

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA
DE COCO**

IARA RESENDE DA FONSECA

ORIENTADOR: YOVANKA PÉREZ GINORIS

CO-ORIENTADOR: MARCOS JULIANO PRAUCHNER

**MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

BRASÍLIA / DF: DEZEMBRO/2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO
EM CARVÃO ATIVADO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA
DE COCO

IARA RESENDE DA FONSECA

MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM ENGENHARIA AMBIENTAL.

APROVADA POR:

YOVANKA PÉREZ GINORIS, Doutora (ENC/UnB)
(ORIENTADORA)

CRISTINA CÉLIA SILVEIRA BRANDÃO, PhD (ENC/UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

MARCO ANTONIO ALMEIDA DE SOUZA, PhD (ENC/UnB)
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 7 de DEZEMBRO de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

FONSECA, IARA RESENDE DA

Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carvão ativado sintetizado a partir da casca de coco. [Distrito Federal] 2018.

ix, 68 p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Bacharel, Engenharia Ambiental, 2018)

Monografia de Projeto Final - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. Cilindrospermopsina | 2. Adsorção em carvão ativado |
| 3. <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> | 4. Carvão ativado |
| I. ENC/FT/UnB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FONSECA, I. R. (2018). Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carvão ativado sintetizado a partir da casca de coco. Monografia de Projeto Final, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 68 p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Iara Resende da Fonseca

TÍTULO DA MONOGRAFIA DE PROJETO FINAL: Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carvão ativado sintetizado a partir da casca de coco

GRAU / ANO: Bacharel em Engenharia Ambiental / 2018

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta monografia de Projeto Final e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de Projeto Final pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Iara Resende da Fonseca

iararesendedafonseca@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, os quais me deram todo o suporte e fizeram sempre de tudo para me fazer feliz, dando o mais sincero e maravilhoso apoio em todas minhas decisões. Aos meus irmãozinhos Lucas, João Vitor, Ana Luiza e Thiago, cujo carinho é imensurável e que permaneçamos unidos em todas as etapas da vida.

Aos meus amigos, da UnB e do Ensino Médio, que me deram os empurrões que precisei para chegar até aqui. Ao pessoal da ambiental, que me deram o privilégio de fazer parte de uma galera tão aconchegante e divertida. Aos amigos da vida, obrigado pelos sorrisos e companhias maravilhosas.

À professora Yovanka, pela confiança, pelo suporte e pelos ensinamentos durante essa etapa desafiadora e gratificante. Seu carinho e sua atenção durante os trabalhos me deram forças para perseverar nos trabalhos do projeto.

Ao professor Marcos Juliano, pela disponibilidade e pelos conhecimentos adquiridos em uma área desafiadora.

Ao pessoal do LMC, Ruana, Antônio e Bethânia, por me ajudar a desenvolver meu projeto com seus conhecimentos e paciência em me mostrar o caminho das pedras.

Ao pessoal do LSA, Manu, Carla, Sarah e Marcilene, obrigada pelo suporte e pelo apoio nos trabalhos desenvolvidos no laboratório. Ao Dani, pela sua companhia e disponibilidade em me ajudar tanto nesse projeto. Ao Matheus e à Maria Elisa, por me fazerem companhia no laboratório e deixar o ambiente mais agradável e divertido.

À todxs, que torceram tanto por mim e me ajudaram a conquistar essa vitória, obrigada!

RESUMO

Florações de *Cylindrospermopsis raciborskii* produtoras de cilindrospermopsina têm sido reportadas por diferentes países e diferentes localidades. A cilindrospermopsina possui um caráter tóxico à saúde humana e a remoção de grandes concentrações por tratamentos convencionais é dificultada pela sua propriedade hidrofílica. Em frente ao desafio da remoção dessas toxinas têm-se a necessidade de utilização de técnicas avançadas de tratamento de água. Como um método de tratamento avançado de água, destaca-se o uso de carvões ativados em forma pulverizada e granular. A forma pulverizada é utilizada com um caráter emergencial, não necessitando de uma estrutura própria para o uso, já a forma granular é recomendada para tratar microcontaminantes que persistem no corpo d'água durante longos intervalos de tempo. Os carvões ativados podem ser sintetizados partindo de diferentes matérias-primas, que vão conferir diferentes características físicas e químicas em sua estrutura. Para o presente trabalho, a metodologia consistiu primeiramente em uma síntese de dois carvões sintetizados em condições controladas, foram realizados ensaios de tempo de equilíbrio e ensaios de adsorção para as duas tipologias. As duas tipologias de carvão ativado utilizaram como matéria-prima a casca de coco, diferindo entre si a fração de ácido fosfórico por grama de precursor em sua etapa de ativação, sendo o carvão ativado tipo 1 (CA-1) foi ativado quimicamente com a fração de 0,54 e o carvão ativado tipo 2 (CA-2) com a fração 0,27. Os resultados das caracterizações mostraram uma área superficial BET elevada de 1408 m²/g e 1735 m²/g para os CA-1 e CA-2, respectivamente. O volume de microporos foi de 0,613 cm³/g para CA-1 e 0,826 cm³/g para CA-2, sendo mais representativo para segunda tipologia que recebeu uma fração menor de ácido. O volume de mesoporos foi de 0,331 cm³/g para CA-1 e 0,038 cm³/g para CA-2, o que foi determinante para um melhor desempenho da primeira tipologia nos ensaios de adsorção. Nos ensaios de adsorção as porcentagens de remoção de cilindrospermopsina para o CA-1 foi de 37,43% e 34,10% para CA-2, com a concentração inicial em torno de 60µg/L.

Palavras chave: Cilindrospermopsina; Adsorção em carvão ativado; *Cylindrospermopsis raciborskii*; Síntese de carvão ativado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 GERAL	3
2.2 ESPECÍFICOS	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 CIANOBACTÉRIAS DE INTERESSE SANITÁRIO	4
3.2 CIANOTOXINAS	5
3.2.1 Cilindropermopsina	8
3.3 CARVÃO ATIVADO	10
3.3.1 Matérias-primas	12
3.3.2 Características Físicas e Químicas	14
3.4 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	19
3.4.1 Cinética de adsorção	20
3.4.2 Isotermas de adsorção	21
3.5 REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	25
4 METODOLOGIA	29
4.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS	30
4.2 ÁGUA DE ESTUDO	30
4.2.1 Obtenção do extrato lisado de cilindropermopsina	30
4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	31
4.4 CAPACIDADE ADSORTIVA	36
4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio dos carvões	36
4.4.2 Ensaios para determinação da capacidade de adsorção dos carvões	37

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES	39
5.1.1	Caracterização granulométrica dos carvões ativados	39
5.1.2	Caracterização textural BET e distribuição do tamanho dos poros	40
5.1.3	Ponto de Carga Zero e Potencial Zeta dos carvões	42
5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	43
5.2.1	Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção.....	43
5.2.2	Determinação da capacidade adsortiva dos carvões ativados	46
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	50
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Países com ocorrência de cianobactérias (Buratti <i>et al.</i> , 2017).....	5
Figura 3.2 Estrutura química da CYN (a), 7-epi-CYN (b) e desoxi-CYN (c) (Buratti <i>et al.</i> , 2017).....	9
Figura 3.3 Possíveis alocações do carvão ativado pulverizado (CAP) (Brandão e Silva, 2006).	11
Figura 3.4 Possíveis alocações do carvão ativado granular (CAG) (Brandão e Silva, 2006).	12
Figura 3.5 Fluxograma da fabricação de carvões ativados (Adaptado de Crittenden <i>et al.</i> ,2012).	13
Figura 3.6 Descrição de fenômenos na carbonização decorrentes de ativação utilizando químico (Adaptado de Prauchner e Rodríguez-Reinoso, 2012).	14
Figura 3.7 Formas de poros em um material adsorvente, sendo (a) poro fechado; (b) poro garrafa; (c) e (f) poros cilíndricos e (d) poro funil (Di Bernardo e Dantas, 2005).	15
Figura 3.8 Preenchimento dos poros a uma respectiva pressão relativa. (Adaptado de Sapag, 2018)	16
Figura 3.9 Tipos de isotermas para caracterização dos poros (Adaptado de Thommes <i>et al.</i> , 2015)	17
Figura 3.10 Isotermas da análise BET para cada fração de ácido fosfórico utilizada na ativação química (Prauchner e Rodríguez-Reinoso, 2012).	18
Figura 3.11 Distribuição de poros em carvões de diferentes matérias-primas (Howe <i>et al.</i> , 2012).	19
Figura 3.12 Mecanismos envolvidos na cinética de adsorção (Howe <i>et al.</i> , 2012).	20
Figura 3.13 Isoterma segundo o modelo linearizado de Freundlich (Brandão e Silva, 2006).	23
Figura 3.14 Isoterma segundo o modelo linearizado Langmuir (Brandão e Silva, 2006).	24
Figura 3.15 Eficiência do tratamento convencional para a remoção de CYN (Hoeger <i>et al.</i> , 2004)	25
Figura 3.16 Resultados da adsorção de CYN (Ho <i>et al.</i> , 2008).	26
Figura 3.17 Remoção de CYN empregando CAG (Mariano <i>et al.</i> , 2014).	27
Figura 4.1 - Etapas metodológicas do estudo	29
Figura 4.2 - Material primário utilizado na síntese	31
Figura 4.3 Impregnação do ácido fosfórico	32

Figura 4.4 Forno utilizado na etapa de carbonização	33
Figura 4.5 Ensaio para determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos carvões	35
Figura 4.6 Determinação do tempo de equilíbrio	37
Figura 5.1 Curva Granulométrica dos carvões ativados sintetizados	39
Figura 5.2 Isoterma de adsorção BET.....	40
Figura 5.3 Variação da concentração de CYN em função do tempo para dose dos carvões ativados de 6 mg/L. Concentrações iniciais médias de CYN de 71,88 $\mu\text{g/L}$ para o CA - 1 e 60,24 $\mu\text{g/L}$ para o CA - 2.....	43
Figura 5.4 Modelos cinéticos de adsorção de CYN obtidos para os carvões ativados avaliados. Método diferencial para o CA - 1 e o Modelo de Pseudo-Segunda Ordem para o CA - 2....	45
Figura 5.5 Perfil de variação da concentração de CYN em função da dose de carvão. Concentrações iniciais de CYN de 58,73 $\mu\text{g/L}$ para o CA- 1 e 60,26 $\mu\text{g/L}$ para o CA-2.	46
Figura 5.6 Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os carvões ativados CA-1 e CA-2.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Grupos de toxinas e cianobactérias potencialmente produtoras. Adaptado de Chorus e Bartram (1999), Ceballos <i>et al.</i> (2006) e Pantelic <i>et al.</i> (2013).	6
Tabela 3.2 Características físico-químicas da molécula de CYN (Royal Society of Chemistry, 2018)	8
Tabela 3.3 Comparação entre CAG e CAP (Bansal <i>et al.</i> , 2005 e Crittenden <i>et al.</i> , 2012). 10	
Tabela 3.4 Características dos CAG estudados (Adaptado de Mariano <i>et al.</i> , 2014).....	27
Tabela 4.1 - Técnicas analíticas empregadas no estudo	30
Tabela 4.2 Volume de ácido fosfórico utilizados na etapa de impregnação.....	32
Tabela 5.1 Características físicas dos carvões utilizados.....	41
Tabela 5.2 Coeficientes dos ajustes dos modelos cinéticos utilizados.	45
Tabela 5.3 Equações dos modelos cinéticos. Onde D é a dosagem, C_{CYN} é a concentração de CYN no tempo t e $C_{CYN,0}$ a concentração no tempo 0 e n a ordem da reação	46
Tabela 5.4 Resultados dos coeficientes obtidos nas isotermas de Langmuir e Freundlich. ..	48

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM - *American Society for Testing and Materials*
AWWA - *American Water Works Association*
BET - Brunauer, Emmet e Teller
CA - Carvão Ativado
CAG - Carvão Ativado Granular
CAP - Carvão Ativado Pulverizado
CYN - Cilindrospermopsina
DF – Distrito Federal
IQ - Instituto de Química
LSA - Laboratório de Saneamento Ambiental
NI - Número de Iodo
PE - Pernambuco
pH - Potencial Hidrogeniônico
Q – Vazão
TUC - Taxa de Utilização do Carvão
UnB - Universidade de Brasília
ZTM - Zona de Transferência de Massa

1 INTRODUÇÃO

As florações de cianobactérias têm se tornado um problema de saúde pública no Brasil e no mundo. Além de conferir gosto e odor à água, essas florações podem apresentar um risco à saúde humana devido à propensão à produção de cianotoxinas. Fatores como o crescente aumento da temperatura global e a eutrofização artificial de sistemas aquáticos lênticos contribuem para o aumento dessas florações.

A utilização de sistemas aquáticos lênticos para abastecimento de água tem se tornado comum nos últimos anos, incorporando o risco da possibilidade de florações de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas. Um exemplo é o lago Paranoá, em Brasília, que foi incorporado em 2017 ao sistema de abastecimento do Distrito Federal devido à grave crise hídrica registrada na região. Esse corpo hídrico registrou nas últimas décadas pontos de eutrofização e surgimento de espécies de cianobactérias. Essa situação foi revertida com a construção de duas Estações de Tratamento de Esgoto com tratamento terciário. Na década de 1990 as ETEs foram colocadas em operação e o aporte de nutrientes foi reduzido, porém a ocupação da bacia do Paranoá e os usos do lago se intensificaram trazendo o ressurgimento de cianobactérias em diferentes pontos do lago Paranoá. Mesmo que as densidades de cianobactérias não sejam alarmantes faz-se necessário ações de caráter preventivo e corretivo.

As cianotoxinas são classificadas de acordo com os efeitos na saúde humana, podendo ser hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas. Dentre as hepatotoxinas, cuja ação tóxica afeta principalmente as células do fígado, está a cilindrospermopsina. Em meio as espécies potencialmente produtoras desta toxina, a mais estudada é a *Cylindrospermopsis raciborskii*, espécie que é capaz de produzir a toxina intracelularmente e de liberar a toxina na água.

Mesmo quando consumida em baixas concentrações, as cilindrospermopsinas apresentam efeitos tóxicos intensos os quais causam modificações no citoesqueleto e no núcleo de células humanas, assim como alterações apoptóticas e necróticas. Os especialistas indicam que essa cianotoxina deve ser considerada de máxima prioridade, pois é potencialmente mais perigosa que a microcistina. Dessa forma, levando em consideração os estudos toxicológicos, no Brasil, a partir de 2011 a Legislação brasileira representada pela atual Portaria Nº 5 de Consolidação do Ministério da Saúde (Anexo 20) Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde, estabeleceu o nível máximo recomendado de 1 µg/L para a cilindrospermopsina na água destinada a consumo humano.

De forma geral, os sistemas de tratamento convencionais são eficazes na remoção de cianobactérias que apresentam cianotoxinas intracelulares, entretanto não removem de forma efetiva as cianotoxinas dissolvidas presentes na água bruta, tornando necessário o emprego de tecnologias avançadas capazes de remover essas substâncias. Especificamente a cilindrospermopsina apresenta, dentre suas principais características, reduzido tamanho comparado a outras cianotoxinas e a elevada solubilidade da molécula em água o que torna ainda mais desafiadora sua remoção nos sistemas de tratamento.

Dentre as tecnologias avançadas de tratamento o processo de adsorção utilizando carvões ativados têm se mostrado eficaz na remoção das cianotoxinas dissolvidas. Seja em sua forma granular ou em sua forma pulverizada, o carvão ativado pode ser produzido a partir de diversas fontes de carbono orgânico e inorgânico, como por exemplo a casca de coco, recurso abundante principalmente em regiões tropicais. A escolha da matéria-prima e do processo de produção do carvão ativado determina características importantes desse material adsorvente como a porosidade e área superficial que, por sua vez, influenciam de forma considerável no potencial de adsorção da espécie contaminante a ser removida no processo.

Em relação à remoção de cilindrospermopsina, os estudos realizados até o momento avaliaram o uso de carvões ativados apenas na forma pulverizada. Os resultados desses estudos sugerem que, carvões ativados pulverizados de diferentes origens com elevada área superficial e considerável volume de microporos e mesoporos tendem a apresentar maior capacidade de adsorção da toxina.

Dessa forma, o presente trabalho avaliou o potencial de adsorção de cilindrospermopsinas de dois carvões ativados sintetizados a partir da casca de coco sob condições controladas, empregando ativação química, de forma a apresentar elevada área superficial e volume de microporos.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar em escala de bancada, o potencial de adsorção de dois carvões ativados produzidos a partir da casca de coco, sob condições controladas empregando ativação química, na remoção de cilindropermopsina dissolvida em água ultrapura.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar duas tipologias de carvões ativados produzidos a partir do endocarpo do coco (casca de coco), empregando ácido fosfórico como agente de ativação em duas frações mássicas, de forma a obter distribuição de volumes de microporos e mesoporos diferenciadas em ambos os carvões.
- Avaliar a capacidade adsortiva de cilindropermopsina das duas tipologias de carvões.
- Avaliar a cinética de adsorção de cilindropermopsina dos carvões ativados sintetizados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CIANOBACTÉRIAS DE INTERESSE SANITÁRIO

As cianobactérias são organismos aeróbios e foto autotróficos, sendo a fotossíntese o modo de obtenção de energia para seu metabolismo. Além disso, são organismos procariontes, tendo sua estrutura e sua funcionalidade bioquímica semelhante à uma bactéria. Possuem uma longa história evolucionária e foram capazes de colonizar praticamente todos os ecossistemas terrestres.

