

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº080

P  
P  
E  
Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO  
DA MICROCISTINA-LR POR CARVÃO ATIVADO

*Paulo Wagner Sampaio da Silva*

PPEQ - Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química  
CEP. 50740-521 – Cidade  
Universitária- Recife - PE  
Telefaxes: 0-xx-81- 21267289

Recife/PE

Novembro/2005

**Paulo Wagner Sampaio da Silva**

# **AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DA MICROCISTINA-LR POR CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Meio Ambiente

Orientador: Prof<sup>a</sup> D.Sc. Maria Fernanda Pimentel  
Universidade Federal de Pernambuco

Co-Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Nelson Medeiros  
Universidade Federal de Pernambuco

Colaborador: Dr. Renato José Reis Molica  
Instituto Tecnológico de Pernambuco

Recife, 2005

**S586a**

**Silva, Paulo Wagner Sampaio da**

Avaliação do processo de adsorção da microcistina-LR por carvão ativado / Paulo Wagner Sampaio da Silva. – Recife: O Autor, 2005.

85 f. ; il. (algumas color.), gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPEQ, 2005.

Inclui referências bibliográficas e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Cianobactérias. 3. Microcistina-LR. 4. Carvão ativado. 5. Adsorção. I. Título.

**660.2 CDD (22. ed.)**

**BCTG/2006-74**

Dissertação de mestrado defendida e aprovada em 07 de novembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Professora Dra. Maria Fernanda Pimentel Avelar (UFPE)  
(Orientadora)



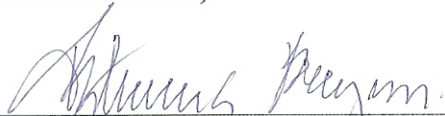
Professor Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (UFPE)  
(Co-orientador)



Pesquisador Dr. Renato José Reis Molica (ITEP)  
(Colaborador)



Professor Dr. César Augusto Moraes de Abreu (UFPE)  
(Examinador interno)



Dra. Fátima Maria Miranda Brayner (ITEP)  
(Examinador externo)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao DEUS, Único e Soberano, Criador do Universo, executado com tamanha complexidade e perfeição;

A minha FAMÍLIA que, mesmo distante, dá-me forças para enfrentar os obstáculos, em busca do crescimento pessoal e profissional;

Aos meus orientadores, prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Fernanda Pimentel, Dr. Renato José Reis Molica e o prof. Dr. Nelson Medeiros. À prof<sup>ª</sup>. Fernanda e a Renato, pela atenção e paciência dispensadas a mim no processo de assimilação de um novo conhecimento e a permanente disponibilidade no apoio à execução deste trabalho e a Nelson, pela orientação e importante contribuição na parte de modelagem cinética;

À equipe do laboratório de microalgas (LEMI-ITEP) pela amizade e saudável convivência, em especial à colega Tarciana Dionisio pela colaboração na execução dos experimentos, sempre pronta a ajudar, e pelas sugestões sempre bem vindas;

À direção do Instituto Tecnológico de Pernambuco-ITEP pela disponibilidade do uso de suas instalações, laboratórios do LEMI e LQA (Laboratório de Qualidade de Água), dando-nos acesso irrestrito para a realização dos nossos experimentos;

Ao professor Emerson Jaguaribe, da Universidade Federal da Paraíba pelos carvões ativados empregados neste trabalho;

À professora Dra. Valdinete Lins pela boa vontade em ceder a utilização da sua mesa agitadora;

A TODOS os meus colegas e amigos que direta ou indiretamente nos apoiaram na execução desta dissertação de mestrado.

## ***DEDICATÓRIA***

À minha incansável mãe, Prof<sup>a</sup> MARLENE SAMPAIO, que mesmo distante torce e me acompanha em oração, e graças as suas orações e às virtudes herdadas cheguei até aqui, acompanhada de todo meu amor e admiração.

Ao meu pai Sr. DANIEL RAMOS. Mesmo sendo de poucas palavras sinto o seu imenso amor por mim. Eu o amo pelo que és e pelos passos que trilhou nos quais me espelhei também.



***Distante, muito mais distante***

*Um anjo de pessoa,  
Seu nome ... Taysa!  
Um amor de pessoa,*

*....*

*Quando anjos partem,  
Deixam a todos órfãos da sua generosidade,  
Do seu rosto meigo, da sua ternura...*

Paulo Wagner

## **SUMÁRIO**

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>                                     | 15 |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                          | 20 |
| 2.1 Cianobactérias e suas toxinas                        | 20 |
| 2.1.1 Neurotoxinas                                       | 22 |
| 2.1.2 Hepatotoxinas                                      | 23 |
| 2.2 Hepatotoxina microcistina-LR                         | 24 |
| 2.3 Processos de remoção da microcistina-LR              | 26 |
| 2.3.1 Processos de oxidação                              | 26 |
| 2.3.1.a Oxidação por cloração                            | 26 |
| 2.3.1.b Oxidação por ozônio                              | 28 |
| 2.3.1.c Oxidação por permanganato de potássio            | 29 |
| 2.3.1.d Oxidação por ferrato de potássio ( $K_2FeO_4$ )  | 30 |
| 2.3.1.e Oxidação por Fenton                              | 30 |
| 2.3.1.f Oxidação por Foto-Fenton                         | 31 |
| 2.3.2 Remoção através de radiação ultravioleta (UV)      | 32 |
| 2.3.3 Remoção por processos e filtração e osmose reversa | 32 |
| 2.3.4 Processos de adsorção                              | 33 |
| 2.3.4.a Adsorção por argila natural                      | 33 |
| 2.3.4.b Adsorção por carvão ativado (CA)                 | 34 |
| <b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>                           | 38 |
| 3.1 Adsorção                                             | 38 |
| 3.1.1 Teorias da adsorção                                | 39 |
| 3.1.1.a Teoria de Langmuir                               | 40 |
| 3.1.1.b Teoria de Freundlich                             | 42 |
| 3.1.1.c Teoria de BET                                    | 43 |
| 3.2 Carvão ativado (CA)                                  | 44 |
| 3.2.1 Produção do carvão ativado                         | 44 |
| 3.2.2 Avaliação da qualidade do carvão ativado           | 46 |



|           |                                                                                                  |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.2.a   | Adsorção de iodo .....                                                                           | 46        |
| 3.2.2.b   | Adsorção de azul de metileno .....                                                               | 46        |
| 3.2.2.c   | Teor de cinzas .....                                                                             | 47        |
| <b>4.</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                                                  | <b>48</b> |
| 4.1       | Carvões ativados .....                                                                           | 48        |
| 4.1.1     | Processo de produção dos carvões ativados .....                                                  | 48        |
| 4.1.2     | Caracterização dos carvões ativados .....                                                        | 49        |
| 4.1.2.a   | Caracterização físico-química .....                                                              | 49        |
| 4.1.2.b   | Avaliação de adsorção do carvão em fase gasosa ...                                               | 49        |
| 4.1.2.c   | Avaliação de adsorção do carvão em fase líquida ....                                             | 50        |
| 4.2       | Microcistina-LR .....                                                                            | 50        |
| 4.2.1     | Cultivo da cepa NPJB-1 .....                                                                     | 50        |
| 4.2.2     | Extração da microcistina-LR .....                                                                | 51        |
| 4.2.3     | Pré-purificação (extração em fase sólida) .....                                                  | 52        |
| 4.2.4     | Purificação e quantificação da microcistina-LR .....                                             | 52        |
| 4.3       | Experimento de adsorção em batelada: estudo cinético .....                                       | 54        |
| 4.4       | Isotermas de adsorção .....                                                                      | 55        |
| <b>5.</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                              | <b>56</b> |
| 5.1       | Purificação da microcistina-LR .....                                                             | 56        |
| 5.2       | Carvão ativado (CA) .....                                                                        | 59        |
| 5.2.1     | Características do carvões ativados .....                                                        | 59        |
| 5.3       | Cinética de adsorção da microcistina-LR pelo carvão ativado<br>do mesocarpo do coco verde .....  | 60        |
| 5.3.1     | Avaliação da capacidade de adsorção .....                                                        | 60        |
| 5.3.2     | Comportamento cinético .....                                                                     | 61        |
| 5.4       | Isotermas de adsorção da microcistina-LR pelo carvão ativado<br>do mesocarpo do coco verde ..... | 62        |
| 5.5       | Isoterma de equilíbrio associada à modelagem cinética.....                                       | 67        |
| <b>6.</b> | <b>CONCLUSÕES .....</b>                                                                          | <b>74</b> |
| <b>7.</b> | <b>ETAPAS FUTURAS .....</b>                                                                      | <b>75</b> |
| <b>8.</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                                          | <b>76</b> |

## ***LISTA DE TABELAS***

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b><i>Tabela 2.1:</i></b> Características gerais das cianotoxinas.....                                      | 21 |
| <b><i>Tabela 5.1:</i></b> Caracterização dos carvões ativados.....                                          | 59 |
| <b><i>Tabela 5.2:</i></b> Capacidade adsortiva de microcistina-LR por carvões ativados de baixo custo ..... | 65 |
| <b><i>Tabela 5.3:</i></b> Valores obtidos a partir da otimização de parâmetros cinéticos do modelo .....    | 72 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1:</b> Ciclo básico da água (Ciclo Hidrológico).....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 15 |
| <b>Figura 2.1:</b> (A) anatoxina-a, (B) homoanatoxina-a, (C) anatoxina-a(s) e (D) saxitoxinas (alterações em R1, R2, R3, R4, R5 geram mais de 20 variantes conhecidas com diferentes toxicidades).....                                                                                                                                                       | 22 |
| <b>Figura 2.2:</b> Estrutura geral das microcistinas (A); nodularinas (B) e das cilindrospermopsinas (C).....                                                                                                                                                                                                                                                | 23 |
| <b>Figura 2.3:</b> Estrutura química da microcistina-LR .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 25 |
| <b>Figura 3.1:</b> Tipos de Isotermas de Adsorção .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 39 |
| <b>Figura 4.1:</b> Balão de Mariot imediatamente inoculado (à esquerda) e após 08 dias de cultivo ( à direita) .....                                                                                                                                                                                                                                         | 51 |
| <b>Figura 5.1:</b> Cromatograma do extrato da cepa NPJB-1 no qual são identificadas as microcistinas-LR e LF, cujos tempos de retenção foram 4,64 e 5,62 minutos, respectivamente. O cromatograma foi monitorado em 238 nm e a fase móvel utilizada foi composta de uma solução de acetonitrila + TFA 0,05% (v/v) e água + TFA 0,05% (v/v) (52:48,v/v) ..... | 56 |
| <b>Figura 5.2:</b> Espectro de absorção entre 190 e 300 nm dos picos da microcistinas-LR e da microcistina-LF.....                                                                                                                                                                                                                                           | 56 |
| <b>Figura 5.3:</b> Cromatograma do extrato purificado da microcistina-LR (–) e do padrão de microcistina-LR (–) monitorados em 238 nm. Fase móvel de acetonitrila + TFA 0,05% (v/v) e água + TFA 0,05% (v/v)(45:55,v/v) .....                                                                                                                                | 57 |
| <b>Figura 5.4:</b> Espectro de absorção do padrão de microcistina-LR (A). Espectro de absorção da microcistina-LR extraída e purificada (B). Detecção em 238 nm e retenção em 4,71 min .....                                                                                                                                                                 | 57 |
| <b>Figura 5.5:</b> Avaliação cinética da adsorção da microcistina-LR com as massas de 1,0 mg e 0,5 mg do CA do mesocarpo do coco verde.....                                                                                                                                                                                                                  | 60 |
| <b>Figura 5.6:</b> Evolução cinética de adsorção de microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde .....                                                                                                                                                                                                                                                 | 61 |
| <b>Figura 5.7:</b> Isotermas de adsorção da microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde.....                                                                                                                                                                                                                                                          | 64 |

**Figura 5.8:** Valores experimentais e ajustados ao modelo de Langmuir para o adsorvente utilizado (CA do mesocarpo do coco verde) na adsorção da microcistina-LR .....64

**Figura 5.9:** Modelo de Equilíbrio de Adsorção .....67

**Figura 5.10:** Otimização do modelo cinético do processo de adsorção da microcistina-LR sobre o CA do mesocarpo do coco verde ..... 71

