

# Hierarquização da eficiência de remoção de cianotoxinas por meio de adsorção em carvão ativado granular

*Evaluation of hierarchy of cyanotoxin removal by adsorption onto granular activated carbon*

Maria Natália Costa e Silva<sup>1</sup>, Rui de Oliveira<sup>2</sup>, Beatriz Susana Ovruski Ceballos<sup>3</sup>,  
Alaine Brito Guerra<sup>4</sup>, Sérgio Francisco de Aquino<sup>5</sup>, Marcelo Libânio<sup>6</sup>

## RESUMO

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

**Palavras-chave:** cianotoxinas; microcistina; saxitoxina; adsorção; carvão ativado granular; tratamento de água.

## ABSTRACT

This study focused on the simultaneous removal of two cyanotoxins – microcystin-LR and saxitoxin-STX – by means of adsorption onto granular activated carbon. In first step, three carbons with different granulometry (dende coconut and mineral) were evaluated on adsorption of microcystin-LR in distilled and treated waters in concentrations at about 3.9 to 9.4 ug.L<sup>-1</sup>. The dende coconut carbon with lower granulometry showed higher performance according to the limits established by Brazilian Drinking Water Standards. In second step, with the selected carbon in previous step, concentrations of the two cyanotoxins 50% higher than those limits were dispersed in distilled water. The tests pointed out that only saxitoxin-STX removal was not affect by the presence both cyanotoxins.

**Keywords:** cyanotoxins; microcystin; saxitoxin; adsorption; granular activated carbon; water treatment.

## INTRODUÇÃO

Os efeitos das ações antrópicas têm comprometido a qualidade dos corpos d'água superficiais como alternativas de abastecimento. A tal constatação soma-se a desigual distribuição dos recursos hídricos superficiais no Brasil — 92% da população, aproximadamente, vivem onde se concentram 27% da disponibilidade hídrica

superficial do País —, favorecendo a recorrente opção pela construção de reservatórios de acumulação visando a conferir maior robustez aos sistemas de abastecimento nos períodos de estiagem mais severa. Tal ocorre principalmente nas regiões Sudeste e Nordeste onde residem aproximadamente 70% da população brasileira (ANA, 2012).

<sup>1</sup>Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) - Campina Grande (PB), Brasil.

<sup>2</sup>PhD em Engenharia Civil pela Universidade de Leeds - Inglaterra. Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UEPB - Campina Grande (PB), Brasil.

<sup>3</sup>Doutora em Microbiologia Ambiental pela Universidade de São Paulo (USP). Professora Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UEPB - Campina Grande (PB), Brasil.

<sup>4</sup>Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela UEPB - Campina Grande (PB), Brasil.

<sup>5</sup>PhD em Engenharia Química pelo Imperial College London - Inglaterra. Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) - Ouro Preto (MG), Brasil.

<sup>6</sup>Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da USP. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) - Belo Horizonte (MG), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Marcelo Libânio - Avenida Antônio Carlos, 6.627 - 31270-901 - Belo Horizonte (MG), Brasil - E-mail: marcelo.libanio@gmail.com

**Recebido em:** 12/01/16 - **Aceito em:** 20/10/16 - **Reg. ABES:** 158092

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

Em ambientes eutrofizados, a prevalência de cianobactérias haverá de dificultar a operação das estações convencionais de tratamento — dotadas sequencialmente das etapas de coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção —, presentes em 2.817 dos 5.564 municípios do País que respondem por aproximadamente 70% do volume total de água distribuído (IBGE, 2008). Aos problemas operacionais, em especial a precoce colmatação do meio filtrante, soma-se a capacidade destes micro-organismos de produzir substâncias capazes de conferir odor e sabor à água de consumo. Contudo, o principal inconveniente da presença de cianobactérias nos corpos d'água vincula-se à produção de cianotoxinas nocivas à saúde humana — pelo próprio metabolismo, lise celular ou senescência —, em especial os gêneros *Microcystis*, *Anabaena* e *Cylindrospermopsis* (DRIKAS *et al.*, 2009).

