

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

MARCO ANTONIO CALAZANS DUARTE

**Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através
de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração**

SÃO CARLOS/SP

2011

MARCO ANTONIO CALAZANS DUARTE

Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração

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

Orientadora: Profa. Dra. Ruth de Gouvêa Duarte

SÃO CARLOS/SP

2011

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 preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

D812t Duarte, Marco Antonio Calazans
Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração / Marco Antonio Calazans Duarte; orientadora: Ruth de Gouvêa Duarte. - - São Carlos, 2011.

Tese (Doutorado–Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Adsorção – tratamento de água.
 2. Cianobactérias.
 3. Dupla filtração.
 4. Tratamento de água.
 5. Oxidação.
- I. Título

2. REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA

2.1 CIANOBACTÉRIAS E SAÚDE PÚBLICA

Com a intensificação e diversificação dos impactos antrópicos sobre os corpos aquáticos (remoção de mata ciliar, intenso aporte de nutrientes, assoreamento), a ocorrência de florações de cianobactérias tem se elevado em todo o Planeta. Até o final do século XX, profissionais da área de saneamento ambiental consideravam os impactos causados por cianobactérias como meramente estéticos pela produção de odores e sabores e operacionais pela interferência nos processos de tratamento de água (XAGORARAKI et al., 2006).

Atualmente, reconhece-se que o aumento em nível mundial e regional da ocorrência de florações com cianobactérias em mananciais utilizados para consumo humano é fato preocupante, pela capacidade de esses microrganismos produzirem e liberarem para o ambiente aquático toxinas (cianotoxinas) que podem afetar a saúde humana, seja pela ingestão direta de água, seja por contato decorrente da prática de atividades de recreação e trabalho ou pelo consumo de peixes, ostras, camarões e mexilhões contaminados. A principal via de intoxicação ocorre pelo consumo de água sem tratamento adequado para remoção das células de cianobactérias ou toxinas (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE - FUNASA, 2003).

Diante deste contexto, as toxinas produzidas por florações de cianobactérias (cyanobacteria toxin poisonings; CTP) estão sendo intensamente pesquisadas em estudos sobre ocorrências de algas potencialmente tóxicas (CHORUS & BARTRAM, 1999). Estas toxinas, conhecidas como cianotoxinas são responsáveis por surtos intermitentes mas que se repetem em todas as regiões do Planeta de envenenamento de animais selvagens e domésticos e de peixes criados em cativeiro em sistemas de aquicultura. As cianotoxinas incluem neurotoxinas – anatoxina-a e anatoxina-a(s), toxinas paralisantes de ostras e moluscos (paralytic shellfish poisons – PSP) – saxitoxinas e outras e hepatotoxinas – microcistinas, nodularinas e cylindrospermopsinas (CARMICHAEL, 1997).

Embora existam relatos de casos de intoxicação por via oral envolvendo seres humanos, estes nunca foram confirmados, seja devido a falta de informações relacionadas com vetores e circunstâncias que poderiam confirmar a presença de cianotoxinas em alimentos ou mananciais de água, seja pela escassez de métodos

apropriados de detecção. Dado que a maioria das cianotoxinas ocorre somente quando as florações se acumulam na forma de finas camadas de espuma flotante, os humanos não experimentam intoxicações agudas por geralmente evitarem o contato com estas elevadas concentrações de células. Adicionalmente, os sistemas de abastecimento de água acrescentam processos de tratamento que previnem elevadas concentrações de cianotoxinas na água tratada, bloqueando a rota oral de contato dos humanos com estas substâncias (XAGORARAKI et al., 2006).

Entretanto a rota oral de exposição não é a única possível para seres humanos. Estudo realizado por Carmichael et al. (2001) evidenciou causas biológicas e químicas para o primeiro evento documentado de casos fatais em humanos por hepatotoxinas de cianobactérias por via intravenosa numa clínica de hemodiálise em Caruaru-PE em 1996. De acordo com Azevedo et al. (2002), dos 123 pacientes, 116 apresentaram sintomas relacionados à intoxicação por microcistinas, com 54 mortes até cinco meses após os primeiros indícios, causadas por falência das funções hepáticas.

Pesquisa realizada na lagoa de Jacarepaguá, Rio de Janeiro, evidenciou a acumulação de cianotoxinas nos músculos de animais aquáticos, constituindo via importante de contato e contaminação principalmente para populações consumidoras de pescados (MAGALHÃES et al., 2001).

O aparecimento de crescimentos anormais de algas em vários mananciais e a ocorrência, nos últimos anos, de florescências com cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas, é motivo de grande preocupação para as entidades responsáveis pela operação de sistemas de abastecimento de água. Os gêneros potencialmente tóxicos podem produzir microcistinas e saxitoxinas, responsáveis por causas letal, aguda e crônica de envenenamento em animais aquáticos, selvagens, domésticos e humanos (CARMICHAEL, 2001).

Microcistinas são toxinas produzidas no interior das células de cianobactérias (*Microcystis*) que podem ser liberadas para o meio aquático através de lise ou estresse celular. Dosagem de oxidantes como sulfato de cobre, comumente utilizados em florações de algas, pode provocar a lise de células de *Microcystis* sp., elevando de forma significativa sua concentração em relação à amostra de água original. Segundo sua estrutura química as cianotoxinas são agrupadas em peptídeos cíclicos, alcalóides e lipopolissacarídeos (LPS). As microcistinas e nodularinas são peptídeos cíclicos e constituem as toxinas mais frequentemente

encontradas em corpos aquáticos, também conhecidas como hepatotoxinas em função da sua ação farmacológica; as anatoxinas e saxitoxinas são exemplos de alcalóides neurotóxicos (neurotoxinas), enquanto as cylindrospermopsinas e aplysiatoxinas e lyngbiatoxinas são alcalóides citotóxicos e dermatotóxicos, respectivamente. Os LPS, toxinas irritantes e alergênicas, são produzidos pela maioria dos gêneros de cianobactérias. Em ambientes aquáticos a maior parte dessas toxinas permanecem contidas nas células das cianobactérias, mas podem ser liberadas para a massa líquida se ocorrer lise celular devido a fenômenos como senescência (morte natural), estresse celular e ação de produtos químicos algicidas (CALIJURI, ALVES e SANTOS, 2006).

A pesquisa e investigação sistematizadas da ocorrência de espécies potencialmente tóxicas em ambientes aquáticos constituem importantes ferramentas de gestão de recursos hídricos, como forma de prevenção de agravos à saúde humana e de conservação dos ecossistemas aquáticos. As estratégias usualmente adotadas para o controle da eutrofização incluem medidas preventivas, na bacia hidrográfica, através da redução das fontes externas e corretivas, nos lagos ou represas, por meio de processos mecânicos, químicos e biológicos (THOMANN & MUELLER, 1987).