## ABREVIATURAS

ABNT : Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ANA : Agência Nacional de Águas  
BET : Brunauer-Emmett-Teller  
CA : Carvão ativado  
CAG : Carvão ativado granulado, do inglês  
CAP : Carvão ativado em pó, do inglês  
COD : carbono orgânico dissolvido  
ETA : Estação de Tratamento de Água  
FUNASA : Fundação Nacional de Saúde  
HPLC : High Performance Liquid Chromatography  
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry  
JIS : Japanese Industrial Standard  
NPJB-1: cepa da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*  
OMS : Organização Mundial de Saúde  
PSPs : paralytic shellfish poisons  
UV : Ultravioleta  
(i.p.) : intraperitoneal

## SÍMBOLOS

C : Concentração no equilíbrio  $\text{mgL}^{-1}$   
 $C_o$  : Concentração inicial  $\text{mgL}^{-1}$   
 $K_{eq}$  : Constante de Equilíbrio  $\text{Lg}^{-1}$   
 $k_{ads}$  : Constante de adsorção  
q : Quantidade adsorvida  $\text{mgg}^{-1}$   
 $q_m$  : Quantidade máxima adsorvida na monocamada  $\text{mg.g}^{-1}$   
 $r_d$  : Taxa de adsorção  $\text{gL.min}^{-1}$   
 $\theta$  : Relação entre q e  $q_m$   
 $M_{ads}$  : massa do adsorvente  
 $V_L$  : volume da solução

## **RESUMO**

Em virtude do aumento do número de relatos de intoxicações agudas e crônicas, tanto de animais como em seres humanos, por toxinas produzidas por cianobactérias presentes na água, já existe uma grande preocupação por parte das companhias responsáveis pelo tratamento e distribuição de água potável. A aplicação do processo de adsorção por carvão ativado em sistemas de tratamento de água vem sendo largamente utilizado para a remoção de contaminantes específicos. Neste trabalho analisou-se a eficiência na adsorção da toxina microcistina-LR, a mais comumente encontrada em todo o mundo, em água purificada, por carvões ativados em pó (CAPs) produzidos a partir de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais (mesocarpo do coco verde, bagaço da cana-de-açúcar, endocarpo do coco verde e resíduo têxtil). O carvão produzido a partir do mesocarpo do coco verde apresentou melhores características adsorptivas, avaliadas pela área de BET, número de iodo e índice de azul de metileno. Com este carvão foi avaliada a evolução cinética e construída a isoterma de adsorção da microcistina-LR. O modelo de Langmuir aplicado aos dados na modelagem cinética apresentou resultados satisfatórios para a hipótese de um modelo de 1º ordem e as isotermas apresentaram um comportamento do Tipo I, atingindo o equilíbrio em 120 h. A capacidade máxima adsorptiva encontrada do CA do mesocarpo do coco verde foi de  $69,9 \text{ mgg}^{-1}$ , o que mostra uma boa capacidade de adsorção quando comparada a outros adsorventes citados na literatura.

Palavras-Chave: Cianobactérias, microcistina-LR, carvão Ativado, adsorção.

## **ABSTRACT**

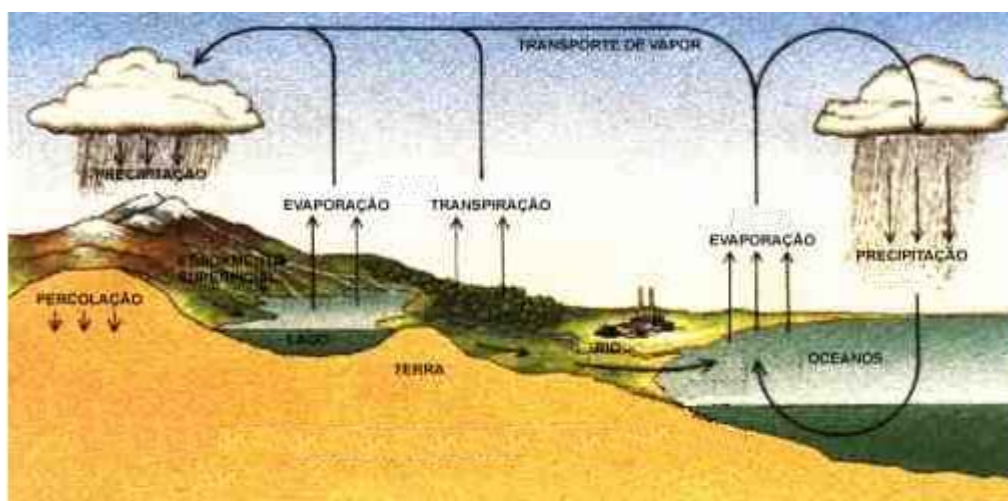
Because of the increase of the number of reports of acute and chronic intoxications, as much in animals as in human beings, for toxins produced by cyanobacteria in the water, there is already a great concern on the part of the companies responsible for the treatment and distribution of drinking water. The application of adsorption process for coal activated in systems of treatment of water has been used widely for the removal of specific pollutants. In this work the efficiency in the adsorption of the toxin microcystin-LR was analyzed, it is the most commonly found all over the world, in purified water, by powdered activated coal (PAC) produced starting from agricultural residues and/or industrial rejects (the green coconut mesocarp, pulp of the sugarcane, green coconut endocarp and textile residue). The coal produced starting from the green coconut mesocarp showed a better adsorptive feature, evaluated by the BET area, the number of iodine and methylene blue index. With this coal the kinetic evolution was evaluated and built the isotherm of adsorption of the microcystin-LR. The Langmuir's model applied for the data in the kinetic model showed a satisfactory result for the hypothesis of a model of first order and the isotherms presented a class 1 behavior, reaching a balance in 120 h. The maximum adsorption capacity found of AC of the green coconut mesocarp was  $69,9 \text{ mg g}^{-1}$ , what shows a good capacity of adsorption when compared to the other adsorbents mentioned in the literature.

Key-words: cyanobacteria, microcystin-LR, activated carbon, adsorption.

## 1. INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida, portanto, todos os organismos vivos, incluindo o homem, dependem dela. As mudanças de estado físico da água "sólido, líquido e gasoso, através do ciclo hidrológico (Figura 1.1), são essenciais no desenvolvimento e na manutenção dos processos que operam na superfície da Terra. Em cada copo de água que ingerimos estamos consumindo moléculas de água que já foram renovadas pelo ciclo hidrológico.

Com o crescimento populacional e das demandas industriais e agrícolas, gera-se uma permanente pressão sobre ciclo básico da água, em virtude de sua demanda ter aumentado rapidamente, enquanto que o percentual de água doce disponível em relação ao volume total no planeta está bastante limitado.



**Figura 1.1: Ciclo básico da água (Ciclo Hidrológico)**

Através dos séculos, o uso contínuo e múltiplo da água pelo homem aumentou muito. Há poucas regiões no mundo ainda livres dos problemas da perda de fontes potenciais de água doce, da degradação na qualidade da água e da poluição das fontes de superfície e subterrânea (MORAES E JORDÃO, 2002).

No limiar do século XXI, entre outras crises, a crise da água é uma ameaça permanente à humanidade e à biosfera como um todo (TUNDISI, 2003).



A escassez e mau uso da água doce representam sérios e crescentes problemas que ameaçam o desenvolvimento sustentável e a proteção do ambiente. A saúde e bem-estar humanos, a produção segura de alimentos, o desenvolvimento industrial e os ecossistemas estão ameaçados, a menos que os recursos de água doce e solo passem a ser utilizado de forma mais eficiente nas próximas décadas, muito mais do que têm sido feito até agora.

Desta forma, a gestão dos recursos hídricos ocupa, na atualidade, uma posição central nas discussões a cerca da questão ambiental. A demanda por água constitui um dos maiores desafios a serem enfrentados especialmente pelos grandes conglomerados humanos. No Brasil, a criação da ANA (Agência Nacional de Águas) no ano de 2000, por exemplo, representa um passo em busca de novos campos da engenharia e da ciência com relação ao desenvolvimento de novas alternativas de utilização, reciclagem e reuso da água.

Além das discussões sobre a escassez e da má utilização de água doce, notoriamente evidencia-se, no cenário atual, dentre os problemas mais sérios relacionados à perda da qualidade da água doce, o aumento da ocorrência de florações de *cianobactérias*, também chamadas *cianofíceas* ou *algas azuis*, que podem produzir potentes toxinas.

O uso de rios, lagos e açudes como receptores do esgoto produzido pelas diferentes atividades humanas, tanto industriais, como domésticas e agropecuárias, sem qualquer tipo de tratamento ou tratada insuficientemente, tem levado à eutrofização das águas, que é o principal fator responsável pela formação de florações de cianobactérias (CHORUS E BARTRAM, 1999). A eutrofização é o processo de enriquecimento dos ambientes aquáticos, natural e/ou artificial, com nutrientes orgânicos e inorgânicos, principalmente nitrogênio e fósforo, e conseqüentemente alterações nas comunidades aquáticas.

A eutrofização das águas interiores é considerada um dos maiores problemas ambientais em todo mundo. Ela causa grandes e negativos impactos ecológicos, econômicos e de saúde, mediante a deterioração de um recurso primário e finito, a água (TUNDISI, 2003).

A presença de uma alta concentração de cianobactérias em reservatórios de água para consumo humano pode provocar odor forte e sabor degradável na água, além de problemas de entupimento de filtros nas estações de tratamento, acréscimo da dosagem de reagentes e aumento do custo de produção. No entanto, os mais preocupantes são os efeitos danosos à vida animal e à saúde humana que as cepas tóxicas de cianobactérias podem causar.

A presença de florações tóxicas de cianobactérias nos ecossistemas aquáticos tem preocupado os pesquisadores, as companhias responsáveis pelo tratamento e distribuição de água potável e os setores ligados à saúde humana, em razão do aumento de relatos de intoxicação aguda e crônica, tanto de animais como em seres humanos (MOLICA, 2003).

No entanto, foi após o primeiro caso registrado e comprovado de mortes humanas no mundo, devido à intoxicação por cepas tóxicas de cianobactérias, que a necessidade de avançar nesta área tomou uma dimensão maior, tornando-se uma preocupação global e iminente.

Este lamentável episódio ocorreu no ano de 1996 em uma clínica de hemodiálise localizada na cidade de Caruaru<sup>1</sup>. Após a exposição de pacientes à água utilizada no tratamento dialítico, mais de 70 pacientes morreram vítimas de intoxicação por toxinas produzidas de cianobactérias que estavam presentes na água. Dentre as microcistinas encontradas no sistema de tratamento de água da clínica estava a microcistina-LR, que é uma das toxinas mais potentes e mais comumente encontrada em todo mundo (CARMICHAEL *et al.*, 2001).

---

<sup>1</sup> Caruaru - Cidade da região agreste do estado de Pernambuco-Brasil (8° 14' 19" lat. Sul - 35° 55' 17" long. W Gr) a 132 km da capital Recife.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS, 1996), as toxinas liberadas pelas cianobactérias nos mananciais de abastecimento podem chegar até a casa do consumidor. Estudos em laboratório comprovaram que técnicas como coagulação com sulfato de alumínio, filtração e cloração, que são a base tecnológica do sistema público convencional de tratamento da água, são pouco eficientes para remover as toxinas das cianobactérias (FALCONER *et al.*, 1989 e HIMBERG *et al.*, 1989).

Em virtude disto, a tecnologia de tratamento de águas avança hoje em direção a novos rumos, em resposta aos desafios representados não somente pelas limitações de recursos financeiros, restrições ambientais e de consumo energético do setor industrial, mas também preocupada com a realidade do abastecimento de água para uso doméstico.

Apesar da evidente necessidade de ações imediatas, transcorrem relativamente longos períodos até que os avanços sejam assimilados e colocados em prática (DREW CHEMICAL CORPORATION, 1979). Com o surgimento dessas novas variáveis, ou seja, o risco da presença de cianobactérias e suas toxinas na água potável, a introdução de novas técnicas de monitoramento da água deparou-se com a limitação tecnológica dos tratamentos convencionais para retirar as microdoses tóxicas.

Atualmente, pesquisas vêm sendo realizadas em busca de métodos mais eficientes para remoção de toxinas produzidas por cianobactérias na água. O processo de adsorção está entre os mais aplicados e pesquisados para a remoção de substâncias orgânicas dissolvidas na água (DONATI *et al.*, 1994; WARHURST, 1997; PENDLETON *et al.*, 2001).

O processo de adsorção utilizando carvão ativado (CA) já é bastante aplicado em processos industriais e de tratamento de água na remoção de partículas ou moléculas causadoras de cor, odor, turbidez e toxicidade (BRANCO, 1986).