A presença de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas por todo o território brasileiro e o episódio de Caruaru, em 1996, resultaram na inserção das cianobactérias, à época de forma inédita em relação aos padrões internacionais, no padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria 518 (BRASIL, 2004), posteriormente ratificado pela Portaria 2.914 (BRASIL, 2011). Estabeleceu-se concentração máxima para microcistina (1,0 mg.L<sup>-1</sup>) e saxitoxina (3,0 mg.L<sup>-1</sup> de equivalentes saxitoxina.L<sup>-1</sup>), sendo vedada a aplicação de algicida no manancial como forma de controle. Por fim, recomenda-se monitoramento mensal de cianobactérias na água bruta com concentração inferior a 10.000 células.mL<sup>-1</sup> e semanal, se superior. Para as cianotoxinas, o monitoramento deve ser semanal quando a concentração de cianobactérias no corpo d'água exceder 20.000 células.L<sup>-1</sup>.

Estabeleceram há tempos evidências que as tecnologias usuais de tratamento de água são pouco eficazes na remoção de cianotoxinas dissolvidas em água. Tal provavelmente se deva à incapacidade dos coagulantes empregados, comumente sais de ferro e alumínio, na desestabilização e adsorção destes microcontaminantes ao hidróxido do metal (CHOW *et al.*, 1999). Como consequência, a remoção de cianotoxinas das águas naturais apresenta basicamente

duas vertentes. A primeira remete à remoção de células intactas de cianobactérias, por vezes com o emprego da flotação precedendo a filtração na retenção dos flocos. Esta alternativa apresenta uso muito restrito no País, pois do total estimado superior a 6.000 estações de tratamento menos de 0,5% utilizam esta técnica. A segunda alternativa associa a pré-oxidação — com compostos de cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio —, e consequente redução do número de células de cianobactérias e liberação de cianotoxinas na massa líquida, à utilização do carvão ativado em pó ou granular. As vantagens e limitações da aplicação das distintas formas de carvão ativado são listadas no Quadro 1.

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

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

**Quadro 1** - Vantagens e limitações das distintas formas de carvão ativado aplicadas ao tratamento de água.

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

Fonte: Snoeyink & Summers, 1990.

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

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

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

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

## METODOLOGIA

### Características das águas de estudo

Os estudos foram desenvolvidos utilizando-se água tratada desclo-rada, proveniente da rede de distribuição, e água destilada. As águas de estudo foram preparadas por meio da inoculação de cianotoxinas extraídas dos cultivos de cepas potencialmente produtoras de *Microcystis*

*aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii*. A água tratada originou-se de manancial superficial onde não ocorrem florações de cianobactérias, sendo, portanto, isenta de MC-LR e saxitoxina.

Na primeira etapa, as águas de estudo foram contaminadas com MC-LR em concentração final aproximadamente oito vezes superior ao limite estabelecido pela mencionada Portaria 2.914 (1,0 µg.L<sup>-1</sup>). Todavia, durante a realização dos seis ensaios — duas águas e três filtros de CAG — verificou-se variação na concentração de MC-LR no intervalo de 3,9 a 9,4 µg.L<sup>-1</sup>.

Na segunda etapa, foram preparadas águas contendo simultaneamente MC-LR e saxitoxina com concentrações médias da ordem de 1,50 µg.L<sup>-1</sup> e 4,75 µg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, e analisadas as concentrações de toxinas dos extratos por meio de teste Elisa (*Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*) com amostras diluídas em 50 mL, 250 mL e 1.000 mL. O teste Elisa consiste em técnica de detecção imunológica de fácil operação, rápido resultado e de grande sensibilidade, sendo inclusive mais sensível do que o método cromatográfico para determinar traços de microcistinas na água (CARMICHAEL, 1994). Os ensaios para avaliação da hierarquização na remoção de cianotoxinas ocorreram com água destilada objetivando reduzir eventual ação de interferentes na adsorção em CAG.

