



## **AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR COM COLUNAS DE CARVÃO ATIVADO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO COM DIFERENTES TEMPOS DE CONTATO**

### **Josivaldo Rodrigues Sátiro<sup>(1)</sup>**

Técnico em mineração – IFPB. Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental – UEPB.

### **Maria Virgínia da Conceição Albuquerque**

Bióloga. Especialista em Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB. Doutoranda em Engenharia Sanitária – UEPB.

### **Railson de Oliveira Ramos**

Químico Industrial. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB. Doutorando em Química – UFPB.

### **Ediano Duarte Lima**

Químico Industrial. Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB.

### **Suely Fernandes da Silva**

Graduanda em Química Industrial – UEPB.

### **Wilton Silva Lopes**

Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UEPB.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua/Av. Juvêncio Arruda, S/N. Bairro Universitário - Campina Grande - Paraíba - CEP: 58109-790 - Brasil - Tel: +55 (83) 3315-3300 - e-mail: josivaldosatiroo@gmail.com.

## **RESUMO**

A presença de linhagens de cianobactérias produtoras de cianotoxinas tem efeitos negativos nos corpos hídricos em particular nos destinados ao abastecimento público devido ao efeito nocivo dessas substâncias à saúde humana e de animais. Em geral as cianotoxinas não são removidas pelas tecnologias convencionais de potabilização de água. O objetivo desse estudo foi desenvolver técnicas avançadas para remoção das cianotoxinas dos efluentes que fornecem abastecimento público na região, fazendo um estudo comparativo dos tempos de contato. Para isso, foi empregada colunas de carvão ativado granular, verificando as concentrações de efluentes de MC-LR acima do volume máximo permitido (VMP) determinado pela portaria 2914/2011 de 1µg.L-1. O Carvão Ativado Granular quando associado ao tratamento convencional de água, pode ser utilizado sob a forma de colunas, configurando a pré-adsorção e a pós-adsorção. A



capacidade adsorptiva do CAG é alcançada no seu tratamento. O pH foi o fator bem relevante para escolha de uma melhor dosagem de Sulfato de Alumínio para a remoção principalmente de cor e turbidez da água de estudo. Observa-se também que quanto maior o tempo de contato teórico menor a taxa de uso nas colunas de carvão ativado.

**Palavras-chave:** Cianobactérias, Tratamento convencional, Carvão Ativado Granular.

## INTRODUÇÃO/OBJETIVOS

Nos dias atuais existe um crescimento populacional e a oferta de água se reduz, essa problemática é provocada pelos bruscos processos de desenvolvimento industrial e econômico, acarretando alterações em regimes hidrológicos, deterioração de mananciais, impactos ao meio ambiente e por consequência afeta a qualidade de vida das populações.

Um dos mais relevantes problemas mundiais, é a ausência de água de qualidade, no Brasil perpassa pelas grandes secas que vêm afetando o país. Pela Constituição Federal de 1988, cabe aos governos estaduais a missão de gerir e administrar a captação e distribuição de água, embora o governo federal também precise atuar por intermédio do fornecimento de verbas públicas e obras interestaduais. Nesse sentido, alguns governos, por questões administrativas ou até políticas, podem apresentar algumas falhas, principalmente no que se refere ao planejamento no manejo dos recursos hídricos.

Segundo relatório divulgado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e o UNICEF, 748 milhões de pessoas não tinham acesso a uma fonte de água tratada em 2012 (WHO; UNICEF, 2014). No Brasil, 17,5% da população não é atendida por redes ligadas a sistemas de abastecimento, sendo fontes alternativas (poços, nascentes, cisternas, carro pipa etc.) a solução para seu abastecimento (BRASIL; MINISTÉRIO DAS CIDADES; SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL - SNSA, 2014).

O processo de eutrofização consiste no processo de enriquecimento das águas através da entrada de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, com consequente aumento da biomassa fitoplanctônica e de macrófitas (TUNDISI, 2003). O aumento da biomassa algal em consequência deste processo, ocasiona um fenômeno conhecido de floração ou “blooms”, que favorece alterações na diversidade de espécies aquáticas, gosto e odor desagradáveis nas águas, bem como o aumento da presença de cianobactérias – organismos fotoautotróficos capazes de produzir toxinas - comprometendo o uso dessa água pela sociedade (VON SPERLING, 2006; TUNDISI & TUNDISI, 2008; ANSARI et al., 2011; CARVALHO et al., 2013).