As florações de cianobactérias são apontadas como uma das grandes preocupações decorrentes do fenômeno de eutrofização. Esse fenômeno tem sua origem no enriquecimento artificial de ecossistemas aquáticos por aumento das concentrações de nutrientes, tais como fósforo e nitrogênio, o que favorece o aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias. Além de provocar um desequilíbrio no ecossistema aquático, essas florações provocam alterações na qualidade da água com efeitos na saúde humana.

A frequência e a extensão das florações de cianobactérias estão relacionadas às atividades antropogênicas e às mudanças climáticas. Os ecossistemas aquáticos mais favoráveis para a floração de cianobactérias são aqueles que possuem um tempo de detenção alto, como por exemplos os reservatórios, ambientes nos quais têm registrado uma maior ocorrência de florações nas últimas décadas.

Chorus e Bartram (1999) definem as cianobactérias como “eco estrategistas” devido a sua alta capacidade adaptativa e suas características físicas. Dentre essas estratégias estão a formação de espuma observada nos gêneros *Microcystis*, *Anabaena* e *Aphanizomenon*, a distribuição espacial homogênea das espécies *Planktotrix (Oscillatoria) agardhi* e *Limnothrix (Oscillatoria) redekei*, a capacidade de se desenvolver na zona intermediária de lagos e reservatórios estratificados da espécies *Planktotrix*, fixação de nitrogênio gasoso como nos gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Nodularia* e *Nostoc*, e as características bentônicas de algumas espécies.

Mesmo com sua alta capacidade de adaptação a diferentes meios, ambientes de água doce são os mais favoráveis para o crescimento desses organismos. A maioria das espécies apresenta um melhor crescimento em águas neutroalcalinas (pH 6-9), temperatura entre 15°C a 30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (Azevedo e Brandão, 2003).

A Figura 3.1 mostra a distribuição global das cianobactérias. Vale ressaltar que em recentes estudos realizados por J. Kleinteich *et al.* (2014) foi identificada a presença de cianobactérias predominantemente do gênero *Leptolyngbya* e *Phormidium* na região da Antártica, o que evidencia a alta capacidade adaptativa desses organismos.



Figura 3.1 Países com ocorrência de cianobactérias (Buratti *et al.*, 2017)

Dependendo de sua formação genética as cianobactérias podem ou não ser produtoras de cianotoxinas. No Brasil, segundo Santanna e Azevedo (2008) as linhagens tóxicas são representadas por 32 espécies, sendo: 12 Chroococcales, 10 Oscillatoriales e 10 Nostocales. Além disso, há um maior registro desses organismos na região subtropical do país, que apresenta uma diversidade de cerca 27 espécies, enquanto a região tropical apresenta uma menor diversidade desses seres (14 espécies) devido a uma menor concentração de estudos acerca do assunto.

3.2 CIANOTOXINAS

A primeira publicação acadêmica acerca das toxinas produzidas por cianobactérias foi publicada em 1878 por George Francis em Adelaide na Austrália (Carmichael, 1994). Desde então, o potencial tóxico dessas substâncias tem sido objeto de estudo para definição tanto em termos dos seus efeitos toxicológicos na saúde humana, como em relação às tecnologias de

remoção de células e cianotoxinas, além de quais fatores favorecem e influenciam a produção de toxinas.

A capacidade de produzir cianotoxinas varia segundo a espécie e dentro de indivíduos de uma mesma espécie, de acordo com a região geográfica, com a mudança climática de uma mesma região ao longo do tempo, com a intensidade de luz, dentre outros fatores ambientais (Carmichael, 1994).

Cianobactérias produzem uma série de metabólitos, mas os estudos são mais concentrados naqueles que podem prejudicar o meio ambiente e a saúde humana. Segundo Chorus e Bartram (1999), existem vários tipos de cianotoxinas, dentre elas estão as neurotoxinas (anatoxina-a; anatoxina-a(s); saxitoxinas) que atacam o sistema nervoso; as hepatotoxinas (microcistina; nodularinas e cilindropermopsina) que atacam o fígado e os lipossacarídeos cujos efeitos ainda são pouco estudados.

A Tabela 3.1 mostra os principais grupos de toxinas e seus respectivos grupos de gêneros de cianobactérias potencialmente produtoras.

Tabela 3.1 Grupos de toxinas e cianobactérias potencialmente produtoras. Adaptado de Chorus e Bartram (1999), Ceballos *et al.* (2006) e Pantelic *et al.* (2013).

Grupo da toxina	Órgão afetado	Gênero da cianobactéria
Microcistina	Fígado	<i>Microcystis</i> , <i>Planktothrix</i> (<i>Oscillatoria</i>), <i>Dolichospermum</i> , <i>Nostoc</i>
Nodularina	Fígado	<i>Nodularia</i>
Anatoxina-a	Sistema nervoso	<i>Dolichospermum</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Arthrospira</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Oscillatoria</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Planktothrix</i> , <i>Phormidium</i> , <i>Raphidiopsis</i> , <i>Nostoc</i>
Anatoxin-a(S)	Sistema nervoso	<i>Dolichospermum</i>
Cilindropermopsina	Fígado	<i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Umezakia</i> , <i>Dolichospermum</i> , <i>Raphidiopsis</i>
Saxitoxinas	Axônios nervosos	<i>Dolichospermum</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Lyngya</i> , <i>Cylindrospermopsis</i>
Lipossacarídeos	Pele	<i>Todos</i>

De acordo com Sant'Anna e Azevedo (2008), *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* são as espécies tóxicas mais comuns no Brasil, e têm sua ocorrência nas regiões tropicais e subtropicais. Contudo, os estudos acerca destes organismos foram intensificados após a tragédia em Caruaru (PE) em 1996, onde numerosas pessoas vieram a óbito após o tratamento de hemodiálise ter sido feito com água contaminada por cianotoxinas.

Bouvy *et al.* (2000) destaca a região nordeste do Brasil como a mais vulnerável à ocorrência de florações de cianobactérias e conseqüentemente ao risco quanto à presença de toxinas. Isso se deve ao fato da região apresentar um longo período de estiagem, sendo necessária a construção de reservatórios para assegurar a disponibilidade hídrica durante esses períodos. Esses reservatórios por sua vez, acabam sendo um ambiente muito favorável para a floração desses indivíduos.

Segundo Bouvy *et al.* (2000), um ambiente pouco turbulento e com altas temperaturas favorece o aparecimento de espécies de cianobactérias, sendo que em seu estudo foram analisados 39 reservatórios do estado de Pernambuco e 31 deles acusaram a presença do gênero *Cylindrospermopsis*. Outras informações mais específicas sobre a caracterização das cepas não foram desenvolvidas para esse estudo, todavia a presença majoritária desse gênero mostra a compatibilidade dessa espécie para desenvolver-se em condições climáticas tropicais.

O gênero *Cylindrospermopsis*, como mostra a Tabela 3.1, é capaz de produzir saxitoxinas e cilindrospermopsinas (Ohtani *et al.*, 1992; Molica *et al.*, 2002). Embora as cepas brasileiras apresentem maior tendência de produzir saxitoxinas, já foram identificadas cepas capazes de produzir cilindrospermopsina (Bittencourt-Oliveira *et al.*, 2011). Outro aspecto relevante sobre a produção de cilindrospermopsina é que essa toxina pode se encontrar na forma extracelular, dissolvida na água. Dessa forma, a probabilidade de encontrar nas florações a toxina dissolvida é consideravelmente elevada. Chiswell *et al.* (1999), encontraram que em diferentes etapas do desenvolvimento de uma floração de *C. raciborskii* a concentração da toxina extracelular varia de 19 a 98% da toxina total produzida.

3.2.1 Cilindropermopsina

O primeiro registro de cilindropermopsina data de 1979 depois de um surto de hepatenterite, em Palm Island na Austrália, atribuído a ocorrência de uma floração da espécie *Cylindropermopsis raciborskii* em um reservatório de abastecimento de água. As cianobactérias produtoras dessa toxina são filamentosas e pertencem às ordens Oscillatoriales e Nostocales (Rzymiski e Poniedzialek, 2014). Além da espécie *Cylindropermopsis raciborskii* outros exemplos de espécies identificadas como produtoras da toxina são: *Aphanizomenon* (agora *Chrisosporum*) *ovalisporum*, *Anabaena lapponica*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Raphidiopsis curvata*, *Umezakia natans* e *Lyngbya wollei* (Buratti et al., 2017).

A produção de toxinas por cianobactérias está associada ao gene que codifica para as funções correspondentes à toxina. No caso da cilindropermopsina é o gene *cluster* CYN que codifica para funções de biossíntese, regulação e transporte da toxina. Um grande questionamento no campo é como algumas espécies devido a processos evolutivos perderam a capacidade de produzir cilindropermopsina e quais são os fatores ambientais que podem afetar. Há poucos registros de cianobactérias de água marinha produtoras de cilindropermopsina, os estudos são mais consolidados em espécies planctônicas (Rzymiski e Poniedzialek, 2014).

Tabela 3.2 Características físico-químicas da molécula de CYN (Royal Society of Chemistry, 2018)

Abreviação	CYN
Fórmula	$C_{15}H_{21}N_5O_7S$
Peso molecular	415,42 g/mol
Ponto isoelétrico	8,8
Outros	Solúvel em água e em solventes orgânicos

A cilindropermopsina (CYN) tem natureza zwitteriônica, ou seja, é um íon dipolar, que possui cargas elétricas opostas em diferentes átomos da molécula. Devido a essa propriedade é altamente solúvel em água. Sua molécula é um alcaloide tricíclico que consiste em um grupo guandinina tricíclica combinado com um hidroximetil uracilo (Buratti *et al.*, 2017).

A Figura 3.2 mostra a molécula e suas variantes, 7-epicilindropermopsina e a 7-desoxi-cilindropermopsina. Há registros de outras duas variantes dessa molécula, a 7-desoxi-desulfo-CYN e a 7-desoxi-desulfo-12-acetil-CYN, porém não existem estudos consolidados sobre sua natureza e seu potencial tóxico.

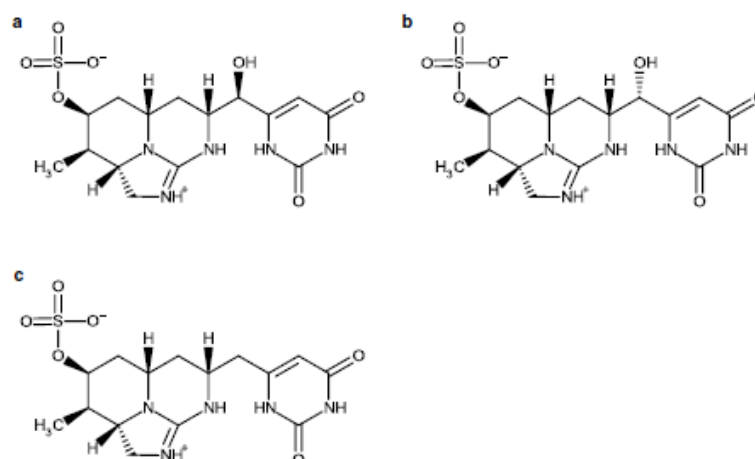


Figura 3.2 Estrutura química da CYN (a), 7-epi-CYN (b) e desoxi-CYN (c) (Buratti *et al.*, 2017)

Segundo Buratti *et al.* (2017), as concentrações de cilindrospermopsina dissolvida são geralmente maiores do que as intracelulares, podendo persistir em ambiente aquático durante um mês. Os fatores que influenciam a liberação dessa toxina na água estão relacionados a incidência de luz e temperatura.

Vários estudos mostram que a cilindrospermopsina é tóxica para diversos organismos. Além disso existem evidências de bioacumulação da toxina em vários níveis da cadeia alimentar. Segundo Ceballos *et al.* (2006), seu mecanismo de ação ocorre pela inibição da síntese proteica sendo o fígado o alvo principal, mas também foram observados danos severos em células renais, pulmonares e cardíacas.

A atual legislação brasileira referente ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, a Portaria MS 2.914/2011 do Ministério da Saúde, estabelece valores de concentrações recomendados para cilindrospermopsina de 1µg/L, valor que na Portaria nº 518/2004 era de 15 µg/L. A alteração no valor da concentração na Portaria de 2004 foi motivado, entre outros fatores, pelos resultados de estudos toxicológicos como o desenvolvido por Humpage e Falconer (2003) que propuseram o valor de 1µg/L a partir dos resultados obtidos em experimentos realizados com camundongos observando mudanças de peso no fígado e no rim dos animais mesmo com doses pequenas aplicadas.

Devido a sua estrutura hidrofílica, a cilindrospermopsina é dificilmente removida em sistemas de tratamentos convencionais de água, sendo necessária a aplicação de técnicas mais avançadas de tratamento para sua efetiva remoção.

3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado pode ser utilizado em sua forma granular (CAG) ou em sua forma pulverizada (CAP). O granular geralmente é utilizado em colunas de adsorção, semelhante a um filtro convencional, através do qual escoar a água durante o tratamento. Já o CAP é adicionado à água durante um tempo específico, conhecido como tempo de contato e, após o processo de adsorção é removido mediante operações de separação sólido/líquido de sedimentação, flotação ou filtração. A Tabela 3.3 mostra a comparação entre essas duas formas de carvão comumente utilizadas no tratamento de água.

Tabela 3.3 Comparação entre CAG e CAP (Bansal *et al.*, 2005 e Crittenden *et al.*, 2012).

Parâmetro	Carvão Ativado Pulverizado (CAP)	Carvão Ativado Granular (CAG)
Usos Principais	<ul style="list-style-type: none"> - Controle sazonal de compostos que conferem gosto e odor à água - Adsorção de pesticidas e herbicidas em concentrações baixas (< 10µg/L) 	<ul style="list-style-type: none"> - Controle de compostos orgânicos tóxicos presentes em águas subterrâneas; - Controle de subprodutos da desinfecção; - Barreira adicional para compostos orgânicos tóxicos ou que conferem gosto e odor à água.
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> - Menor custo comparado ao granular; - Fácil instalação na estrutura já existente no sistema de tratamento de água. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sistema contínuo que pode adsorver múltiplas substâncias orgânicas; - Possibilidade de regeneração; - Baixo consumo de carvão por volume de água tratado comparado com o CAP.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> - Dificil de ser reativado; - Condições de equilíbrio menos favoráveis (maior taxa de utilização de carvão) - Requer cuidados com o manuseio; - Aumento da produção de lodo; - Interação do carvão com desinfetantes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior custo comparado ao pulverizado; - Necessidade de dimensionamento da unidade; - Possível dessorção de moléculas adsorvidas; - Interação do carvão com desinfetantes.

No referente a granulometria, o CAP apresenta tamanho de partícula máximo de 100 μm enquanto o CAG tem tamanhos de grãos típicos na faixa de 0,59 a 2,38 mm (Summers *et. al.*, 2011)

Os pontos de aplicação das duas variantes de carvão ativado diferem e pesam na decisão de escolha para a utilização em estações de tratamento de água. A aplicação CAP pode se dar na água bruta, na entrada do filtro ou em uma unidade específica de mistura rápida. A sua alocação pode ser dar em diferentes etapas do tratamento, a quantidade necessária para a remoção dependerá da competitividade de outros compostos presentes na água com a molécula alvo por sítios ativos do carvão. A Figura 3.3 mostra os possíveis pontos de aplicação do CAP na tecnologia de ciclo completo.

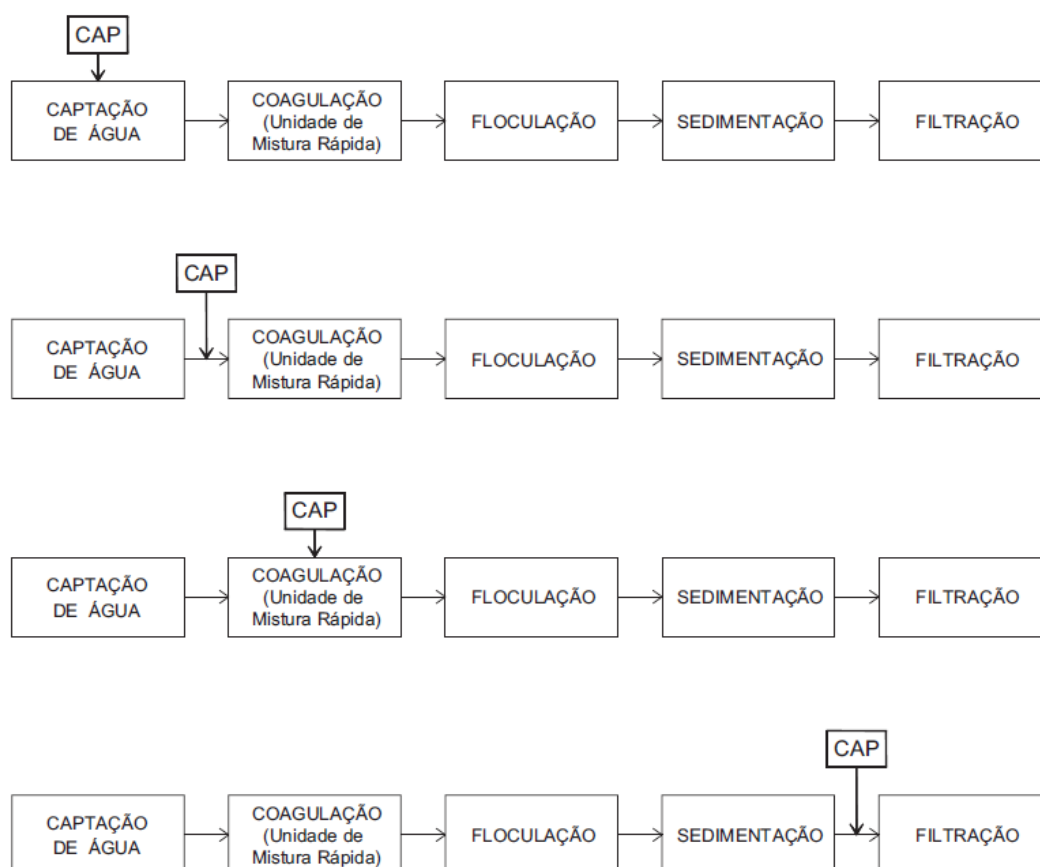


Figura 3.3 Possíveis alocações do carvão ativado pulverizado (CAP) (Brandão e Silva, 2006).

