu na adsorção de microcistina.

Wang et al. (2007) estudaram a remoção de microcistina por CAG com tempo de contato de 15 minutos e obtiveram remoção total da microcistina. Drogui et al. (2012) relataram remoções superiores a 97 % utilizando colunas com tempo de contato de 7,5 min. Ho e Newcombe (2007) utilizaram uma pequena coluna, com apenas 24 s de tempo de contato, para modelar matematicamente o fenômeno da adsorção de microcistina por CAG, por meio do modelo de difusão homogênea na superfície (HSDM, em inglês). Com a modelagem, os autores conseguiram obter parâmetros cinéticos de adsorção e prever quando ocorreria a ruptura de uma coluna de CAG piloto.

Ainda no Ensaio 3, ocorreu transpasse na coluna com CAG-Hulha, embora só tenha ocorrido ao seu final. Os resultados do Ensaio 3 sugerem que uma coluna de CAG pode ter recuperado performance após a lavagem do leito com água deionizada, possivelmente por dessorção da cianotoxina em resposta a uma diminuição da concentração do meio líquido.

Figura 13 – Ensaio preliminares – Microcistina ($\mu\text{g/L}$) remanescente no efluente dos filtros de CAG. Microcistina acumulada se refere à massa de microcistina (μg) aplicada desde o Ensaio 1 até o Ensaio 4.

No Ensaio 4 ($C_0 = 75 \mu\text{g/L}$), o transpasse foi observado logo nas primeiras alimentações, indicando que os carvões se saturaram ao final do Ensaio 3. As remoções ao final do Ensaio 4 foram 60,2 % e 75,7 % para CAG-Hulha e CAG-CCoco, respectivamente.

A eficácia do carvão ativado como tratamento avançado para remoção de microcistina-LR pôde ser demonstrada nos Ensaios 1, 2 e 3, em que as eficiências foram superiores a 95 %.

5.1.2. Etapa 2 – Eficácia de carvões microporosos na remoção de microcistina

No Ensaio 5, a concentração de microcistina no efluente manteve-se abaixo de $1 \mu\text{g/L}$ até aproximadamente 30 L tratados. Após esse volume, a concentração ultrapassou esse limite (Figura 14). A duração do ensaio não foi suficiente para a total saturação dos carvões.

Figura 14 – Ensaio 5 - Curva de ruptura de microcistina relativa à concentração inicial (C/C_0) em função da massa de microcistina inserida na coluna (μg).

As curvas apresentadas na Figura 14 são similares até aproximadamente 45 L tratados. Após esse volume, o CAG-Ccoco parece apresentar melhor desempenho na remoção de microcistina. No entanto, para a remoção de outros parâmetros, tais como cor e carbono orgânico dissolvido, o CAG-Hulha teve melhor desempenho, conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação entre os desempenhos de CAG-Hulha e CAG-Linhito no Ensaio 5.

Parâmetros	Unidade	CAG-Hulha		CAG-Ccoco	
		Resultado	Remoção	Resultado	Remoção
Cor	uH	48	17%	49	16%
Cor verdadeira	uH	11	39%	11	34%
Carbono orgânico dissolvido	mg/L	2,8	39%	3,6	23%
Turbidez	NTU	1,2	15%	1,3	10%

No Ensaio 6, o transpasse ocorreu após cerca de 60 L e 80 L tratados com CAG-Hulha e CAG-Ccoco, respectivamente (Figura 15). Da mesma forma que no ensaio anterior, o carvão produzido a partir da casca de coco apresentou maior capacidade de adsorção de microcistina

que o carvão de hulha. No entanto, a adsorção de carbono orgânico dissolvido foi menor no CAG-Ccoco (Tabela 10).

Figura 15 - Ensaio 6 - Curva de ruptura de microcistina relativa a concentração inicial (C/C_0) em função do volume tratado (L)

Tabela 10 - Comparação entre os desempenhos de CAG-Hulha e CAG-Linhito no Ensaio 6.

Parâmetro	Unidade	CAG-Hulha		CAG-Ccoco	
		Resultado	Remoção	Resultado	Remoção
Cor	uH	60	20%	58	23%
Cor verdadeira	uH	22	7%	22	10%
Carbono orgânico dissolvido	mg/L	1,2	85%	2,1	31%
Turbidez	NTU	1,4	12%	1,4	13%

As principais diferenças entre os Ensaio 5 e 6 foram a massa de carvão e, conseqüentemente, a altura do leito. O transpasse com o CAG-Hulha no Ensaio 5 ocorreu após serem aplicados 410 µg de microcistina, para uma massa de 131,22 g, configurando uma relação 3,12 µgMC-LR/gCAG. No Ensaio 6, o transpasse ocorreu após 1410 µgMC-LR serem aplicados sobre uma massa de 245g de carvão, uma relação de 5,75 µgMC-LR/gCAG. Com o

CAG-Ccoco, o transpasse no Ensaio 5 ocorreu após serem aplicados 420 µg de microcistina, para uma massa de 110,15 g de carvão, configurando uma relação 3,81 µgMC-LR/gCAG. Finalmente, no Ensaio 6, o transpasse ocorreu após 2000 µgMC-LR serem aplicados sobre uma massa de 245g de carvão, uma relação 10,38 µgMC-LR/gCAG.

O aumento não proporcional do tempo para ocorrer transpasse está provavelmente relacionado ao aumento da zona de transferência de massa. Com o aumento do leito de CAG, o comprimento do leito por qual o efluente passa também aumenta (GOEL et al., 2005). O aumento do tempo para ocorrer o transpasse pode ser atribuída a maior distância que a ZTM tem quando a altura e a massa de carvão são aumentadas (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). Há, portanto, um forte indicativo de que uma maior altura do leito resulta em maior capacidade de adsorção.

O volume de mesoporos poderia ter sido um dos fatores que influenciaram na performance dos dois carvões, porém os CAGs estudados nessa etapa apresentaram volumes de mesoporos semelhantes (CAG-Hulha - 0,06 cm³/g; CAG-Ccoco - 0,05 cm³/g), o melhor desempenho do CAG-Ccoco em relação CAG-Hulha nas Etapas 1 e 2 foi atribuído à maior ASE BET, 938 m²/g versus 881,4 m²/g, respectivamente. Ressalta-se, contudo, que esse indicador sozinho não é capaz de inferir sobre a capacidade de adsorção do adsorvente. Quinlivan, Li e Knappe (2005) verificaram que o carvão que obteve maior capacidade de adsorção de tricloroetileno (AW10) tinha a menor ASE BET (760 m²/g) entre os carvões estudados. Com uma ASE BET significativamente maior (1670 m²/g), um outro carvão (AW20) teve o pior resultado entre os carvões estudados, levando os autores à conclusão de que a ASE BET deve ser complementada com outras informações.

5.1.3. Etapa 3 – Saturação dos CAGs para obtenção de parâmetros cinéticos

A seguir são mostrados dados de pH, turbidez e cor dos Ensaios 7 e 8. Essas variáveis foram monitoradas como parâmetros operacionais, para observar possíveis correlações com o desempenho das colunas em relação a remoção de microcistina. No entanto, não foram identificadas correlações.