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

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

### Aparato experimental e características dos carvões ativados granulares

As águas de estudo foram armazenadas em dois pequenos reservatórios de polietileno de 55 L conectados a bombas peristálticas para alimentação das colunas de CAG. Para os ensaios de adsorção foram

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

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

constituídas três colunas de CAG com tubos de PVC de 28 mm de diâmetro interno, 92 cm de comprimento e 7,5 cm de espessura do meio filtrante, com o volume de vazios de 24 mL resultando volume efetivo de carvão de 22 mL. O dimensionamento das colunas de CAG obedeceu às recomendações da norma ASTM D 3922-89. Além do atendimento a tais recomendações, a decisão pelo emprego desta espessura de meio filtrante, cuja área em planta vincula-se à taxa de aplicação superficial, pautou-se na perspectiva de redução de custo do futuro emprego da adsorção em CAG nas estações de tratamento de água de médio e grande porte do Brasil.

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

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

## Protocolo experimental

A fase experimental da pesquisa dividiu-se em duas etapas. Na primeira foram realizados os ensaios com as duas águas do estudo visando à remoção de MC-LR para os três carvões avaliados de forma a identificar o CAG com maior capacidade adsorptiva para a cianotoxina de ocorrência mais frequente nos corpos d'água no Brasil. Nesses ensaios a variabilidade da vazão afluente às colunas de CAG resultou em taxas de filtração da ordem de 59 a 79 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>.

As taxas de filtração decorreram de vazões afluentes aos filtros de CAG na primeira etapa dos experimentos de 25,2 a 33,8 mL.min<sup>-1</sup>. Tais vazões resultaram em velocidades intersticiais — razão entre a

velocidade de aproximação e a porosidade (52%) — da ordem de 1,14 a 2,95 mm.min<sup>-1</sup>, que, por sua vez, culminavam com tempos de contato de 25,4 a 65,8 min.

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

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

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

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)}{m} Q \times t \quad (1)$$

Em que:

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

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

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

$Q$  = vazão afluente à coluna de CAG ( $\text{L.h}^{-1}$ );

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

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

**Tabela 2 - Características dos carvões ativados granulares utilizados na pesquisa.**

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

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação da influência das características físico-químicas das águas de estudo

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

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

Similarmente, os registros de pH não apresentaram diferenças significativas e a variação identificada prendeu-se aos distintos valores de pH na água destilada e tratada. Tal parâmetro assume papel relevante na análise físico-química por interferir nas cargas elétricas, tanto da molécula de MC-LR quanto da superfície do carvão ativado. Ho *et al.* (2011) observaram que a faixa de pH entre 6,0 e 8,5 mostrou-se favorável à remoção de MC-LR, pois esta cianotoxina tende a possuir carga negativa nesse intervalo. Como o pH das águas estudadas se encontraram nessa faixa e o  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dos carvões estudados foi superior a 9,0, a superfície do carvão ativado achou-se carregada positivamente favorecendo a adsorção de MC-LR por interação eletrostática (HO *et al.*, 2011).

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

Por fim, também em relação à turbidez, não houve diferença estatisticamente relevante entre o afluente e o efluente dos filtros de CAG, com significativa maioria dos valores abaixo do limite estabelecido pela Portaria 2.914 de 95% dos registros inferiores a 0,50 uT.