A Organização Mundial de Saúde (OMS) estipulou um limite máximo de 1 µg/L em relação a toxicidade certificada pelas cianotoxinas. Desse modo, passou a adotar tratamentos mais aprimorados que o convencional para o tratamento dos recursos hídricos com valores de toxina dissolvida acima do valor estabelecido. Ainda, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta a classificação dos corpos d'água, diretrizes ambientais e os tipos de usos, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, levando em consideração o número de células de cianobactérias como um parâmetro a ser avaliado (CONAMA, 2005).

Para entanto, a remoção de microcistinas da água de abastecimento a partir do tratamento do tipo convencional (comumente empregado) é considerada efetiva quando estas toxinas se encontram na forma intracelular. Todavia, o mesmo tratamento não é satisfatório no caso da cianotoxina se encontrar na forma dissolvida. A dificuldade de remoção de microcistinas dissolvidas pelos sistemas de tratamento usualmente empregado, tem intensificado a busca por tecnologias operacionalmente e economicamente viáveis para o efetivo cumprimento da legislação vigente no que tange a concentração de microcistinas na água de abastecimento (DI BERNARDO et al., 2010).

O reconhecimento da existência dessas limitações no tratamento convencional promoveu o desenvolvimento de tecnologias específicas no tratamento de água, com destaque para a adsorção em carvão ativado que tem sido utilizada devido à elevada eficiência na melhoria da qualidade da água. O emprego do carvão ativado isoladamente ou em complemento ao tratamento convencional tem sido considerado efetivo na remoção das cianotoxinas.

Nesse sentido, a presente pesquisa desenvolveu sistemas de tratamento de águas de abastecimento utilizando técnicas avançadas para remoção de cianobactérias e cianotoxinas, avaliando a remoção de microcistina-LR utilizando colunas de carvão ativado granular. Para obter resultados mais satisfatórios foi determinando dois tipos de tempos de contato. Verificando também a quantidade inicial de contaminação do efluente por composto sintéticos utilizando o método de (COT).

## **MATERIAL E MÉTODOS**

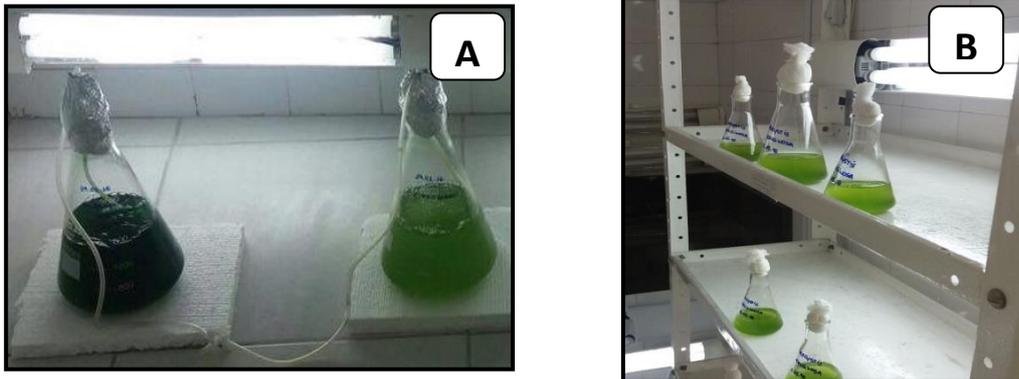
O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Química e de Sanitária Ambiental (LAQUISA), localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, município de Campina Grande – PB, Brasil.

**Na sala de cultivo de algas do Laboratório de Química e de Sanitária Ambiental (LAQUISA), a espécie de *Microcystis aeruginosa* está sendo produzida com meio ASM-1 estéril, que irá**



**garnecer os nutrientes necessários ao crescimento dos microrganismos, sob aeração, condições controladas de temperatura de  $25 \pm 1$  °C e fotoperíodo de 12 horas com uma intensidade de luz de 1200 LUX, estes fornecidos por lâmpadas fluorescentes de 40 W.**

Figura 1 – Cultivo de *Microcystis aeruginosa*. A) cultura pura de *Microcystis aeruginosa*; B) Amostras replicadas.



Após a cultura atingir a fase exponencial, com densidade celular na ordem de  $10^6$  cel.mL<sup>-1</sup>, a MC-LR foi extraída pelo método de congelamento/descongelamento do cultivo por três vezes consecutivas, de modo que ocorresse a lise celular e subsequente a liberação das toxinas intracelulares para o meio de cultura (BROOKE et al., 2006; WANG et al., 2007).