Durante os Ensaios 7 e 8, observou-se que os efluentes das colunas apresentaram pH superiores ao pH inicial (Figuras 16 e 17). As cargas na superfície atraem a carga oposta e repelem as cargas iguais, conforme a lei de Coulomb. Os carvões ativados, em soluções aquosas, possuem cargas em sua superfície, geralmente atribuída a grupos de oxigênio

(NEWCOMBE, 2006). O caráter básico ou ácido dos carvões é resultado da oxidação da superfície, depende do material precursor e da temperatura de oxidação. Carvões ativados com grupos básicos são produzidos quando a pirólise da matérias-primas ocorre a temperaturas próximas a 1000°C, sob vácuo ou em atmosfera inerte. São exemplos de grupos básicos estruturas do tipo cromeno e pirona. Carvões ativados com grupos ácidos são formados quando a pirólise ocorre na presença de oxigênio e em temperaturas maiores que 400°C. Estas superfícies ácidas conferem ao carvão ativado uma característica hidrofílica e polar. São exemplos de grupos ácidos as carboxilas, os fenóis, as lactonas e as quinonas (BANSAL; GOYAL, 2005). Devido à elevação do pH, presume-se que substâncias ácidas tenham sido adsorvidas por grupos básicos e retiradas do meio líquido, resultando no aumento do pH.

Outra possível justificativa para o aumento do pH nos efluentes das colunas é o teor de cinzas apresentado pelos carvões. A caracterização dos carvões utilizados neste estudo, realizada por Araújo (2017), apontou que o CAG-Hulha e o CAG-Linhito possuem teor de cinzas de 14% e 15%, respectivamente. O CAG-Ccoco apresentou cerca de 7,5%, sendo o único que atingiu o valor compatível com o preconizado pela norma AWWA B604/2012, que estipula um máximo de 8% como teor de cinzas. Embora o teor de cinzas do CAG-Ccoco tenha sido o menor entre os estudados, o efluente de sua coluna também apresentou pH superior ao inicial. Sabe-se que as cinzas apresentam caráter básico, justificando a elevação do pH.

Figura 16 – Ensaio 7 – Comparação entre os perfis do pH inicial da água de estudo e dos efluentes das colunas de CAG.

Figura 17 - Ensaio 8 - Comparação entre os perfis do pH inicial da água de estudo e do efluente da coluna de CAG.

Durante os experimentos, foi constatado que nos efluentes das colunas de CAG os níveis de cor e turbidez foram reduzidos ao longo da filtração no leito de CAG. Fenômeno semelhante ocorre na filtração rápida em filtros de areia. A filtração em filtros de areia tem três fases: fase inicial ou de amadurecimento, fase de operação uniforme e etapa de transpasse de turbidez. A fase de amadurecimento, em filtros de areia, é caracterizada por um efluente de baixa qualidade, com arraste de sólidos (ABREU, 2009). Conforme a carreira de filtração fica mais longa, melhor é a filtração, pois a torta formada auxilia na retenção de partículas. Essa situação se mantém até o ponto em que todos os caminhos são bloqueados, a chamada colmatação, sendo necessária a retrolavagem para desobstrução do leito. Esse mesmo padrão de amadurecimento pode ter ocorrido nos filtros de CAG estudados na presente pesquisa. Os dados de turbidez e cor (Figuras 18 e 19) ao longo da filtração reforçam a ideia do amadurecimento dos filtros de CAG.

Figura 18 – Redução da turbidez (UNT) nos efluentes das colunas de CAG durante os ensaios para obtenção de parâmetros cinéticos (Ensaio 7 e 8).

Figura 19 – Redução de cor (uH) nos efluentes das colunas de CAG durante os ensaios para obtenção de parâmetros cinéticos (Ensaio 7 e 8).

Os valores de turbidez apresentados no efluente das colunas do CAG-Hulha e do CAG-Ccoco foram reduzidos a menos que 1 UNT ao longo do ensaio, que corresponde ao valor máximo permitido pela Portaria de Consolidação nº 5 (BRASIL, 2017). A turbidez no efluente da coluna de CAG-Linhito foi superior a 1 UNT. É provável que isso tenha ocorrido devido a maior turbidez inicial no ensaio com CAG-Linhito (Ensaio 8 = 7,3 UNT) quando comparado

ao ensaio com CAG-Hulha e do CAG-Ccoco (Ensaio 7 = 1,6 UNT). A turbidez inicial mais alta no Ensaio 8 foi resultado do maior volume de extrato de microcistina utilizado, uma vez que esse extrato apresentou baixa concentração da cianotoxina.

Os dados de cor e turbidez do CAG-Linhito mostraram aumento após ~100 L e ~150 L tratados. Isso provavelmente ocorreu porque o leito de carvão ativado apresentou colmatção (Figura 20). Para diminuir a perda de carga causada por essa colmatção, uma mangueira foi inserida nas colunas de CAG e perturbou-se o sistema de modo que a primeira camada de detritos acumulados fosse revolvida. Como consequência, caminhos antes bloqueados pelos detritos foram abertos e parte das partículas que estavam bloqueando os caminhos foram arrastadas para o efluente, resultando no aumento de cor e turbidez. Ao mesmo tempo, a abertura dos caminhos possibilitou a adsorção em sítios anteriormente impedidos. Esse é o mesmo motivo provável da queda de microcistina no efluente da coluna de CAG-Linhito após ~140 L (Figura 20).

Figura 20 - Leito da coluna de CAG colmatado por detritos remanescentes do extrato de microcistina na água de estudo. No detalhe, é possível observar os detritos (colaração esverdeada) entre os CAGs.

O extrato de microcistina foi filtrado com o objetivo de não causar alterações significativas na cor e na turbidez na água de estudo, de modo que a mesma se assemelhasse

com a água da saída dos filtros de uma ETA. No entanto, foram observadas cor e turbidez na água de estudo acima do desejado. Conclui-se que a filtração, realizada em bolsa de abertura de 1 μm , foi insuficiente, sendo a causa da colmatação observada nos leitos de CAG. Filtrar o extrato em membranas de aberturas menores, como 0,45 μm , poderia ter minimizado os problemas observados.

A menor inclinação da curva do CAG-Linhito nas curvas de ruptura de microcistina (Figura 21) indica que este CAG tem maior capacidade de adsorção que os demais CAGs estudados, especialmente porque as massas do CAG-Hulha e CAG-Ccoco, avaliados no Ensaio 7, foram maiores que a massa do CAG-Linhito.

Figura 21 – Ensaio 7 e 8 – Microcistina efluente às colunas de CAG, representada pelas curvas de ruptura relativas a concentração inicial (C/C_0) e em função do volume tratado (L).

5.1.3.1. Ajuste aos modelos matemáticos

Os ajustes dos dados dos Ensaio 7 e 8 aos modelos linearizados de Bohart-Adams (Equação 2), Thomas (Equação 5) e Yoon-Nelson (Equação 7) são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24. As equações obtidas são mostradas na Tabela 11.