No Rio Grande do Norte pesquisas evidenciam tendência crescente de eutrofização dos mananciais superficiais, fato que resulta na necessidade da adoção de medidas preventivas de gestão dos recursos hídricos sem, no entanto, afastar os esforços no sentido de garantir para a população água de boa qualidade (ARAÚJO, 1997; OLIVEIRA, 1994; PEREIRA, 1993). Duarte (1999) calculou Índices de Qualidade da Água e Estado Trófico de três importantes mananciais situados no Litoral Oriental do RN, as lagoas de Bonfim, Extremoz e Jiqui. Costa et al (2003; 2006) observaram ocorrência de freqüentes e duradouras florações tóxicas de cianobactérias em reservatórios do semi-árido norterio-grandense, utilizados principalmente para abastecimento humano e localizados nas bacias dos Rios Apodi-Mossoró, Piranhas-Assu (Barragem Armando Ribeiro, Açudes Gargalheiras e Passagem das Traíras) e Trairi. Os estudos indicam expressiva dominância de cianobactérias que, na maioria dos ambientes, é superior a 90% da biomassa total do fitoplâncton, em densidades que excedem o limite de aceitabilidade para corpos aquáticos superficiais estabelecido pela Resolução N.º 357/2005 (CONAMA, 2005). Nessas regiões de clima semi-árido, os mananciais estudados na pesquisa são responsáveis pelo

abastecimento de mais de 500 mil habitantes. Em suas bacias hidrográficas há intenso uso de fertilizantes agrícolas, e, por consequência, em diversos ambientes aquáticos há elevadas concentrações de clorofila a (até $800 \mu\text{g.L}^{-1}$), de fósforo total (superiores a $340 \mu\text{g.L}^{-1}$) e nitrogênio total. Florações hepatotóxicas foram observadas em 60% dos reservatórios monitorados, com elevados níveis de microcistinas de $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $172 \mu\text{g.L}^{-1}$ nos reservatórios Itans, Passagem das Trairas, Sabugi, Pilões, Lucrécia, Tenente Ananias, Pau dos Ferros, Gargalheiras, Barragem Armando Ribeiro Gonçalves e no rio Assu. Esses valores estão muito acima do VMP para água potável, $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 2004). As pesquisas de COSTA et al (2003; 2006) mostraram haver concentrações de células de cianobactérias superiores ao limite máximo aceitável ($20.000 \text{ células.mL}^{-1}$), configurando-se estado de alerta de nível 2 para esses corpos aquáticos. Nesta situação, o monitoramento do manancial deve ser feito semanalmente, através de análises de cianotoxinas e bioensaios com camundongos (CHORUS & BARTRAM, 1999).

2.2 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO: ASPECTOS GERAIS

Desde a antiguidade o homem procurava mesmo que intuitivamente condicionar a qualidade da água a padrões que evoluíram de aspectos visuais ou organolépticos até a época atual com o controle e definição de limites em níveis de constituintes traços. Há quatro séculos um médico filósofo recomendava a exposição da água à luz solar, filtrá-la em areia e carvão vegetal e armazená-la em recipientes de cobre. Outras formas de condicionamento eram a fervura ou aquecimento pela radiação solar. Atualmente a desinfecção pode ser obtida pela oxidação química, pela ação oligodinâmica de metais e radiação ultravioleta; a remoção de matéria orgânica e compostos químicos pela adsorção em carvão ativado e a remoção de sólidos suspensos por filtração em leito de areia com suporte de pedregulhos seguida de desinfecção (SYMONS, 2006).

O conjunto de processos e operações utilizados para adequar as características físico-químicas e biológicas das águas naturais constitui as ETA. Esses processos visam a remover ou diminuir as concentrações de substâncias encontradas na água bruta até padrões estabelecidos para a água potável, expressos por VMP, definidos no Brasil pela Portaria N.º 518 (BRASIL, 2004).

Nos últimos trinta anos podem ser listadas algumas tendências de desenvolvimento de tecnologias de tratamento: os padrões microbiológicos baseados em bactérias indicadoras evoluíram para vírus e protozoários; a turbidez foi complementada por contagem de partículas; intensificação de estudos e pesquisas sobre compostos químicos sintéticos e subprodutos da desinfecção e oxidação (SPO); preocupação com lixiviação de contaminantes das tubulações e unidades para a água potável; instalação de unidades de filtração em membranas de baixa e alta pressão; uso do ozônio como oxidante e desinfetante primário, oxidação avançada e fotólise por radiação UV (TRUSSEL, 2006).

Devido o consumo de água constituir importante rota de exposição às microcistinas, diversas tecnologias de tratamento tem sido avaliadas relativamente à eficiência de remoção destas toxinas. A oxidação com cloro é uma dessas tecnologias, muito utilizada no Brasil e Estados Unidos dada a simplicidade, facilidade de uso e eficiência de inativação de microcistinas (AWWA, 2000). Xagorarakis et al. (2006) estudaram os efeitos de variação de pH, dosagem de cloro, concentração da toxina e temperatura da água na taxa de inativação de microcistina-LR (MC-LR). Os experimentos mostraram que MC-LR extracelular foi inativada por cloro livre e sua cinética foi influenciada pelo pH: taxas de degradação mais elevadas foram observadas em pH 6,0 e as mais baixas em pH 9,0.

A Tabela 2.1 mostra um registro da evolução tecnológica dos processos e sistemas de tratamento que ocorreu do século XV aC até a década de 1970.