Quanto à utilização do CA na remoção de cianotoxinas, trabalhos vêm sendo desenvolvidos em todo o mundo, mais freqüentemente com as

microcistinas (hepatotoxinas), visto que são as mais comumente relacionadas com casos de envenenamento de animais domésticos e seres humanos em todo o mundo (ANNADOTTER *et al.*, 1995; FALCONER, 1996; JOCHIMSEN *et al.*, 1998; CARMICHAEL *et al.*, 2001).

Estes estudos mostraram que o carvão ativado granulado (CAG) e carvão ativado em pó (CAP) são eficientes na remoção destas toxinas (FALCONER *et al.*, 1989; DONATI *et al.*, 1994; WARHURST, 1997).

Visando a redução de custos e condições viáveis da implementação do processo de remoção de toxinas na água, vem se buscando obter carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo, originadas, sobretudo de resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da adsorção de carvões ativados obtidos a partir de alguns resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais, como mesocarpo do coco verde, endocarpo do coco verde, bagaço da cana-de-açúcar e resíduo têxtil, na remoção da microcistina-LR, bem como estimar os parâmetros cinéticos do processo de forma a contribuir para a elaboração de projetos futuros na implantação de sistemas de tratamento que garantam a qualidade da água, com custos viáveis para consumo humano.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 CIANOBACTÉRIAS E SUAS TOXINAS**

A capacidade de crescimento nos mais diferentes meios é uma das características marcantes das cianobactérias. Algumas espécies vivem em solos e rochas onde desempenham um importante papel nos processos funcionais do ecossistema e na ciclagem de nutrientes. Entretanto, ambientes de água doce, salobra e marinha são os mais favoráveis para o crescimento de cianobactérias (CHORUS E BARTRAM, 1999).

As cianobactérias fazem parte do fitoplâncton do meio aquático e, sob certas condições, podem se desenvolver em grandes quantidades nos corpos d'água, formando uma biomassa visível a olho nu. Os efeitos tóxicos da ingestão em grande quantidade desses organismos são bastante conhecidos em razão das toxinas produzidas por esses microrganismos (ANNADOTTER *et al.*, 1995; FALCONER, 1996; JOCHIMSEN *et al.*, 1998; CARMICHAEL *et al.*, 2001), mas nos últimos anos os riscos ficaram mais evidentes com o aumento da eutrofização dos mananciais.

A crescente eutrofização dos reservatórios de água potável, resultante do aumento da concentração de nutrientes provenientes das atividades humanas, tem aumentado as ocorrências de florações de cianobactérias (SIVONEN *et al.*, 1990), sendo que aproximadamente 50% delas são tóxicas (CODD, 1995).

As cianotoxinas, que são toxinas produzidas pelas cianobactérias, são metabólitos secundários e, embora ainda não esteja devidamente esclarecido qual o papel dessas toxinas, têm-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra herbivoria do zooplâncton, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (CARMICHAEL, 1992), os quais conferem uma proteção contra a predação de animais herbívoros.

As cianobactérias alcançaram uma ampla diversidade de formas devido às adaptações morfológicas, bioquímicas e fisiológicas adquiridas durante a sua longa estória evolutiva. Algumas cianobactérias, tais como espécies dos gêneros, *Microcystis*, *Cylindrospermopsis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix* formam florações em que pode haver liberação de toxinas através da lise celular (BITTENCOURT-OLIVEIRA E MOLICA, 2003).

No Brasil, segundo Sant'Anna e Azevedo (2000), já foram registradas a ocorrência de pelo menos 20 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas, incluídas em 14 gêneros, em diferentes ambientes aquáticos.

As neurotoxinas e hepatotoxinas podem ser consideradas os principais agentes tóxicos produzidos pelas cianobactérias. Os gêneros em que foram encontradas e o mecanismo de ação dessas toxinas são apresentadas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Características gerais das cianotoxinas

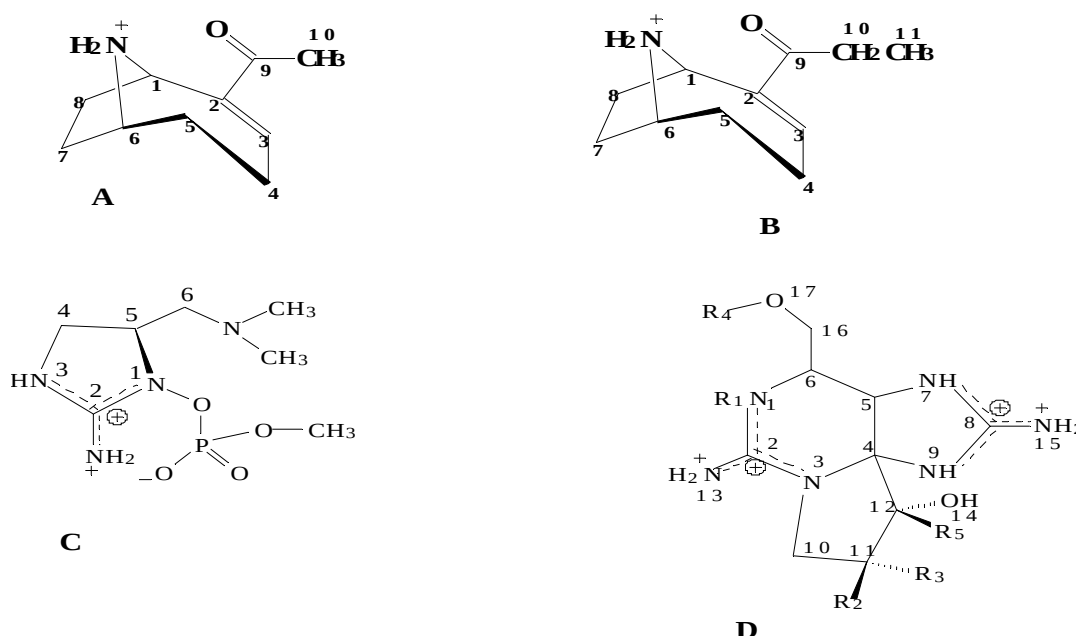
| <i>Toxina</i>       | <i>Como e onde age</i>                                         | <i>Gênero</i>                                                                                                                                                      |
|---------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Microcistinas       | Inibidora das enzimas fosfatases 1 e 2A – Fígado (hepatócitos) | <i>Microcystis</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Planktothrix</i> ( <i>Oscillatoria</i> ), <i>Nostoc</i> , <i>Hapalosiphon</i> , <i>Anabaenopsis</i> , <i>Radiocystis</i> |
| Nodularinas         | Inibidora das enzimas fosfatases 1 e 2A – Fígado (hepatócitos) | <i>Nodularia</i>                                                                                                                                                   |
| Cilindrospermopsina | Inibidora de síntese protéica – Fígado                         | <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Umezakia</i> , <i>Aphanizomenon</i> e <i>Raphidiopsis</i>                                                                           |
| Saxitonas           | Liga-se aos canais de sódio – membrana do axônio               | <i>Anabaena</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Lyngbya</i> e <i>Cylindrospermopsis</i>                                                                                |
| Anatoxinas-a        | Liga-se ao receptor da acetilcolina – sinapse nervosa          | <i>Anabaena</i> , <i>Planktothrix</i> ( <i>Oscillatoria</i> ), <i>Aphanizomenon</i> , <i>Raphidiopsis</i> , <i>Phormidium</i>                                      |
| Anatoxina-a(s)      | Inibidora de acetilcolinesterase sinapse nervosa               | <i>Anabaena</i>                                                                                                                                                    |

**Fonte:** CHORUS E BARTRAM, (1999); LI *et al.*, (2001); NAMIKOSHI *et al.*, (2003); VIEIRA *et al.*, (2003); GUGGER *et al.*, (2005).

### 2.1.1 NEUROTOXINAS

As neurotoxinas (Figura 2.1) são alcalóides ou organofosforados e são caracterizadas por sua ação rápida, causando a morte de vertebrados por parada respiratória após poucos minutos de exposição.

As neurotoxinas produzidas pelas cianobactérias até agora identificadas são: anatoxina-a, homoanatoxina-a, anatoxina-a(s), e as pertencentes ao grupo das saxitoxinas (PSPs). Apesar de possuírem mecanismos de ação diferentes, todas causam um bloqueio neuromuscular, levando o animal à morte por parada respiratória (MOLICA, 2003).

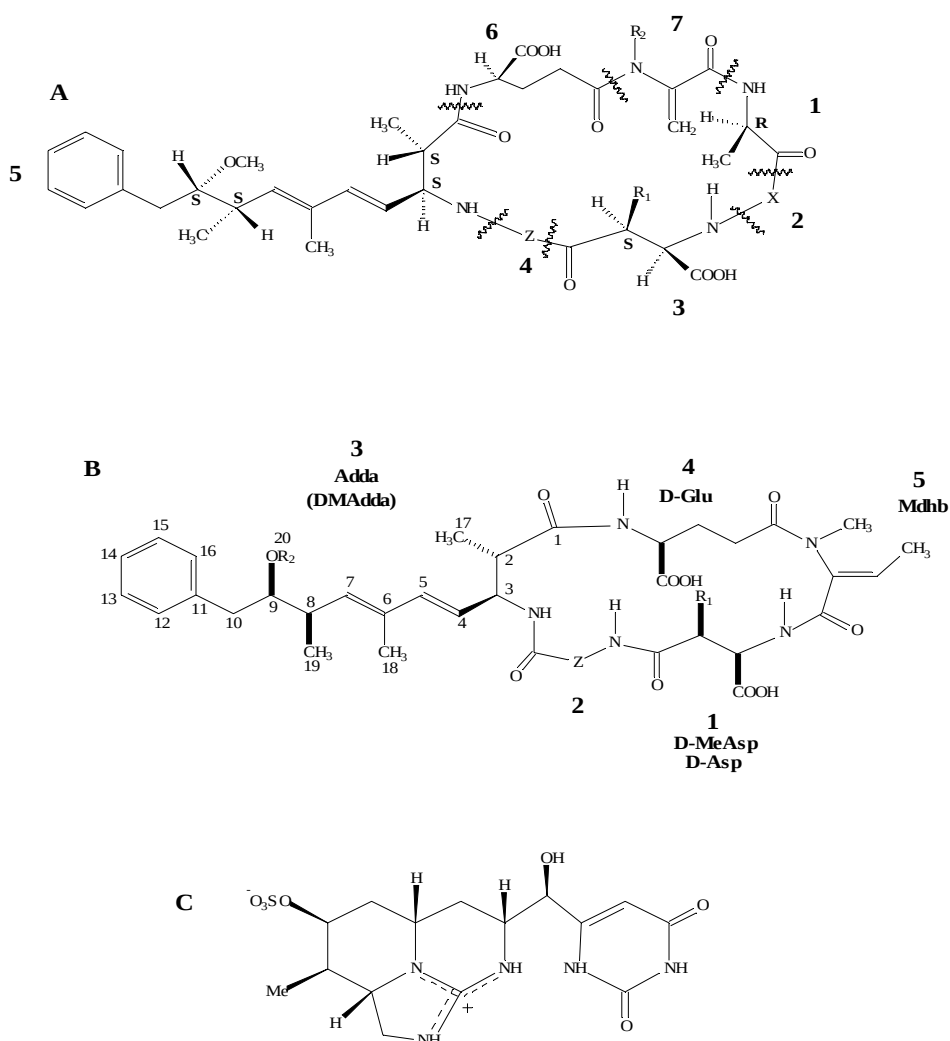


**Figura 2.1 :** (A) anatoxina-a, (B) homoanatoxina-a, (C) anatoxina-a(s) e (D) saxitoxinas (alterações em R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> geram mais de 20 variantes conhecidas com diferentes toxicidades) (CHORUS E BARTRAM, 1999)

Em nosso país, a análise de saxitoxinas em água potável está se tornando de extrema importância, visto que tem sido observado em vários mananciais de abastecimento, desde a região Nordeste até a região Sul, um grande aumento da ocorrência de florações formadas por cepas do gênero *Cylindrospermopsis* produtoras deste grupo de neurotoxinas (Fundação Nacional de Saúde - FUNASA, 2003).

### 2.1.2 HEPATOTOXINAS

As hepatotoxinas (Figura 2.2) são causadoras de intoxicações agudas ou crônicas que atingem as células do fígado. A microcistina é um heptapeptídeo cíclico, enquanto que a nodularina é um pentapeptídeo cíclico. X e Z representam os dois L-aminoácidos que podem variar e  $R^1$  e  $R^2$  são H ou  $\text{CH}_3$  (CARMICHAEL, 1988). A cilindropermopsina, que é um alcalóide hepatotóxico, foi caracterizada em 1992 (OHTANI *et al.*, 1992).