Figura 22 - Ensaio 7 – CAG-Hulha – Dados experimentais e ajustes aos modelos linearizados de (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.

(a)

(b)

(c)

Figura 23 - Ensaio 7 – CAG-Ccoco – Dados experimentais e ajustes aos modelos linearizados de (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.

(a)

(b)

(c)

Figura 24 - Ensaio 8 – CAG-Linhito – Dados experimentais e ajustes aos modelos linearizados de (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.

(a)9c

(b)

(c)

Tabela 11 – Equações resultantes dos ajustes dos dados dos Ensaios 7 e 8 aos modelos matemáticos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson.

GAC-Hulha	
Bohart-Adams	$\ln (C/C_0) = 0,0000125 \cdot 42,26 / 0,02 \cdot V - 0,0000125 \cdot 46474 \cdot 35 / 7,05$
Thomas	$\ln (C_0/C) = -0,0000228 \cdot 42,26 / 0,02 \cdot V + 0,0000228 \cdot 46,32 \cdot 65 / 0,02$
Yoon-Nelson	$\ln (C/C_0 - C) = 0,000928 / 0,02 \cdot V - 3651 \cdot 0,000928$
GAC-Ccoco	
Bohart-Adams	$\ln (C/C_0) = 0,0000162 \cdot 42,26 / 0,02 \cdot V - 0,0000162 \cdot 45130 \cdot 35 / 7,05$
Thomas	$\ln (C_0/C) = -0,0000183 \cdot 42,26 / 0,02 \cdot V + 0,0000183 \cdot 68,11 \cdot 50 / 0,02$
Yoon-Nelson	$\ln (C/C_0 - C) = 0,000956 / 0,02 \cdot V - 4079 \cdot 0,000956$
GAC-Linhito	
Bohart-Adams	$\ln (C/C_0) = 0,0000248 \cdot 15,9 / 0,02 \cdot V - 0,0000248 \cdot 73584 \cdot 13 / 7,05$
Thomas	$\ln (C_0/C) = -0,0000328 \cdot 15,9 / 0,02 \cdot V + 0,0000328 \cdot 136,65 \cdot 15 / 0,02$
Yoon-Nelson	$\ln (C/C_0 - C) = 0,000522 / 0,02 \cdot V - 6446 \cdot 0,000522$

Entre os modelos linearizados, o modelo de Thomas foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais (CAG-Hulha $R^2 = 0,94$, CAG-Ccoco $R^2 = 0,90$ e CAG-Linhito $R^2 = 0,83$).

Utilizando o software Origin 2017 e tendo como valores iniciais os parâmetros encontrados por meio dos modelos matemáticos linearizados, os dados foram ajustados aos modelos matemáticos exibidos nas Equações 1, 4 e 6. Os resultados dos ajustes aos modelos matemáticos originais são exibidos nas Figuras 25, 26 e 27.

De forma semelhante ao observado nos modelos linearizados, o modelo não-linear de Thomas se ajustou melhor aos dados dos CAG-Hulha e CAG-Ccoco, com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,94$ e $R^2 = 0,90$. Embora o modelo de Thomas tenha obtido coeficiente de determinação $R^2 = 0,96$, para o CAG-Linhito, o melhor ajuste foi realizado com o Modelo de Yoon-Nelson, $R^2 = 0,98$.

Figura 25 – Ensaio 7 – CAG Hulha – Dados experimentais e ajustes aos modelos matemáticos

(a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.

Figura 26 – Ensaio 7 – CAG-Ccoco – Dados experimentais e ajustes aos modelos de (a)

Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.

Figura 27 – Ensaio 8 – CAG Linhito – Dados experimentais e ajustes aos modelos matemáticos (a) Bohart-Adams (b) Thomas (c) Yoon-Nelson.

Segundo Aksu e Gönen (2004), o modelo de Thomas é um dos modelos mais gerais e amplamente utilizados na teoria da performance de colunas. Este modelo de Thomas assume que a difusão interna e externa não são as etapas limitantes e que a isoterma de Langmuir é válida. No entanto, contrariamente ao que é considerado por Langmuir, a adsorção, em geral, é controlada pela transferência de massa na interface líquido-sólido e também há dispersão axial (MITRA et al., 2014).

Não foram encontrados na literatura estudos de adsorção de microcistina que relatassem o uso dos modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson. No entanto, esses modelos são usados nos estudos de adsorção de outros poluentes. Aksu e Gönen (2004) estudaram a bioadsorção de fenol em lodos ativados imobilizados e ajustaram os modelos matemáticos linearizados de Thomas, Bohart-Adams e Clark aos dados do experimento. O modelo de Thomas foi o que melhor se ajustou aos dados. Mitra et al. (2014) estudaram a bioadsorção de íons de chumbo em raízes de *Hyacinthus* e ajustaram os resultados aos modelos de Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, sendo que o primeiro se ajustou melhor aos dados.

Han et al. (2009) estudaram os mesmos modelos matemáticos e o modelo de Clark na adsorção de azul de metileno por pó da folha da árvore Phoenix. Os autores relataram que o

modelo de Bohart-Adams descreveu bem a parte inicial da curva, enquanto que os modelos de Thomas e Clark representaram bem o estágio transiente da curva de ruptura.

A Tabela 12 mostra os valores dos parâmetros obtidos pelos três modelos, originais e linearizados.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos por meio dos modelos matemáticos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson nas formas linearizadas e originais.

	Modelo de Bohart-Adams		Modelo de Thomas		Modelo de Yoon-Nelson	
	k_{BA}	N_0	k_{TH}	q_{TH}	k_{YN}	τ
	L/($\mu\text{g}\cdot\text{min}$)	$\mu\text{g/L-CAG}$	L/($\mu\text{g}\cdot\text{min}$)	$\mu\text{g/g}$	1/min	min
CAG-Hulha						
Modelo linearizado	1,24 E-5	46.474	2,28 E-5	46	9,28 E-4	3.651
Modelo original	9,08 E-6	50.240	1,90 E-5	64	7,28 E-4	3.742
CAG- Ccoco						
Modelo linearizado	1,62 E-5	45.130	1,83 E-5	68	9,56 E-4	4.079
Modelo original	8,42 E-6	53.352	1,67 E-5	68	5,95 E-4	3.680
CAG-Linhito						
Modelo linearizado	2,48 E-5	73.584	3,28 E-5	137	5,22 E-4	6.446
Modelo original	1,39 E-5	87.632	2,41 E-05	138	3,53 E-4	6.554

Os parâmetros q_{BA} e q_{YN} foram obtidos por meio das Equações 3 e 8, respectivamente. Esses parâmetros, assim como o q_{TH} , permitem que seja inferida a capacidade adsorptiva dos carvões analisados. A Tabela 13 mostra os valores da capacidade adsorptiva obtidas.