Tabela 2.1 – Evolução cronológica de eventos relacionados a tecnologias de tratamento de água para abastecimento

Tempo	Evento	Autor	País
Século XV aC	Sedimentação em jarros	-	Egito
Século V aC	Filtração por peneiramento em tecidos	Hipócrates	Grécia
Ano 1680	Invenção do microscópio, descoberta de microrganismos	van Leeuwenhoek	Holanda
Ano 1685	Projeto de filtro multi estágios em areia	Porzio	Itália
Ano 1745	Patente de filtro de esponjas	Amy	França
Década 1750	Experimentos com abrandamento	Home	Escócia
Década 1780	Construção de precursor dos filtros lentos	Lancashire	Inglaterra
Ano 1791	Concessão de 1ª patente para filtros	Peacock	Inglaterra
Ano 1804	Construção da 1ª planta de filtração em sistema de abastecimento público	Gibb	Escócia
Ano 1827	Circulação de panfleto contra consumo de água contaminada, Londres	-	Inglaterra
Ano 1830	Funcionamento do 1º filtro lento de areia, Londres	Simpson	Inglaterra
Década 1830	Remoção de odor com oxidante pulverizado	-	Inglaterra
Ano 1869	Publicação de livro: filtros em sistemas de abastecimento	Kirkwood	EUA
Ano 1872	Construção de filtro lento de areia, Poughkeepsie	-	EUA
Ano 1882	Descoberta do bacilo <i>Mycobacterium tuberculosis</i>	Koch	Alemanha
Ano 1882	Introdução da tecnologia de filtração rápida, Somerville	-	EUA
Ano 1883	Estudo sobre poluição da água	NBH	EUA
Ano 1895	Pesquisa pioneira sobre filtração	Hazen	EUA
Ano 1896	Eliminação de epidemia de febre tifóide pela adição de oxidantes	-	Iugoslávia
Ano 1897	Instalação de planta de abrandamento para abastecimento humano, Winnipeg	-	Canadá
Ano 1902	Instalação de sistema de desinfecção com cloro, Middlekerke	-	Bélgica
1906	Experimentos com ozônio, Nova Iorque	-	EUA
Ano 1908	Comprovação da ação do hipoclorito na purificação da água em ETA, Chicago	-	EUA
Ano 1910	Aprovação judicial do sistema de cloração, Boston	-	EUA
Ano 1924	Uso de CAP para remoção de sabor e odor devido a algas	Baylis	EUA
Ano 1940	Instalação de planta de dessalinização	-	EUA
Ano 1965	Instalação de planta de dessalinização para abastecimento, San Diego	-	EUA
Ano 1974	Aprovação do 'Safe Drinking Water Act'	-	EUA

LEGENDA: NBH – National Board of Health.

FONTE: Adaptada de SYMONS (2006), TRUSSELL (2006)

As tecnologias de tratamento podem ser classificadas em dois grandes grupos: as de ciclo completo ou convencionais, que incluem todas as etapas tradicionais do processo (coagulação, floculação, decantação ou flotação, filtração e desinfecção) e

as de filtração direta – filtração ascendente e descendente, dupla filtração e filtração lenta, seguida de desinfecção, que dispensa as etapas de coagulação/flotação e floculação. Mesmo após 26 anos da publicação de artigo em que avaliou diversas técnicas de tratamento Kawamura (1985) demonstrou que a dupla filtração apresenta diversas vantagens em relação às tecnologias convencional e filtração direta, condições mantidas até os dias atuais. A Tabela 2.2 resume as principais vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de água do tipo convencional ou ciclo completo, filtração direta e dupla filtração com e sem decantação.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de tecnologias de tratamento de água

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Convencional ou Ciclo completo (CC)	Aplicável em ampla faixa de qualidade de água bruta; Flexibilidade; Confiabilidade; Facilidade operacional	Elevado custo de implantação; Maior consumo de coagulante; Maior produção de lodo
Filtração direta (FD)	Economia de 20% no custo de implantação; 70% de redução no consumo de coagulante; 70% de redução na produção de lodo	Aplicação limitada; Menor carreira de filtração; Suscetível a mudanças bruscas de qualidade do efluente; Menor flexibilidade; Pequena faixa de dosagem de coagulante
Dupla filtração (DF)	Aplicável em ampla faixa de qualidade de água bruta ⁽¹⁾ ; Flexibilidade ^{(1) (2)} ; Economia de 20% no custo de implantação ⁽²⁾ ; Maior facilidade operacional em relação a FD ^{(1) (2)} ; Menor área requerida ⁽²⁾ ; Pré-filtração remove 50% SST ^{(1) (2)} ; Menor consumo de coagulante e menor produção de lodo ⁽²⁾ .	Maior perda de carga ao longo da planta ^{(1) (2)} ; Dificuldade na lavagem dos pré-filtros (DFI, ar; ar-água) ^{(1) (2)} ; Duas baterias de filtros produzem mais resíduos ^{(1) (2)} ; Processo pouco avaliado em escala real ⁽¹⁾ ; Aplicação limitada ⁽²⁾ ; Suscetível a mudanças bruscas na qualidade do efluente ⁽²⁾ ; Menor flexibilidade operacional ⁽²⁾ ; Pouca experiência operacional ⁽²⁾ .

⁽¹⁾DF tipo 1: coagulação, floculação, sedimentação curta, pré-filtração e filtração; ⁽²⁾DF tipo 2: coagulação, pré-filtração e filtração. FONTE: adaptada de KAWAMURA (1985)

Recente pesquisa realizada por Valade, Bekker & Edswald (2009, apud Edswald, 2009)¹ em 400 ETA dos EUA e Canadá avaliou comparativamente as tecnologias utilizadas e a qualidade da água bruta (turbidez, COT e cor verdadeira). Com os

¹ VALADE, M. T., BEKKER, W. B., EDSWALD, J. K. (2009). *Treatment selection guideline for particle and NOM removal*. Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua n. 58, v. 6, p. 424-432.

dados obtidos os autores propuseram matriz de seleção de processos baseada na qualidade da água do manancial, conforme dados da Tabela 2.3. Interessante a distinção feita pelos autores entre turbidez de origem mineral, resultante do arraste de sólidos como argila, silte e detritos minerais da turbidez não mineral ou orgânica, causada por algas, fitoplâncton, cianobactérias, MON particulada etc. Pelo modelo proposto a flotação por ar dissolvido (FAD) pode ser aplicada para mananciais com turbidez mineral até 10 uNT, geralmente corpos aquáticos lóticos e em reservatórios e lagos onde prevalecem condições lênticas e turbidez orgânica até 100 uNT. A filtração direta é aplicável para turbidez média (mineral ou orgânica) até 5,0 uNT, COT máximo de 3,0 mg.L⁻¹ e cor verdadeira inferior a 20 uH. COT ou cor verdadeira não constituem fatores importantes para escolha da tecnologia FAD que demonstra eficiência tanto para elevadas como para baixas concentrações de COT.

Tabela 2.3 – Seleção de tecnologias de tratamento em função da qualidade da água bruta

Tecnologia	Turbidez (uNT)	COT	CV
Filtração direta	≤ 5,0	≤ 3,0	≤ 20
FAD ⁽¹⁾	≤ 10,0	≤ 14,0	≤ 100
FAD ⁽²⁾ ou Decantação ⁽³⁾	≤ 100	≤ 14,0	≤ 100
Decantação	> 100	≤ 14,0	≤ 100

LEGENDA/UNIDADES: FAD – flotação por ar dissolvido; COT – carbono orgânico total (mg.L⁻¹); CV – cor verdadeira (uH). ⁽¹⁾Água com turbidez mineral e orgânica; ⁽²⁾Água de reservatórios, com turbidez orgânica; ⁽³⁾Água de rios, com turbidez mineral.