Foi construído duas colunas de carvão ativado granular uma com a massa de 5 gramas e outra com 10 gramas, utilizou-se um cano de PVC com diâmetro interno de 21 mm. A granulometria dos carvões avaliados são de 8x12 e 12x40 mesh e a vazão fixada para cada filtro foi de 0,5 L.h<sup>-1</sup>.

O tempo de monitoramento do sistema foi de 24 horas, no qual foi determinado a concentração de microcistina-LR na água bruta (entrada), na água decantada (após a sedimentação) e na água após a filtração no filtro de papel. Os parâmetros de controle foram turbidez, pH, temperatura, cor aparente, utilizando os métodos preconizados por APHA (2012). Já a identificação da concentração de microcistina-LR foi realizada a partir da análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Espectrometria de Massas (CLAE-EM), utilizando o HPLC-EM, após a cultura de *Microcystis aeruginosa* atingir a fase exponencial, com densidade celular na ordem de  $10^6$  cel.mL<sup>-1</sup>. O método utilizado para determinar o carbono orgânico dissolvido (COD), foi através do método TOC DIFF em um analisador de carbono da marca Analytik Jena MC 3100 que realiza a determinação direta do carbono orgânico total (COT).



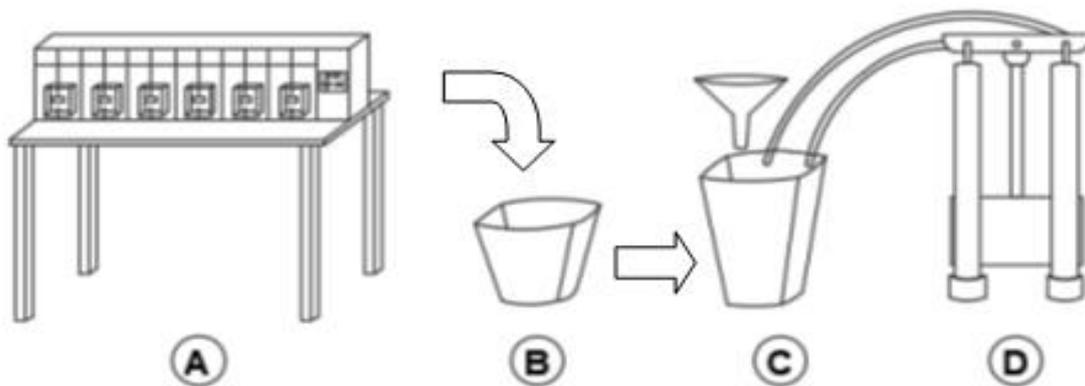
**TABELA 1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS, MÉTODOS E RESPECTIVAS REFERÊNCIAS UTILIZADAS.**

PARÂMETRO	MÉTODOS*
Temperatura (°C)	2550 A
pH	4500 B
Turbidez (NTU)	2130 B
Cor aparente (uH)	2120 C

\*APHA, 2012.

O procedimento tem por objetivo o tratamento da água em sistema convencional experimental configurado para as etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e adsorção com colunas de carvão ativado granular. A figura 2 a seguir mostra como foi executado o sistema experimental. Iniciando com as bateladas em equipamento de *JarTest*, Sedimentação, Filtração e Adsorção com carvão ativado, respectivamente.

**FIGURA 2 - Esquema do sistema operacional; a) equipamento de jar test; b) balde com água decantada; c) filtração com membrana de papel; d) colunas de carvão ativado granular**



Fonte: Autor

Os ensaios foram realizados com a água de estudo (AE) variando as faixas de pH (4,5 a 9,5) e as dosagens (14 a 30 mL) do coagulante Sulfato de Alumínio ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18) H_2O$ ). Esses ensaios objetivaram identificar a eficiência de remoção turbidez, cor aparente, utilizando diferentes dosagens do Sulfato de Alumínio, em 9 faixas de pH.