Tabela 13 – Valores de capacidade adsortiva (q_e) obtidos por meio do ajuste dos modelos de Bohart-Adams (q_{BA}), Thomas (q_{TH}) e Yoon-Nelson (q_{YN}) aos dados dos Ensaio 7 e 8.

	Bohart-Adams	Thomas	Yoon-Nelson
	q_{BA} ($\mu\text{g/g}$)	q_{TH} ($\mu\text{g/g}$)	q_{YN} ($\mu\text{g/g}$)
CAG- Hulha	74	64	49
CAG-CCoco	107	68	62
CAG-Linhito	214	138	139

Os ensaios revelaram que o CAG-Linhito ($164 \mu\text{g/g}$) possuiu capacidade de remoção de microcistina (q_e) maior que o CAG-Hulha e CAG-CCoco (médias de $62 \mu\text{g/g}$ e $79 \mu\text{g/g}$, respectivamente). A maior capacidade de remoção do CAG-Linhito esteve provavelmente associada ao maior volume de mesoporos (Tabela 3 - $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$) em comparação ao CAG-Hulha ($0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$) e ao CAG-CCoco ($0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$). Os mesoporos favorecem a adsorção de MC-LR devido ao maior tamanho dos poros, enquanto que a molécula de MC-LR resiste à difusão em microporos ($< 2 \text{ nm}$) (TENG et al., 2013).

Donati et al. (1994), em seu estudo sobre a remoção de microcistinas por carvões ativados pulverizados (CAP), observaram uma consistente relação entre a adsorção de microcistina e o volume de mesoporos. Huang, Cheng e Cheng (2007) estudaram três tipos de CAG e concluíram que os CAGs com maior volume de mesoporos ($\sim 0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$) tiveram maior capacidade de adsorção de MC-LR.

Estudos com carvões mesoporosos revelam que a distribuição dos tamanhos dos poros é mais importante que o volume de mesoporos em si. Park et al. (2017) estudaram três carvões mesoporosos (MC1, MC2 e MC3). Foi observado que MC3, embora tivesse o maior volume de mesoporos e ASE BET, obteve a menor capacidade de adsorção entre os adsorventes estudados. O MC1, adsorvente que obteve a maior capacidade de adsorção de MC-LR, apresentava poros de diâmetro entre $8,5$ e 14 nm . Em MC2, a predominância foi de poros entre $6,2$ e $8,5 \text{ nm}$, e em MC3, de $2,4$ a $5,4 \text{ nm}$. Com resultados semelhantes, Teng et al. (2013) verificaram que a capacidade de adsorção de microcistina foi maior no carvão mesoporoso que apresentou o tamanho médio de poro de $5,4 \text{ nm}$, sendo que os outros dois adsorventes apresentaram tamanhos médios de poro de $4,6 \text{ nm}$ e 2 nm .

A Tabela 14 mostra valores de capacidade de adsorção de microcistina encontrados no presente estudo e alguns relatados na literatura. Uma diferença significativa entre os valores obtidos por modelos matemáticos e os obtidos pela isoterma de Langmuir foi observada. Em especial, ao compararem-se os dados deste estudo com os resultados de Araújo (2017), que

estudou os mesmos CAGs e obteve a capacidade de adsorção por meio das isotermas de Langmuir, verificaram-se valores de capacidade de adsorção superiores no estudo da autora. A diferença de valores de capacidade de adsorção reforça que os experimentos em batelada são úteis para fornecer informações sobre a efetividade do adsorvente na remoção do poluente alvo, mas não são aplicáveis quando o tempo de contato é insuficiente para ocorrer o equilíbrio, como em colunas de adsorção (HAN et al., 2007).

Acredita-se que a $q_{\max}$ de Langmuir, que representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, possa servir de referência para se encontrar a melhor condição experimental e consequentemente, a maior capacidade de adsorção em colunas. Variando-se a vazão, a altura do leito ou a concentração inicial do poluente, podem ser obtidas diferentes curvas de ruptura e, consequentemente, capacidades de adsorção diferentes (AKSU; GÖNEN, 2004; CHU; HASHIM, 2007; GOEL et al., 2005; HAN et al., 2009; JUNG et al., 2017). A melhor condição encontrada pode, então, ser utilizada para o aumento de escala.

As capacidades de adsorção de microcistina obtidas por Guerra et al. (2015) foram obtidos por meio ensaios em coluna de adsorção e aplicação do modelo de Thomas, e foram superiores aos do presente estudo. Os CAG utilizados pelos autores foram produzidos a partir da casca de coco de dendê e apresentaram características microporosas (91% do volume de poros apresentaram esse tamanho) e ASE BET de aproximadamente 400 cm²/g. A coluna de adsorção foi semelhante a utilizada no presente estudo, com 15 cm de altura e 21 mm de diâmetro, e a vazão foi de 33 mL/min. Os CAGs utilizados eram microporosos e de menor área superficial que o CAG-Linhito (CAG com melhor desempenho nesta pesquisa). Dessa forma, não foi possível identificar os fatores que levaram à maior capacidade de adsorção de microcistina encontrados pelos autores.

Tabela 14 – Valores da capacidade de adsorção de microcistina (q_e ou q_{max}) encontrados na literatura e sua comparação com o presente estudo.

Referência	Material	q_e ($\mu\text{g/g}$)	q_{max} ($\mu\text{g/g}$)	Forma de estimativa
Presente estudo	CAG-Hulha	62	-	Modelos matemáticos
	CAG-Ccoco	79	-	
	CAG-Linhito	164	-	
PARK et al., 2018	Carvão mesoporoso	-	624	Isoterma de Langmuir
		-	1243	
		-	1612	
		-	771	
		-	353	
ARAÚJO, 2017	CAG - Casca de Coco	-	600	Isoterma de Langmuir
	CAG - Hulha	-	860	
	CAG - Linhito	-	10.560	
GUERRA et al., 2015	CAG - Casca de coco	623	-	Modelo de Thomas
	de dendê	356	-	
PAVAGADHI et al., 2013	CAG	-	1.482	Isoterma de Langmuir
	Óxido de grafeno	-	1.700	
KURODA et al., 2002	CAG - Endocarpo de coco	-	3.000	Isoterma de Langmuir
	CAP - Madeira	-	10.000	

A concentração de matéria orgânica natural (MON) pode também ter influenciado a capacidade adsorptiva dos carvões utilizados neste trabalho. A MON é composta por substâncias orgânicas de processos naturais como decomposição da matéria orgânica aquática e reações metabólicas de algas (PAN et al., 2016). Segundo Newcombe (2006), a MON compete com os sítios ativos dos adsorventes ou mesmo bloqueia os poros, dificultando a difusão de outras partículas em suas estruturas. Além disso, a adsorção de MON altera significativamente as propriedades da superfície adsorvente, em especial, a carga.