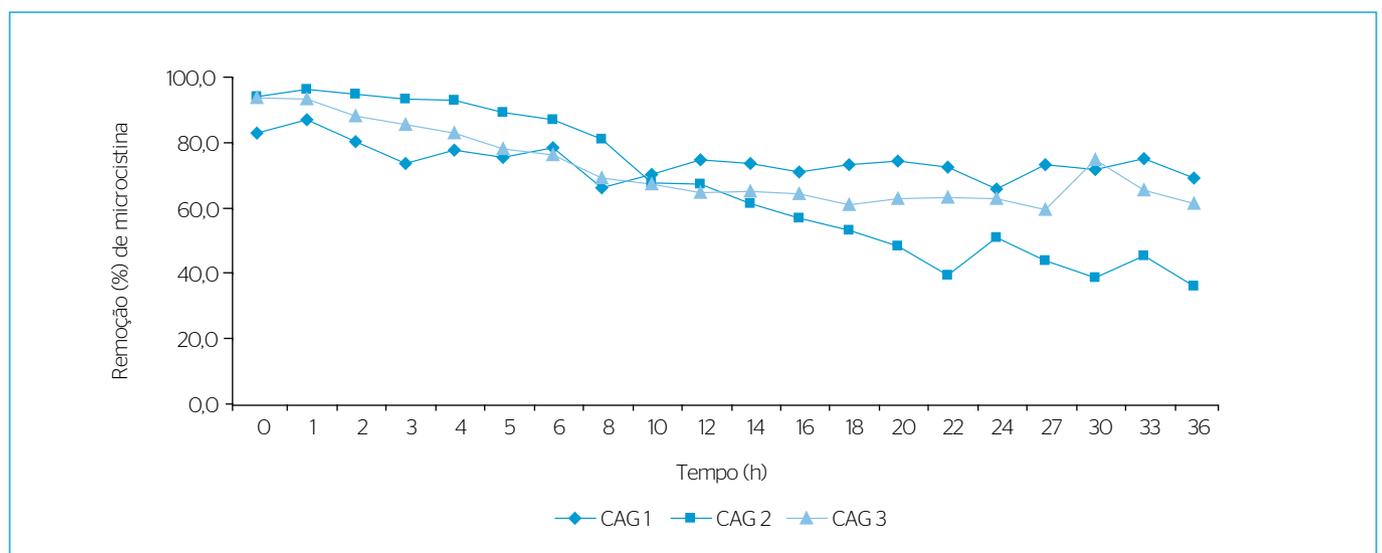
### Avaliação da remoção de microcistina-LR em água destilada e tratada

Nessa etapa aos três filtros de CAG afluíram águas tratada e destilada contaminadas por MC-LR, visando a definir o CAG mais adequado para a posterior avaliação da remoção simultânea de MC-LR e saxitoxina. Para os três carvões avaliados não se observou

influência significativa dos dois tipos de água de estudo na adsorção de MC-LR. Os ensaios apresentaram resultados exemplificados pela Figura 1.

Optou-se por apresentar na Figura 1 os resultados em termos de remoção (%) devido às variações nas concentrações de MC-LR no início dos ensaios (3,9 a 9,4  $\text{ug.L}^{-1}$ ). Embora a análise de variância não tenha apontado diferença estatisticamente significativa nas remoções para os três carvões avaliados ( $p=0,54$ ), corroborando os resultados de Guerra *et al.* (2015), a capacidade adsortiva dos carvões mostrou-se distinta. A partir da Equação 1 foram determinadas, até o momento do transpasse, as capacidades adsorptivas ( $q_e$ ) do CAG1 de 0,30  $\text{mg (MC-LR).g}^{-1}$  (carvão), do CAG2 de 1,60  $\text{mg.g}^{-1}$  e do CAG3 de 0,56  $\text{mg.g}^{-1}$ . O melhor desempenho do CAG2 provavelmente se deveu a sua maior superfície de contato. Os percentuais de meso e macroporos dos carvões CAG1 e CAG2 foram similares, mas o fato deste último apresentar menor granulometria parece ter sido decisivo no seu melhor desempenho. De fato, o uso de CAG2 resultou na produção de maior volume de efluente com concentração de MC-LR inferior ao limite estabelecido pela Portaria 2.914 (1,0  $\text{ug.L}^{-1}$ ).