**Figura 2.2:** Estrutura geral das microcistinas (A); nodularinas (B) e das cilindropermopsinas (C) (CHORUS E BARTRAM, 1999)

Os sinais observados após ingestão dessas hepatotoxinas são prostração, anorexia, vômitos, dor abdominal e diarreia (CARMICHAEL & SCHWARTZ, 1984; BEASLEY *et al.*, 1989).



## 2.2 HEPATOTOXINA MICROCISTINA-LR

A partir da primeira metade do século passado, bioensaios realizados com amostras de florações de cianobactérias, principalmente da espécie *Microcystis aeruginosa*, mostraram a presença de uma toxina que causava sérios danos ao fígado dos animais testados (HUGHES *et al.*, 1958).

A confirmação de que esta hepatotoxina era um peptídeo foi apresentada por Bishop *et al.* (1959). Posteriormente, esta toxina foi chamada de microcistina por Konst *et al.* (1965) e Carmichael *et al.* (1988).

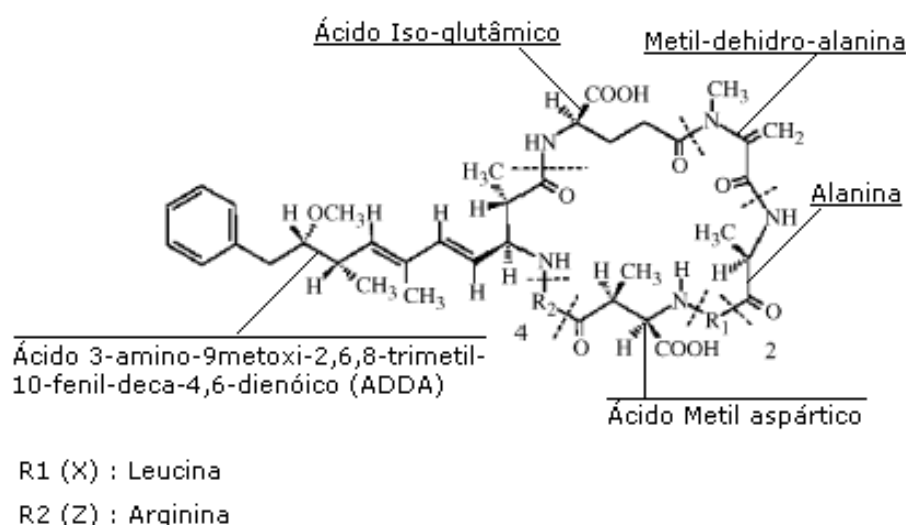
Da década de 70 até o início dos anos 80, hepatotoxinas foram isoladas na África do Sul e na Austrália. Análises químicas demonstraram a presença de diferentes aminoácidos na composição dessas moléculas, concluindo-se mais tarde que se tratavam de diferentes microcistinas (CARMICHAEL, 1992).

A estrutura geral das microcistinas é D-Ala, X, D-MeAsp, Z, Adda, D-Glu, Mdha, D- MeAsp é D-eritro ácido metilaspártico e Mdha é N-metil-dehidro-alanina em que X e Z são dois L-aminoácidos variáveis (Carmichael *et al.*, 1988). Adda é o ácido 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico, que está também presente nas nodularinas e foi determinado como um dos responsáveis pela atividade biológica dessas hepatotoxinas (NISHIWAKI-MATUSUSHIMA *et al.*, 1992).

A nomenclatura das microcistinas foi proposta por Carmichael *et al.*, (1988). Inicialmente apenas as variações qualitativas observadas em seus dois L-aminoácidos foram usadas para designar as diferentes microcistinas, por exemplo, microcistina-LR (leucina-arginina); microcistina-RR (arginina-arginina); microcistina-YA (tirosina-alanina). Atualmente, novas estruturas de microcistinas continuam sendo caracterizadas em todo mundo. Até o ano de 2001 cerca de 64 variantes, com diferentes toxicidades, foram caracterizadas (PARK *et al.*, 2001). As microcistinas são as toxinas produzidas por cianobactérias de maior ocorrência no ambiente (ERIKSSON *et al.*, 1990), sendo que a variante microcistina-LR é a mais

frequentemente encontrada (CARMICHAEL, 1992).

Além de ser encontrada com mais frequência, a microcistina-LR (Figura 2.2) também é a variante de maior toxicidade. Tem uma  $DL_{50}^2$  (i.p.) em camundongos entre 25 e 150  $\mu\text{gkg}^{-1}$  de peso corpóreo - entretanto os valores de 50 ou 60  $\mu\text{gkg}^{-1}$  são os mais citados pelos pesquisadores - e entre 5.000 e 10.900  $\mu\text{gkg}^{-1}$  de peso corpóreo por administração oral em diferentes espécies de camundongos (CHORUS E BARTRAM, 1999).



**Figura 2.3:** Estrutura química da microcistina-LR. (CHORUS E BARTRAM, 1999).

Muitos trabalhos sobre microcistinas têm sido realizados usando esta variante porque ela tem sido encontrada em vários episódios de toxicidade registrados em muitos países (FAWELL *et al.*, 1993).

A água destinada ao consumo humano precisa estar em conformidade com o padrão de potabilidade em relação às substâncias químicas que representam risco a saúde.

<sup>2</sup>  $DL_{50}$  - É a quantidade, em unidade de massa da substância por quilograma de peso corpóreo, necessária para provocar a morte em 50 % do lote de animais submetidos ao experimento.

Em 1997 a Organização Mundial de Saúde (OMS), baseada em estudos de toxicidade oral em níveis subcrônicos (FAWELL *et al.* 1994; FALCONER, 1994), decidiu estabelecer um limite máximo aceitável de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de microcistinas em água para consumo humano (OMS, 1996).

No Brasil, a Portaria de Nº 1469/00 do Ministério da Saúde, posteriormente atualizada pela Portaria Nº 518/04, trouxe novos parâmetros de controle e qualidade a quantificação de cianotoxinas. Ela determina para o padrão de potabilidade o valor máximo permitido de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para microcistinas, além de recomendar as análises de cilindrospermopsina e saxitoxinas (STX), observando, respectivamente, os valores limites de  $15,0 \mu\text{g}$  e  $3,0 \mu\text{g}$  de equivalentes de saxitoxina. $\text{L}^{-1}$ .

## **2.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DA MICROCISTINA-LR**

### **2.3.1 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO**

A oxidação química vem sendo apresentada na literatura como uma técnica tão efetiva quanto o carvão ativado na remoção de cianotoxinas (FUNASA, 2003). Entretanto, permanece a preocupação com relação a aplicação direta de oxidantes em água bruta, ou seja, águas em que a remoção das células viáveis de cianobactérias ainda não foi realizada. Por essa razão é comum analisar-se a ação dos oxidantes sobre as cianotoxinas considerando dois estágios de tratamento, a pós-oxidação e pré-oxidação.

#### **2.3.1.a OXIDAÇÃO POR CLORAÇÃO**

O cloro foi descoberto em 1808 por Sir Humprey Davy e teve as suas propriedades bactericidas demonstradas sob condições de laboratório pelo bacteriologista Koch, em 1881. A partir do início do século XIX, algumas regiões dos Estados Unidos já utilizavam este agente químico no processo de desinfecção de águas para abastecimento público (CHAMBERS, 1956; MACÊDO, 2000; MACÊDO, 2001).

A aplicação do cloro como oxidante no processo de desinfecção da água tratada resultou na melhoria da qualidade de vida das populações abastecidas por esta água (ZARPELON, 2001). No entanto, a aplicação deste oxidante preocupa os especialistas em virtude da possibilidade de formação de substâncias potencialmente cancerígenas a partir da reação do cloro com substâncias orgânicas presentes na água (MACÊDO, 2002).

Os efeitos da aplicação do cloro na decomposição da microcistina-LR foram avaliados em alguns estudos (NICHOLSON *et al.*, 1994; TSUJI *et al.*, 1997; HART *et al.*, 1998). As toxinas foram decompostas eficientemente através da cloração com hipoclorito de sódio. No entanto, esta decomposição dependeu de um residual adequado de cloro livre, do tempo de exposição e do pH da água (HART *et al.*, 1998).

Keijola *et al.* (1988) e Himberg *et al.* (1989) analisando a cloração dentro dos processos usuais de tratamento (convencional e filtração direta) sugeriram que essa etapa não foi eficaz na remoção de toxinas.

A demanda de cloro exercida por outros orgânicos e a influência do valor do pH, associados à baixa dosagem de cloro ( $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ ) utilizada por Keijola *et al.* (1988) e Himberg *et al.* (1989), puderam explicar, segundo estes autores, a baixa efetividade do cloro.

Nicholson *et al.* (1994) mostraram que a cloração foi eficiente na remoção da microcistina-LR, caso seja utilizado uma concentração superior a  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  de cloro residual por 30 minutos de contato e com pH abaixo de 8,0. Doses menores de cloro e pH mais elevado foram condições inadequadas para a oxidação de microcistina-LR.

Tsuji *et al.* (1997) também investigaram a decomposição da microcistina através da cloração, visto que esta operação tem sido corriqueiramente usada no processo de tratamento de água. Mantendo-se o pH abaixo de 7,2 e trabalhando com os residuais de cloro de  $0,7 \text{ mgL}^{-1}$ ,  $1,4 \text{ mgL}^{-1}$  e  $2,8 \text{ mgL}^{-1}$  foram obtidos os seguintes resultados: após 60 minutos

de contato a remoção da microcistina foi de 35% com o residual de cloro de  $0,7 \text{ mgL}^{-1}$ , de 72% com residual de cloro de  $1,4 \text{ mgL}^{-1}$  e 100% com o cloro em  $2,8 \text{ mgL}^{-1}$ .

Confirmando os resultados de outros trabalhos, Hart *et al.* (1998) mostraram que a eficiência da cloração depende muito do pH. Nos experimentos realizados, estes autores observaram que com um pH de 5,0 a remoção da microcistina-LR foi maior que 93% após 30 minutos. Com pH de 7,0 a remoção da microcistina-LR não foi significativa com um tempo de 30 minutos de exposição, mas após 22 horas esta remoção foi de 90%. Com o pH de 9,0 a remoção foi muito pouco significativa após um contato de 22 horas.

Desta forma, pode-se observar que a ineficiência dos sistemas convencionais está no fato de que os mesmos não atendem as condições ideais de controle de pH, residual de cloro e tempo de exposição nas etapas do tratamento da água para que a remoção de toxinas aconteça eficientemente.

### **2.3.1.b OXIDAÇÃO POR OZÔNIO**

Segundo vários autores o processo de oxidação mais eficaz na destruição de microcistinas, tanto intra quanto extracelular, é a ozonização (KEIJOLA *et al.*, 1988; HIMBERG *et al.*, 1989; ROSITANO E NICHOLSON, 1994; HART *et al.*, 1998). Estudos mostraram que este processo pode levar rapidamente a completa destruição das microcistinas.

Rositano e Nicholson (1994) relatam que dosagens de ozônio superiores a  $1,0 \text{ mgL}^{-1}$  foram necessárias para promover a completa oxidação de microcistina-LR na água contendo  $8,5 \text{ mgL}^{-1}$  de carbono orgânico dissolvido (COD).

Em virtude da demanda de ozônio na degradação do COD, Hart *et al.* (1997) demonstraram a importância na dosagem de altas concentrações de ozônio. Com dosagens baixas (até  $0,6 \text{ mgL}^{-1}$ ) o ozônio degradou o COD, mas se mostrou pouco eficiente na degradação de microcistina-LR.

Contudo, dosagens entre  $0,6 \text{ mgL}^{-1}$  e  $1,3 \text{ mgL}^{-1}$  resultaram na lise celular das cianobactérias. Apenas com uma concentração de  $2,0 \text{ mgL}^{-1}$  a toxina extracelular foi oxidada.

Hart *et al.* (1998), trabalhando com água tratada contaminada com as microcistina-LR e anatoxina-a dissolvidas, relatam que tanto a microcistina-LR quanto a anatoxina-a não foram detectadas após a ozonização com dosagem de  $2,0 \text{ mgL}^{-1}$ .

Esses resultados revelam a importância da utilização de dosagens de ozônio suficientemente altas, bem como a necessidade do monitoramento cuidadoso do desempenho da pré-ozonização, particularmente com concentrações variáveis da matéria orgânica na água bruta como ocorre durante as florações de cianobactérias.