O sistema experimental foi constituído em escala de bancada compreendendo as etapas de Tratamento convencional (coagulação (Elaboração de diagramas de coagulação) / floculação/



sedimentação/ filtração). Com a água do sistema experimental – Água de Estudo (AE): o cultivo lisado de *Microcystis Aeruginosa* foi diluído em 10 vezes em água bruta, assim realizou-se os ensaios de coagulação, floculação e sedimentação em *Jar test* que determinou o pH ótimo e as melhores condições de coagulação e sedimentação. O equipamento é da marca *PoliControl* e apresenta gradientes de velocidade até  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

**Tabela 2 - Parâmetros de controle a serem utilizados nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação.**

PARÂMETRO	VALOR
Tempo de Mistura rápida (T mr )	60 s
Gradiente médio de mistura rápida (G mr )	$120 \text{ s}^{-1}$
Tempo de floculação (T f )	20 min
Gradiente médio de floculação (G mf )	$40 \text{ s}^{-1}$
Velocidade de sedimentação (V s )	$1,40 \text{ cm.min}^{-1}$

**Fonte:** SANTIAGO (2008) adaptado do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB) Edital 5 tema 1 (2006).

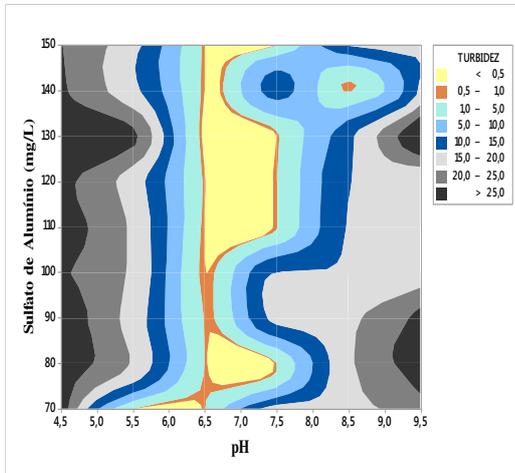
Os mecanismos utilizados para a construção e preparação das colunas de carvão ativado granular seguiram as normas da ASTM D.6586-03 e D.3922-89. Com isso, encontra-se quantidade de massa do composto adsorvido (no caso a MC-LR) por unidade de massa de carvão ativado ( $q_e$ ) e, posteriormente, calcula-se a taxa de uso utilizada nas colunas de carvão ativado.

## RESULTADOS/DISCUSSÃO

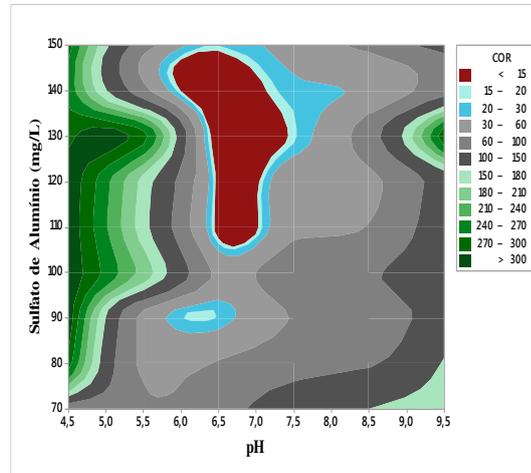
Inicialmente, a partir de nove ensaios de *Jar Test* realizados, foram elaborados diagramas de coagulação utilizando como coagulante o sulfato de alumínio. Sabe-se que para a escolha da melhor dosagem é necessário obter uma menor concentração do coagulante ajustado a um pH o mais próximo possível do natural. Os ensaios foram realizados com pH de coagulação de 4,5; 5,5; 6,5; 7,5; 8,5 e 9,5. Avaliaram-se dosagens de 70 até  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  (em intervalos de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), ainda que significativamente superiores às comumente aplicadas em escala real. Os diagramas apresentados a seguir foram elaborados considerando a remoção da cor aparente e turbidez remanescente.



**FIGURA 3 – DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO EM FUNÇÃO DA TURBIDEZ REMANESCENTE PARA ÁGUA DE ESTUDO.**



**FIGURA 4 – DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO EM FUNÇÃO DA COR APARENTE PARA ÁGUA DE ESTUDO.**



Após os ensaios de coagulação observou-se que os melhores resultados para cor aparente e turbidez remanescente se encontram na faixa de pH de 6,5 a 8,0 e para as dosagens de Sulfato de Alumínio de 110 e 130 mg.L<sup>-1</sup>. Nota-se que os valores obtidos para cor aparente (4 uH) e turbidez remanescente (0,365 uT) após a passagem nas colunas de carvão granular ativado condiz com o valor preconizado pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que estabelece 15 uH e ≤ 0,5 uT, respectivamente.