Por outro lado, o carvão ativado granular (CAG), como mostra a Figura 3.4, pode necessitar de uma unidade específica operando em by-pass pré ou pós filtração, havendo também a possibilidade de incorporá-lo ao filtro.

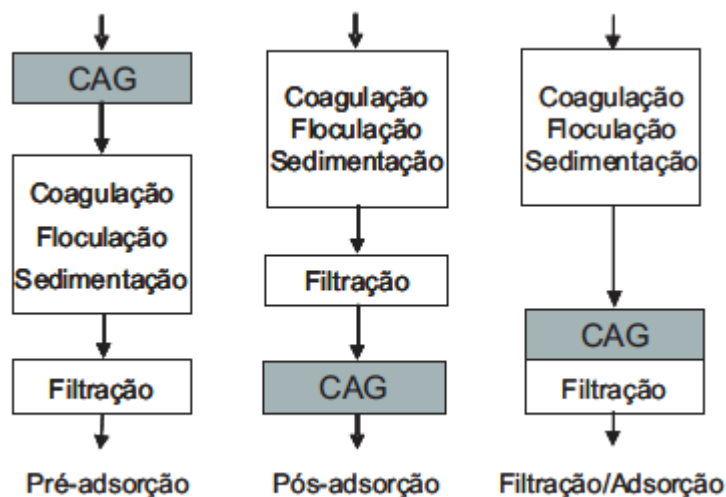


Figura 3.4 Possíveis alocações do carvão ativado granular (CAG) (Brandão e Silva, 2006).

3.3.1 Matérias-primas

Segundo Summers *et al.* (2011), uma grande variedade de materiais pode ser utilizada na fabricação do carvão ativado, seja em forma granular ou pulverizado, e dentre as matérias-primas mais utilizadas estão madeira, lignita, casca de coco e petróleo. A utilização de diferentes matérias-primas de origem local ou regional pode amenizar a problemática de escassez de recursos além de contribuir para a redução dos resíduos gerados por essas indústrias, podendo aproveitar materiais que normalmente seriam descartados e conceder a eles uma outra destinação.

A produção do carvão ativado envolve processos físicos e químicos. Dentre os processos físicos está a carbonização, ou seja, a queima da matéria-prima a temperaturas em torno de 700°C em ausência de oxigênio, para um maior controle da queima. A seguir, ocorre a ativação, que consiste no aumento da porosidade da estrutura física do carvão, sendo feita na presença de gases oxidantes como o gás carbônico a temperaturas em torno de 800 a 900°C. Os processos físicos descritos são aprimorados com a adição de algum agente químico ativador na matéria-prima, como o ácido fosfórico, o cloreto de zinco, entre outros.

A escolha da matéria-prima e o processo de produção do carvão ativado influenciam na qualidade e no desempenho do material durante o processo de adsorção. O processo de fabricação de carvões ativados é descrito na Figura 3.5, a sequência de processos depende da matéria prima utilizada.

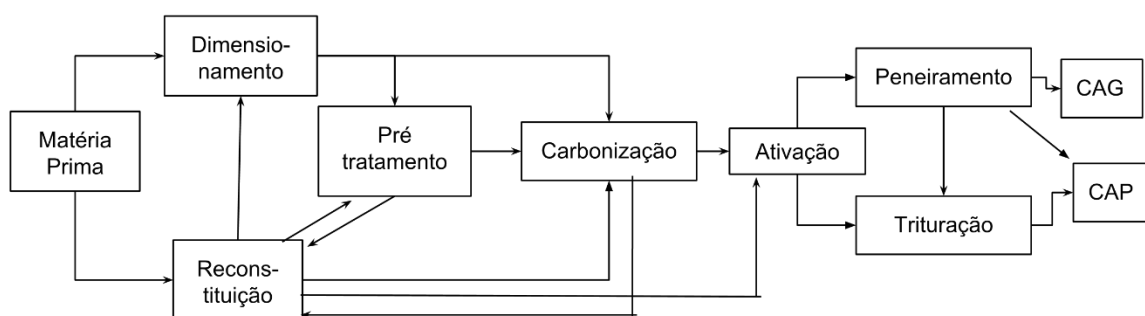


Figura 3.5 Fluxograma da fabricação de carvões ativados (Adaptado de Crittenden *et al.*,2012).

Segundo Crittenden *et al.* (2012), a ativação química é normalmente utilizada para matérias primas que contém celulose, combinando o processo de carbonização e ativação. A carbonização, antecedida por um processo de impregnação química, é facilitada e ocorre sob temperaturas mais baixas contrastando com cenários onde não há a presença desse material no precursor da matéria prima. O detalhamento sobre os fenômenos ocorrentes no processo de carbonização em uma ativação química é descrito na Figura 3.6

Como alternativa à produção de carvão ativado tem-se a utilização de carvões ativados previamente utilizados em tratamento, que podem ser regenerados por meio da dessorção e ativação, e então serem utilizados novamente no tratamento. No entanto, deve-se atentar ao fato de que na queima compostos retidos no carvão podem volatilizar e contaminar o meio ambiente.

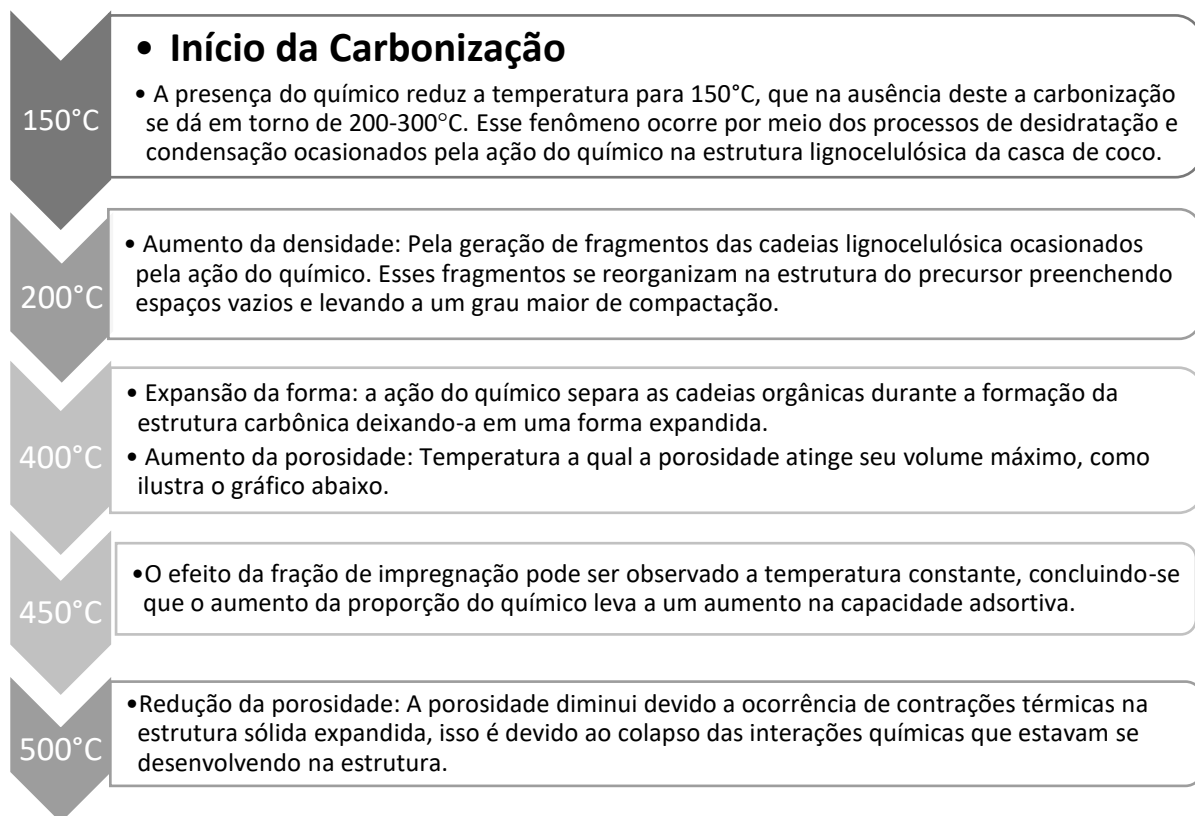


Figura 3.6 Descrição de fenômenos na carbonização decorrentes de ativação utilizando químico (Adaptado de Prauchner e Rodríguez-Reinoso, 2012).

3.3.2 Características Físicas e Químicas

A estrutura física do carvão ativado pode ser classificada segundo o diâmetro médio de seus poros, sendo: microporos primários (<1,2nm), microporos secundários (1,2-2nm), mesoporos (2-50nm) e macroporos (>50nm) (Summers *et al.*, 2011). Geralmente, tanto o Carvão Ativado Pulverizado (CAP) quanto o Carvão Ativado Granular (GAC), apresentam heterogeneidade de tamanhos de poros e formas, sendo que a distribuição de volumes dos poros é um dos parâmetros de escolha do carvão ativado e vai depender do tamanho e da conformação espacial da molécula alvo do tratamento. A Figura 3.7 ilustra a heterogeneidade de poros em um material adsorvente.

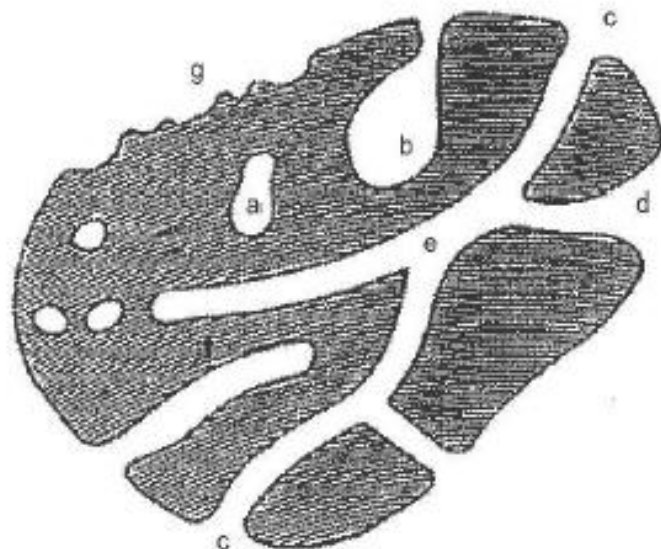


Figura 3.7 Formas de poros em um material adsorvente, sendo (a) poro fechado; (b) poro garrafa; (c) e (f) poros cilíndricos e (d) poro funil (Di Bernardo e Dantas, 2005).

O carvão ativado é um material altamente poroso com área superficial interna em torno de 800 a 1500m²/g. A área superficial BET é obtida a partir de informações fornecidas na isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET) que determina a quantidade de gás N₂ necessária para formar uma monocamada de N₂ na superfície do carvão.

A análise BET é utilizada para a caracterização dos poros do material adsorvente. Na teoria das isotermas de BET assume-se que a pressão na saturação do gás forma um número de camadas na superfície do adsorvente onde atuam forças de adsorção e forças que agem na condensação de vapores, predominante entre as camadas acima da primeira monocamada. A Figura 3.8 ilustra o preenchimento dos poros a uma respectiva pressão relativa e como ocorre a formação das camadas sobre a superfície adsorvente.

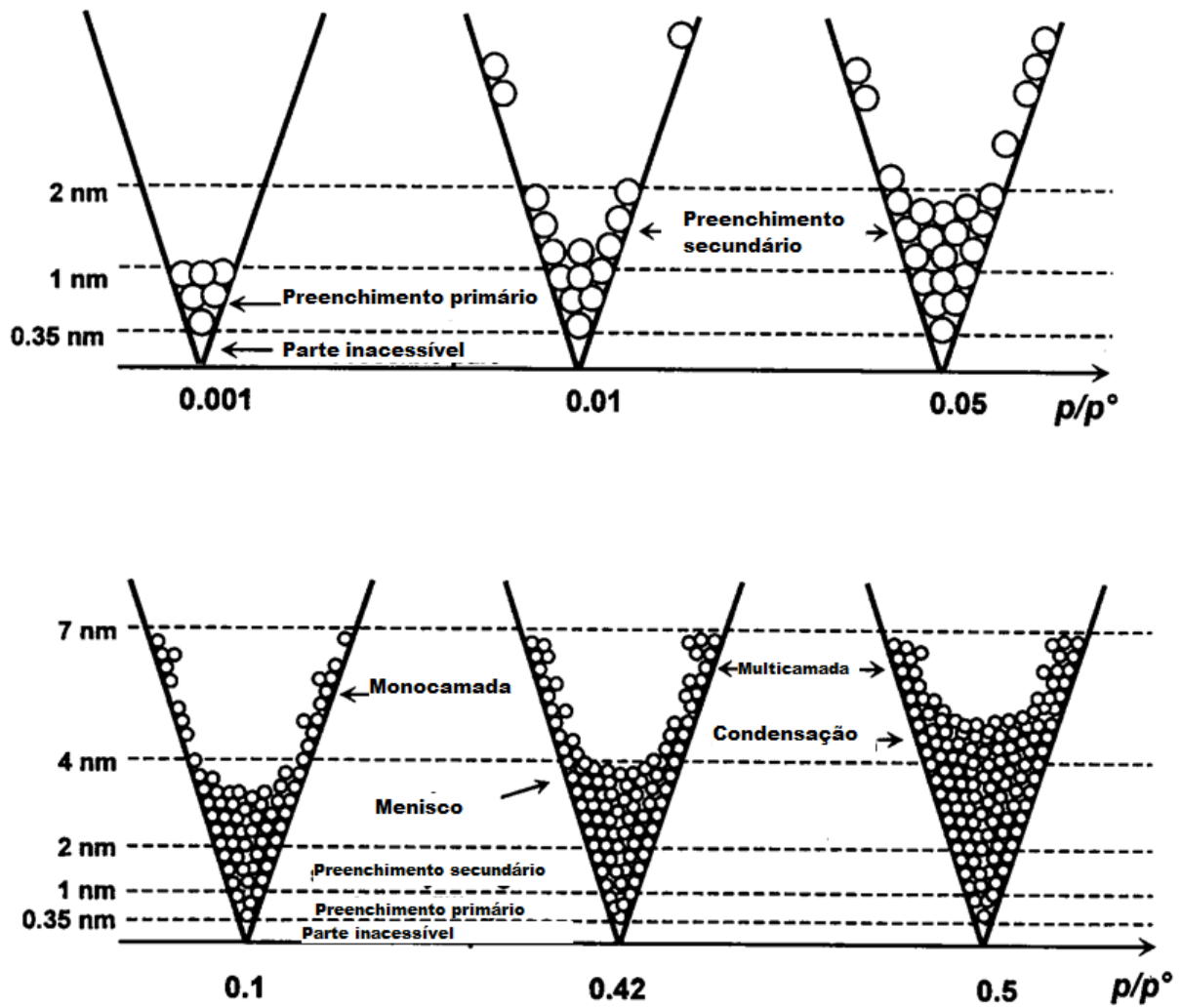


Figura 3.8 Preenchimento dos poros a uma respectiva pressão relativa. (Adaptado de Sapag, 2018)

O preenchimento dos poros pelo gás adsorvente na análise e a pressão relativa atuante modelam isotermas características que oferecem informações sobre os tipos de poros predominantes na estrutura do carvão. A Figura 3.9 ilustra os tipos de isotermas obtidos com análises de caracterização de poros.