#### **2.3.1.c OXIDAÇÃO POR PERMANGANATO DE POTÁSSIO**

Rositano (1996) utilizando uma concentração de  $1,0 \text{ mgL}^{-1}$  de permanganato de potássio observou uma redução de 95% de microcistina-LR após 30 minutos de contato. Contudo, na presença de células de cianobactérias intactas a remoção foi pequena. Os autores concluíram que o permanganato foi eficiente no rompimento das células das cianobactérias, porém incapaz de remover a toxina.

Hart e Stott (1993), Carlile (1994), Croll e Hart (1996) e Water Research centre-WRc (1996) também já haviam encontrado resultados semelhantes na remoção da microcistina-LR em solução com células da cianobactéria do gênero *Microcystis*.

Hart *et al.* (1998) verificaram que a remoção da microcistina-LR após a aplicação do permanganato de potássio em água bruta foi de 50 %, porém utilizando-se uma concentração inviável do oxidante ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ).

Quando os autores realizaram o mesmo experimento com a microcistina-LR dissolvida em água tratada conseguiram uma remoção de mais de 90% da toxina, com uma concentração de apenas  $2,0 \text{ mgL}^{-1}$  de

permanganato de potássio.

#### **2.3.1.d OXIDAÇÃO PELO FERRATO DE POTÁSSIO ( $K_2FeO_4$ )**

O ferrato (VI) de potássio tem sido testado como desinfetante, pois se trata de produto químico com o maior potencial padrão de redução em pH básico de todos os oxidantes comumente usados (DE LUCA *et al.*, 2002).

O trabalho de Yuan *et al.* (2002) mostrou que a decomposição de microcistina-LR por oxidação através do íon ferrato ( $FeO_4^{2-}$ ) depende do residual do produto, diferentes valores de pH e tempo de reação.

Nessa investigação foi observado que a remoção desta toxina depois de 30 minutos de tempo de contato foi de 93% para uma concentração de  $20\text{ mgL}^{-1}$  de  $FeO_4^{2-}$  e 98% para uma concentração de  $40\text{ mgL}^{-1}$ . Estes resultados mostram que a microcistina-LR foi decomposta pelo íon e que a decomposição dependeu da concentração deste produto e da faixa de pH. Quando o pH está abaixo de 6,0 a velocidade da reação de oxidação é muito rápida, mas a toxina não é degradada. No entanto, com o pH entre 6-10 observa-se uma boa remoção da toxina (YUAN *et al.*, 2002).

#### **2.3.1.e OXIDAÇÃO POR FENTON**

A reação do peróxido ( $H_2O_2$ ) em presença de sais de um metal de transição, como o ferro, pode ativar o peróxido gerando radicais hidroxila através da seguinte reação:



Os radicais  $\text{HO}^\cdot$  e  $\text{HO}_3^\cdot$  convertem o substrato à forma de radicais, os quais, subseqüentemente, sofrem oxidação, dimerizam-se ou são reduzidos. Segundo Gadjek *et al.* (2001), este processo mostra-se como um novo e promissor método de degradação da microcistina-LR e provavelmente de outras microcistinas devido às suas estruturas similares.

Em estudo preliminar, os autores observaram que utilizando-se uma concentração inicial de 300  $\mu\text{M}$  o teor de microcistina-LR após 30 min de reação tornou-se inferior ao limite de detecção do método analítico (1,0 ng). Para a obtenção destes resultados foram utilizados as concentrações iniciais do peróxido e do sal de ferro (II) de 5 mM e 0,5 mM, respectivamente.

Estudos suplementares deverão ser realizados para determinar com mais precisão a influência na reação de vários parâmetros: pH, temperatura, concentração de Fe (II) e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### **2.3.1.f OXIDAÇÃO FOTO-FENTON**

Nos experimentos realizados por Gadjek *et al.* (2001) observou-se que a decomposição da microcistina-LR foi obtida somente com as concentrações iniciais de peróxido e do sal de ferro (II) de 5 mM e 0,5 mM, respectivamente. Porém, o mesmo experimento com aplicação de radiação UV (36W, com comprimento de onda de 365nm) realizado por Bandala *et al.* (2004) mostrou que a decomposição foi obtida com concentrações mais baixas de peróxido e do sal de ferro (II).

Com o uso da radiação UV a degradação da microcistina-LR foi bem mais eficiente. A maior parte da toxina foi removida entre 25-30 minutos de radiação. A remoção chegou eficientemente aos 100% entre 35-40 minutos de radiação (BANDALA *et al.*, 2004). Neste experimento a remoção da toxina foi obtida com concentrações bem mais baixas do peróxido e do ferro (II), em relação aos experimentos de Gadjek *et al.* (2001).



### **2.3.2 REMOÇÃO ATRAVÉS DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)**

Segundo Rositano e Nicholson (1994), a aplicação de radiação UV sozinha ou em presença do peróxido de hidrogênio promoveu uma remoção de 50% da microcistina-LR após um tempo de contato de 30 minutos.

Em contrapartida, Croll e Hart (1996) e WRc (1996) mostraram que a radiação UV foi capaz degradar eficientemente a microcistina-LR, utilizando no entanto uma elevada radiação em torno de  $20.000 \text{ mWs.cm}^{-2}$ . A radiação característica utilizada na desinfecção da água é de  $30 \text{ mWs.cm}^{-2}$ , desta forma a UV não pode ser considerada um método prático de remoção de toxina.

Robertson *et al.* (1997) mostraram que uma alta concentração de microcistina-LR ( $50\text{-}200 \text{ mgL}^{-1}$ ) foi rapidamente degradada utilizando-se radiação UV em presença do catalisador dióxido de titânio. Este novo método aplicado no tratamento da água continua sendo explorado.

### **2.3.3 REMOÇÃO POR PROCESSOS DE FILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA**

Os sistemas de filtração, particularmente a microfiltração e a ultrafiltração, são cada vez mais aplicados nos processos de tratamento de água, sendo sob algumas circunstâncias, uma alternativa economicamente viável no tratamento convencional para comunidades pequenas e grandes (CHORUS E BARTRAM, 1999).

Hart e Stott (1993) avaliaram o efeito da nanofiltração (NF) (membranas com  $0,001$  a  $0,01$  micron de poro) na remoção de microcistina em água natural com concentração entre  $5,0 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$  e  $30,0 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$  encontrando uma concentração final menor que  $1,0 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ .

Experimentos realizados em laboratório com membranas de ultrafiltração (UF) ( $0,01$  a  $0,1$  micron de poro) e microfiltração (MF) ( $0,1$  a  $2,0$  micron de poro) apresentaram uma alta eficiência de remoção ( $>98\%$ ) do total de células tóxicas de *Microcystis aeruginosa* (CHOW *et al.*, 1997).

Neumann e Weckesser (1998) testaram uma osmose reversa com 3 membranas (0,0001 a 0,001 micron de poro), pressão de 25 a 35 bar e taxa de rejeição de 3.000 mgL<sup>-1</sup> de NaCl para a remoção de microcistina-LR e microcistina-RR da água, com uma concentração inicial entre 70 e 130 mgL<sup>-1</sup>. Com um limite de detecção de 0,2 mgL<sup>-1</sup>, o nível médio de retenção foi de 96,7-99,6%.

#### **2.3.4 PROCESSOS DE ADSORÇÃO**

Dentre os vários processos de remoção de cianotoxinas na água a aplicação do processo de adsorção tem sido grandemente expandida em todo mundo. Desta forma, o desenvolvimento tecnológico de adsorventes mais eficazes e com baixo custo tem sido amplamente pesquisado.

##### **2.3.4.a ADSORÇÃO POR ARGILA NATURAL**

Estudos preliminares de investigação da remoção de microcistina-LR (4,762 ngL<sup>-1</sup>) mostraram que mais de 81% desta toxina pode ser removida da água com uma massa de 35,0 mg de argila natural. Com uma massa de argila natural menor que 1,0 mg a remoção foi de apenas 27% (MORRIS *et al.*, 2000).

Estes autores reconhecem que são necessários estudos posteriores mais detalhados sobre os efeitos da associação toxina-argila e sobre a taxa de destruição de toxinas em sistemas naturais, no entanto concluem que a argila natural constitui, potencialmente, um meio eficiente de remoção de microcistinas e nodularinas em água para consumo humano.

#### **2.3.4.b ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO**

A utilização do carvão ativado expandiu-se grandemente nas últimas três décadas na Europa e na América do Norte porque os processos de tratamento utilizados até então se mostravam ineficientes na remoção de substâncias orgânicas dissolvidas na água (CHORUS E BARTRAM, 1999). O carvão ativado aplicado nos tratamentos de água é encontrado na forma granular ou em pó. Tanto o carvão ativado em pó (CAP) quanto o carvão ativado granular (CAG) podem ser minerais (carvão betuminoso) ou vegetais (madeira, casca do coco verde, casca do coco babaçu, bagaço da cana).

A aplicação de carvão ativado para remover por adsorção partículas ou moléculas causadoras de cor, odor, turbidez e toxicidade, tem sido bastante utilizada em processos industriais e de tratamento de água (BRANCO, 1986).

A utilização do CAP tem sido mais difundida em estações de tratamento de água (ETAs), mais pela facilidade de preparação da suspensão e sua aplicação do que pela capacidade de adsorção, pois geralmente é adicionado a água bruta, enquanto o CAG é usado após a filtração (DI BERNARDO *et al.*, 2002).

Faust e Aly (1987), Greenbank (1992) e Sontheimer *et al.* (1988) reportaram que a estrutura interna do carvão e a distribuição do tamanho dos seus poros são ambos dependentes do material inicial e do modo de ativação. O carvão ativado derivado da madeira tem um sistema regular na rede paralela de poros enquanto que o carvão mineral tem uma rede aleatória de poros. As diferenças nas estruturas, distribuição e no tamanho dos poros resultam em diferentes propriedades de adsorção.

Atualmente vem-se pesquisando carvões ativados com alta eficiência adsortiva obtidos a partir de matérias-primas de baixo custo, visto que os carvões normalmente utilizados nos processos de tratamento de água destinada ao consumo humano são produzidos a partir de matérias-primas com custo elevado (MEDEIROS, 2001; ALBUQUERQUE, 2002).

Trabalhos realizados por diferentes grupos de pesquisa mostraram que carvão ativado granulado (CAG) e carvão ativado em pó (CAP) são eficientes na remoção de microcistinas (DONATI *et al.*, 1994; WARHURST *et al.*, 1997; BRUCHET *et al.*, 1998; PENDLETON *et al.*, 2001).

Donati *et al.* (1994) avaliaram diferentes tipos de CAP para remoção de microcistina-LR dissolvida na água. Os melhores resultados obtidos nas isotermas de adsorção foram de dois carvões ativados produzidos a partir da madeira.

Os carvões ativados produzidos a partir da madeira obtiveram capacidades de adsorção de 220 e 280 mg de microcistina-LR por g de carvão, enquanto que os carvões produzidos do coco verde obtiveram capacidades de 20 e 40 mg de microcistina-LR por g de carvão. Foi utilizada uma solução de  $2,5 \text{ mgL}^{-1}$  de microcistina-LR preparada com água ultrapura ( $\text{pH} \approx 5,2 - 6,6$ ).

Para verificar o comportamento cinético Donati *et al.* (1994) usaram um carvão produzido a partir da madeira. Assim, os autores verificaram que o declínio gradual da concentração de microcistina-LR atingiu o equilíbrio com um tempo de 72 horas. Os resultados deste trabalho mostraram que quanto maior o volume de mesoporos, mais eficiente foi o carvão na remoção de microcistina-LR. Segundo os autores a eficiência adsortiva da microcistina-LR pelo CA esta relacionada ao número de mesoporos em vez do número de microporos.

Warhurst *et al.* (1997) mostraram que a adsorção da microcistina-LR por um carvão de baixo custo produzido da *Moringa oleifera*, uma árvore de pequeno porte nativa do Norte da Índia, é potencialmente capaz de reduzir a concentração de microcistina-LR a valores abaixo do recomendado pelas diretrizes Canadenses para a qualidade da água destinada ao consumo humano ( $1,5 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ ).

Utilizando uma concentração  $10 \text{ mgL}^{-1}$  deste CA reduziu-se de 93 a 98% de uma concentração de  $20 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$  de microcistina-LR. Com  $50 \text{ mgL}^{-1}$  do carvão o residual de microcistina-LR ficou abaixo de limite de detecção do método ( $0,08 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ ).

Para este experimento os autores utilizaram água deionizada para a preparação da solução de microcistina-LR. As amostras durante a adsorção foram agitadas a uma rotação de 100 rpm por 24 horas e após este período a suspensão foi filtrada para posterior análise.