Foi verificado também quantidade inicial de contaminação do efluente por compostos sintéticos, utilizando o método de (COT), carbono orgânico total que é uma expressão que denomina toda a matéria orgânica presente em uma amostra aquosa. Na água bruta a quantidade de matéria orgânica era de 17,35 mg/L, na água decantada 12,75 mg/L e na água filtrada 10,34 mg/L. Relaciona-se também os valores de carbono orgânico total após o monitoramento de 24 horas da passagem do efluente nas colunas de carvão ativado. Os resultados encontrados estão em torno de 8 mg/L.

O valor médio da concentração de microcistina-LR na água de estudo foi de 6 µg.L<sup>-1</sup>, após o processo de coagulação/floculação, sedimentação e filtração com sistema de monitoramento por 24 horas de colunas de carvão ativado, com massa de 5,0 gramas e 10,0 gramas, estima-se que os valores de microcistina-LR fique dentro do permitido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, que estabelece o valor máximo de 1,0 µg.L<sup>-1</sup>. Observando que as maiores remoções aconteceram nas 3 primeiras horas de funcionamento do sistema.

A tabela 3 mostra a relação entre a concentração de Microcistina-LR e a CAG. A correlação do tempo de contato teórico verifica-se que a taxa de uso (TU) diminui quando se utiliza coluna de CAG com tempo de contato teórico maior. Verificou-se que para um tempo de



contato teórico de 26,12 s a TU foi de 10 g.L<sup>-1</sup> e para um tempo de contato teórico de 52,16 s a TU foi de 6,67 g.L<sup>-1</sup>.

**Tabela 3** - Parâmetros e resultados obtidos na determinação da razão entre concentração de microcistina-LR e massa do CAG [ $q_e$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )] para as colunas utilizadas

PARÂMETRO	VALOR	
	CC1	CC2
Massa do CAG (g)	5,0	10,0
Concentração média inicial de microcistina-LR ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	6,01	6,01
Vazão ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ )	0,5	0,5
Tempo de contato teórico (s)	26,12	52,16
Taxa de uso ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	10	6,67

Buriti, 2012 com um trabalho similar observou-se que o transpasse do funcionamento do sistema ocorreu após 6 horas, a qual apresentou melhor desempenho tanto ao  $q_e$  como em relação a taxa de uso, nesse caso, garantindo efluente com concentração inferior ao valor exigido pela portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde por mais tempo e utilizando menor quantidade de CAG.

Para o presente sistema constatou-se que com a massa de carvão maior, a taxa de uso diminuiu e o tempo de contato aumentou, apresentando uma maior remoção de microcistina-LR em relação a coluna de carvão com menor massa.

## CONCLUSÃO

Como resposta às exigências ambientais impostas pelo nível da qualidade da água, torna-se necessário buscar o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de eliminar a presença de cianotoxinas e outros micropoluentes em águas potáveis. O tratamento de água do tipo convencional, compreendendo coagulação, floculação, sedimentação e filtração, embora seja o mais difundido no País, no estudo apresentou limitações em relação à remoção de micropoluentes orgânicos. Logo, dos processos comumente inseridos na tecnologia convencional de tratamento de água, com alta eficiência na destruição de cianotoxinas e outros micropoluentes, verificou-se que a adsorção em carvão ativado em pó (CAP) é, portanto, de fundamental importância a utilização para atender os limites estabelecidos pela Portaria 2914. Observa-se também que quanto maior o tempo de contato teórico menor a taxa de uso nas colunas de carvão ativado.



## REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA. WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington, DC. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Pollution control Federation, 2012.
- BRASIL; MINISTÉRIO DAS CIDADES; SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL - SNSA. Sistema nacional de informações sobre saneamento: diagnóstico dos serviços de água e esgotos - 2013. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2014. 181 p.
- BROOKE, S.; NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B.; KLASS, G. **Decrease in toxicity of microcystins LA and LR in drinking water by ozonation.** *Toxicon*, v. 48, p. 1054-1059, 2006.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.
- DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A.D.B. *Florações de algas e cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento*, São Carlos: LDIBE, 2010.
- SANTIAGO, L.M. *Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada.* Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia da UFMG. Belo Horizonte, 2008.;
- TUNDISI, J. G. & TUNDISI, M. T. 2008. *Limnologia, Oficina de Textos*, São Paulo.
- TUNDISI, J.G. *Água no século 21: enfrentando a escassez.* RIMA/IIIE, 2003.
- WANG, H., HO, L., LEWIS, D. M., BROOKES, J. D., NEWCOMBE, G. **Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins.** *Water Research*, v. 18, p. 4262-4270, 2007.