FONTE: adaptada de VALADE, BEKKER & EDSWALD (2009)

Os custos de investimento e operação de uma instalação de tratamento de água para abastecimento estão diretamente relacionados à qualidade da água bruta, estados de conservação e uso do manancial e às medidas de monitoramento e controle praticadas no sistema de abastecimento, as quais refletem os processos de tratamento instalados. Na Tabela 2.4 apresenta-se classificação qualitativa de diversos processos de tratamento, baseada na complexidade tecnológica. Quanto mais elevada a classificação, mais complexos são os processos, desde a elaboração do projeto técnico e obras de implantação até a fase de operação e manutenção e, geralmente, os custos decorrentes também são mais elevados (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 2004).

Tabela 2.4 – Classificação de processos de tratamento em função da complexidade tecnológica

Classificação	Processo de tratamento
1	Cloração simples (desinfecção) Filtração rápida e lenta
2	Pré-cloração (oxidação química) e filtração Aeração
3	Coagulação química Otimização da coagulação para controle de SPO
4	Adsorção (coluna de CAG; dosagem de CAP) Troca iônica
5	Ozonização (desinfecção ou oxidação)
6	Oxidação avançada Membranas de filtração

LEGENDA: SPO- subprodutos da oxidação; CAG- carvão ativado granular; CAP- carvão ativado pulverizado. FONTE: adaptada e modificada de WHO (2004)

Na Tabela 2.5 estão relacionados custos de implantação e operação de unidades de tratamento do tipo convencional, de filtração direta e de dupla filtração para capacidades aproximadas de 18.900 m³/dia (5.10⁶ G/dia), 56.700 m³/dia (15.10⁶ G/dia) e 189.000 m³/dia (50.10⁶ G/dia), levantados em empresas de consultoria americanas por Kawamura (1985; 2000). É importante ressaltar que todos os valores referentes ao ano de 1985 foram majorados por fatores de 1,44, 1,70 e 2,01 para as três capacidades, respectivamente. Estes números correspondem às diferenças observadas na publicação do ano 2000, provavelmente devido a inflação ocorrida nos Estados Unidos no período de quinze anos.

Tabela 2.5 – Avaliação comparativa de custos de implantação e operação de tecnologias de tratamento de água

Capacidade	CC	FD	DF ¹
Custos de Implantação (U\$10⁶)			
18.900 m ³ /dia	5,5	4,5	4,5
56.700 m ³ /dia	13,3	11,4	11,4
189.200 m ³ /dia	38,3	32,2	32,2
Custos de Operação e Manutenção (U\$10⁶/ano)			
18.900 m ³ /dia	0,28	0,65	1,75
56.700 m ³ /dia	0,22	0,51	1,40
189.200 m ³ /dia	0,24	0,53	1,45

LEGENDA: CC – tratamento convencional/Ciclo completo; FD - filtração direta; DF - dupla filtração.
(¹)Tipo 1: coagulação, floculação, sedimentação curta, pré-filtração e filtração; Tipo 2: coagulação, pré-filtração e filtração. FONTE: adaptada de KAWAMURA (1985; 2000).

Para garantir a saúde pública, tem sido feitas reformulações de estações de tratamento de água (ETA) em operação e instalação de novas unidades, além da intensificação das ações de monitoramento da qualidade da água na saída da ETA e

na rede de distribuição. A avaliação e pesquisa de diferentes arranjos de processos de tratamento de água na remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica e fitoplâncton são essenciais, uma vez que os estudos sobre a eficiente remoção destes constituintes das águas naturais ainda não alcançaram todas as regiões do Brasil. Associadas a este fato, as técnicas analíticas para detecção e quantificação de cianobactérias e cianotoxinas também são pouco difundidas na prática da operação de ETA.

2.3 COAGULAÇÃO

Independentemente das condições ambientais dos mananciais e da qualidade da água captada, os sistemas de abastecimento são regulados por legislação que estabelece limites cada vez mais restritivos de forma a assegurar aos consumidores água de elevado padrão de qualidade, a qualquer hora e em qualquer lugar.

Para a maioria das tecnologias de tratamento, o processo de coagulação da água bruta é um componente essencial de forma a assegurar níveis adequados de qualidade tal como turbidez inferior a 1,0 uNT e ausência de microrganismos patogênicos como oocistos de *Cryptosporidium parvum*. Falhas neste processo inicial resultam em falhas ao longo do sistema de tratamento como sedimentação, flotação, filtração e desinfecção (HURST et al., 2004).

A dosagem ótima de coagulante depende de uma ampla faixa de parâmetros físico-químicos como força iônica da solução, pH, carga elétrica específica do substrato e coagulante, concentração de substrato e área superficial específica (EISENLAUER & HORN, 1987). O foco principal dos estudos de otimização do processo é a redução do custo com produtos químicos ou do volume de lodo produzido, mantendo-se a máxima eficiência de clarificação. A concentração de MON e suas espécies é um dos principais fatores associados ao processo de coagulação. Embora os níveis de matéria orgânica natural (MON) de águas superficiais nos trechos de jusante das bacias hidrográficas sejam relativamente constantes, a ocorrência de chuvas pode provocar mudanças rápidas nas suas características, em particular alcalinidade, condutividade elétrica, turbidez e carbono orgânico total e dissolvido (TSENG et al., 2000). O aporte de MON para os mananciais de superfície pode acontecer de diversas formas, entre elas escoamento superficial vertical e fluxo horizontal, carreando matéria orgânica dissolvida, sólidos coloidais e sólidos suspensos (HONGVE, 1999).

A maioria das substâncias coloidais das águas naturais são carregadas negativamente daí a tendência de serem estáveis como resultado das forças de repulsão entre estas partículas. (DUAN & GREGORY, 2003). A desestabilização coloidal pode ser obtida pela adição de cátions que interagem especificamente com os colóides e reduzem ou neutralizam suas cargas. Cátions com elevada carga como Al^{+3} e Fe^{+3} são os que se mostram mais efetivos, entretanto na faixa de pH normalmente encontrada nas águas naturais estas substâncias não se encontram em concentrações significativas devido ao fenômeno de hidrólise que resulta em diversos tipos de produtos. Os produtos de hidrólise podem incluir complexos hidroxílicos monoméricos ou poliméricos, tais como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_2^{5+}$ e $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (ou 'Al₁₃'), que interagem fortemente com as substâncias coloidais negativas resultando em desestabilização e coagulação, sob condições apropriadas de dosagem de coagulante e pH. Dosagens excessivas podem resultar em reversão de carga e reestabilização coloidal; dosagens ainda mais elevadas podem produzir extensiva precipitação de hidróxidos caracterizando a coagulação/floculação por varredura (ZOBOULIS & TRASKAS, 2005).