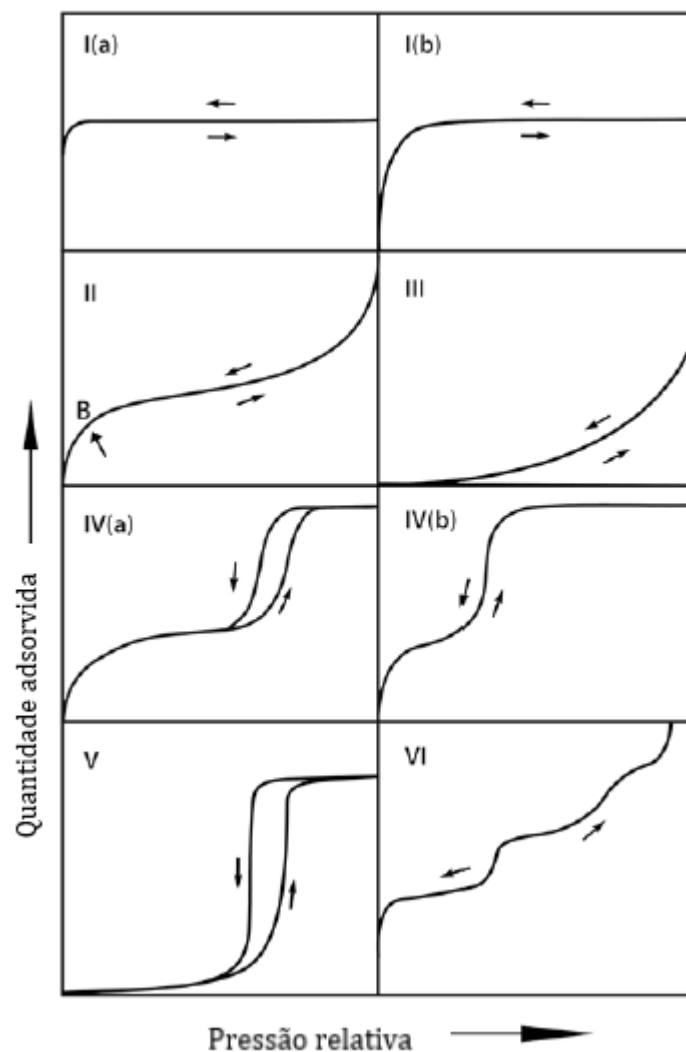


Figura 3.9 Tipos de isothermas para caracterização dos poros (Adaptado de Thommes *et al*, 2015)

Segundo Thommes *et al.* (2015), o tipo I é referente a sólidos com um número alto de microporos. Nesta, há uma alta quantidade de gás adsorvida em pressões muito baixas, caracterizando a predominância de poros pequenos, sendo a tipo I a) característica de microporos primários e a tipo I b) de microporos secundários.

No tipo II são característicos macroporos ou superfícies não muito porosas. O ponto “B”, ou o “joelho” da curva, geralmente corresponde ao fim da formação da monocamada e o começo das formações das multicamadas. Todavia, o tipo III não distingue ao fim da formação da monocamada, demonstrando que as interações entre o adsorvente e o adsorvato são fracas e as moléculas ficam agrupadas em sítios ativos mais favoráveis.

O tipo IV caracteriza adsorventes com volume significativo de mesoporos. Nesta, além da influência das ligações entre o adsorvente e o adsorvato, há também a influência das interações

moleculares em seu estado condensado. Inicialmente, há a formação de uma monocamada nas paredes dos mesoporos e logo após a condensação nos poros, como mostra a Figura 3.8. No caso IV a), a condensação por capilaridade é acompanhada pela histerese, o que ocorre quando o poro excede um certo tamanho e/ou como são conduzidas as condições do sistema de adsorção e temperatura. Entretanto, no caso IV b), acontece a reversibilidade da adsorção, fornecendo a ideia de que o adsorvente possui mesoporos de tamanhos menores, de formato cônico e cilíndricos com a extremidade cônica.

O tipo V inicialmente possui um comportamento próximo do tipo III, concluindo que as forças intermoleculares entre os adsorvente/adsorvato são fracas. Diante pressões relativas maiores, o agrupamento molecular leva ao preenchimento dos poros. Essas isotermas são observadas para adsorção de água em adsorventes micro e mesoporos hidrofóbicos.

A isoterma de tipo IV tem comportamento de um “degrau reversível”, representando a adsorção de camada por camada em uma superfície não porosa uniforme. Cada “degrau” representa a capacidade de cada camada adsorvente, e seu tamanho depende do sistema e da temperatura.

As isotermas BET possuem um comportamento característico para cada fração de ácido utilizada na ativação química do carvão. A Figura 3.10 mostra o comportamento esperado para as frações deste estudo, de $X_P = 0,54$ e $X_P = 0,24$.

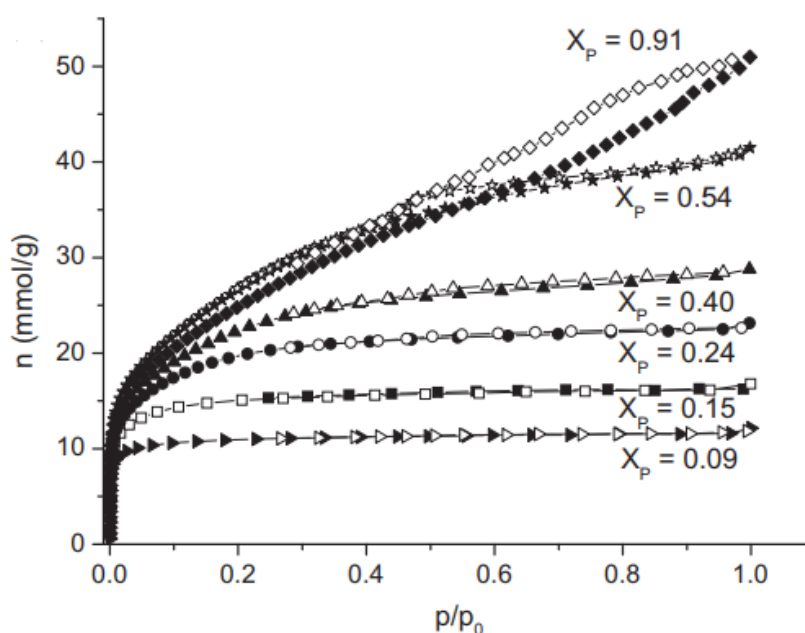


Figura 3.10 Isotermas da análise BET para cada fração de ácido fosfórico utilizada na ativação química (Prauchner e Rodríguez-Reinoso, 2012).

Diferentes materiais e diferentes condições de síntese dos carvões produzem diferentes características dos mesmos. A Figura 3.11 mostra as distribuições de poros características para cada tipo de matéria-prima.

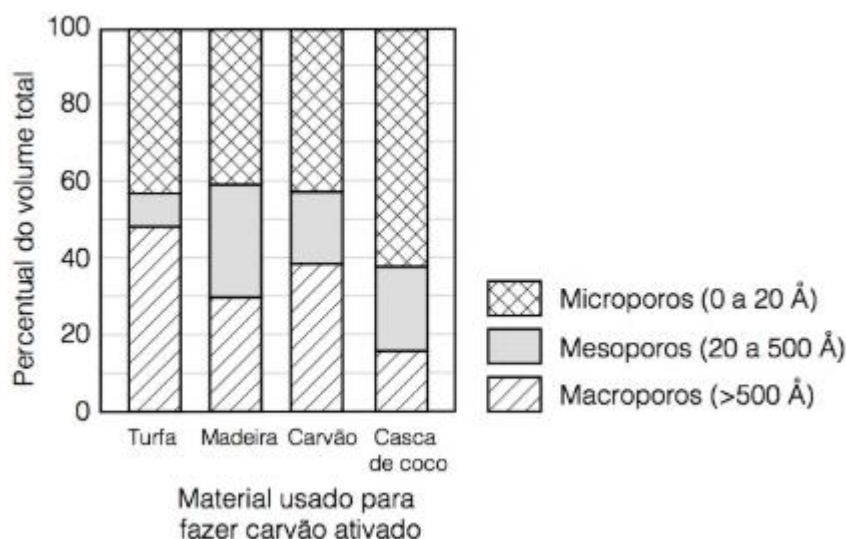


Figura 3.11 Distribuição de poros em carvões de diferentes matérias-primas (Howe *et al.*, 2012).

Parâmetros importantes na caracterização de carvões ativados são o número de iodo (NI) e o índice de azul de metileno (IAM), que estão relacionados ao volume de microporos e mesoporos presentes na estrutura do carvão ativado, respectivamente.

Outro parâmetro que influencia na adsorção da molécula é o valor de pH em a carga superficial do adsorvente é nula, expressado como ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A superfície do carvão é positivamente carregada quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} e negativamente carregada quando o pH da solução é mais alto que o pH_{PCZ} (Bansal e Goyal, 2005).

3.4 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

A utilização de carvão ativado tem ganhado espaço no âmbito do tratamento de água devido a sua efetividade na remoção de contaminantes que não são removidos no tratamento convencional. O carvão ativado pode remover componentes orgânicos dissolvidos que conferem sabor e odor à água e que podem oferecer risco à saúde humana.

A adsorção de uma substância em um material com capacidade adsorptiva envolve a acumulação na interface entre duas fases, gasosa e sólida ou líquida e sólida. A substância que se acumula é chamada de adsorvato e o sólido no qual o adsorvato se acumula é denominado adsorvente.

Materiais adsorventes geralmente são extremamente porosos, com considerável área superficial específica. No campo do tratamento de água são utilizados adsorventes como carvão ativado, resinas de carvão sintéticas e carbonáceas, zeólitos e argilas. Estes podem remover substâncias de natureza orgânica ou inorgânica.

3.4.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é controlada pela taxa de transferência de massa do soluto para a superfície adsorvente. Segundo Crittenden *et al.* (2012), a substância adsorvente pode interagir com o adsorvato por difusão de superfície e por difusão no poro, como mostra a Figura 3.12.

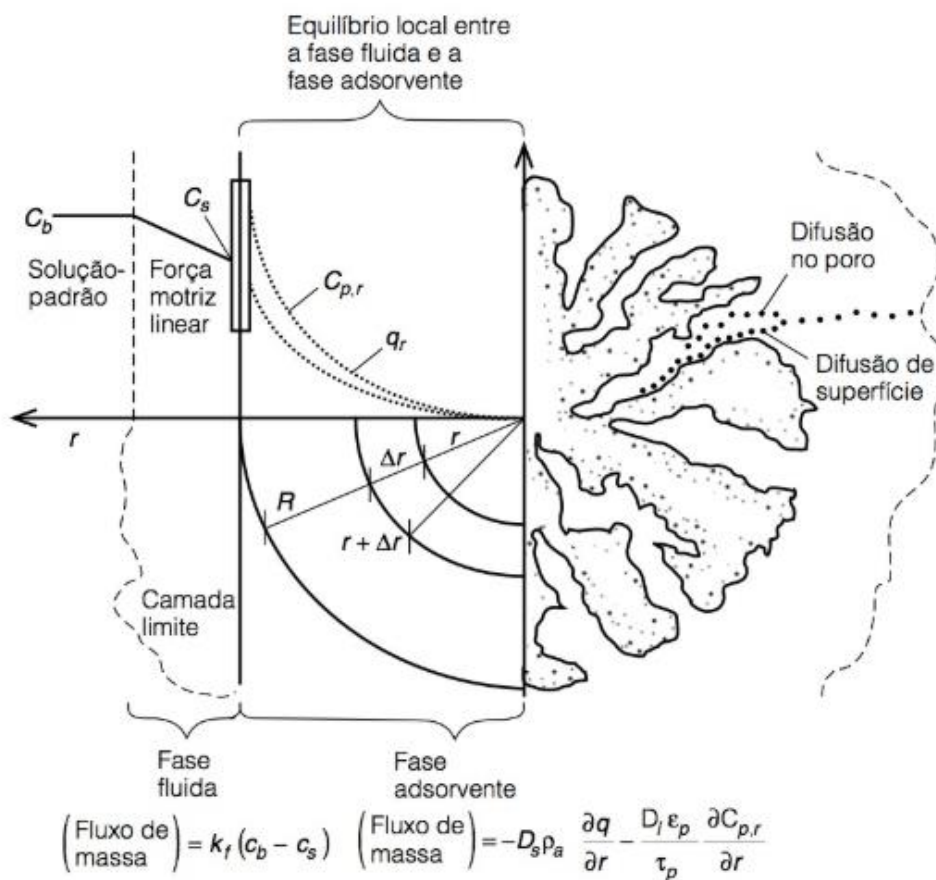


Figura 3.12 Mecanismos envolvidos na cinética de adsorção (Howe *et al.*, 2012).

A difusão no poro pode ser ignorada na maioria dos casos envolvendo um único componente devido à concentração no poro ser pequena comparado à concentração na superfície do adsorvato (Crittenden *et al.*, 2012). O modelo que inclui apenas a difusão na superfície é chamado de *Homogeneous Surface Diffusion Model* (HSDM). Nele são adotadas variáveis adimensionais que afirmam a condição isotrópica dos poros através da partícula, distorcendo da realidade, onde a partícula apresenta poros de diferentes formas e dimensões.

Os processos de transferência de massa entre a fase fluida e a fase adsorvente ocorrem em série e a fase mais célere tem um menor controle na cinética de adsorção. Em ambas as fases, a força motora é o gradiente de concentração do adsorvato na fase líquida e no interior do poro no equilíbrio. Os processos de difusão superficial nos poros são regulados essencialmente pela estrutura porosa do carvão ativado e as propriedades do adsorvato (Chowdhury *et al.*, 2012).

Segundo Chowdhury *et al.* (2012), a presença de outras substâncias na água pode interferir na adsorção de um determinado adsorvato. Isso se deve ao fator de competição por sítios de adsorção na superfície do adsorvente o que resulta em uma diminuição de pontos de adsorção e da cinética para a molécula alvo da remoção.

3.4.2 Isotermas de adsorção

A adsorção de moléculas pode ser descrita pela reação química: $A + B \rightleftharpoons A:B$, onde A é o adsorvato e B o adsorvente e A:B o componente adsorvido (Summers *et al.*, 2011).

A adsorção química consiste na troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos ligados à superfície do adsorvente, um fenômeno exotérmico e irreversível. A adsorção física é acompanhada da diminuição da Energia Livre de Gibbs, um processo favorecido termodinamicamente, mas reversível. As forças intermoleculares que agem sobre o adsorvato e o mantêm na superfície do adsorvente são as forças físicas intermoleculares de Van-Der-Waals, atração dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio. Além disso, outros fatores químicos podem influenciar e favorecer a adsorção como por exemplo reações químicas pontuais, alterações na estrutura molecular e na energia de ativação das reações.

Uma das mais importantes características de um adsorvente diz respeito a sua capacidade adsortiva para reter uma molécula específica em sua estrutura e é definido como a quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular. As isotermas fornecem informação sobre a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase líquida e a concentração na fase sólida a uma dada temperatura, estimando a capacidade adsortiva dos materiais

adsorventes. Ensaios de determinação das isotermas são realizados aplicando doses de carvão em um volume fixo de líquido com uma concentração estabelecida de adsorvato, no caso de carvão ativado granular é feita a pulverização, lavagem e secagem da amostra antes de efetuar os ensaios (Crittenden *et al.*, 2012).

A Equação 3.1 expressa o balanço de massa entre o adsorvato e o adsorvente e como a concentração de equilíbrio pode ser obtida mediante o ensaio de capacidade adsortiva para a obtenção de isoterma.

$$q_e = \frac{V}{M}(C_0 - C_e) \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde,

q_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato e adsorvente (mg de adsorvato/ g de adsorvente)

V = Volume do líquido (L)

M = Massa de adsorvente (g)

C_0 = Concentração inicial da fase líquida do adsorvato (mg/L)

C_e = Concentração de equilíbrio da solução aquosa de adsorvato (mg/L)

Uma série de modelos matemáticos que descrevem as concentrações de equilíbrio entre adsorvato e adsorvente foram desenvolvidos, dentre eles se destacam o modelo das isotermas de Freundlich e o modelo de Langmuir. O modelo de isoterma de Freundlich proporciona um ajuste melhor quando comparado ao modelo de Langmuir para CAG, onde há uma distribuição de sítios ativos com diferentes energias de adsorção (Crittenden *et al.*, 2012).

O Modelo de Freundlich é baseado em uma equação empírica utilizada para descrever a capacidade adsortiva de adsorventes heterogêneos, como o carvão ativado. A isoterma de adsorção de Freundlich é dada pela Equação 3.2 e sua forma linearizada está representada na Equação 3.3.

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde,

q_e = Quantidade adsorvida (mg de adsorvato/ g de adsorvente)

K = Constante de adsorção de Freundlich (mg/g) (L/mg)^{1/n}

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg/L)

$1/n$ = Constante de intensidade de adsorção de Freundlich

A constante K é proporcional à capacidade adsorvativa do carvão e a constante $1/n$ é inversamente proporcional ao número de sítios ativos disponíveis (Crittenden *et al.*, 2012). A Figura 3.13 ilustra a isoterma de Freundlich e seus parâmetros associados.

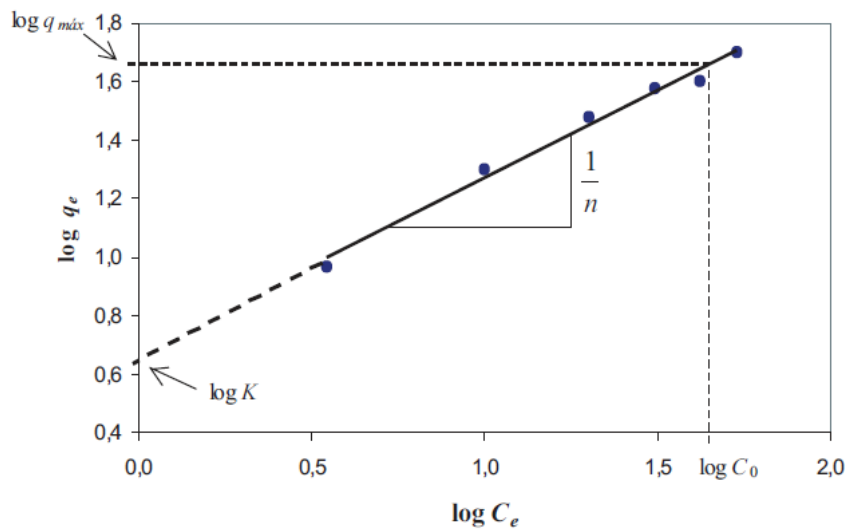


Figura 3.13 Isoterma segundo o modelo linearizado de Freundlich (Brandão e Silva, 2006).