O extrato de microcistina utilizado, apesar de filtrado, ainda apresentava cor e compostos orgânicos. A baixa concentração de microcistina em alguns extratos induziu a uma menor diluição dos mesmos para chegar à concentração desejada inicial em cada ensaio. Da

mesma forma que com a cor e a turbidez, com a menor diluição dos extratos, houve maior concentração de MON na água de estudo. No ensaio para obtenção de parâmetros com o CAG-Linhito (Ensaio 8), a concentração de COD foi maior em comparação à concentração dos ensaios com CAG-Ccoco e CAG-Hulha (Ensaio 7). Provavelmente isso esteve relacionado ao maior volume de extrato utilizado no Ensaio 8 (Figura 28), uma vez que a concentração de microcistina foi menor.

A diferença entre as grandezas das unidades ressalta a interferência da MON, que teve ordem de grandeza 1000 vezes maior que a microcistina. O carbono orgânico dissolvido foi expresso em mg/L enquanto que a microcistina, em $\mu\text{g/L}$. Percebeu-se uma tendência de aumento na concentração de COD no efluente dos filtros (Figura 28), da mesma forma que foi observado aumento de microcistina, indicando a saturação gradual do CAG.

Figura 28 – Perfil de carbono orgânico dissolvido (COD), representando a matéria orgânica natural (MON), no efluente das colunas de CAG, durante os Ensaios 7 e 8.

5.2. Pré-dimensionamento de colunas de CAG para 50.000 habitantes.

O pré-dimensionamento foi realizado prevendo o uso do CAG-Linhito, CAG com melhor desempenho na remoção de microcistina, conforme avaliado nos itens anteriores. A partir dos estudos de bancada, foram utilizadas a capacidade de adsorção (q_e) estimada assim como a mesma velocidade de fluxo superficial. Além disso, foram feitas as seguintes considerações para o tratamento avançado de água de abastecimento.

- Concentração inicial de microcistina (C_e) = 25 $\mu\text{g/L}$

- Concentração final de microcistina (C) < 1 µg/L

1) Estabelecer a vazão de tratamento (Q).

A vazão de água per capita considerada foi de 200 L/habitante/dia.

$$50.000 \text{ habitantes} \times 200 \text{ L/habitante/dia} = 10.000.000 \text{ L/dia}$$

Dessa forma, a vazão de projeto foi 10.000 m³/d ou 115,7 L/s.

2) Definir a taxa de uso de CAG.

Para determinar a taxa de uso de carvão, foi utilizada a Equação 14:

$$TU = (C - C_0) / q_e$$

$$TU = (25 - 1) (\mu\text{g/L}) / 164 (\mu\text{g/g})$$

$$TU = 0,146 \text{ gCAG/L} = 146,3 \text{ gCAG/m}^3$$

3) Estabelecer o tempo de vida da coluna (t).

Foram adotados 90 dias como vida útil, prevendo a troca e/ou regeneração dos carvões quatro vezes no ano.

4) Determinar o volume do leito de carvão (V).

De acordo com a Equação 15:

$$V = (TU \times Q \times t) / \rho_{\text{CAG}}$$

$$V = 146,3 (\text{gCAG/m}^3) \times 10.000 (\text{m}^3/\text{d}) \times 90 (\text{d}) / 410.000 (\text{gCAG/m}^3\text{CAG})$$

$$V = 321,2 \text{ m}^3\text{CAG}$$

O volume da coluna calculado foi muito grande para uma única unidade de adsorção. Assim esse volume pôde ser dividido em 50 colunas de adsorção, cada uma com 6,42 m³.

5) Estabelecer a velocidade de fluxo superficial e determinar a área da coluna.

Embora a literatura estabeleça para a velocidade de fluxo superficial valores entre 120 e 360 m³/m²/d (CRITTENDEN et al., 2012; METCALF; EDDY, 2003), foi adotada a

velocidade de $100 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$, igual à fixada nos ensaios em bancada, com o intuito de reproduzir as mesmas condições estudadas. De acordo com a Equação 16:

$$FS = Q / A$$

$$100 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d} = 10.000 (\text{m}^3/\text{d}) / 50 \text{ colunas} / \text{Área}$$

$$\text{Área} = 200 (\text{m}^3/\text{d}) / 100 (\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}) = 2 \text{ m}^2$$

Cada unidade terá então, uma área de 2 m^2 . Decidiu-se por colunas cilíndricas. Assim, o diâmetro de cada coluna será:

$$\text{Área} = \pi \times \text{Diâmetro}^2 / 4$$

$$\text{Diâmetro}^2 = 2 \times 4 / \pi$$

$$\text{Diâmetro} = 1,58 \text{ m}$$

6) Encontrar a altura do leito (H).

De acordo com a Equação 17:

$$V = A \times H$$

$$H = 6,42 (\text{m}^3) / 2 (\text{m}^2)$$

$$H = 3,21 \text{ m}$$

O mesmo dimensionamento foi realizado com dados de CAG-Ccoco ($q_e = 79 \text{ } \mu\text{g/g}$). A Tabela 15 mostra um resumo dos dimensionamentos efetuados.

O tempo de contato para ambos sistemas foi calculado, sendo 46,3 minutos para CAG-Linhito e 78,7 minutos para o CAG-Ccoco. Embora exista grande diferença entre os valores, ambos estão dentro da faixa de 5 a 60 minutos recomendada por Crittenden et al. (2012). No entanto, se considerada a faixa recomendada por Metcalf e Eddy (2003), 5 a 30 minutos, ambas colunas teriam tempos de contato maiores que o recomendado.

A área de implantação poderia ser menor se a velocidade de fluxo superficial utilizada no dimensionamento fosse maior. No entanto, essa condição teria que ser testada em ensaios de bancada, pois a alteração da velocidade de fluxo superficial, sem mudar as características da coluna, implica em aumento de vazão. Diferentes estudos de adsorção, envolvendo substâncias diversas, mostram que o aumento da vazão alonga a curva de ruptura (AKSU; GÖNEN, 2004; HAN et al., 2009; MITRA et al., 2014), o que implica em maior capacidade de adsorção. Se

fosse desejável reduzir a área de implantação, novos estudos deveriam ser realizados para que o dimensionamento fosse mais preciso.

Tabela 15 – Dimensionamentos de colunas de CAG para 50.000 habitantes – resumo.

Parâmetros	CAG-Linhito	Carvão Mesoporoso
Capacidade de adsorção de microcistina ($\mu\text{g/g}$)	164	79
Vazão (L/s)	115,7	115,7
Massa específica (g/L)	410	500
Vida útil da coluna (d)	90	90
Taxa de uso de carvão (g/m ³)	146,3	304
Número de colunas	50	50
Velocidade superficial (m/h)	4,23	4,23
Volume por unidade (m ³)	6,42	10,94
Massa de adsorvente necessária (ton)	131,7	273,4
Área por unidade (m ²)	2	2
Altura do leito (m)	3,26	5,55
Tempo de contato (min)	46,3	78,7

O volume da coluna de CAG-Ccoco foi 70% maior que o indicado para CAG-Linhito, enquanto que a massa de adsorvente, por sua vez, foi 108% superior.. Esses resultados evidenciam a importância da escolha correta do adsorvente a ser utilizado, bem como dos ensaios para determinação da capacidade de adsorção. A escolha correta do adsorvente determina a viabilidade do projeto. O tamanho da coluna a ser utilizada, os custos de implantação, reposição de CAG e descarte de resíduos dependem do adsorvente escolhido.