Os coagulantes mais comuns usados em tratamento de água são o sulfato de alumínio e formas pré-polimerizadas como hidróxicloreto de polialumínio (HCA) ou sulfato de polialumínio (SPA). A principal vantagem de uso destes coagulantes é a sua maior efetividade em faixa mais ampla de pH e em temperaturas mais baixas que o sulfato de alumínio. Outro destaque está na dose requerida, normalmente mais baixa devido a maior densidade de cargas das espécies de HCA resultando em menor volume de lodo produzido. As soluções de HCA contêm espécies poliméricas que são estáveis e mais efetivas na neutralização de cargas do que as respectivas espécies monoméricas.

Na tecnologia de filtração direta a coagulação deve ser realizada no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas pela ação de espécies hidrolisadas com carga positiva; as dosagens de coagulante e pH de coagulação são inferiores aos observados no mecanismo de varredura em que se verifica excesso de precipitados de alumínio ou ferro entrelaçados por partículas sólidas e coloidais presentes na água.

2.4 FILTRAÇÃO

A filtração lenta para fins de abastecimento público foi introduzida nos Estados Unidos no final do século XIX na cidade de Poughkeepsie, cuja experiência bem sucedida estimulou seu uso em outras cidades dos EUA no início do século XX (Illion, St. Johnson, Lawrence). Apesar de sua eficiência na remoção de microrganismos, estas primeiras unidades requeriam grandes áreas devido a baixa taxa de filtração, inferior a $3,0 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ e demandavam elevado número de pessoas para realizar a operação de raspagem da camada superficial quando esta colmatava e a perda de carga superava a carga hidráulica disponível. Por sua baixa eficiência de remoção de sólidos em águas de mananciais de superfície com elevada turbidez e com o desenvolvimento de técnicas de clarificação e filtração rápida em areia, os filtros lentos foram sendo gradativamente desativados ou substituídos pela nova tecnologia de filtração rápida (LOGSDON et al., 2006).

Ainda no final do século XIX, foram realizadas as primeiras experiências com coagulação e filtração direta em linha, isto é filtração em areia após coagulação química sem floculação ou sedimentação. Na década de 1890 a tecnologia de coagulação, sedimentação e filtração com taxa de $120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ foi aplicada com sucesso nas águas do rio Ohio, sendo este valor de taxa adotado como norma americana por vários anos; o arranjo dos processos de coagulação química, mistura rápida, floculação e sedimentação seguida de filtração ficou sendo conhecida como *tratamento convencional*. No século XX esta tecnologia foi adotada por vários países.

Filtração é o processo de retenção de partículas sólidas suspensas na água que objetiva remoção de microrganismos e substâncias orgânicas e inorgânicas contidas no meio líquido. A filtração rápida consiste na passagem de água pré-condicionada, através de uma camada de material granular com velocidade de aproximação entre $8,3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ a $42 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, variação correspondente a taxas de filtração entre $120 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$ a $600 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia}^{-1}$, respectivamente. Os sólidos removidos da água e acumulados nos vazios intergranulares caracterizam a filtração rápida com efeito de profundidade e quando a retenção ocorre preponderantemente na camada superficial do meio filtrante, tem-se a filtração de superfície, característica principal da filtração lenta embora possa ocorrer em filtros rápidos descendentes de camada única de areia. O pré-tratamento de águas superficiais por coagulação química é

essencial para se obter eficiente remoção de partículas; às vezes faz-se necessária a adição de polímeros auxiliares de coagulação antes da filtração para garantir efetiva retenção das partículas no meio filtrante (CLEASBY & LOGSDON, 1999).

A eficiência da filtração está diretamente relacionada com o desempenho de processos antecedentes como coagulação (dose e tipo de coagulante, pH de coagulação, tempo e gradiente de mistura rápida), floculação (tamanho e resistência de flocos, tempo, escalonamento e gradiente de agitação), decantação ou flotação (taxa de fluxo, velocidade ascensional ou de sedimentação, densidade dos flocos). Outros fatores intervenientes no processo são o nível de controle operacional, tipo de meio filtrante, execução de lavagem e grau de capacitação de operadores, dentre outros. O tipo de material e granulometria do meio filtrante constituem as principais variáveis de projeto que interferem no desempenho de filtros; areia, carvão mineral antracitoso, granada e CAG são materiais mais empregados para esta finalidade (VIANNA, 2002).

A areia quartzosa é o material mais empregado não só por sua elevada resistência à abrasão e densidade que evita desgaste e perdas durante a lavagem, mas também pelo preço acessível e facilidade de produção. Filtros de leito simples de areia, apesar de apresentarem elevada capacidade de acumulação de sólidos nos vazios intergranulares (possibilitam empregar taxas de filtração elevadas), requerem grande volume de água de lavagem, desvantagem que levou a utilização de filtros de dupla camada de areia e antracito (RICHTER, 2009).

A tecnologia de filtração direta está agrupada conforme o sentido de fluxo da água, que tem reflexo direto nos processos empregados antes da filtração, em particular a coagulação e floculação: i) filtração direta descendente, ii) filtração ascendente e iii) dupla filtração. Em geral, águas com baixas turbidez e cor verdadeira requerem filtração direta em que a coagulação deve ocorrer no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas ao invés da varredura utilizada para a filtração antecedida por decantação ou flotação.

Para a coagulação no mecanismo de neutralização de cargas a mistura rápida deve ser realizada sob gradientes de velocidade elevados e tempos de contato curtos (AMIRTHARAJAH & MILLS, 1982).

A filtração direta descendente (FDD) exhibe como principais vantagens: menor área superficial (em relação a filtros lentos) e altura da caixa de filtração – redução de custo de implantação - e remoção efetiva de microrganismos patogênicos e portanto

menor risco sanitário. Em contrapartida, filtros de fluxo descendente requerem lavagens mais frequentes devido à ação de filtração superficial ser preponderante e a qualidade do efluente filtrado ser inferior logo após a operação de lavagem. Nos filtros de fluxo ascendente (FDA) a carreira de filtração é mais longa pela filtração em profundidade proporcionada pela granulometria decrescente no sentido do fluxo e a taxa de filtração é superior que a requerida na filtração lenta – redução de custo de implantação. Entretanto, a caixa de filtro é mais alta e a carga hidráulica requerida também é mais elevada devido a maior espessura do leito filtrante. Em condições de lavagem ou operando em taxas elevadas, pode ocorrer fluidificação da camada filtrante e o efluente pós-lavagem exibir qualidade inferior (SABOGAL PAZ, 2007).