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



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

maiores grãos e, conseqüentemente, menor superfície de contato, conforme denota a Tabela 2.

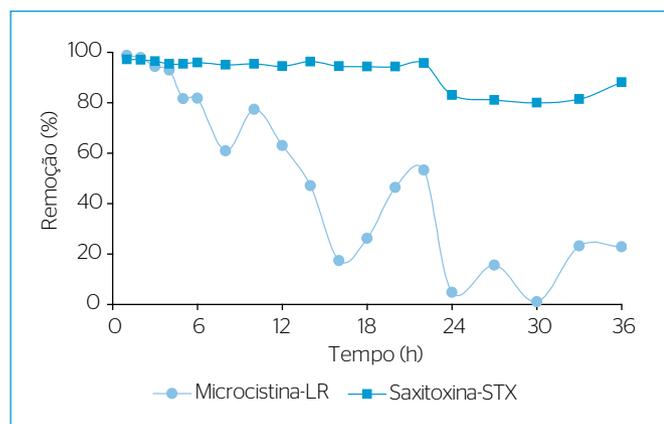
A literatura sugere que sejam necessários carvão mesoporoso (2 a 50 nm) para adsorver eficientemente moléculas volumosas como a MC-LR, que possui comprimento em sua maior dimensão superior a 2 nm (GUERRA *et al.*, 2015). Tal assertiva parece explicar o bom desempenho do CAG3 que possui pelo menos 33%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

Para os ensaios subsequentes com contaminação simultânea dos dois tipos de cianotoxinas, optou-se pelo CAG2 que resultou em maior capacidade de adsorção (1,6 mg.g<sup>-1</sup>) nos experimentos com água destilada fortificada com MC-LR.

### Remoção simultânea de microcistina-LR e saxitoxina

A análise da remoção simultânea das duas cianotoxinas deu-se em água destilada afluindo à coluna com CAG2, conforme mencionado na Metodologia, à taxa de filtração de 35 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. As concentrações de MC-LR e saxitoxina-STX na água de estudo foram aproximadamente 50% maiores aos limites estabelecidos pela Portaria 2.914, respectivamente, 1,50 e 4,75 ug.L<sup>-1</sup>. Os resultados de remoção de ambas as cianotoxinas estão apresentados na Figura 2.

Da análise da Figura 2 é possível constatar maior uniformidade na adsorção de saxitoxina e nítida instabilidade na remoção de MC-LR, quando comparada à verificada aos resultados apresentados na Figura 1. O transpasse em relação à concentração máxima de MC-LR estabelecida pela Portaria 2.914 deu-se na décima sexta hora e perenemente após 24 horas do início do ensaio. Em contrapartida, a adsorção de saxitoxina parece não ter sido influenciada pela presença simultânea de MC-LR, superando-a



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

na disputa pelos sítios ativos do carvão. Como esperado, a análise de variância apontou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as remoções de MC-LR e saxitoxina. Tais resultados tornam-se ainda mais significativos pelo fato da definição do carvão ativado granular utilizado nesta etapa (CAG2) ter se pautado, conforme mencionado na Metodologia, em ensaios específicos de adsorção de MC-LR.

Por fim, a estrutura molecular das duas cianotoxinas estudadas permite melhor compreensão dos resultados. A forma e o tamanho molecular da saxitoxina dotam-na de melhor adaptação aos microporos do CAG2, intensificando sua remoção por esse carvão que apresenta mais de 90% de microporos (Tabela 1). A molécula de MC-LR possui forma e tamanho pouco compatíveis com o diâmetro médio dos microporos presentes em maioria no CAG2 utilizado. Tal fato justifica a inconstância na adsorção de MC-LR, ao contrário da remoção de saxitoxina que permaneceu praticamente constante em todo o experimento. Essa eficiência de adsorção evidenciou-se predominantemente física, como por interações de Van der Waals, devido à baixa atração eletrostática decorrente da molécula de saxitoxina apresentar em pH mais neutro carga positiva, assim como o CAG2.