6. CONCLUSÕES

Em todos os ensaios realizados, os diferentes CAGs (CAG-Ccoco, CAG-Hulha, CAG-Linhito) foram capazes de retirar o poluente do meio líquido e retê-lo em seus poros. No Ensaio 3, realizado em batelada, o CAG-Ccoco, de origem vegetal, foi mais eficiente (99% de remoção média) que o CAG-Hulha, de origem mineral (96,6% de remoção média). Quando as colunas de CAG foram operadas de modo contínuo, o mesmo resultado foi observado, CAG-Ccoco obteve melhor eficiência que o CAG-Hulha. O melhor desempenho do CAG-Ccoco sobre o CAG-hulha foi atribuído a maior ASE BET do CAG-Ccoco (938 m²/g versus 881,4 m²/g do CAG-Hulha). No entanto, o CAG-Linhito teve desempenho ainda melhor, provavelmente por possuir maior volume de mesoporos (0,53 cm³/g) que os outros dois carvões estudados (CAG-Ccoco = 0,05 cm³/g e CAG-Hulha = 0,06 cm³/g).

A maior eficiência do CAG-Linhito foi confirmada por meio da adequação de modelos matemáticos às curvas de ruptura. Foram ajustados os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson. Os parâmetros q_{BA} , q_{TH} e q_{YN} , obtidos por meio dos modelos citados, forneceram informações sobre a capacidade de adsorção dos adsorventes e também indicaram que CAG-Linhito ($q_e = 164 \mu\text{g/g}$) > CAG-Ccoco ($q_e = 79 \mu\text{g/g}$) > CAG-Hulha ($q_e = 62 \mu\text{g/g}$) para remoção da microcistina.

Os modelos matemáticos linearizados foram importantes para se obter uma estimativa inicial dos parâmetros a serem colocados no software Origin 2017, que utiliza um método numérico iterativo para encontrar o melhor ajuste às curvas. Em relação aos modelos matemáticos linearizados, o modelo de Thomas se ajustou melhor aos conjuntos de dados dos três adsorventes avaliados (CAG-Hulha $R^2=0,94$, CAG-Ccoco $R^2= 0,90$, CAG-Linhito $R^2=0,83$) que os modelos de Bohart-Adams e Yoon-Nelson.

Entre os modelos matemáticos não-lineares, o modelo de Thomas se ajustou melhor aos dados dos CAG-Hulha e CAG-Ccoco, com coeficiente de determinação de $R^2 = 0,94$ e $R^2 = 0,90$. Aos dados do CAG-Linhito, o melhor ajuste foi realizado com o Modelo de Yoon-Nelson, $R^2 = 0,98$.

Foram encontrados na literatura materiais com capacidade de adsorção de microcistina superiores aos encontrados nesta pesquisa. A capacidade de adsorção obtida por meio das isotermas de Langmuir (q_{max}) indicam a capacidade máxima de adsorção do material estudado, enquanto que os valores obtidos pelos modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon Nelson indicam a capacidade de adsorção (q_e) do mesmo material nas condições estudadas nas colunas de CAG. Isso acontece porque em colunas de adsorção, o equilíbrio é dinâmico, a concentração

do adsorvato se move ao longo do leito e o estado estacionário não é atingido, como na construção de isothermas. O maior tempo de contato na construção de isothermas permite a difusão do adsorvato para diferentes camadas do CAG. Dessa forma, o parâmetro $q_{\max}$ pode ser utilizado como referência em busca da melhor condição em ensaios com colunas de CAG.

O pré-dimensionamento das colunas de CAG efetuado mostrou que a área de implantação necessária para uma população de 50.000 habitantes, nas condições estudadas e utilizando o CAG-Linhito, foi de 100 m². A área necessária para implantação poderia ser menor se a velocidade de fluxo superficial fosse maior. No entanto, novos ensaios, com o aumento dessa velocidade, deveriam ser realizados, uma vez que estudos mostram que o aumento deste parâmetro alonga a curva de ruptura e amplia a capacidade de adsorção da coluna.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

- O cultivo de *Microcystis aeruginosa* apresentou queda de toxicidade entre os lotes produzidos. A causa exata é desconhecida, mas especula-se que a perda de toxicidade possa ser resultado de evolução reductiva, fenômeno que ocorre em organismos que permanecem em ambientes estáticos por longos períodos. Embora a melhor condição de crescimento e produção de toxina tenha sido estudada por Ortolan (2016), recomenda-se o desenvolvimento de estratégias para maximizar a produção de microcistina e de ações quando a cultura apresentar perda de toxicidade.
- A filtração do extrato de microcistina em bolsa de poliéster e o armazenamento dos mesmos em embalagens plásticas foram responsáveis por perdas de até 59% de microcistina. A filtração em filtro tipo bolsa de abertura de 1 μm foi insuficiente para reter parte dos detritos resultantes do cultivo. Como resultado, quando o volume de extrato usado foi maior, algumas colunas de CAG apresentaram colmatção em no Ensaio 8 devido aos detritos que passaram pela bolsa de filtração. Os ensaios envolvendo extratos de microcistina obtidos a partir de cultivo em laboratório devem ser filtrados por materiais que não exerçam interação com o poluente. Materiais plásticos também devem ser evitados no armazenamento da toxina.
- A purificação dos extratos deve ser feita de modo a não deixar sólidos em suspensão e/ou detritos no extrato. Provavelmente, os problemas com colmatção no Ensaio 8 não teriam ocorrido se o extrato tivesse sido filtrado em membranas de aberturas menores, como 0,45 μm talvez. Esperava-se que a filtração em aberturas de 1 μm fosse suficiente para reter os sólidos em suspensão do extrato de modo a evitar o entupimento dos vazios do leito de CAG.
- A obtenção de parâmetros por meio de colunas de carvão ativado pode ser feita em experimentos de escala menores que a utilizada no presente estudo. Dessa forma, a massas de adsorvente e adsorvato necessários para o experimento são menores, assim como a duração do experimento. Isso possibilita mais repetições de uma mesma condição e análise estatística dos resultados.
- O uso da metodologia de Rapid Small-Scale Column Test (RSSCT) descrita por Crittenden et al. (1991) poderia ser utilizada no âmbito do item anterior. O uso do RSSCT é sugerido para estudos futuros.

- Sugere-se ainda que diferentes condições de vazão, massa e concentração inicial sejam testadas em ensaios de coluna de adsorção a fim de verificar a melhor condição para o aumento de escala. A variação da geometria da coluna, em termos de diâmetro e comprimento, para uma mesma massa e tipo de CAG, também seria interessante para verificar a condição de melhor adsorção.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. B. **Comportamento de filtros rápidos de camada profunda no tratamento de águas de abastecimento mediante o emprego de polímeros como auxiliares de filtração.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.