A dupla filtração surgiu como alternativa tecnológica para maximizar as vantagens das tecnologias de filtração direta ascendente e descendente e reduzir suas desvantagens e para possibilitar maior eficiência de remoção de sólidos, algas e substâncias precursoras de SPO. Pode também ser aplicada quando a água bruta apresenta suspeita de presença de vírus, protozoários e variações bruscas de qualidade (DI BERNARDO et al., 2006). A dupla filtração exibe as seguintes vantagens sobre a FDA: i) capacidade de tratamento de águas de qualidade inferior, ii) maior taxa de filtração no filtro ascendente, iii) maior segurança operacional em face a variações bruscas da água bruta e iv) eliminação do descarte do efluente pré-filtrado no início da carreira de filtração (PROSAB, 2003).

2.5 OXIDAÇÃO

A desinfecção de água para consumo humano foi introduzida como etapa de tratamento desde o início do século XX nos países em desenvolvimento. Este fato levou a uma drástica redução dos casos de doenças de veiculação hídrica como cólera e febre tifóide (HAAS, 1999).

Por sua excelente ação como desinfetante e oxidante o cloro é amplamente utilizado no mundo inteiro em tratamento de água. O maior problema da aplicação de cloro é sua reatividade com MON e a conseqüente formação de SPO (SINGER & RECKHOW, 1999).

A maioria dos SPO é tóxica ou resulta em problemas de gosto e sabor na água. Tal como acontece com o ozônio, a formação de SPO é função da dosagem de cloro (C) e do tempo de contato (T); como as duas variáveis são interdependentes, é preferível conhecer o produto $C \cdot T$, que cada uma isoladamente. A formação de

clorofórmio (CHCl_3) durante a oxidação com cloro é um processo de dois estágios, similar à formação de bromato, na ozonização. Após uma fase inicial de rápido crescimento, observa-se crescimento linear quando plotada contra a exposição de dose de cloro em um tempo de contato, $C \cdot T$ (VON GUNTEN et al., 2001).

A MON presente em águas naturais é uma mistura complexa de vários compostos – substâncias húmicas, aminoácidos e ácidos carboxílicos – em tão baixas concentrações que dificultam a determinação analítica qualitativa e quantitativa das espécies químicas constituintes, em particular por laboratórios operacionais de ETA (THURMAN & MALCOLM, 1981).

A remoção efetiva de MON em águas de abastecimento torna-se necessária devido aos efeitos adversos de subprodutos resultantes de reações com o cloro e outros oxidantes, além de redução da qualidade organoléptica pelo sabor e odor alterados (SYMONS *et al.* 1975; O'CONNOR *et al.* 1975). Além do mais MON eleva a demanda de cloro e afeta a taxa de corrosão de canalizações do sistema de distribuição (LEE *et al.* 1980). A parcela biodegradável de MON propicia o crescimento microbológico em biofilmes nas tubulações (VAN der KOOIJ & HIJNEN, 1984).

O controle da concentração de MON em águas de abastecimento tinha como objetivo remover cor verdadeira de modo que o efluente final estivesse esteticamente adequado para fins de consumo humano. Entretanto, no início deste século, verificou-se crescente interesse de pesquisadores em tratamento de água e preocupação de operadores de ETA não só em relação à presença de MON em água bruta como nas condições de sua degradação em água tratada destinada ao consumo humano. A presença de MON (total ou dissolvida) em água tratada constitui substrato para o crescimento de microrganismos no sistema de distribuição. Por outro lado, a parcela remanescente de MON reage com cloro e forma trialometanos (TAM). (HAMBSCH & WERNER, 1993; HAMBSCH, SCHMIEDEL, WERNER, FRIMMEL, 1993; FRIAS, RIBAS & LUCENA, 1995; KOTT, RIBAS & LUCENA, 1997, apud PAGE et al., 2002)².

² HAMBSCH, B., WERNER P. (1993). *Control of bacterial regrowth in drinking-water treatment plants and distribution systems*. Water Supply, 1993; v.11: p. 299–308.

HAMBSCH, B., SCHMIEDEL U., WERNER P., FRIMMEL F. H. (1993) *Investigations on the biodegradability of chlorinated fulvic acids*. Acta Hydrochim Hydrobiol, 1993; v. 21: p. 167–173.

A partir da década de 1970, com a descoberta de que determinados compostos orgânicos identificados em águas de abastecimento eram formados pela reação do cloro com MON presente na água bruta, novos objetivos tiveram de ser considerados na operação de ETA. Nesta época, pesquisas mostraram que a reação do cloro com determinadas espécies de MON poderia formar compostos organohalogenados (ROOK, 1976; BELLAR et al., 1976). Dentre estes, os que estão presentes em maiores concentrações em águas de abastecimento, quando submetida ao processo de desinfecção com o cloro, são TAM (clorofórmio, bromofórmio, diclorobromometano, clorodibromometano) e ácidos haloacéticos (ácido monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético e dibromoacético) (SYMONS et al., 1975; ROOK, 1976; KRASNER et al., 1989; ARORA et al., 1997).

Pesquisa realizada por RODRIGUEZ & SÉRODES (2005) destaca que TAM e ácidos haloacéticos (AHA) são os dois grupos mais comuns de subprodutos da desinfecção e oxidação (SPO) encontrados em águas de abastecimento. Na maioria dos países desenvolvidos e em desenvolvimento existe regulamentação para os níveis de TAM na água potável, inclusive o Brasil, entretanto para AHA esta regulamentação é mais rara. Estudos desenvolvidos sugerem possíveis correlações entre a presença de SPO e agravos à saúde humana. Algumas espécies de SPO são consideradas potencialmente cancerígenas com possibilidade de efeitos adversos na fase de reprodução e durante a gravidez (BOVE et al., 1995; CANTOR et al., 1998; KÄLLÉN & ROBERT, 2000).

A redução do potencial de formação de SPO, principalmente TAM e AHA, pode ser obtida mediante a implementação de três alternativas tecnológicas de tratamento de água: i) remoção dos compostos orgânicos precursores de SPO; ii) alteração do ponto de dosagem do desinfetante ou oxidante, mudança do produto ou ambas; iii) remoção dos compostos organohalogenados, uma vez formados durante o processo de oxidação ou desinfecção (SINGER, 1994). Por ser um processo existente em qualquer ETA que utiliza a filtração rápida, a coagulação figura como a melhor

FRIAS, J., RIBAS, F., LUCENA, F. (1995) *Comparison of methods for the measurement of biodegradable organic carbon and assimilable organic carbon in water*. Water Res, 1995; v. 29: p. 2785–2788.