Em experimento utilizando  $1,5 \text{ mgL}^{-1}$  do CAP, Bruchet *et al.* (1998) atingiram uma remoção maior que 99% de uma solução de microcistina-LR em água ultrapura com concentração inicial de  $50 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ . No entanto, ao se utilizar uma solução aquosa de microcistina-LR com água natural do rio Sena, localizado na França, foram necessários  $12 \text{ mgL}^{-1}$  do CAP para remover mais de 95% da toxina. Certamente esta perda na eficiência da remoção da microcistina-LR ocorreu devido à presença de substâncias orgânicas na água, que competiram pela camada adsortiva do carvão ativado.

Pendleton *et al.* (2001) avaliaram a capacidade de adsorção de cinco carvões ativados, sendo três produzidos a partir da madeira e dois do coco verde. A performance encontrada por esses autores foi de uma capacidade de adsorção de 172 e 204 mg de microcistina-LR por g dos carvões produzidos da madeira e de 9 e 23 mg de microcistina-LR por g dos carvões do coco seco.

Esses autores sugeriram que o pH é um fator importante no processo de adsorção de microcistina-LR na superfície do carvão. Ao fazerem observações com diferentes valores de pH da solução estes autores verificaram que faixas de pH mais baixos elevaram a capacidade adsortiva do CA. Segundo estes, com o decréscimo do pH vários cenários podem ter influenciado positivamente aumentando esta afinidade adsortiva, tais como: a diminuição das forças intramoleculares no interior da molécula da

microcistina-LR reduzindo o seu tamanho e aumentando a afinidade entre os poros do CA, a redução da solubilidade da microcistina-LR em água aumentando a afinidade na superfície do carvão e a adsorção da microcistina-LR não apenas em função do volume de mesoporos, mas também por microporos secundários em função do aumento da afinidade adsortiva por causa do pH mais baixo.

### **3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

#### **3.1 ADSORÇÃO**

O processo de adsorção decorre de ações interfaciais com as moléculas do adsorbato transferidas para a superfície do adsorvente, permanecendo aí retidas. Quando isso ocorre, com a conseqüente acumulação de uma substância sobre a superfície do adsorvente, está caracterizado o fenômeno da adsorção.

Dois tipos básicos de ações definem o tipo de adsorção: a) físicas, envolvendo interações eletrostáticas e as forças de Van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente e b) químicas, quando há reação no nível energético das reações químicas entre o sítio ativo de adsorção e o adsorbato (DI BERNARDO, 2002).

Na adsorção química o adsorbato se liga à superfície do adsorvente por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão e de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso.

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, cujo acesso às superfícies internas dos seus poros passa a depender de uma seleção natural que ocorrerá entre o sólido (adsorvente) e o soluto (adsorbato).

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve possuir uma série de características, tais como: número de iodo superior de 600  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  (ABNT, 1991), seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e principalmente baixo custo. Dentre os adsorventes que são usados em grande escala, incluem-se o carvão ativo, a sílica-gel e a alumina ativada (SHAW, 1975).

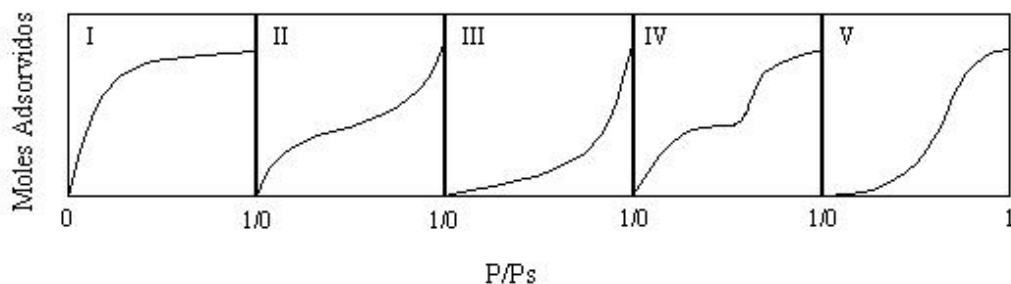
### 3.1.1 TEORIAS DA ADSORÇÃO

Em sistemas simples pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração da fase fluída. Essas curvas dependentes da temperatura são denominadas de isotermas de adsorção.

A isoterma de adsorção é a característica mais utilizada dos estados de equilíbrio de um sistema de adsorção e pode fornecer informações úteis sobre este processo. A partir dela é possível determinar a área da superfície adsorvente, o volume dos seus poros, sua distribuição e o calor de adsorção. Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas.

As equações de Langmuir, Freundlich e a equação de Brunauer-Emmett e Teller (BET) são as mais utilizadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas. No caso da adsorção de soluções, as duas primeiras equações são as mais empregadas.

De acordo com Brunauer as isotermas de adsorção são classificadas em 05 (cinco) tipos.



**Figura 3.1:** Tipos de Isotermas de Adsorção (GREGG E SING, 1982).



O tipo I é a isoterma de Langmuir. A isoterma do tipo II é muito comum no caso de adsorção física e corresponde à formação de multicamadas. A isoterma do tipo III é relativamente rara. E por fim, as isotermas dos tipos IV e V refletem o fenômeno de condensação capilar, característico de materiais mesoporosos.

### 3.1.1.a TEORIA DE LANGMUIR

A teoria de Langmuir (Tipo I) foi a primeira equação teórica desenvolvida com vistas a explicar as isotermas de adsorção. É característica de adsorventes com poros extremamente pequenos e está baseada na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. Posteriormente, surgiram outras teorias da adsorção física e química, no entanto ela ainda permanece como base para muitas delas.

Esta isoterma de adsorção é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção que se presume corresponder à formação de uma monocamada. Este tipo de comportamento é esperado para quimiossorção. Desta forma, o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir é aplicável ao fenômeno de quimiossorção.

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. Na dedução da equação são utilizadas as seguintes aproximações:

- 1) A adsorção é monomolecular;
- 2) A superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
- 3) Não existe interação entre as partículas adsorvidas;
- 4) A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

A equação de Langmuir pode ser aplicada tanto para sistemas em fase gasosa como em fase líquida, conforme as Equação (3.1) e (3.2) respectivamente, em que  $V_a$  é a quantidade de gás adsorvido na pressão  $P$ ;  $V_m$  a quantidade de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular;  $V_m$  a quantidade de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular;  $q$  a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração  $C_e$ ;  $q_m$  a constante equivalente ao valor de saturação da monocamada e não depende da temperatura na ausência de interferência do solvente e  $b$  a constante que relaciona a adsorção específica ( $q/q_m$ ) com a concentração na faixa de concentração muito diluída.

$$V_a = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (3.1)$$

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.2)$$

As Equações (3.1) e (3.2) podem ser escritas nas formas lineares que é a mais utilizada para se verificar a aplicabilidade da teoria, conforme demonstram as Equações (3.3) e (3.4).

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (3.3)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.4)$$

### 3.1.1.b TEORIA DE FREUNDLICH

A teoria de Freundlich admite que a energia de adsorção não é constante, devido à heterogeneidade da superfície. Em consequência, a velocidade do aumento do volume adsorvido  $V_a$  cai à medida que aumenta a pressão  $P$  de equilíbrio do gás adsorvido. O volume adsorvido é proporcional a pressão  $P$  elevada a uma potência, e sendo  $k_F$  a constante de Freundlich, dependente da temperatura e  $n$  a constante que também depende da temperatura.

$$V_a = K_F P^{\frac{1}{n}} \quad (3.5)$$

A aplicabilidade da equação é verificada em sua forma linearizada, Equação (3.6).

$$\log V_a = \log K_F + \frac{1}{n} P \quad (3.6)$$

Quando os dados experimentais se ajustam à equação de Freundlich, um gráfico de  $\log V_a$  em função de  $\log P$  resulta em uma reta. A constante  $K_F$  é utilizada como uma medida relativa da capacidade de adsorção e consequentemente, da área superficial.

Nos casos de adsorção em fase líquida, a equação de Freundlich vem sendo utilizada sob a forma descrita abaixo, onde  $Q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente e  $C_e$  é a concentração residual do soluto na solução.

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.7)$$

Na forma linear a Equação (3.7) pode ser escrita como a Equação (3.8).

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.8)$$

Um gráfico de  $\log Q_e$  versus  $\log C_e$  deve ser linear. É também importante examinar o valor de  $\frac{1}{n}$ , pois quanto menor ele for, maior será a afinidade de adsorção (PELEKANIC E SMOEYNINK, 2000).

### **3.1.1.c TEORIA DE BET**

O termo BET é originário do sobrenome dos seus autores Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na teoria de Langmuir associada com o conceito de adsorção multimolecular ou monocamadas.

A derivação admite que as forças que atuam na adsorção multimolecular sejam as mesmas que atuam na condensação dos vapores. Apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas está ligada por forças de adsorção. As moléculas da segunda camada em diante têm as mesmas propriedades do estado líquido e o calor de adsorção das mesmas é igual ao calor de condensação da substância adsorvida.

A equação de BET se ajusta às isotermas dos tipos I, II e III da Figura 3.1, e está na forma da Equação (3.9), onde:  $C$  é uma constante;  $P$  é igual a pressão de equilíbrio do gás adsorvido;  $P_o$  a pressão de saturação do gás;  $V_a$  o volume de gás adsorvido na pressão  $P$  e  $V_m$  o volume de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular.

$$V_a = \frac{V_m C P}{(P_o - P) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_o} \right]} \quad (3.9)$$

### **3.2 CARVÃO ATIVADO**

O carvão ativado (CA) apresenta-se como uma rede de poros interligados de tamanhos variados sendo desta forma classificados de acordo com o diâmetro desses poros. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) esta classificação se dá : macroporos > 50 nm, mesoporos de 2nm - 50 nm, microporos secundários de 0.8 nm- 2 nm e microporos primários < 0.8 nm (IUPAC, 1972). Devido a sua estrutura porosa muito desenvolvida, o CA tem um grande poder adsorativo, que lhe confere o título de adsorvente universal (SMISEK *et al.*, 1967).

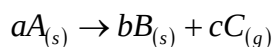
A distribuição e volume de mesoporos são as características mais influentes em relação à eficiência adsorativa do carvão, uma vez que um número maior de mesoporos reflete em uma menor competição por sítios de adsorção entre as moléculas de microcistina-LR e materiais orgânicos naturais encontrados na água (DONATI *et al.*, 1994).

O carvão ativado pode ser utilizado na forma granular (CAG) e em pó (CAP). A aplicação do CAG, que se mostra mais eficiente do que o PAC, tem esbarrado na necessidade de maiores investimentos nos sistemas de tratamento de água, por isso a utilização do PAC tem sido mais evidente.

#### **3.2.1 PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO**

O carvão ativado é produzido pela carbonização ou pirólise do material e posterior ativação. No processo de carbonização ocorre a decomposição térmica da matéria-prima, produzindo um resíduo sólido (carvão), gases voláteis e a formação de poros no carvão, que são espaços entre os cristais elementares de grafite.

A equação estequiométrica para esta reação é:

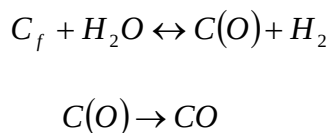


Em que: A é a matéria-prima utilizada para a produção do carvão ativado; B é igual ao produto final sólido e C o material volátil; a, b e c são os coeficientes estequiométricos.

A carbonização gera um material praticamente inativo. Para a ativação deste material o produto intermediário carbonizado é removido e os cristais elementares de grafite tornam-se expostos para a ação do agente ativante. Esta ação, em primeira fase aumenta o número e a dimensão dos poros, levando a um aumento no volume de macroporos e diminuindo o volume de microporos (SMISEK *et al.*, 1967).

Existem dois tipos de ativação: química e física. Na ativação química, são utilizados ativantes como o cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), sulfeto de potássio ( $K_2S$ ), tiocianeto de potássio ( $KSCN$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Já a ativação física é feita com vapor de água ou  $CO_2$  (SMISEK *et al.*, 1967).

A reação de ativação com vapor d'água pode ser descrita da seguinte forma:



Em que:  $C_f$  significa a concentração do sítio ativo de carbono.

O hidrogênio inibe a reação  $C-H_2O$  pela remoção de complexos de oxigênio da superfície do carbono e pela quimissorção de  $H_2$  na superfície do carbono.

### **3.2.2 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO CARVÃO ATIVADO**

A qualidade dos carvões ativados produzidos é avaliada através das propriedades físicas de adsorção e da área superficial, que são determinadas por métodos analíticos baseados no fenômeno de adsorção na fase líquida e gasosa. Em fase gasosa, a caracterização é feita pela adsorção de nitrogênio, quando são determinadas as áreas superficiais usando diversos modelos, principalmente o de BET e o de Langmuir.