O modelo de Langmuir descreve o equilíbrio de adsorção derivando-se de equações de equilíbrio que relacionam os sítios ativos disponíveis na superfície do carvão ativado e a quantidade de adsorvato que esse pode reter. O modelo de Langmuir é descrito pelas equações 3.4 e 3.5.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde,

q_e = Quantidade adsorvida (mg de adsorvato/ g de adsorvente)

$q_{m\acute{a}x}$ = Concentração máxima de adsorvato na superfície do adsorvente, quando todos os sítios de adsorção estão saturados (mg de adsorvato/ g de adsorvente)

b = Constante de adsorção de Langmuir (L/mg)

C_e = Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg/L)

A constante b é relacionada à energia de ativação e a $q_{m\acute{a}x}$ é a concentração de uma camada única de recobrimento do carvão ativado pelo adsorvato. A Figura 3.14 ilustra a isoterma de Langmuir e seus parâmetros.

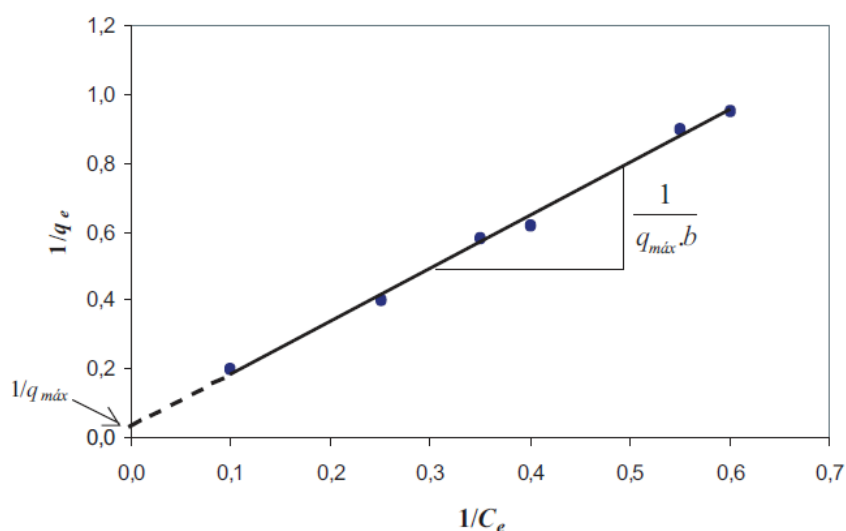


Figura 3.14 Isoterma segundo o modelo linearizado Langmuir (Brandão e Silva, 2006).

A tendência de uma molécula a ser adsorvida é função de sua afinidade com a água relativa a sua afinidade com o adsorvente. Geralmente, quanto mais hidrofóbico o poluente (ou menor solubilidade em solução aquosa), maior é a tendência de migrar da solução aquosa e adsorver na superfície do carvão ativado. Tal tendência é conhecida como *motivação de adsorção do solvente* (Summers *et al.*, 2011).

3.5 REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

A remoção de cilindrospERMOPSINA (CYN) por diferentes tecnologias de tratamento de água, incluindo adsorção em carvão ativado tem sido avaliada, entretanto, os estudos são escassos devido a prevalência dessa cianotoxina ser menor nos mananciais quando comparada com outras cianotoxinas como as microcistinas.

Um estudo realizado na Austrália por Hoeger *et al.* (2004), mostrou que o tratamento convencional composto por floculação/sedimentação, filtração e desinfecção foi capaz de remover uma fração considerável de CYN. A concentração na água bruta era de 1,17 µg/L, sendo 20,5% dessa toxina na forma dissolvida e a restante na forma particulada. O estudo mostra também que 38,1% de CYN foi liberado pelas células após o processo de floculação. Como pode ser observado a Figura 3.15, após a floculação houve uma remoção da ordem de 50% de CYN e após a filtração os níveis de cianotoxina não eram mais detectáveis.

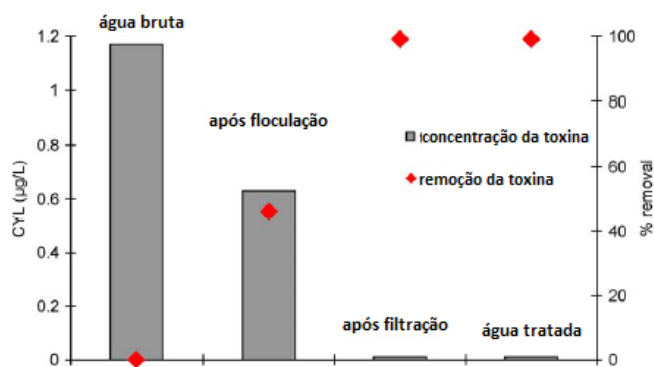


Figura 3.15 Eficiência do tratamento convencional para a remoção de CYN (Hoeger *et al.*, 2004)

De acordo com Hoeger *et al.* (2004), o tratamento convencional é efetivo na remoção da toxina em concentrações de aproximadamente 1 µg/L. Todavia, os autores alertam que para maiores teores de concentração da toxina, é necessária a aplicação de outras tecnologias de tratamento, como por exemplo o emprego de carvões ativados e membranas de nanofiltração.

Ho *et al.* (2008) avaliaram a remoção de cilindrospERMOPSINA no tratamento de água de um reservatório na Austrália usando carvão ativado. No estudo foi avaliado o desempenho na adsorção da cianotoxina de duas tipologias de carvões ativados em pó, sendo o tipo A à base de carvão mineral, ativado por meio de vaporização, e o tipo B à base de madeira, ativado quimicamente com ácido fosfórico. Além da tipologia e o método de ativação, os carvões se

diferenciaram pelo volume de microporos e a área BET, sendo o CAP A o que apresentou os maiores valores desses parâmetros. O ensaio foi realizado com concentrações de CYN variando de 2,7 a 37,4 µg/L. Na Figura 3.16 é ilustrado o resultado dos ensaios de adsorção obtido pelos autores.

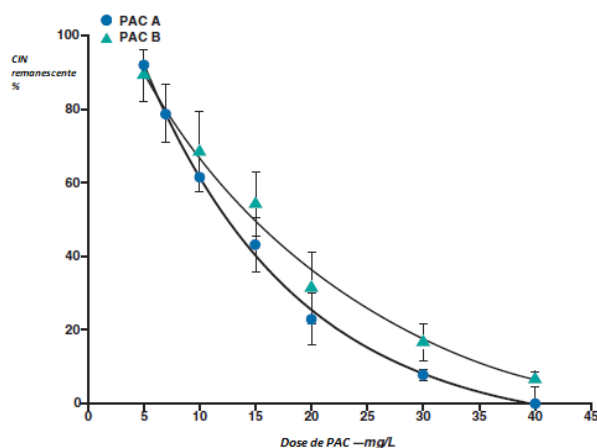


Figura 3.16 Resultados da adsorção de CYN (Ho *et al.*, 2008).

Para ambos os carvões foram obtidas curvas de adsorção semelhantes mesmo quando as concentrações iniciais de CYN variaram de 2,7 a 37,4 µg/L, o que mostra que na faixa de doses de CAP avaliadas, a concentração inicial da toxina não influencia na capacidade adsortiva dos carvões. Entretanto, o CAP A apresentou eficiência de remoção de CYN ligeiramente superior ao PAC B quando utilizado em doses superiores a 5 mg/L. A toxina foi totalmente removida com aplicação do PAC A na dose de 40 mg/L. A melhor capacidade adsortiva foi atribuída ao maior volume de microporos e área superficial do CAP A.

Costa *et al.* (2012), avaliaram carvões ativados pulverizados de diferentes origens e características físicas, e simularam distâncias internucleares da molécula de cilindropermopsina, concluindo que a molécula pode ser adsorvida em microporos primários dependendo de sua orientação, todavia, em microporos secundários a molécula pode adentrar facilmente e independente de sua orientação. Além disso, os autores apontaram para a necessidade de avaliar a influência dos constituintes do material lisado da cepa produtora de cilindropermopsina, dado a influência que esse material tem na competitividade por sítios ativos do carvão.

O estudo de Valencia-Cárdenas (2016) avaliou a adsorção de cilindropermopsina dissolvida em água ultrapura e na água do lago Paranoá em concentrações em torno de 100µg/L, em carvões ativados pulverizados de origem vegetal e de origem betuminosa utilizando tempo de

contato de 1 hora. Para o carvão de origem vegetal foram obtidas remoções de 97% e 85% de cilindropermopsina em água ultrapura e na água do Lago Paranoá, respectivamente. Por outro lado, o de origem betuminosa mostrou capacidade de remoção da toxina levemente menor do que o CAP vegetal (93% de remoção) enquanto seu potencial de remoção foi consideravelmente afetado pela matéria orgânica presente na água do lago Paranoá, atingindo uma eficiência de remoção de 59,7%.

Mariano *et al.* (2014) avaliaram a efetividade do carvão ativado em sua forma granular (CAG) na remoção de cilindropermopsina dissolvida em água deionizada. Foram empregados quatro tipos de CAG com características físicas distintas, sendo três de origem vegetal e um de origem mineral, como mostra a Tabela 3.4. E as concentrações iniciais de CYN foram da ordem de 14µg/L e o tempo de contato utilizado no estudo foi de 2 horas. Os resultados obtidos no estudo estão ilustrados na Figura 3.17.

Tabela 3.4 Características dos CAG estudados (Adaptado de Mariano *et al.*, 2014).

	CAG 2	CAG 3	CAG 4	CAG 5
Origem	Mineral	Vegetal 1	Vegetal 1	Vegetal 2
Área BET (m²/g)	1107	605	782,2	1091
Volume de microporos (cm³/g)	1,09	0,78	1,04	1,77
Volume de mesoporos (cm³/g)	0,47	0,08	0,13	0,34
Volume de macroporos (cm³/g)	0,12	0,05	0,06	0,05

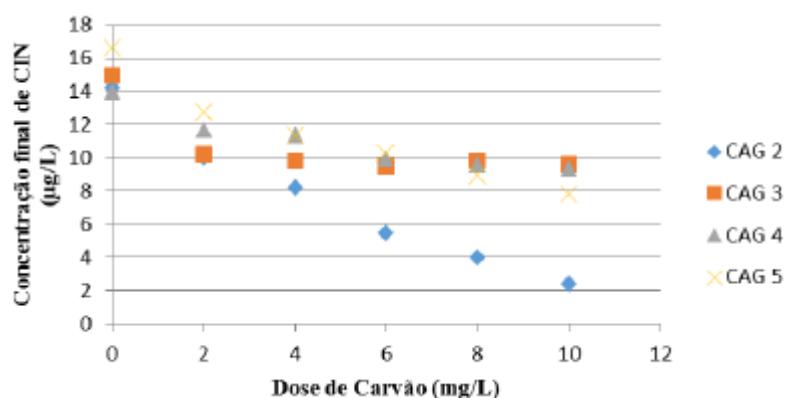


Figura 3.17 Remoção de CYN empregando CAG (Mariano *et al.*, 2014).

Mesmo com o volume de microporos, mesoporos e a área BET semelhantes, o CAG 2, de origem mineral, apresentou um melhor desempenho que o CAG 5 na remoção. Além disso, a diferença da remoção foi atribuída ao maior volume de mesoporos apresentados pelo CAG 2,

que pode ter favorecido a penetração da cianotoxinas. De acordo com Costa *et al.* (2012), a penetração de cilindrospermopsina em microporos depende da orientação da molécula.

Como pode ser observado, são os estudos que avaliaram a aplicação de carvões ativados em pó no tratamento de água contendo cilindrospermopsina, entretanto os estudos já efetuados sugerem que os carvões ativados com maior volume de microporos e mesoporos tendem a apresentar maior potencial de adsorção de CYN, e que o volume de microporos, mais especificamente de microporos secundários é de suma importância para o bom desempenho na remoção dessa cianotoxinas. Outra característica dos carvões avaliados nos diferentes estudos que parece favorecer a adsorção de CYN é a área superficial BET, de forma que os carvões que apresentam maior área superficial mostraram maior desempenho na remoção da toxina. Dessa forma, é importante dar continuidade aos estudos sobre remoção de cilindrospermopsina por carvões ativados, aprofundando na elucidação das características dos carvões ativados que favorecem a remoção da toxina.

Face a essas evidências, o presente estudo teve como objetivo avaliar, em escala de bancada, a influência sobre o potencial de adsorção de cilindrospermopsina que exercem a a área superficial e distribuição de microporos e mesoporos de dois carvões ativados sintetizados a partir da casca-de-coco sob condições de pirólise controladas, ativados quimicamente com duas frações em massa de ácido fosfórico.

4 METODOLOGIA

O trabalho experimental foi desenvolvido no laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química e no Laboratório Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, ambos da UnB. Para alcançar os objetivos propostos, o trabalho experimental foi distribuído em 3 etapas metodológicas, conforme esquema ilustrado na Figura 4.1.

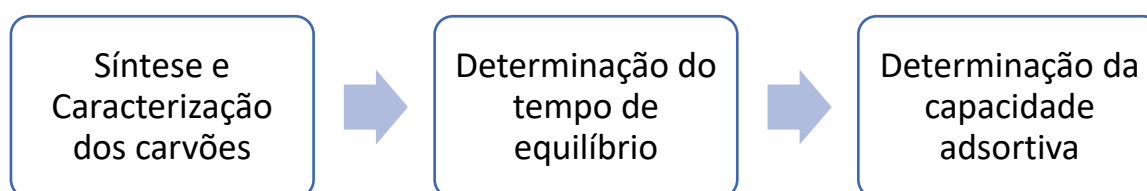


Figura 4.1 - Etapas metodológicas do estudo

A Etapa 1, que foi desenvolvida no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) onde foram sintetizados os carvões ativados com diferentes distribuições de volumes de poros a partir da casca-de-coco sob condições controladas de pirólise, bem como a caracterização física e química dos carvões.

A Etapa 2 compreendeu os ensaios para a determinação do tempo de equilíbrio dos carvões ativados que foi aplicado nos ensaios de capacidade adsortiva. Nessa etapa também foram obtidos os parâmetros da cinética de adsorção de cilindrospermopsina pelos carvões ativados avaliados.

Na Etapa 3 foram efetuados os ensaios para a determinação da capacidade adsortiva dos carvões para a obtenção das isotermas de adsorção e para a definição da dosagem do carvão ativado em sua forma pulverizada necessária para atingir residuais da toxina que atendem ao padrão de potabilidade.

4.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS

As técnicas analíticas empregadas no estudo são as descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Técnicas analíticas empregadas no estudo

Parâmetro	Método	Procedimento
pH	Potenciométrico	Medida direta com o pHmetro
Potencial Zeta (mV)	Mobilidade Eletroforética	Procedimento indicado pelo fabricante (Malvern, 2016)
Concentração de cilindrospermopsina ($\mu\text{g/L}$)	ELISA	Procedimento indicado pelo fabricante (ABRAXIS, 2014)

4.2 ÁGUA DE ESTUDO

A água utilizada no estudo foi a água ultrapura enriquecida com extrato lisado, obtido a partir de um cultivo de células liofilizadas de *Cylindrospermopsis raciborskii* produtoras de cilindrospermopsina. O material foi preparado pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – UFRJ e foi gentilmente fornecido pela Professora Raquel Moraes Soares.

O extrato lisado foi adicionado na água de forma que a concentração inicial fosse 60 $\mu\text{g/L}$. Embora essa concentração seja superior à encontrada em reservatórios com florações de *C. raciborskii*, foi escolhida para facilitar a quantificação da toxina por ELISA tanto nas amostras de água de estudo como após o processo de absorção.

A água de estudo será ajustada ao pH de 6,5, aproximando ao pH de um corpo hídrico. Uma vez preparada, a água de estudo foi caracterizada quanto à concentração inicial de cilindrospermopsina.

4.2.1 Obtenção do extrato lisado de cilindrospermopsina

Para obtenção da cilindrospermopsina, as células liofilizadas de *Cylindrospermopsis raciborskii* foram submetidas ao processo de gelo/degelo por cinco vezes consecutivas para promover o rompimento da membrana celular (lise) e, conseqüentemente, a liberação da toxina e de outros compostos intracelulares para o meio líquido. O material lisado foi submetido à filtração em membrana de fibra de vidro de 0,7 μm de retenção e posteriormente em membrana de éster de celulose, com retenção de 0,45 μm ., com o objetivo de remover os fragmentos das células lisadas. O extrato lisado e filtrado foi armazenado no freezer até o momento da preparação da água de estudo.

4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A síntese dos carvões ativados foi efetuada no Instituto de Química da UnB, mais especificamente no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) sob a orientação do Professor Marcos Juliano Prauchner.

O carvão ativado foi sintetizado a partir do endocarpo do coco (casca de coco), matéria-prima abundante no Brasil e que é utilizada nas pesquisas que o Professor Marcos Juliano vem realizando no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC). Foram sintetizados dois carvões ativados: CA-1 e CA-2, ambos provenientes da casca de coco, todavia com características físicas diferentes, ocasionadas pela diferença na proporção de ácido fosfórico utilizada na ativação.