KOTT, Y., RIBAS, F., LUCENA, F. (1997) *Comparison between the evaluation of bacterial regrowth capability in a turbidimeter and biodegradable dissolved organic carbon bioreactor measurements in water*. J Appl Microbiol, 1997; v. 83: p. 347–352.

alternativa. Neste contexto, o estudo de dosagem de coagulante e pH de coagulação e a avaliação do tipo de coagulante empregado para maximizar a remoção de material particulado (turbidez) e cor verdadeira, pode também ser utilizado para a remoção de compostos orgânicos precursores de SPO.

Nos processos convencionais de tratamento de água grande parcela de MON é removida na coagulação química, floculação, sedimentação ou flotação e filtração em areia. Para elevar a eficiência de remoção podem ser necessários métodos mais avançados como filtração biológica, adsorção em CAG ou filtração em membranas. A nanofiltração tem se mostrado como alternativa devido a redução de custos de equipamentos e elevada eficiência que permite efluente filtrado de excelente qualidade. Entretanto, mesmo em água nanofiltrada com COT abaixo dos limites de detecção pode ocorrer crescimento microbiológico em redes de distribuição sem residual de desinfetante, constituindo desta forma problema sanitário (NOBLE et al. 1996; SIBILLE et al. 1997; ESCOBAR & RANDALL 1999).

2.6 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser entendida como o processo pelo qual uma substância se acumula na interface entre duas fases que podem ser líquido-líquido, líquido-sólido e gás-líquido. A fase onde ocorre a acumulação da substância é denominada adsorvente e qualquer substância adsorvida é denominada adsorvato. Trata-se de um complexo fenômeno superficial, também definido como o aumento da concentração de um componente na superfície ou na interface entre duas fases. Em qualquer sólido ou líquido, os átomos posicionados na superfície estão sujeitos a forças de atração normais à superfície plana. A adsorção física envolve apenas forças intermoleculares de baixa intensidade; a adsorção química envolve essencialmente a formação de pontes químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, embora a maioria dos casos esteja situada entre uma forma e outra, de tal forma que é difícil caracterizar a predominância de um ou outro sistema (NOLL, GOUMARIS e HOU, 1992).

Carvão ativado granulado é um meio filtrante poroso usado há décadas no tratamento de água para abastecimento. Com elevada área superficial adsorve compostos de várias naturezas e propicia condições ideais para a degradação biológica de diversas substâncias orgânicas (WILCOX et al. 1983). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para a remoção de cor verdadeira, sabor e odor

causados por substâncias orgânicas e inorgânicas, naturais e sintéticas, entre elas as cianotoxinas; qualquer composto orgânico com massa molecular superior a 45 g é considerado bom adsorvato em carvão ativado (SNOEYINK & SUMMERS, 1999). Quanto à granulometria existem dois tipos principais de carvão ativado utilizados em tratamento de água para abastecimento: carvão pulverizado (CAP) e granulado (CAG). Uma das primeiras aplicações foi a remoção de compostos causadores de gosto e odor, que podem ter origem nas cianobactérias como metilisoborneol (MIB) e geosmina (SNOEYINK & SUMMERS, 1999). CAP é dosado na água de maneira contínua por via seca ou via úmida na forma de suspensão enquanto CAG é utilizado em reatores de coluna de fluxo contínuo. Naturalmente os carvões ativados apresentam microporos primários e secundários (diâmetros < 1,2 nm e entre 1,2 nm a 2 nm, respectivamente) sendo mais raro encontrar carvões ativados com mesoporos (tamanhos entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (grãos > 50 nm). A matéria prima utilizada para sua fabricação exerce grande influência no volume de mesoporos do produto final.

As propriedades físicas do carvão ativado usado no tratamento de água incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, número de iodo (NI), número de melado ou índice de descoloração, índice de fenol, índice de azul de metileno (IAM), resistência à abrasão, teor de umidade, dureza, conteúdo de cinzas, tamanho da partícula, entre outras. Um dos métodos mais comuns para determinação da área superficial de um sólido é baseado na determinação da quantidade de adsorvato necessária para recobrir a superfície de um adsorvente com uma monocamada de adsorvato (BRANDÃO & SILVA, 2006).

A superfície BET, expressa em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, calculada segundo a equação da isoterma de adsorção de nitrogênio gasoso (N) sugerida por Brunauer, Emmett e Teller, é uma das formas mais usuais de expressar a superfície interna de um carvão ativado. Os carvões ativados usados no tratamento de água têm superfície interna BET entre $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1.500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MASSCHELEIN, 1992).

O índice de azul de metileno (IAM) vem sendo utilizado como parâmetro para estimar a mesoporosidade do carvão ativado (JAGUARIBE et al., 2005; BAÇAOUÏ et al., 2001), enquanto que o número de iodo (NI) está relacionado à quantidade de microporos presentes numa amostra de carvão ativado. O número de iodo é a massa de iodo adsorvida (mg), com um dado volume de solução, por 1g de carvão ativado. O número de melado é um índice obtido através de testes de descoloração

de uma solução de melação de cana de açúcar; quanto maior o índice, maior a capacidade adsorptiva do carvão para moléculas de maior peso molecular. Para CAP usado em tratamento de águas de abastecimento a Norma Brasileira NBR 11834 especifica os valores mínimo de $600 \text{ mg.l}_2.\text{g}^{-1}$ para NI e máximo de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ para Índice de Fenol (ABNT, 1991).

A adsorção em CAG é uma alternativa levada em consideração para remoção de MON e cianotoxinas, geralmente após as unidades de filtração, para incrementar a vida útil do leito de carvão (DI BERNARDO et al., 2006). Atualmente a adsorção em colunas de CAG tem despertado mais atenção em relação ao uso de CAP, devido à sua maior eficiência adsorptiva e facilidade de controle do processo. O maior custo para implantação de filtros adsorvedores é relegada a segundo plano pela eficiência superior, principalmente no casos de mananciais com níveis constantes de MON – como é o caso de reservatórios eutrofizados (SVRCEK & SMITH, 2004).