#### **3.2.2.a ADSORÇÃO DE IODO**

O número de iodo é definido operacionalmente pela norma JIS (Japanese Industrial Standard, JIS K 1474, 1991), como sendo a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é  $0,02 \text{ molL}^{-1}$ . O número de iodo é determinado a partir de uma isoterma de Freundlich com 3 ou 4 pontos.

Industrialmente e em vários setores de produção, o número de iodo é utilizado como indicador padrão da capacidade de adsorção para diferentes espécies químicas (MEDEIROS, 2001).

#### **3.2.2.b ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico comumente usado para caracterizar carvões ativados mesoporosos (BRUNAUER, 1945). A norma JIS o define operacionalmente como a quantidade de azul de metileno adsorvido quando a concentração residual é de  $0,24 \text{ mgL}^{-1}$ . Também é determinada a partir de uma isoterma de Freundlich com 3 ou 4 pontos.

Tanto para a adsorção de azul de metileno como para a adsorção do iodo, a quantidade de soluto adsorvido, em mg por g de carvão,  $Q_e$  é calculada com a seguinte equação:

$$Q_e = \frac{Q_i - Q_f}{M_c}$$

Em que:  $Q_i$  é a quantidade inicial de soluto na solução, em mg;  $Q_f$  a quantidade de soluto na solução após adsorção, em mg e  $M_c$  a massa do carvão em g.

### **3.2.2.c TEOR DE CINZAS**

As impurezas no carvão ativado são determinadas através da análise do teor de cinzas. Essas impurezas além de indesejáveis no carvão ativado podem apresentar propriedades catalíticas durante o processo de ativação (JUHOLA, 1975).

O conteúdo de cinzas é muito importante, principalmente na adsorção de soluções, pois dependendo do solvente usado, parte das cinzas podem ser extraídas contaminando e mudando o pH da solução (SMISEK *et al.*, 1967).



## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 CARVÕES ATIVADOS**

As matérias-primas destinadas à produção dos carvões ativados utilizados nesta pesquisa foram provenientes de resíduos agrícolas e/ou de rejeitos industriais: mesocarpo do coco verde, bagaço da cana de açúcar, resíduo têxtil e endocarpo do coco. Estes carvões atendem as necessidades atuais de se obter adsorventes a partir de matérias-primas de baixo custo.

Os processos de preparação e caracterização destes carvões ativados foram feitos no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB e estão descritos por Albuquerque (2002) e Medeiros (2001).

As características completas destes carvões ativados serão discutidas no capítulo 5.

#### **4.1.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS**

A carbonização e a ativação das matérias-primas foram realizadas em um reator tubular de leito fixo rotativo, acoplado a um forno elétrico (CHINO), o qual permite o estabelecimento de programas de pirólise e de ativação.

Nesses programas é possível se estabelecer os perfis de temperatura desejados ao longo do tempo, bem como a taxa de aquecimento desejada com controlador de temperatura e de razão de aquecimento (ALBUQUERQUE, 2002).

A ativação foi iniciada na temperatura definida através da análise termogravimétrica, com um fluxo constante de vapor de  $0,8 \text{ kg h}^{-1}$ , proveniente de uma caldeira elétrica acoplada ao forno. Cerca de 1890 g da matéria-prima foram abastecidas no reator por batelada (ALBUQUERQUE, 2002).

#### **4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS**

Ao término do processo de ativação, os carvões foram macerados e passados em peneira ABNT nº 50 (mesh), em que o material passante (< 0,35mm) recolhido foi levado à estufa por no mínimo 3 horas a uma temperatura de  $105 \pm 5$  °C, para então serem utilizados em futuras análises de caracterização (JIS - K1474, 1991).

Os carvões ativados foram então caracterizados quanto à massa específica aparente, pH, umidade, área superficial e porosidade, além de serem avaliados em meio líquido por soluções de iodo e azul de metileno e em meio gasoso com uma mistura de N<sub>2</sub> e He.

##### **4.1.2.a CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

A avaliação físico-química dos carvões ativados foi realizada através das análises de pH (pHmetro Radelkis, OP-265/1), teor de cinzas, utilizando mufla (Altronic), massa específica aparente e umidade (JIS - K 1474, 1991).

##### **4.1.2.b AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO EM FASE GASOSA**

Através da avaliação da capacidade de adsorção dos carvões ativados em meio gasoso estimou-se as áreas superficiais bem como determinou-se a porosidade dos mesmos (ALBUQUERQUE, 2002). A adsorção em fase gasosa foi processada com uma mistura de N<sub>2</sub> e He (1:5) à -196 °C. Um analisador de superfície e porosímetro (Micromeritics, ASAP 2000), interfaciado a um microcomputador foi empregado para as medições dos carvões produzidos.

A área superficial de cada carvão ativado foi calculada empregando-se o método de BET (BRUNAUER *et al.*, 1938). Os cálculos da área e do volume de microporos e da área e do volume de mesoporos foram desenvolvidos utilizando-se o método t-Harkins e Jura ,respectivamente (ALBUQUERQUE, 2002).

#### **4.1.2.c AVALIAÇÃO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO EM FASE LÍQUIDA**

Informações adicionais quanto à distribuição dos tamanhos de poros dos carvões ativados foram obtidas comparando-se as características de adsorção para dois diferentes adsorbatos, o azul de metileno e o iodo. A escolha destas moléculas é justificada por suas propriedades, forma e polaridade, além de serem utilizadas para predizer a capacidade do carvão ativado em adsorver micropoluentes em efluentes e fornecer uma estimativa das áreas de microporos e mesoporos do carvão (LUSSIER *et al.*, 1994).

### **4.2 MICROCISTINA-LR**

Para a produção da hepatotoxina microcistina-LR utilizada nos experimentos de adsorção foi utilizada a cepa NPJB-1 de *Microcystis aeruginosa*. Esta cepa foi isolada de uma colônia de cianobactéria da lagoa das Graças, São Paulo. Azevedo *et al.* (1994) caracterizaram duas microcistinas produzidas pela cepa: microcistina-LR e a microcistina-LF.

#### **4.2.1 CULTIVO DA CEPA NPJB-1**

A cepa NPJB-1 foi cultivada em balões mariot de 9.000 mL (Figura 4.1), previamente autoclavados à 121°C por 30 minutos, contendo 8.000 mL de meio ASM-1 (GORHAM, *et al.*, 1964), pH variando entre 7,5 e 8,5. O cultivo foi mantido a uma temperatura de  $26 \pm 2$  °C, com fotoperíodo de 12 horas e intensidade luminosa de  $89 \mu\text{mol f\acute{o}tons m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  proveniente de lâmpadas fluorescentes (40 w). Os inóculos dos cultivos estavam em fase exponencial de crescimento.



**Figura 4.1:** Balão de Mariot imediatamente inoculado (à esquerda) e após 08 dias de cultivo (à direita)

#### **4.2.2 EXTRAÇÃO DA MICROCISTINA-LR**

As culturas foram filtradas ao atingirem o final da fase exponencial de crescimento utilizando-se sistema de filtração a vácuo e membranas de borossilicato de 47 mm de diâmetro (Sartorius AG). Após a filtração, foram adicionadas às membranas 60 mL de metanol 75% (v/v), deixando a extração ocorrer por 30 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada em membranas de borossilicato de 25 mm de diâmetro (Millipore). Esse processo foi repetido mais duas vezes, no entanto, o tempo de extração foi reduzido para 15 minutos. A solução de extração foi levada ao evaporador rotativo para ser seca a uma temperatura de 40°C e depois armazenada a uma temperatura de -18 °C (CHORUS E BARTRAM, 1999).

#### **4.2.3 PRÉ – PURIFICAÇÃO (EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA)**

Para a pré-purificação (extração em fase sólida), as amostras de microcistinas foram ressuspensas com 15mL de metanol 5% (v/v), sendo posteriormente passadas através de cartuchos de C18 (Mega Bond Elut C18 Varian). Estes foram previamente ativados com 15 mL de metanol e 15 mL de água deionizada.

Em seguida, os cartuchos foram lavados com 15mL água deionizada, 15 mL de metanol 20% (v/v) e por último, 25 mL de solução 0,1% de ácido trifluoracético (TFA) em metanol para eluição das microcistinas (LAWTON *et al.*, 1994). Todas as soluções foram recolhidas separadamente e a solução de TFA 0,1% em metanol foi seca em evaporador rotativo à temperatura de 40°C e armazenada em freezer (-18°C).

#### **4.2.4 PURIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA MICROCISTINA-LR**

A purificação e quantificação da microcistina-LR foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência-HPLC, seguindo os procedimentos descritos por Lawton *et al.* (1994), mas fazendo-se algumas adaptações, como por exemplo, a utilização de corridas isocráticas. Para análise por cromatografia líquida, os extratos contendo microcistinas (item 4.2.3) foram ressuspensos em 1,0 mL de metanol 50% (v/v) e filtrados em membranas de 0,22 µm (Millex™).

O equipamento de HPLC utilizado é composto por uma bomba quaternária (Shimadzu – LC 10ATvp) com controlador de gradiente (FCV 10ALvp), um injetor (Rheodyne 7725-058) com “loop” de 50µl, coluna C18 (Lichrospher 250 x 4 mm, 5 µm) e fase móvel de acetonitrila + TFA 0,05% (v/v) e água + TFA 0,05% (v/v) (52:48, v/v). O sistema de detecção empregado foi um arranjo de fotodiodos (Shimadzu – SPD-M10Avp) ajustado a 238 nm (corrida) e a varredura feita entre 190 a 300nm. O fluxo utilizado foi de 1,0 mLmin<sup>-1</sup>.

A identificação da microcistina-LR foi feita através da observação de seu espectro de absorção característico (entre 190 e 300 nm) e pela comparação com o tempo de retenção do padrão (Sigma).

Durante o monitoramento dos espectros e dos cromatogramas, identificam-se os picos da microcistina-LR e da microcistina-LF que também é extraída da cepa NBJP-1. Visto que estas microcistinas possuem tempos de retenção diferentes a separação e purificação da microcistina-LR foi possível desconectando-se a saída do detector do equipamento e direcionando-a para um béquer onde a fase móvel foi recolhida no momento em que a microcistina-LR é identificada. Estes espectros e cromatogramas serão discutidos no capítulo 5.

Após a purificação da massa de microcistina-LR extraída de cada mariot cultivado da cepa NPJB-1, este extrato foi levado ao evaporador rotativo para ser seco a uma temperatura de 40°C e depois armazenado a uma temperatura de -18 °C. Posteriormente estes extratos foram concentrados até a obtenção da massa ( $\mu\text{g}$ ) necessária na preparação das concentrações a serem utilizadas nos experimentos. O cálculo da concentração de microcistina-LR foi feito utilizando-se as curvas de calibração construídas com as soluções padrão de microcistina-LR preparadas a partir de um padrão de 500  $\mu\text{g}$  da marca Sigma.

Para preparação das soluções padrão foram utilizados 450  $\mu\text{g}$  do padrão de microcistina-LR (Sigma) ressuspensos em 500  $\mu\text{L}$  de metanol P.A. Esta solução foi transferida para balão volumétrico certificado de 5,0 mL, completados com água Milli-Q, gerando uma solução estoque com concentração de 90  $\text{mgL}^{-1}$ . Esta solução foi separada em alíquotas de 1,0 mL e armazenadas à -22°C.

A partir desta solução estoque foram preparadas as concentrações padrões de microcistina-LR: 0,1  $\text{mgL}^{-1}$ , 0,3  $\text{mgL}^{-1}$ , 0,5  $\text{mgL}^{-1}$ , 0,7  $\text{mgL}^{-1}$ , 1,0  $\text{mgL}^{-1}$ , 2,0  $\text{mgL}^{-1}$ , 5,0  $\text{mgL}^{-1}$ , 10,0  $\text{mgL}^{-1}$  e 20,0  $\text{mgL}^{-1}$  para a construção da curva de calibração. A água Milli-Q utilizada na preparação das soluções tinha um pH entre 6,0 e 7,5.

#### **4.3 EXPERIMENTO DE ADSORÇÃO EM BATELADA: ESTUDO CINÉTICO**

O experimento realizado para avaliar a evolução cinética da adsorção de microcistina-LR no CA foi realizado num sistema de batelada, promovendo uma agitação entre a solução do adsorbato ( $C_0, V$ ) e a massa do adsorvente.