A massa de matéria-prima utilizada para cada síntese foi 60g. A granulometria do material era de 80 x 140 Mesh ($0,177 \times 0,105$ mm). A Figura 4.2 ilustra a matéria-prima utilizada na síntese dos carvões.



Figura 4.2 - Material primário utilizado na síntese

E tendo como base os procedimentos descritos em Prauchner e Rodríguez-Reinoso (2012) foi desenvolvida a metodologia de síntese do material. A primeira etapa da síntese consistiu na impregnação do ácido fosfórico no material precursor, a casca de coco. Para a síntese dos carvões foram utilizadas frações em massa de ácido diferentes conforme ilustra Tabela 4.2, com o intuito de obter dois carvões com diferentes distribuições de volumes de microporos e mesoporos.

Tabela 4.2 Volume de ácido fosfórico utilizados na etapa de impregnação

	CA 1	CA 2
Relação em massa fósforo/precursor (g/g)	0,54	0,27
Massa de H₃PO₄ (g)	120,50	60,25
Volume necessário de H₃PO₄ (mL)	70,47	35,23

Para efetuar a impregnação, a matéria prima foi colocada em um béquer de 500 L juntamente com solução de ácido fosfórico. A mistura foi aquecida a 85°C em uma chapa de aquecimento e a temperatura foi controlada por meio de um béquer com água destilada com um termopar imerso, como mostra a Figura 4.3. Durante o processo de impregnação, a solução permaneceu em constante agitação magnética. Nesta etapa, uma placa de petri foi colocada para tampar o béquer, de modo a minimizar as perdas por evaporação.

A mistura permaneceu sob temperatura de 85°C durante 2 horas, para permitir a difusão completa do ácido fosfórico entre as partículas da casca de coco.

Transcorrido o período de aquecimento, a placa Petri foi retirada e a temperatura da chapa aumentada para 110 °C. A mistura permaneceu nessa temperatura até que a maior parte da solução evaporasse e formasse uma espécie de pasta granulada escura. Essa solução foi então levada para estufa a 105°C para evaporação e secagem por um período de aproximadamente 12 horas.

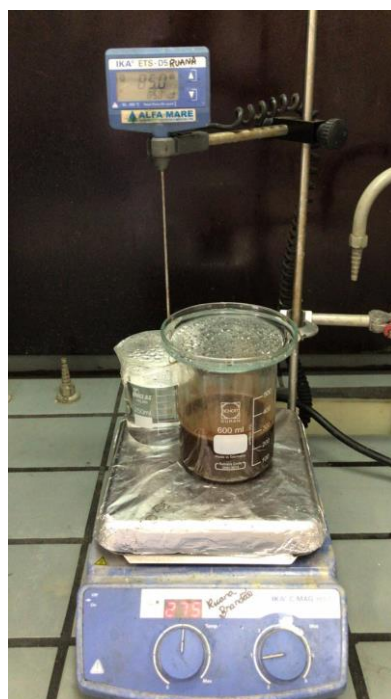


Figura 4.3 Impregnação do ácido fosfórico

A segunda etapa da síntese consistiu na carbonização do material impregnado. O material foi retirado da estufa e transferido para recipientes próprios para uso em fornos tubulares, cada recipiente comportava aproximadamente 30g de material. Para efetuar a carbonização, foi utilizado um forno Marca EDG, modelo EDG 10P-S. Para obter aproximadamente 25 g, foram necessários dois ciclos de carbonização para cada carvão ativado. O forno utilizado é ilustrado na Figura 4.4.

Para efetuar a carbonização, o material é alocado na parte interna do forno e então veda-se o equipamento com cola adesiva de juntas de motores a diesel, para garantir a atmosfera inerte durante a carbonização. O gás utilizado para garantir essa condição é o nitrogênio, o que impede o material de combustionar e formar cinzas durante a pirólise.

O forno foi programado para a temperatura de 450°C. Foram necessárias 2 horas para atingir a temperatura de pirólise. Assim que a temperatura foi atingida, o material permaneceu outras 2 horas sob a temperatura de 450°C.



Figura 4.4 Forno utilizado na etapa de carbonização

Finalizada a síntese dos carvões ativados, foi necessária sua lavagem para retirar o excesso do ácido não impregnado nas partículas do material precursor. A lavagem foi feita com água ultrapura à 60°C até que a água de lavagem apresentasse um pH em torno de 4. Foi utilizada também uma bomba a vácuo para dar celeridade ao processo. Após a lavagem, os carvões foram submetidos a secagem em estufa à 130°C por 12 horas.

Após a secagem, foi feita a caracterização granulométrica dos carvões ativados. A caracterização foi desenvolvida no laboratório de Geotecnia, do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, utilizando a sequência de peneiras destinadas a solos do tipo finos. O equipamento utilizado foi um agitador de peneiras Bertel com um reostato para controle de vibrações com intensidade máxima de amplitude 2mm. A amostra foi submetida à agitação por 20 minutos e então pesada para a caracterização inicial do material.

Tendo em vista a necessidade de redução do tamanho médio das partículas do carvão para atendimento à norma, o mesmo passou por processos de redução do seu tamanho granulométrico, até que 95% do material transpassasse a peneira ABNT 325, cuja abertura é de 0,044 mm (ABNT EB-2133,1991).

Os carvões ativados também foram caracterizados no equipamento Autosorb-1C, equipamento que fornece informações acerca da isoterma BET através de adsorção e dessorção de N₂ nas amostras de CAs. Os resultados interpretados de acordo com as metodologias sugeridas por Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Na equação de BET, admite-se que na pressão de saturação são formados números ilimitados de camadas sobre a superfície, sendo essa apresentada pela Equação 4.1. A Equação BET é utilizada para plotar um gráfico $\frac{p/p_0}{n(p_0-p)}$ em função de P/P₀, onde n é a quantidade de gás nitrogênio adsorvido (mol/g) em dada pressão relativa P, n_m é a capacidade do adsorvente e C uma constante relacionada com o calor de adsorção.

$$\frac{p/p_0}{n(p_0-p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad \text{Equação 4.1}$$

A constante C é geralmente muito grande, podendo ser considerada a relação $\frac{C-1}{C}$ igual a 1 e a inclinação da reta igual a $\frac{1}{n_m}$. Com o volume de n_m definido, é utilizada então a Equação 4.2, da Área Superficial BET.

$$S_{BET} = n_m \cdot N \cdot w \quad \text{Equação 4.2}$$

Nesta equação, N é o número de Avogadro e w a área ocupada por uma molécula do adsorvato, que, para o nitrogênio, é igual a 0,162.

Segundo Rodríguez-Reinoso *et al.* (1989), o volume de microporos é obtido pela relação de Dubinin–Radushkevich (DR), representada pela Equação 4.3, onde V é o volume de gás adsorvido na pressão relativa P/P_0 , V_0 volume de microporos, e A é a afinidade descrita por $A = RT \ln(P/P_0)$ e E a característica da energia livre de adsorção de um determinado sistema.

$$\frac{V}{V_0} = e^{-\left(\frac{A}{E}\right)^n} \quad \text{Equação 4.3}$$

Plota-se um gráfico $\log n$ versus $\log^2(P_0/P)$ e o coeficiente linear da reta reflete ao número aproximado de microporos. As pressões a serem plotadas no gráfico geralmente estão abaixo de 0,4 (Howe *et al.*, 2012).

Os carvões ativados também foram caracterizados quanto ao Número de Iodo (NI). Os ensaios para determinação do NI foram desenvolvidos de acordo com a norma ABNT NBR 12073/1991 e em duplicata para ambos os carvões. O método se baseia na obtenção da quantidade de iodo absorvido por 1 grama de carvão ativado pulverizado.

O ensaio do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) foi baseado na metodologia de Moreno-Castilla *et al.* (2000). A análise consistiu no acompanhamento, durante 7 dias, das variações do pH das suspensões de carvões contendo 1g de carvão em 20ml de água isenta de CO_2 . Como mostra a Figura 4.5, o ensaio foi desenvolvido usando a placa de agitação magnética do equipamento HACK DBO Track que permitiu a agitação continua das amostras durante todo o ensaio. A escolha desse equipamento se deu ao fato de comportar e agitar com mais segurança os Erlenmeyers de 50mL.



Figura 4.5 Ensaio para determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) dos carvões

As análises de potencial zeta dos carvões foram desenvolvidas no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern Panalytical. Consistiram em análises das suspensões de carvão utilizadas no ensaio de capacidade adsortiva com pH ajustado a 6,5 e sem o ajuste do pH.

4.4 CAPACIDADE ADSORTIVA

4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio dos carvões

Nesta etapa foram desenvolvidos os ensaios para determinação do tempo de equilíbrio dos carvões ativados CA-1 e CA-2, bem como para a avaliação da cinética de remoção de cilindrospermopsina pelos dois carvões avaliados.

Os ensaios de determinação de tempo de equilíbrio foram efetuados conforme a metodologia proposta pela American Society for Testing and Materials, ASTM (2000), referente à norma D3860-98. Embora a referida norma indique um tempo de contato equivalente a 2 horas, faz-se necessária a execução de ensaios para a obtenção de resultados mais acurados. Dessa forma, os ensaios de adsorção foram realizados em que o tempo de contato variou até o limite de 4 h. Para cada carvão os ensaios foram realizados em duplicata.

Para o desenvolvimento dos ensaios de adsorção, a referida norma exige que os carvões granulares sejam moídos até se obter uma fração de pelo menos 95% da massa total que passe pela peneira número 325 da ABNT, o que corresponde a partículas menores que 45 μm .

Os ensaios foram conduzidos em equipamento de teste de jarros Nova Ética, modelo 218/LDB, mantendo-se a velocidade de agitação em 150 rpm, utilizada no estudo de Valencia-Cárdenas (2016). Durante os ensaios a concentração inicial de cilindrospermopsina bem como a dosagem dos carvões em sua forma pulverizada permaneceram constantes. Sob temperatura (20°C) e pH 6,5, concentrações de 6 mg/L de carvão pulverizado foram aplicadas em beakers de 1 L contendo 500 mL de água de estudo. O conteúdo dos beakers foi mantido sob agitação por tempos de contato referentes a 0h, 1h, 2h e 4h, como ilustrado na Figura 4.6.



Figura 4.6 Determinação do tempo de equilíbrio

Finalizado o tempo de contato, as soluções de cada Becker foram filtradas em membranas de 0,22 μm de ester de celulose para separar as partículas de CA da fração líquida. As amostras foram submetidas a análise de pH e a seguir reservadas em freezer até sua análise para quantificação do residual de cilindrospermopsina pelo método ELISA.

4.4.2 Ensaio para determinação da capacidade de adsorção dos carvões

Segundo a norma D3860-98 (ASTM 2000), o ensaio para determinação da capacidade adsortiva de um carvão ativado consiste na adição de massas diferentes de carvão em recipientes contendo uma mesma concentração de adsorvato.

Assim, dosagens crescentes de 0, 3, 6 e 9 mg/L dos carvões ativados pulverizados foram aplicadas em beakers de 1L contendo 500 mL de água de estudo. As dosagens foram estipuladas com base no trabalho de Costa *et al.* (2012) onde foram analisadas as doses de 0, 3, 6, 9, 12 e 15 mg/L. O tempo de contato utilizado nos ensaios foi escolhido com base nos resultados dos ensaios de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio, descrito no item 4.4.1. Os ensaios foram efetuados no mesmo equipamento de agitação utilizado no ensaio descrito no item 4.4.1 adotando condições similares de mistura, temperatura constante (20°C) e pH constante.

Transcorrido o tempo de contato, as suspensões foram filtradas em membrana de éster de celulose de 0,22 μm . As amostras de permeado foram submetidas a análise de pH e reservadas em freezer até o momento da quantificação do residual de cilindrospermopsina pelo método ELISA.

De posse dos valores de concentração de cilindrospermopsina na água de estudo e na água tratada, foi determinada a quantidade de cilindrospermopsina adsorvida por massa de carvão ($\mu\text{g}/\text{mg}$) por meio da Equação 4.4.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V_T}{M_C \cdot 1000} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde,

q_e = Quantidade de cilindrospermopsina adsorvida por massa de carvão ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

C_i = Concentração inicial de cilindrospermopsina na água de estudo ($\mu\text{g}/\text{L}$)

C_e = Concentração de equilíbrio de cilindrospermopsina na água de estudo ($\mu\text{g}/\text{L}$)

V_T = Volume total da água de estudo utilizada (mL)

M_C = Massa de carvão utilizada (mg)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

Os carvões ativados avaliados no presente estudo, CA-1 e CA-2, foram sintetizados a partir de casca-de-coco, sob duas condições de ativação diferentes. A caracterização dos carvões incluiu granulometria, número de iodo, ponto de carga zero e potencial zeta. Além disso, foram feitos ensaios de caracterização da superfície do carvão por meio de análises de isotermas Brunauer-Emmett-Teller (BET).

5.1.1 Caracterização granulométrica dos carvões ativados

A matéria-prima, a casca de coco, apresentava uma granulometria no intervalo de 0,106 mm até 0,18 mm. Após o processo de síntese, foi realizada a caracterização granulométrica dos carvões ativados para verificar as mudanças que os processos envolvidos provocaram no material, em relação ao tamanho dos grãos.

A caracterização inicial do material foi feita com a sequência granulométrica de peneiramento fino, consistindo em peneiras de abertura de 0,044mm até 2mm. Como mostra a Figura 5.1, os dois carvões ativados, CA-1 e CA-2, apresentaram tamanhos de grãos compreendidos nesse intervalo característico à faixa de carvões ativados granulares, os quais apresentam tamanho de grãos entre 0,5 a 3mm (Crittenden *et al.*, 2012).

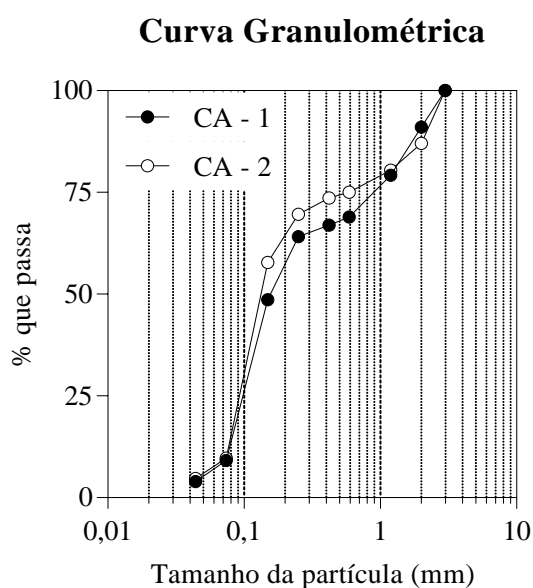


Figura 5.1 Curva Granulométrica dos carvões ativados sintetizados

5.1.2 Caracterização textural BET e distribuição do tamanho dos poros

A Figura 5.2 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos carvões quimicamente ativados com ácido fosfórico CA-1 e CA-2 utilizando diferentes relações de impregnação fósforo/precursor de 0,54 e 0,27, respectivamente.

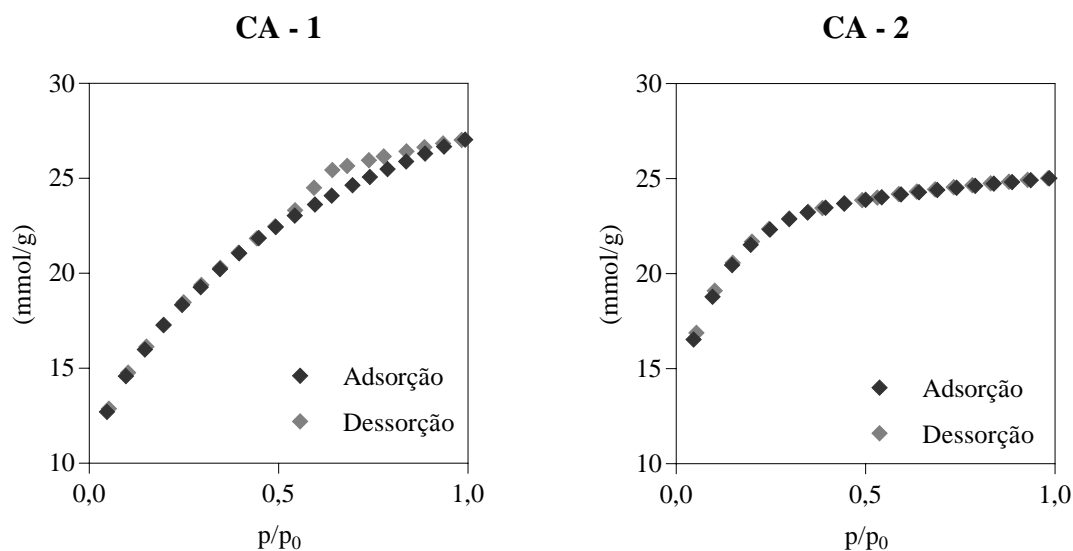


Figura 5.2 Isotherma de adsorção BET

O comportamento, em relação à forma, das duas isotermas foi o esperado para as relações de impregnação utilizadas em cada síntese. Percebe-se que a isoterma do carvão CA-1 se assemelha a uma isoterma de tipo IV (a), o que caracteriza um carvão com um volume mais expressivo de mesoporos devido a formação da histerese no momento de dessorção do nitrogênio. Esperava-se que ao efetuar a ativação com relação mássica de impregnação em torno de 0,54 que o carvão CA-1 apresentasse um volume maior de mesoporos. Entretanto, o formato da isoterma de adsorção revela que tal objetivo não foi alcançado, uma vez que a isoterma de dessorção não apresentou uma histerese acentuada característica de carvões mesoporosos. Nos estudos de Prauchner e Rodríguez-Reinoso (2012), o carvão que apresentou a razão 0,54 de ácido em sua síntese gerou um volume de mesoporos igual a 0,55 cm³/g, enquanto neste trabalho o volume foi de 0,33 cm³/g.