ACERO, J. L. et al. Oxidation of microcystin-LR with chlorine and permanganate during drinking water treatment. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 57, n. 6, p. 371–380, 2008.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599–613, 2004.

AL-DEGS, Y. S. et al. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 944–949, 2009.

ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C. DE et al. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 371–380, set. 2008.

ALVAREZ, M. B. et al. **Treating algal toxins using oxidation, adsorption, and membrane technologies.** [s.l: s.n.].

ANDERSEN, R. **Algal culturing techniques.** [s.l.] Academic press, 2005.

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

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

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, 2005.

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523–544, 1920.

BRASIL. Plano de Segurança da Água: Garantindo a qualidade e promovendo a saúde: um olhar do SUS. **Ministerio de Saúde**, n. 1, p. 61, 2012.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5. 2017.

CALIJURI, M. DO C.; ALVES, M. S. A.; DOS SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais.** 1. ed. São Carlos: Rima, 2006.

CANTELI, A. M. D. **RECUPERAÇÃO DO AROMA DE CAFÉ, BENZALDEÍDO, EM COLUNA DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2013.

CARMICHAEL, W. W. A status report on plankton cyanobacteria (blue-green algae) and their toxins. **Office of Research and Development, EPA: Washington, D.C. Report # EPA/600/R-92/0**, v. 79, p. 141, 1992a.

CARMICHAEL, W. W. Cyanobacteria secondary metabolites-the cyanotoxins. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 72, n. 6, p. 445–459, jun. 1992b.

CARMICHAEL, W. W. et al. Human fatalities form cyanobacteria: Chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 7, p. 663–668, 2001.

CARVALHO, L. R. DE et al. Cyanobacterial occurrence and detection of microcystin by planar chromatography in surface water of Billings and Guarapiranga Reservoirs, SP, Brazil. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 30, n. 1, p. 141–148, mar. 2007.

CHANG, S. C. et al. Effective removal of *Microcystis aeruginosa* and microcystin-LR using nanosilicate platelets. **Chemosphere**, v. 99, p. 49–55, 2014.

CHELLAPPA, N. T.; COSTA, M. A. A. M.; MARINHO, I. R. Harmful cyanobacterial blooms from semi-arid freshwater ecosystems of Northeast Brazil. **Australian Soc. Limnol.**, v. 38, p. 45–49, 2000.

CHORUS, I. et al. Health Risks Caused By Freshwater Cyanobacteria in Recreational Waters. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 3, n. 4, p. 323–347, 2000.

CHORUS, I. Cyanotoxin Occurrence in Freshwaters. In: **Cyanotoxins**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2001. p. 5–101.

CHORUS, I. **Current approaches to cyanotoxin risk assessment, risk management and regulations in different countries**. Dessau-Roßlau, Germany: Federal Environment Agency, 2012.

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

CHOW, C. W. K. et al. The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 808–814, 1998.

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

CHRISTOFFERSEN, K. Ecological implications of cyanobacterial toxins in aquatic food webs. **Phycologia**, v. 35, n. 6S, p. 42–50, nov. 1996.

CHU, K. H.; HASHIM, M. A. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass:

Column breakthrough characteristics. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 8, p. 928–932, 2007.

CODD, G. et al. Cyanobacterial toxins, exposure routes and human health. **European Journal of Phycology**, v. 34, n. November, p. 405–415, out. 1999.

COUSINS, I.T.; BEALING, H.A. JAMES. BIODEGRADATION OF MICROCYSTIN-LR BY INDIGENOUS MIXED BACTERIAL POPULATIONS. **Science**, v. 30, n. 2, p. 481–485, 1996.

CRITTENDEN, J. C. et al. Rapid Small-Scale Column Tests. **American Water Works Association**, v. 83, n. 1, p. 77–87, 1991.

CRITTENDEN, J. C. et al. Introduction to Adsorption Phenomena. **Adsorption, in MWH's Water Treatment: Principles and Design**, 2012.

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

DENG, Y. et al. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 1, p. 28–29, 2008.

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

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

DRIKAS, M. et al. Using coagulation, Flocculation, and settling to remove Toxic Cyanobacteria. **Water Journal**, v. 93, 2001.

DROBAC, D. et al. Human exposure to cyanotoxins and their effects on health. **Arhiv za higijenu rada i toksikologiju**, v. 64, n. 2, p. 119–30, 2013.

DROGUI, P. et al. Removal of microcystin-LR from spiked water using either activated carbon or anthracite as filter material. **Environmental Technology**, v. 33, n. 4–6, p. 381–91, 2012.

FALCONER, I. R. et al. Using Activated Carbon to Remove Toxicity From Drinking Water Containing Cyanobacterial Blooms. **American Water Works Association**, v. 81, p. 102–105, 1989.

GARCIA, A. N. et al. Loss of toxicity by *Pseudanabaena galeata* in culture. v. 44, n. 2, p. 269–276, 2017.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A. J. et al. Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 276, n. 1–2, p. 252–259, 2006.

GOEL, J. et al. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated

carbon: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1–3, p. 211–220, 2005.

GUERRA, A. D. B. et al. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, p. 603–612, 2015.

HALL, T. et al. Laboratory-scale investigations of algal toxin removal by water treatment. **Journal of the Chartered Institution of Water and Environmental Management**, v. 14, n. 2, p. 143–149, 2000.

HAN, R. et al. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 713–718, 2007.

HAN, R. et al. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, v. 245, n. 1–3, p. 284–297, set. 2009.

HIMBERG, K. et al. 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, ago. 1989.

HINDMAN, S. et al. PYROGENIC REACTIONS DURING HÆMODIALYSIS CAUSED BY EXTRAMURAL ENDOTOXIN. **The Lancet**, v. 306, n. 7938, p. 732–734, out. 1975.

HIROOKA, E. Y. et al. Survey of Microcystins in water between 1995 and 1996 in Paraná, Brazil using ELISA. **Natural Toxins**, v. 7, n. 3, p. 103–109, maio 1999.

HO, L. et al. Differences in the chlorine reactivity of four microcystin analogues. **Water Research**, v. 40, n. 6, p. 1200–1209, 2006a.

HO, L. et al. Bacterial degradation of microcystin toxins within a biologically active sand filter. **Water Research**, v. 40, n. 4, p. 768–774, 2006b.

HO, L.; NEWCOMBE, G. Evaluating the adsorption of microcystin toxins using granular activated carbon (GAC). **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 56, n. 5, p. 281–291, 2007.

HOFFMANN, J. R. H. Removal of *Microcystis* in Water Purification Processes. **Water SA**, v. 2, n. 2, p. 58–60, 1976.

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.

HUNTER, P. D. Cyanobacterial toxins and human health. **Symposium series (Society for Applied Microbiology)**, v. 27, n. Carmichael 1992, p. 35S–40S, 1998.

HYENSTRAND, P. et al. Losses of the cyanobacterial toxin microcystin-LR from aqueous solution by adsorption during laboratory manipulations. **Toxicon**, v. 39, n. 4, p. 589–594, 2001a.