### CONCLUSÕES

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

- a adsorção de microcistina-LR mostrou-se mais significativa no carvão ativado granular de casca de coco de dendê de menor granulometria. Entre os dois carvões de maior granulometria, mineral e de casca de coco de dendê, o primeiro apresentou maior eficiência produzindo maior volume de efluente com concentração de microcistina-LR inferior ao preconizado pela Portaria 2.914;
- as características das águas de estudo, destilada e tratada, pareceram não influenciar significativamente a adsorção de microcistina-LR, tanto pelos resultados de remoção quanto pela baixa variação das características físico-químicas monitoradas. Esta constatação favorece a perspectiva de aplicação da adsorção em carvão ativado granular em escala real, após a unidade de filtração em camada simples ou dupla camada, no tratamento de águas naturais perenemente eutrofizadas;
- por fim, quando as duas cianotoxinas manifestaram-se simultaneamente, observou-se maior e mais uniforme adsorção de saxitoxina-STX em relação à microcistina-LR, permitindo inferir, a partir dos ensaios, que a adsorção da segunda cianotoxina parece ter sido influenciada pela presença da saxitoxina-STX.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. (2012) *Panorama da qualidade das águas do Brasil*. Brasília: ANA. 266p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Normas e Padrão de Potabilidade da Água Destinada ao Consumo Humano, Portaria 518, Brasília, março 2004.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Normas e Padrão de Potabilidade da Água Destinada ao Consumo Humano, Portaria 2914, Brasília, dezembro 2011.
- BYRNE, A.; BRAUN, K.; FABRIS, R.; MORRAN, J.; DRIKAS, M. (2014) Small particles in distribution systems: the effect of improving treatment. *JAWWA*, v. 106, n. 1, E21-E31.
- CARMICHAEL, W.W. (1994) The toxins of cyanobacteria. *Scientific American*, v. 1, n. 270, p. 78-86.
- CHOW, C.W.K.; DRIKAS, M.; HOUSE, M.; BURCH, M.D.; VELZEBOER, M.A. (1999) The impact of conventional water treatment processes on cells of the Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research*, v. 33, n. 15, p. 3253-3262.
- DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R.; NEWCOMBE, G. (1994) Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n. 8, p. 1735-1742.
- DRIKAS, M.; DIXON, M.; MORRAN, J. (2009) Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. *Water Research*, v. 43, n. 20, p. 5151-5159.
- GUERRA, A.B.; TONUCCI, M.C.; CEBALLOS, B.S.O.; GUIMARÃES, H.R.C.; LOPES, W.S.; AQUINO, S.F.; LIBÂNIO, M. (2015) Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 4, p. 603-612.
- HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMB, G. (2011) Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*, v. 45, n. 9, p. 2954-64.
- HUANG, W.J.; CHENG, B.L.; CHENG, Y.L. (2007) Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, n. 141, p. 115-122.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA – IBGE. (2008) *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico*. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/pnsb/default.asp>>. Acesso em: 27 ago. 2015.
- JURCZAK, T.; TARCZUNSKA, M.; IZYDORCZYK K.; MANKIEWICZ, J.; ZALEWSKI, M.; MERILUOTO, J. (2005) Elimination of microcystins by water treatment processes – examples from Sulejow Reservoir, Poland. *Water Research*, v. 39, p. 2394-2406.
- NEWCOMBE, G. & NICHOLSON, B. (2002) Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 2, n. 5-6, p. 271-275.
- SNOEYINK, V. & SUMMERS, R.S. (1990) Adsorption of organic compounds. In: LETTERMAN, R.D. (Ed.). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. New York: McGraw Hill. p. 131-137.
- VIANA-VERONEZI, M.; GIANI, A.; MELO, C.S.; GOMES, L.L.; LIBÂNIO, M. (2009) Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 2, p. 193-204.