Os ensaios de adsorção de nitrogênio desenvolvidos no trabalho requereram a moagem dos carvões ativados, podendo ter prejudicado a área superficial e a porosidade desse material durante esse processo de quebra de partículas.

Já o CA-2 mostrou um comportamento característico de carvões com alto volume de microporos, se aproximando da isoterma tipo I(b) do modelo BET, a isoterma de Langmuir. Além disso, observa-se que a adsorção de N₂ foi maior nas pressões relativas menores e que o segmento inicial linear íngreme é seguido por uma porção linear quase horizontal, indicando a ausência de microporos secundários e mesoporos.

Entretanto, como mostra a Figura 3.10, a relação de impregnação de 0,54 utilizada no primeiro carvão apresentou um volume de nitrogênio adsorvido menor do que o esperado para a fração, que seria em torno de 35mmol/g.

O volume de microporos foi calculado utilizando a equação Dubinin–Radushkevich (DR). Já o volume de mesoporos foi calculado subtraindo o volume adsorvido na pressão relativa de aproximadamente 0,95 do volume de microporos da equação DR. A Tabela 5.1 apresenta os valores de área superficial BET, volume e distribuição de tamanhos dos poros dos carvões ativados quimicamente empregando frações de ácido de 0,54 para o CA-1 e de 0,27 para o CA- 2, de acordo com o modelo BET.

Tabela 5.1 Características físicas dos carvões utilizados.

	CA- 1	CA- 2
Área superficial BET (m ² /g)	1408	1735
Volume de microporos (cm ³ /g)	0,613	0,826
Volume de mesoporos (cm ³ /g)	0,331	0,038
Número de iodo (mg/g)	929,21	1194,87
Potencial Zeta, pH 6,5 (mV)	-37,5 ± 6,15	-48,5 ± 6,85
Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	2,10	2,28

Pode ser observada uma área superficial superior e equivalente a 1735 m²/g para segunda tipologia de carvão (CA-2), sendo que essa área é representada majoritariamente por microporos (95% do volume total de poros). Já primeira tipologia (CA-1) apresentou um volume menor de microporos foi menor, correspondendo a 61,6% do volume total de poros. Esperava-se com a diferença na fração de ácido utilizada uma área superficial equivalente entre as duas tipologias porém representadas por frações diferentes de micro e mesoporos.

De acordo com a literatura (Crittenden *et al.*, 2012) a área superficial BET de carvões ativados tende a variar entre 800 a 1500m²/g. Verifica-se que a área superficial BET do CA-1 apresentou um valor na faixa típica dos carvões ativados, entretanto o carvão CA-2 possui área superficial superior. Verifica-se ainda que ambos os carvões apresentam valores de área

superficial maiores do que os carvões que já foram utilizados nos estudos de remoção de CYN. O carvão com maior área superficial (1208 m²/g) foi avaliado por Ho *et al.* (2008) e este obteve uma melhor remoção de CYN em seu estudo, cuja concentração inicial era de 2,7 a 37,4 µg/L.

Vale ressaltar as limitações do porosímetro utilizado para desenvolver a caracterização textural dos carvões. O equipamento não consegue quantificar os microporos primários, sendo esses preenchidos pelo gás N₂ nos valores iniciais de pressões relativas, entretanto o equipamento não é sensível o suficiente para detectar esses pequenos volumes adsorvidos do gás. Dessa forma, as isotermas ilustradas na Figura 5.1 não incorporam os valores relativos correspondentes ao gás adsorvido pelos microporos primários.

Em concordância com os resultados das isotermas, o carvão com maior número de microporos apresentou maior número de iodo. O número de iodo do CA-2 foi superior aos encontrados nos estudos de Mariano *et al.* (2014) e Valencia-Cárdenas (2016).

5.1.3 Ponto de Carga Zero e Potencial Zeta dos carvões

Os valores dos Pontos de Carga Zero e Potencial Zeta estão representados na Tabela 5.1.

O Ponto de Carga Zero encontrado para os carvões sintetizados foi consideravelmente mais ácido quando comparado com carvões ativados avaliados em outros estudos sobre remoção de CYN. Valencia-Cárdenas (2016) encontrou valores de pH_{PCZ} dos carvões originários da madeira e betuminoso na ordem de 9. Isso se deve ao fato dos carvões tem sido sintetizados empregando processos de ativação química com ácido fosfórico, conferindo-lhes caráter ácido, sendo o CAP 1 levemente mais ácido por ter sido utilizada uma fração de ácido maior na sua ativação.

Os potenciais zeta negativos nas suspensões dos carvões ajustadas para o pH de 6,5 comprovam que a superfície de ambos os carvões se encontrava carregada negativamente durante os ensaios de adsorção. Esse comportamento eletrocinético pode favorecer a adsorção de CYN, considerando que a molécula, cujo ponto isoelétrico corresponde a 8,8, se encontra carregada positivamente na água de estudo nos valores de pH de 6,5 utilizadas nos ensaios de adsorção.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram inicialmente conduzidos para determinar o tempo de equilíbrio a ser utilizado na terceira etapa experimental nos ensaios de capacidade adsortiva.

5.2.1 Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

O intuito da realização dos ensaios de tempo foi fornecer as melhores condições de equilíbrio para favorecer a adsorção e adaptar as condições desses carvões não comerciais a um melhor desempenho na adsorção. A Figura 5.3 mostra o comportamento dos carvões nesses ensaios.

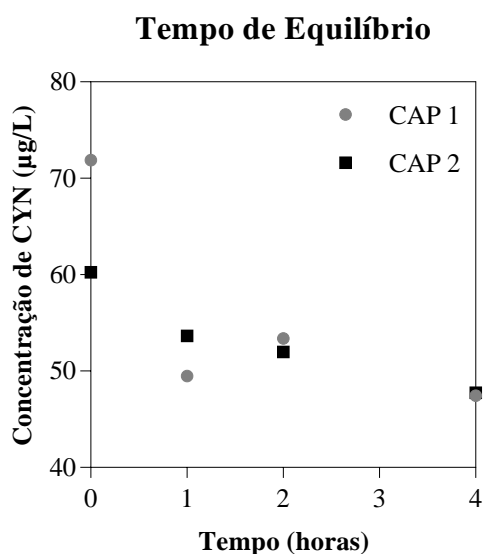


Figura 5.3 Variação da concentração de CYN em função do tempo para dose dos carvões ativados de 6 mg/L. Concentrações iniciais médias de CYN de 71,88 µg/L para o CA - 1 e 60,24 µg/L para o CA - 2.

Devido a limitações com a disponibilidade de material para efetuar as análises CYN pelo método ELISA das amostras coletadas em todos em todos os tempos avaliados, não foi possível analisar o comportamento dos carvões em intervalos de tempo menores. Entretanto, observando o comportamento dos gráficos da Figura 5.3, é possível inferir que no tempo de 4 horas, o carvão CA-1 estava próximo de atingir a concentração de equilíbrio. Esse tempo de equilíbrio também foi utilizado no ensaio de Costa *et al.* (2012), que utilizaram concentrações iniciais de CYN para o ensaio de adsorção com carvões comerciais semelhante à utilizada neste estudo.

Já o carvão CA-2 não parece ter atingido o equilíbrio no intervalo de 4 h de contato, provavelmente em decorrência da própria distribuição de tamanho de poros, maioritariamente representada por microporos. É possível que o maior percentual de microporos tenha limitado a adsorção de moléculas pequenas de matéria orgânica presentes na água de estudo, oriundas do material intracelular presente no extrato lisado das células de *C. raciborskii*, permitindo que o carvão ativado no intervalo de 4 h apresentasse ainda sítios disponíveis para a adsorção de moléculas de CYN.

Uma questão importante apontada por Costa *et al.* (2012), seria que a molécula de CYN pode adentrar em microporos de 0,8 nm, porém a depender de sua orientação de entrada no poro. Isso reduz a probabilidade de sua adsorção em microporos primários e diminui o potencial de adsorção em carvões que apresentam um volume desta tipologia de poros.

Face aos resultados obtidos, optou-se por adotar um tempo de contato de 4 h nos ensaios de capacidade adsorptiva dos carvões realizados na terceira e última etapa do trabalho.

Foi avaliado o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de ordem zero, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, de acordo com as metodologias propostas para um sistema reacional de densidade constante descritas por Levenspiel (2000). A Figura 5.4 apresenta o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados experimentais de acordo com os valores dos coeficientes de determinação (R^2).

Para o CA-2, a aplicação do método integral permitiu obter um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Por outro lado, foram encontradas dificuldades para modelar a cinética do CA-1 mediante o método de integração, sendo necessário utilizar o método diferencial para obter uma melhor aproximação da ordem da cinética do processo de adsorção da CYN.

O método diferencial utilizado para o CA-1 foi executado segundo a metodologia descrita por Levenspiel (2000). O método lida diretamente com a equação diferencial de taxa a ser testada, avaliando todos os termos da equação e testando a qualidade do ajuste da equação com os dados experimentais. Dessa forma, como mostra a Tabela 5.2, para o CA-1 foi encontrada uma ordem para cinética do processo adsorptivo de 0,623 uma constante aparente k' de 0,012 h^{-1} . Valores que indicam que a concentração de CYN exerce influência na taxa de adsorção da molécula no CA-1.

Para o CAP 2 foi utilizado o método de integração para a determinação dos parâmetros cinéticos, também descrito em Levenspiel (2000). Para o modelo de pseudo-segunda ordem, foi encontrada uma constante de reação k' de $0,001019 \text{ h}^{-1}$.

Tabela 5.2 Coeficientes dos ajustes dos modelos cinéticos utilizados.

	Ordem (n)	Constante aparente (k')	Coefficiente de ajuste (R^2)
CA-1	0,623	$0,012 \text{ h}^{-1}$	0,9754
CA-2	2	$0,0010 \text{ h}^{-1}$	0,9402

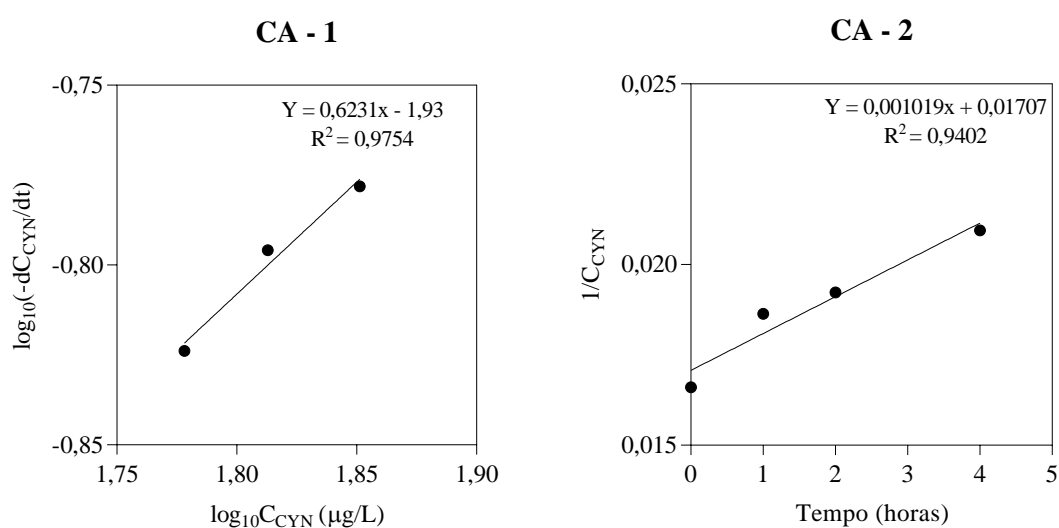


Figura 5.4 Modelos cinéticos de adsorção de CYN obtidos para os carvões ativados avaliados. Método diferencial para o CA - 1 e o Modelo de Pseudo-Segunda Ordem para o CA - 2.

Os valores baixos das constantes das taxas de adsorção de CYN nos carvões ativados indica que a taxa de adsorção de CYN é pouco favorecida na temperatura de 20°C na qual foram realizados os ensaios, provavelmente devido a limitações de natureza energética no estabelecimento das interações entre a molécula de CYN e os sítios de adsorção dos carvões ativados.

A Tabela 5.3 mostra as equações cinéticas que descrevem o modelo cinético de adsorção de CYN para os carvões ativados em questão.

Tabela 5.3 Equações dos modelos cinéticos. Onde D é a dosagem (mg/L) C_{CYN} é a concentração de CYN (µg/L) no tempo t (horas) e C_{CYN,0} a concentração no tempo 0 e n a ordem da reação

Equações da cinética	
CA-1	$-dC_{CYN}/dt = 0,012 * D * C_{CYN}^{0,623}$
CA-2	$1/C_{CYN} = 1/ C_{CYN,0} + 0,0010 * D * t$

5.2.2 Determinação da capacidade adsortiva dos carvões ativados

Os ensaios de capacidade adsortiva foram desenvolvidos em duplicata para as duas tipologias de carvões, utilizando o tempo de equilíbrio de 4 horas. A Figura 5.5 mostra o gráfico do decaimento da concentração da toxina com o aumento da dosagem de CA para ambos os carvões analisados.

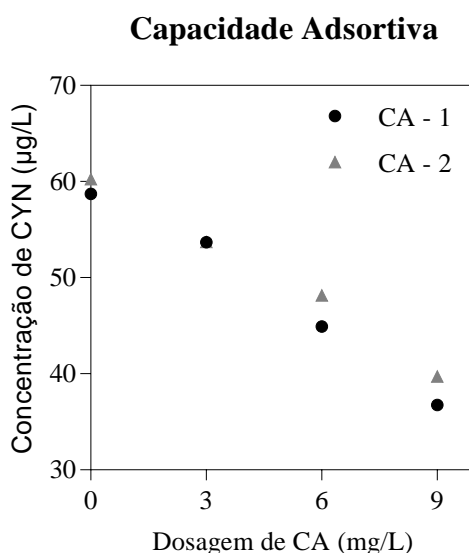


Figura 5.5 Perfil de variação da concentração de CYN em função da dose de carvão.

Concentrações iniciais de CYN de 58,73 µg/L para o CA- 1 e 60,26 µg/L para o CA-2.

Ambos os carvões tiveram desempenhos próximos na remoção de CYN. Para o CA-1 obteve-se uma remoção de 37,43% da cianotoxina presente na água e para o CA-2 a remoção foi de 34,11%.

Comparando os resultados de adsorção obtidos neste estudo com os observados por Costa *et al.* (2012), verifica-se que o carvão ativado que mais se aproximou das porcentagens alcançadas no presente estudo (30%) foi o de origem betuminosa, mesmo com a área BET

inferior e o volume de microporos superior, o volume de mesoporos deste CAP se sobressai ao CAP 2 mas não ao CAP 1.

Ho *et al.* (2008) obtiveram remoções semelhantes às encontradas neste estudo aplicando a mesma dosagem de CAP em água, mesmo com valores de área superficial (1208 e 519 cm²/g) e volume de microporos inferiores (0,32 e 0,098cm).

Embora os dados experimentais obtidos tenham sido poucos (apenas três pontos experimentais para cada repetição), fez-se uma tentativa por avaliar o ajuste das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir, que são modelos de adsorção para um único soluto. Os modelos foram escolhidos com base em estudos de Costa *et al.* (2012), Valencia-Cárdenas (2016), em que foram utilizados os referidos para prever a concentração do adsorvato entre a fase líquida e a fase sólida, em um contexto de equilíbrio de adsorção.

Entretanto, como mostra a Figura 5.6, as regressões lineares obtidas para o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich apresentaram valores de coeficientes do modelo negativos. coeficientes negativos, sendo o linear para o modelo de Langmuir e o angular para o de Freundlich.

Esses coeficientes são utilizados para os cálculos de constantes que revelam as condições em que se dá o fenômeno de adsorção. Os coeficientes de cada modelo estão listados na Tabela 5.4.

De acordo com as teorias envolvidas nos modelos, os valores negativos não apresentam significados físicos nem químicos. No modelo de Langmuir, o valor b_A é uma constante relacionada à energia de ativação.

O modelo de Langmuir tem suas limitações por considerar que todas as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície da adsorvente em sítios definidos e localizados; e que cada sítio pode acomodar somente uma molécula adsorvida, desconsiderando a formação de multicamadas, e que a energia livre da molécula ou espécie adsorvida é constante para todos os sítios e independe de outras espécies adsorvidas em sítios vizinhos (Ciola, 1981).

Tabela 5.4 Resultados dos coeficientes obtidos nas isotermas de Langmuir e Freundlich.