A formação e intensificação de atividade biológica no leito de CAG constitui vantagem na medida que pode resultar em quebra adicional de moléculas orgânicas. Um dos primeiros estudos sobre remoção de cianotoxinas mostrou que foram necessárias dosagens elevadas de CAP (80 mg.L^{-1} e 800 mg.L^{-1}), superiores às que se utilizam em ETA (5 mg.L^{-1} a 50 mg.L^{-1}) para inativar dois tipos de microcistinas provenientes de floração de *M. aeruginosa*. Resultados de bioensaios com camundongos através de injeção intraperitoneal mostraram que a filtração em colunas de CAG foi suficiente para remover microcistinas da água que não exerceu efeitos tóxicos nos animais (HOFFMAN, 1976).

Pesquisas indicam que CAP de madeira é mais eficaz na remoção de microcistina. Fawell et al. (1993) realizaram ensaios de coagulação com cloreto férrico em equipamento de jarreste e adsorção com carvão antracitoso e CAP de madeira e coco em dosagens variando de 0 a 110 mg/L. Concluíram que CAP à base de madeira foi claramente superior na remoção de toxina; dosagem de 20 mg.L^{-1} produziu remoção de 85% de toxinas da água de estudo enriquecida com MC-LR, enquanto que apenas 40% foi removido com os outros dois tipos de carvão testados. Experimentos realizados em águas inoculadas com microcistinas mostraram que a eficiência de adsorção de quatro variantes de microcistinas foi muito diferente, com a seguinte ordem de facilidade de remoção: MC-RR > MC-YR > MC-LR > MC-LA, enquanto as características de adsorção de nodularinas são semelhantes às da adsorção de MC-LR (COOK & NEWCOMBE, 2002). Outras pesquisas realizadas

com diversos tipos de saxitoxinas em amostras de água (concentração inicial de $4,7 \mu\text{gSxt.L}^{-1}$) evidenciaram remoções próximas a 100% com adição de 15 mg.L^{-1} de CAP à base de madeira após tempo de contato de 30 min. Desempenho semelhante à das saxitoxinas foi observado para a adsorção de cilindrospermopsinas em CAP de madeira, com dosagens e tempos de contato idênticos, porém constatou-se que a qualidade da água exerce influência no processo de remoção desta toxina (NEWCOMBE et al., 2002; NEWCOMBE & NICHOLSON, 2002).

A competição de MON por sítios de ligação do carvão ativado foi observado por DONATI et al. (1994) e BRUCHET et al. (1998) fato que resultou na redução da taxa de adsorção inicial e na concentração máxima de adsorção de MC-LR. Novamente, CAP de madeira foram mais eficientes para reter tanto MC-LR como MON de tamanho molecular semelhante e mostraram o menor decréscimo na taxa de adsorção de microcistina.

O controle da variável COD permite prever a capacidade de remoção de cianotoxinas de determinado tipo de CAP associado a uma dosagem específica. Concentrações elevadas de MON exercem influência negativa na remoção de cianotoxinas. A senescência e morte de células de uma floração resulta em elevada carga de carbono no manancial a partir da liberação para o meio aquático de componentes biológicos das células de cianobactérias (LAWTON & ROBERTSON, 1999).

O uso de filtros/colunas de CAG tem mostrado bom desempenho na remoção de cianotoxinas. Bruchet et al. (1998) realizaram testes em instalação piloto com filtros de CAG e observaram remoção de MC superior a 90% em água com concentração inicial de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ até o limite de 7.000 m^3 de água tratada/ m^3 CAG em um filtro e de 12.000 m^3 de água tratada/ m^3 GAC em outro filtro. Para volumes de água acima destes dois limites, a eficiência caiu para 49% e 63%, provavelmente devido à saturação do CAG com matéria orgânica dissolvida. Hart et al. (1998) utilizaram o teste rápido de coluna para simular o desempenho de CAG sob várias condições. Os resultados mostraram que a vida útil prevista dos leitos de adsorção de quatro tipos de CAG seria relativamente curta, se estes forem expostos a concentrações crescentes e contínuas de microcistinas de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ a $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. A vida útil do leito é o tempo necessário para a concentração do efluente atingir 10% de uma concentração afluyente constante ao longo de uma série de tempos de contato com leito vazio (EBCT, do inglês *empty bed contact time*). O CAG de melhor desempenho

exibiu vida útil de no máximo 30 dias, sugerindo que o período efetivo do CAG para remoção de microcistinas é relativamente curto.

Lambert et al. (1996) realizaram testes com colunas de CAG utilizado em ETA em escala real por cinco meses antes de avaliarem a adsorção de microcistina. Os resultados evidenciaram que MON presente na água do manancial e a pré-adsorção de matéria orgânica resultaram em competição pelos sítios de adsorção e provocaram redução da capacidade adsorvativa do CAG para MC-LR. Para água bruta com COD de cerca de 20 mg.L⁻¹ as isothermas de adsorção de CAG pré-carregado e CAG virgem não foram significativamente diferentes, conseguindo redução de microcistina entre 40% a 60% e concentração inferior a 0,6 µgMC.L⁻¹. Hart et al. (1998) constataram que a remoção da neurotoxina anatoxina-a em CAG foi ligeiramente superior à da hepatoxina MC-LR. Estudo desenvolvido por Newcombe & Nicholson (2002) indicou que a adsorção em leitos de CAG removeu 70% das saxitoxinas após um período de 180 dias de operação do sistema.

Lambert et al. (1996) observaram que não houve degradação de MC-LR por biofilme formado em coluna de CAG ao longo de 30 dias, mas outros estudos atribuíram aos processos metabólicos da comunidade biologicamente ativa em leito de CAG a remoção parcial de MC (BRUCHET et al 1998; HART et al 1998). Testes em instalação piloto utilizando leito de CAG biologicamente ativo mostraram remoção total de toxinas, envolvendo a operação de adsorção e o processo de biodegradação. O tempo de contato deve ser suficiente para viabilizar a atividade biológica, isto é, superior a 15 min (HART et al., 1998). Outro estudo realizado em escala de laboratório utilizou coluna de CAG com 6 meses de uso para avaliar a biodegradação de MC-LR e MC-LA. As remoções foram relativamente baixas no início dos ensaios, mas após várias semanas, as concentrações de microcistina no efluente ficaram abaixo do limite de detecção, sugerindo que o biofilme adaptou-se ao ecossistema e passou a metabolizar cianotoxinas de forma efetiva (NEWCOMBE et al., 2002).

A adsorção em carvão ativado pode ser empregada com sucesso para remoção parcial de elevadas concentrações de cianotoxinas. Deve-se ressaltar que, simplificada, a remoção física das toxinas é um processo em que estas permanecem adsorvidas sobre o carvão ativado até que sejam biodegradadas ou quimicamente destruídas.