HYENSTRAND, P. et al. Effects of adsorption to plastics and solvent conditions in the analysis of the cyanobacterial toxin microcystin-LR by high performance liquid chromatography. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3508–3511, 2001b.

IBELINGS, B. W.; CHORUS, I. Accumulation of cyanobacterial toxins in freshwater “seafood” and its consequences for public health: A review. **Environmental Pollution**, v. 150, n. 1, p. 177–192, 2007.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active carbon**. [s.l: s.n.].

JUNG, K. W. et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution using electrochemically modified biochar calcium-alginate beads: Batch and fixed-bed column performance. **Bioresource Technology**, v. 244, n. August, p. 23–32, 2017.

KEHR, J.-C. et al. A mannan binding lectin is involved in cell-cell attachment in a toxic strain of *Microcystis aeruginosa*. **Molecular Microbiology**, v. 59, n. 3, p. 893–906, fev. 2006.

KEIJOLA, A. M. et al. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot-scale experiments. **Toxicity Assessment**, v. 3, n. 5, p. 643–656, nov. 1988.

KURODA, E. K. et al. 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, 2002.

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.

LEE, J.; WALKER, H. W. Adsorption of microcystin-Lr onto iron oxide nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 373, n. 1–3, p. 94–100, 2011.

LIN, S. H.; WANG, C. S. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, n. 2, p. 205–216, 1 mar. 2002.

MARTINS, C. A. et al. The loss of PSP toxin production in a formerly toxic *Alexandrium lusitanicum* clone. **Toxicon**, v. 43, n. 2, p. 195–205, 2004.

MATTHIENSEN, A. et al. [d-Leu1]Microcystin-LR, from the cyanobacterium *Microcystis* RST 9501 and from a *Microcystis* bloom in the Patos Lagoon estuary, Brazil. **Phytochemistry**, v. 55, n. 5, p. 383–387, nov. 2000.

MEREL, S. et al. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and

cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303–327, 2013.

METCALF, E.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. [s.l.] McGraw-Hill, 2003.

MITRA, T. et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using water hyacinth root by fixed-bed column and ANN modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 94–103, 2014.

MORRIS, R. J. et al. The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles. **Toxicon**, v. 38, n. 2, p. 303–308, 2000.

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

NIAMIEN-EBROTTIE, J. E. et al. Cyanobacteria and cyanotoxins in the World: Review. **Ijar**, v. 1, n. 48, p. 563–569, 2015.

NICHOLSON, B. C.; ROSITANO, J.; BURCH, M. D. Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1297–1303, 1994.

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**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2016.

PAERL, H. W.; HUISMAN, J. **Climate change: A catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms** **Environmental Microbiology Reports**, fev. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23765717>>. Acesso em: 8 set. 2016

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

PAN, Y. et al. Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 12, p. 23–30, 2016.

PARK, J.-A. et al. Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. **Chemosphere**, v. 177, p. 15–23, jun. 2017.

PARK, J.-A. et al. 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.

PAVAGADHI, S. et al. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. **Water Research**, v. 47, n. 13, p. 4621–4629, 1 set. 2013.

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.

PFLUGMACHER, S. Possible allelopathic effects of cyanotoxins, with reference to microcystin-LR, in aquatic ecosystems. **Environmental Toxicology**, v. 17, n. 4, p. 407–413, 2002.

PITOIS, S.; JACKSON, M. H.; WOOD, B. J. B. Problems associated with the presence of cyanobacteria in recreational and drinking waters. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 10, n. 3, p. 203–218, 2000.

POURIA, S. et al. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. **Lancet**, v. 352, n. 9121, p. 21–26, 1998.

QUINLIVAN, P. A.; LI, L.; KNAPPE, D. R. U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1663–1673, 2005.

RODRÍGUEZ, E. et al. Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 1, p. 102–110, 2007a.

RODRÍGUEZ, E. et al. Oxidative elimination of cyanotoxins: Comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate. **Water Research**, v. 41, n. 15, p. 3381–3393, 2007b.

ROSITANO, J. et al. Ozonation of nom and algal toxins in four treated waters. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 23–32, 2001.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 33–40, 2011.

SANTOS, C. I. B. DOS. **Bioacumulação de Cianotoxinas em Microalgas e Plantas Uma Abordagem Laboratorial para a Avaliação de Risco de Cianobactérias Tóxicas**. [s.l.] Universidade do Porto, 2014.

SCHATZ, D. et al. Towards clarification of the biological role of microcystins, a family of cyanobacterial toxins. **Environmental Microbiology**, v. 9, n. 4, p. 965–970, abr. 2007.

SHARMA, V. K. et al. **Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review** *Separation and Purification Technology*, 2012.

SHAWWA, A. R.; SMITH, D. W. Kinetics of microcystin-LR oxidation by ozone. **Ozone: Science and Engineering**, v. 23, n. 2, p. 161–170, 2001.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and**

Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1982.

SUN, F. et al. The lysis of *Microcystis aeruginosa* in $AlCl_3$ coagulation and sedimentation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 196–202, 2012.

SUN, F. et al. The cell damage of *Microcystis aeruginosa* in $PACl$ coagulation and floc storage processes. **Separation and Purification Technology**, v. 115, p. 123–128, 2013.

SUZUKI, M. **Adsorption engineering**. [s.l.] Elsevier Science, 1990.

SVIRČEV, Z. et al. Toxicology of microcystins with reference to cases of human intoxications and epidemiological investigations of exposures to cyanobacteria and cyanotoxins. **Archives of Toxicology**, p. 1–30, 2017.

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

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Caderno temático Volume 3 - POA. **Caderno Temático**, v. 3, p. 1–83, 2004.

TEIXEIRA, M. D. G. et al. Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil. **Bulletin of the Pan American Health Organization**, v. 27, n. 3, p. 244–53, 1993.

TEIXEIRA, M.; ROSA, M. J. Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration. **Water Research**, v. 40, n. 15, p. 2837–2846, 2006.

TENG, W. et al. Ordered mesoporous carbons and their corresponding column for highly efficient removal of microcystin-LR. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 9, p. 2765, 2013.

TSUTIYA, M. T. **Abastecimento de água**. 3a edição ed. São Paulo: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

TURNER, P. C. et al. Pneumonia associated with contact with cyanobacteria. **British Medical Journal**, v. 300, n. 6737, p. 1440–1441, 2 jun. 1990.

WANG, H. et al. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4262–4270, 2007.

WHO. Cyanobacterial toxins: microcystin-LR. In: **Guidelines for drinking water quality**. 2nd. ed. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1998. p. 95–110.

YAN, H. et al. Adsorption of microcystins by carbon nanotubes. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p. 142–148, 2006.

YILMAZ, M. et al. A comparative study of Florida strains of *Cylindrospermopsis* and

Aphanizomenon for cylindrospermopsin production. **Toxicon**, v. 51, p. 130 – 139, 2008.

YOUNG, F. M. et al. Immunogold localisation of microcystins in cryosectioned cells of *Microcystis*. **Journal of Structural Biology**, v. 151, n. 2, p. 208–214, 1 ago. 2005.