Coeficientes dos Modelos de Adsorção				
	Langmuir		Freundlich	
	Q_M (mg/g)	b_A (L/mg)	n	K_a (mg/g) (L/mg) ^{1/n}
CAP 1	0,999	-0,043	-1,032	1,923
CAP 2	1,859	-0,157	-4,773	0,684

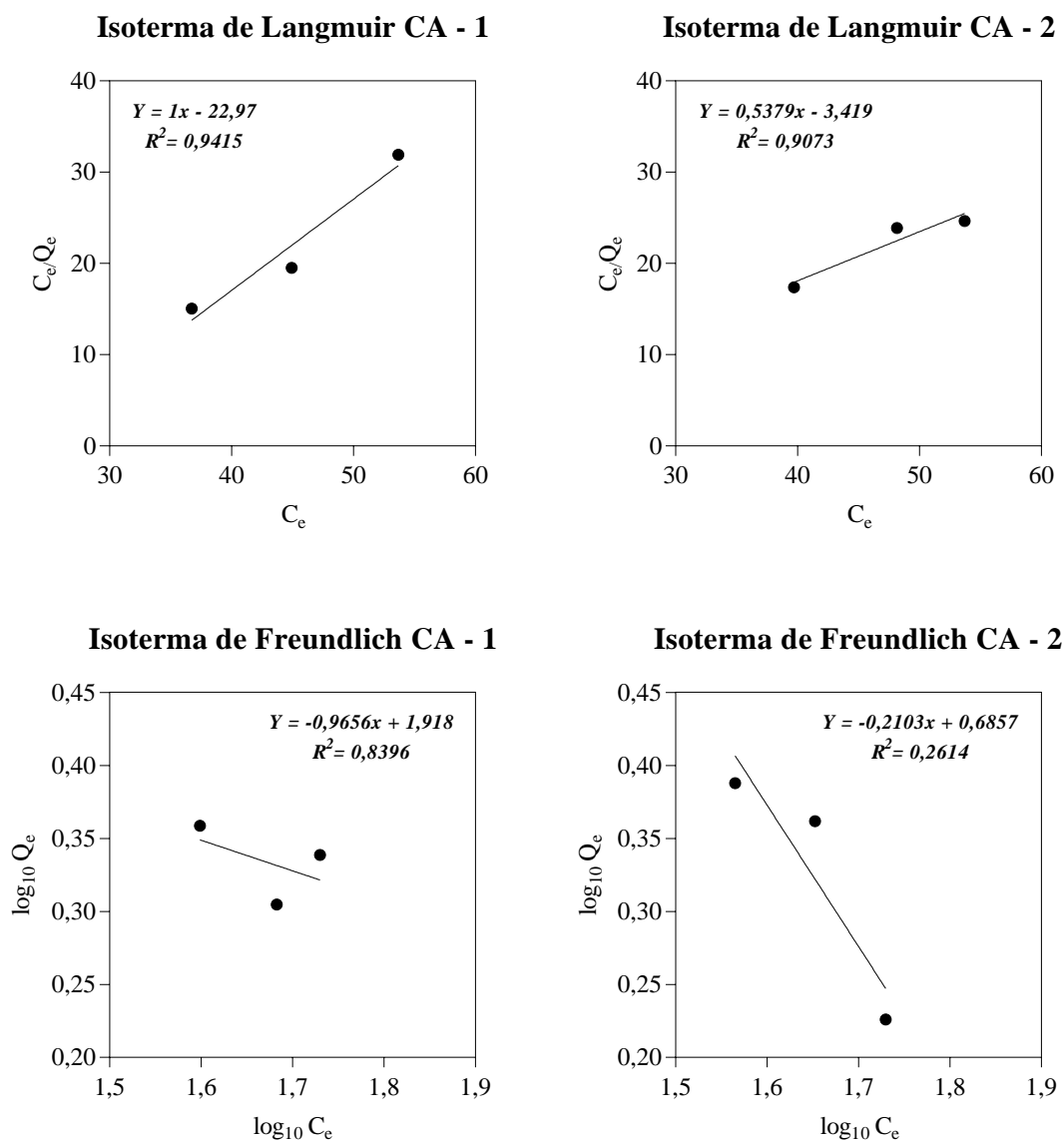


Figura 5.6 Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para os carvões ativados CA-1 e CA-2

O modelo de Freundlich é uma derivação do modelo de Langmuir que busca minimizar as fragilidades apontadas neste último modelo. Segundo Crittenden *et al.* (2012), o coeficiente n

retrata a heterogeneidade nos sítios do carvão em relação à energia e à entalpia. O coeficiente é dado pela Equação 5.1.

$$n = \frac{\Delta H_M^\circ}{RT} - \frac{r\Delta H_{ad}^\circ}{R} \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde, ΔH_M° é referente à energia média no sítio de adsorção e ΔH_{ad}° às mudanças na entalpia do sítio de adsorção, acompanhado da constante de proporcionalidade r . Um valor negativo de n pode significar um desequilíbrio nas variações de entalpia e energia de adsorção.

Os resultados podem ter sido influenciados pela presença de matéria orgânica oriunda do extrato lisado. O ideal seria efetuar os ensaios de capacidade adsorptiva empregando a toxina pura, o que é inviável e não representa as condições reais em que a toxina dissolvida se encontra nas florações em ambientes aquáticos, onde além da matéria orgânica intracelular, está presente a matéria orgânica natural do manancial.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Em relação à síntese dos carvões ativados, os resultados das caracterizações foram satisfatórios. Para o CA-1 utilizou-se uma fração massa de ácido por massa de precursor de 0,54 e obteve-se uma área superficial BET de 1408 m²/g e um volume de poros distribuídos de 0,613 cm³/g para micro e 0,331 cm³/g para mesoporos, confirmando o que se esperava para uma maior fração de ácido. Para o CA-2 a fração foi de 0,27 e a área superficial BET foi relativamente maior, apresentando um valor de 1735 m²/g e uma predominância maior de microporos equivalendo a 0,826 cm³/g em contraste com o menor número de mesoporos, de 0,038 cm³/g. O número de iodo confirmou a maior representatividade de microporos para o CA – 2 e o Potencial Carga Zero foi consideravelmente ácido para as duas tipologias, sendo eles de 2,10 para CA-1 e 2,28 para CA-2 e um ponto isoelétrico favorável para a adsorção.

Uma dificuldade encontrada para uma melhor execução dos ensaios de adsorção de CYN foi a moagem para atingir o diâmetro de partículas requerido nas normas de execução dos ensaios. Recomenda-se então iniciar a síntese com grãos menores da casca de coco, podendo assim minimizar as interferências causadas pelo desgaste nas partículas no momento da moagem.

O desempenho nos ensaios de adsorção das duas tipologias de carvões foram similares, ambos apresentaram uma remoção em torno de 30% para a concentração inicial de CYN de 60µg/L. Mesmo com área superficial BET menor, o CA 1 foi levemente melhor do que o CA 2. As duas tipologias se diferem também nos volumes de distribuição do tamanho de poros, o que pode ter sido determinante para o melhor desempenho do CA 1. Sendo esse o que apresentou um volume maior de mesoporos, comprovando os resultados dos estudos que apontam que a molécula de CYN é melhor adsorvida em mesoporos.

Como recomendação, sugere-se realizar a síntese com uma fração maior de ácido fosfórico por precursor. Esse incremento da fração pode gerar um volume maior de mesoporos e conseqüentemente uma melhor performance na adsorção de CYN. Pode ser feito também, para um melhor entendimento de como se dá fenômeno de adsorção em materiais sintetizados a partir de casca de coco e com os processos descritos neste estudo, um estudo de como os grupos funcionais do material sintetizado interagem com a molécula de CYN.

Ainda no intuito de aprofundar os conhecimentos da adsorção de CYN por carvões ativados, recomenda-se a utilização de técnicas de detecção que podem inferir qual variante da molécula

de CYN possui uma maior afinidade com a superfície de carvões ativados sintetizados a partir da casca de coco e ativados quimicamente a uma certa fração de ácido fosfórico.

E por fim, avaliar o desempenho na adsorção de carvões com procedências semelhantes utilizando a matriz oriunda de algum manancial, onde pode ser estudada com mais profundidade a competição da matéria orgânica natural com a molécula CYN por sítios ativos do carvão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- American Water Works Association. (2011). *Water quality and treatment: A handbook on drinking water*. Sixth Edition. New York: McGraw-Hill.
- American Society for Testing And Materials. (2008) *ASTM D 6586-03: Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests*. ASTM International.
- Andrade, R. C. (2014) *Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico* Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Material Alternativo Lignocelulósico.
- APHA, AWWA e WEF (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 edição, Washington D.C., EUA.
- ASTM. American Society for Testing Materials (2000). *Standards on Activated Carbon*. Second Edition . Filadélfia, EEUU.
- Azevedo, S., Brandão, C.C.S.B. (2003). “Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano.” FUNASA.
- Bansal, R. C., Donnet, J. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. p. 487.
- Bansal, R. C. e Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 497p.
- Bernardo, D. (2006). Arranjo das unidades de dupla filtração, taxas de filtração, e carga hidráulica disponível e modo de operação. A experiência brasileira e a contribuição do PROSAB. p. 301–504.
- Bouvy, M., Falcão, D., Marinho, M., Pagano, M., Moura, A. (2000) Occurrence of *Cylindrospermopsis* (Cyanobacteria) in 39 Brazilian tropical reservoirs during the 1998 drought. *Aquatic Microbial Ecology*, v. 23, n. 1, p. 13–27.
- Brandão, C. C. S.; Silva, A. S. (2006) Remoção de cianotoxinas por carvão ativado. In: PÁDUA, V. L. de (Coord.) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap. 10, p. 415-465.

- Bruaner, S., Demis, W. S. E Teller, E. (1940). "Theory of the van der Walls adsorption of gases." *Journal American Chemistry Society*, 62, 1723-1732.
- Bittencourt-Oliveira, M. d. C., Piccin-Santos, V., Kujbida, P. e Moura, A. d. N. (2011). Cylindrospermopsin in Water Supply Reservoirs in Brazil Determined by Immunochemical and Molecular Methods. *Journal of Water Resource and Protection* 3(6), 349-355.
- Buratti, F. M., Manganelli, M., Vichi, S., Stefanelli, M., Scardala, S., Emanuela, T., Funari, E. (2017). Cyanotoxins: producing organisms, occurrence, toxicity, mechanism of action and human health toxicological risk evaluation. *Archives of Toxicology*, v. 91, n. 3, p. 1049–1130.
- BRASIL. (2011) Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Portaria n.2914. Brasília, DF. *Diário Oficial (da) República Federativa do Brasil*, n. 239, seção 1, p. 39-46.
- Carmichael, W W. (1994). The toxins of Cianobacteria. *Scientific America*, v. 270, n. January, p. 64–72.
- Chiswell, R. K., Shaw, G. R., Eaglesham, G. K., Smith, M. J., Norris, R. L., Seawright, A. A. e Moore, M. R. (1999). Stability of Cylindrospermopsin, the Toxin from the Cyanobacterium, *Cylindrospermopsis raciborskii*: Effect of pH, Temperature, and Sunlight on Decomposition. *Environmental Toxicology* 14, 155-161.
- Chorus, I.; Bartram, J. (1999) Toxic Cyanobacteria in water: a guide to public health consequences, monitoring and management. World Health Organization. London and New York. 416 p.
- Chowdhury, Z., Summers, R. S., e Westerhoff, G. P. (2012). *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*. AWWA - American Water Works Association.
- Ciola, R. (1981). Fundamentos da catálise. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, SP, 377p.
- Costa, D. S.; Vizzotto, C. S.; Primo, M. C.; Brandão, C. C. S. (2012) "Remoção de cilindrospermopsinas por meio de adsorção em carvões ativados produzidos no Brasil".

- Anais do XXXIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Editora da ABES. 7p.
- Crittenden, J. C., Berrigan, J. K., Hand, D. W. (2012). Introduction to Adsorption Phenomena. Adsorption, in MWH's Water Treatment: Principles and Design.
- Crittenden, J.C., Reddy, P.S., Arora, H., *et al.* (1991) Predicting GAC performance with rapid small-scale column test.
- De Ceballos, B. S. O., Azevedo, S. M. F. O., Bendate, M. M. A. Fundamentos biológicos e ecológicos relacionados as cianobactérias. In: PÁDUA, V. L. de (Coord.) Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Cap. 2, p. 23-81.
- De La Cruz e Armah A. (2013) A review on cylindrospermopsin: the global occurrence, detection, toxicity and degradation of a potent cyanotoxin. Environmental Science: Processes & Impacts, v. 15, n. 11, p. 1979.
- Di Bernardo, L. E Dantas, A. D. B. (2005) Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol 2, 2 Ed. RiMa, São Carlos/SP.
- Francischetti, J. (2010) Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. Tese de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH. TD – 09/10, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 182p.
- Hand, D.W, Crittenden J.C., Asce, M., Thacker, W.E. (1984). Simplified models for design of fixed-bed adsorption system.
- Ho, L., Newcombe, G. (2010). Granular Activated Carbon Adsorption of 2-Methylisoborneol (MIB): Pilot- and Laboratory-Scale Evaluations. Journal of Environmental Engineering, v. 136, n. 9, p. 965–974.
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., E Newcombe, G. (2011) Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*, 45(9), 2954-2964.

- Ho, L., Slyman, N., Kaeding, U., E Newcombe, G. (2008). Optimizing PAC and chlorination practices for cylindrospermopsin removal. *Journal - American Water Works Association*, 100(11), 88-96.
- Hoeger, S. J., Shaw, G., Hitzfeld, B. C., Dietrich, D. R. (2004). Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon*, v. 43, n. 6, p. 639–649.
- Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Tchobanoglous, G. (2016) *Princípios de Tratamento de Água*. São Paulo, SP: Cengage.
- Humpage, A. R.; Falconer, I. R. (2003). Oral toxicity of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin in male Swiss albino mice: Determination of no observed adverse effect level for deriving a drinking water guideline value. *Environmental Toxicology*, v. 18, n. 2, p. 94–103.
- Kleinteich, J., Hildebrand, F., Wood, S. A., Cires, S., Agha, A., Quesada, A., Pearce, D. A., Convey, P., Kupper, F. C., Dietrich, D. R. (2014). Diversity of toxin and non-toxin containing cyanobacterial mats of meltwater ponds on the Antarctic Peninsula: A pyrosequencing approach. *Antarctic Science*, v. 26, n. 5, p. 521–532.
- Levenspiel, O. (2000) *Engenharia das Reações Químicas*, Tradução da 3ª ed., Editora Blucher.
- Mariano, D. J. K., Brandão, C. C. S., Vizzotto, C. S. (2014). Remoção de cilindrospermopsinas por meio de adsorção em carvão ativado (estudo de caso). XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, n. 1, p. 8.
- Molica, R. J. R., Onodera, H., García, C., Rivas, M., Andrinolo, D., Nascimento, S., Meguro, H., Oshima, Y., Azevedo, S. M. F. O. e Lagos, N. (2002). Toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae) isolated from Tabocas reservoir in Caruaru, Brazil, including demonstration of a new saxitoxin analogue. *Phycologia* 41(6), 606-611.
- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, V. M., Carrasco-Marin, F. (2000). “Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation”. *Carbon*, 38, 1995-2001.
- Ohtani, I., Moore, R. E. e Runnegar, M. T. C. (1992). Cylindrospermopsin: A Potent Hepatotoxin from the Blue-Green Alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Journal of the American Chemical Society* 114(20), 7941-7942.

- Pantelic, D., Svircev, Z., Simeunovic, J., Vidovic, M., e Trajkovic, I. (2013). Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. *Chemosphere*, 91(4), 421-441.
- Prauchner, Marcos J.; Rodríguez-Reinoso, Francisco. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 152, n. March, p. 163–171, 2012.
- Sapag, K. (2018). Notas de Aula. Adsorção. Universidad Nacional de San Luis. San Luis: Argentina
- Rodríguez-Reinoso, F., Garrido, J. Martín-Martínez, J., M. Molina-Sabio, M., Torregrosa, R. (1989) The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons. *Carbon*, v. 27, n. 1, p. 23–32.
- Royal Society of Chemistry. Chemspider. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/>>. Acesso em: 14 set. 2018.
- Rzyski, P., Poniedziałek, B. (2014). In search of environmental role of cylindrospermopsin: A review on global distribution and ecology of its producers. *Water Research*, v. 66, p. 320–337.
- Sant'anna, C.L.; Azevedo, M.T.P.; Werner V.R.; Camila R.D.; Ríos F.; Carvalho, L.R. (2008). Review of toxic species of Cyanobacteria in Brazil. *Algological Studies* 126: 251-265.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P. Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069.
- Törökne, A., Asztalos, M., Bankine, M., Bickel, H., Borbély, G., Carmeli, S., Codd, G. A., Fastner, J., Huang, Q., Humpage, A. R., Metcalf, J. S., Rabai, E., Sukenik, A., Surányi, G., Vasas, G. E Weiszfeiler, V. (2004). Interlaboratory comparison trial on cylindrospermopsin measurement. *Anal Biochem [Analytical biochemistry]* 332(2), 280-284.
- Valencia-Cárdenas, D. (2016). Avaliação em escala de bancada da remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carvão ativado utilizando quitosana e sulfato de alumínio como

coagulantes. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-191/2016, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 132p.

Voltan, P. E. N., Dantas, A. D. B., Paschoalato, C. F. R., Di Bernardo, L. (2016) Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 21, n. 2, p. 241–250