Durante a realização dos testes cinéticos de adsorção de microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde foram realizados inicialmente testes com diferentes massas do carvão. Assim, foi analisado o comportamento cinético da adsorção do CA com as massas de 1,0 mg e 0,5 mg de CA para se determinar a massa com maior representatividade para a realização dos experimentos cinéticos.

Em função desta análise, foi utilizado a massa de 1,0 mg de carvão ativado em pó, previamente lavado com água ultra pura e seco em estufa à 105°C por 2 horas e 30 minutos. Após a adição da massa de carvão em erlenmeyers foi adicionado um volume de 10,0 mL de uma solução de microcistina-LR com concentração igual a 4,04 mgL<sup>-1</sup>. A solução heterogênea resultante foi mantida sob agitação de 450 rpm com o auxílio de uma mesa agitadora (IKA® KS 130).

Para o experimento foram utilizados 15 erlenmeyers de 25 mL. Após transcorrido o intervalo de tempo pré-definido, amostras de 300 µL em cada erlenmeyers foram coletadas e filtradas em membranas de 0,22 µm e conservadas no freezer (-18°C), para posterior quantificação no HPLC. Os intervalos de amostragem foram: 0,125 h, 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 3 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h, 144 h e 168 h após o início do experimento.

Um dos erlenmeyers, com apenas uma solução de microcistina-LR, correspondente a solução de controle, foi removido após o tempo final de 168 horas para que se verificasse uma possível degradação da molécula da microcistina-LR. Os experimentos da cinética de adsorção foram realizados em duplicata.

#### **4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO**

Para a construção das isotermas de adsorção da microcistina-LR no equilíbrio com o CA do mesocarpo do coco verde, foram preparadas oito diferentes concentrações, entre  $5,5 \text{ mgL}^{-1}$  e  $9,5 \text{ mgL}^{-1}$  de uma solução aquosa de microcistina-LR. A água Milli-Q utilizada tinha um pH entre 6,0 e 7,5.

Foram obtidas as isotermas utilizando-se a massa de 1,0 mg de CA do mesocarpo do coco verde em uma solução aquosa de microcistina-LR, mantendo-se a solução heterogênea sob agitação de 450 rpm por 168 h. Após este tempo de contato foram recolhidas amostras de 300  $\mu\text{L}$  de cada erlenmeyers para posterior análise em HPLC.

Após a construção das isotermas de adsorção do CA de mesocarpo do coco verde e encontrada a capacidade máxima ( $q_m$ ), determinou-se a capacidade de adsorção dos demais carvões ativados (bagaço da cana-de-açúcar, resíduo têxtil e endocarpo do coco). Para a determinação da capacidade adsortiva destes carvões foi utilizada apenas uma concentração de microcistina-LR, próxima a concentração a qual foi obtida a capacidade máxima ( $q_m$ ) na isoterma do CA do mesocarpo do coco verde, sendo também a solução heterogênea mantida sob agitação de 450 rpm por 168 h.

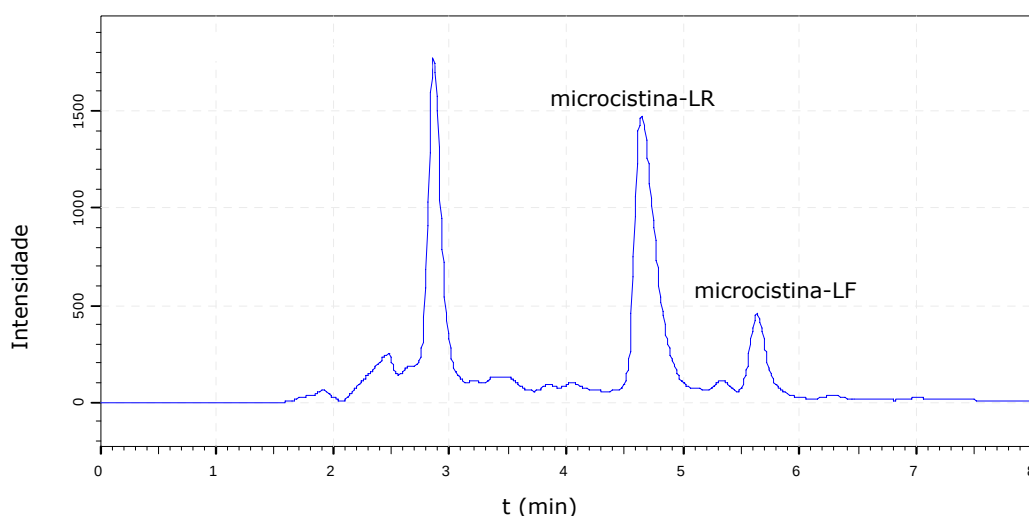
Os experimentos das isotermas de adsorção foram realizados em duplicata.



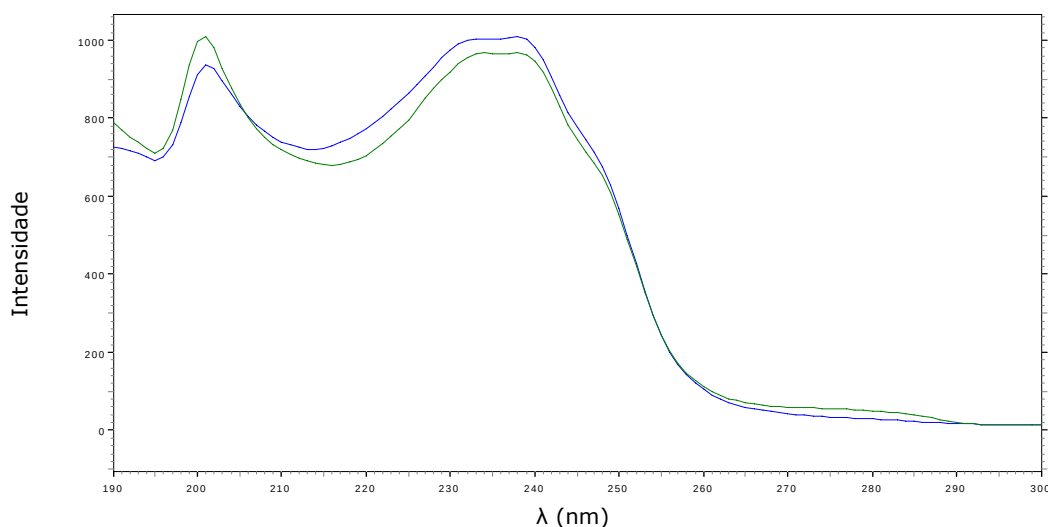
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PURIFICAÇÃO DA MICROCISTINA-LR

Durante o monitoramento dos cromatogramas (Figura 5.1) e dos espectros de absorção dos picos (Figura 5.2), identificou-se aqueles referentes às microcistinas LR e LF. A partir dos diferentes tempos de retenção e comparando-os com o tempo de retenção do padrão de microcistina-LR, purificou-se a microcistina-LR extraída da cepa NPJB-1.

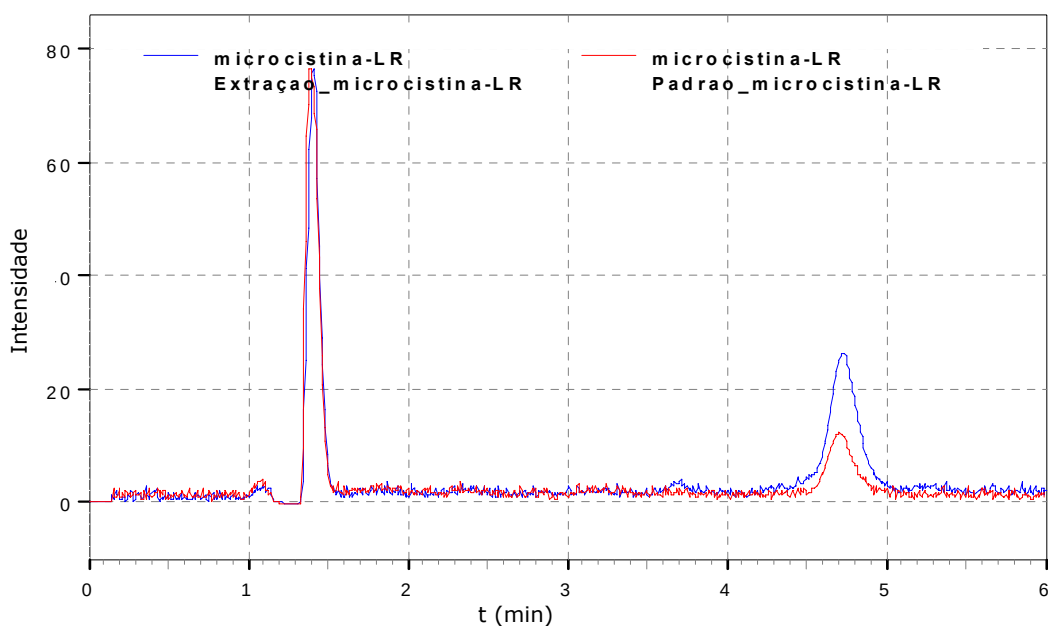


**Figura 5.1:** Cromatograma do extrato da cepa NPJB-1 no qual são identificadas as microcistinas-LR e LF, cujos tempos de retenção foram 4,64 e 5,62 minutos, respectivamente. O cromatograma foi monitorado em 238 nm e a fase móvel utilizada foi composta de uma solução de acetonitrila + TFA 0,05% (v/v) e água + TFA 0,05% (v/v) (52:48, v/v).

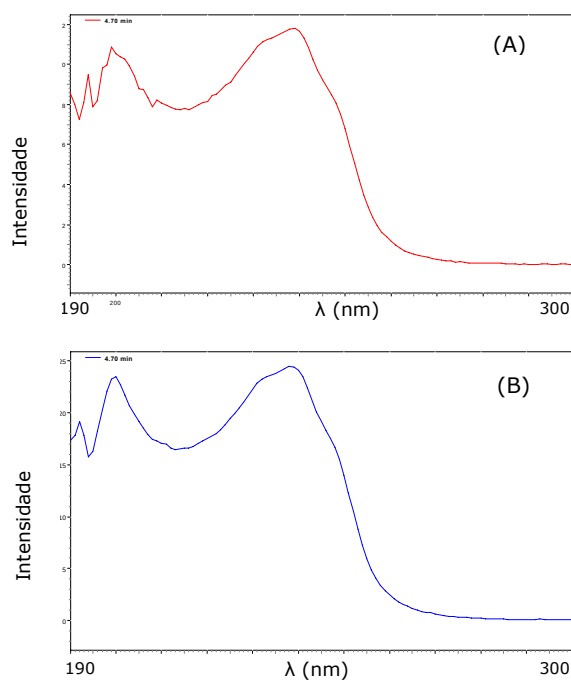


**Figura 5.2:** Espectro de absorção entre 190 e 300 nm dos picos das microcistina-LR (—) e da microcistina-LF (—).

Após cada etapa de purificação as amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência para avaliação do grau de pureza da microcistina-LR, em função do número de picos que aparecem no cromatograma e do espectro de absorção do padrão de microcistina-LR (Figuras 5.3 e 5.4).



**Figura 5.3:** Cromatograma do extrato purificado da microcistina-LR (—) e do padrão de microcistina-LR(—) monitorados em 238 nm. Fase móvel de acetonitrila + TFA 0,05% (v/v) e água + TFA 0,05% (v/v) (45:55, v/v).



**Figura 5.4:** Espectro de absorção do padrão de microcistina-LR (A). Espectro de absorção da microcistina-LR extraída e purificada (B). Detecção em 238 nm e tempo de retenção em 4,71 min.

Observando-se a Figura 5.3, conclui-se que a microcistina-LR produzida no laboratório do LEMI-ITEP, apresentou perfil cromatográfico semelhante ao do padrão utilizado (Sigma). Também na Figura 5.4, observou-se a semelhança entre os espectros de absorção da microcistina-LR produzida e do padrão.

Com base no exposto, pode-se concluir que o processo de produção e purificação desta toxina foi satisfatório.

## 5.2 CARVÃO ATIVADO

### 5.2.1 CARACTERÍSTICAS DOS CARVÕES ATIVADOS

Como relatado anteriormente, os processos de preparação e caracterização dos carvões ativados utilizados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB.

As características dos carvões ativados produzidos a partir do coco verde, bagaço da cana de açúcar, resíduo têxtil e endocarpo do coco podem ser observadas na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Caracterização dos carvões ativados

| Parâmetros de Qualidade                      | Mesocarpo do coco verde | Bagaço da cana de açúcar | Endocarpo do coco verde | Resíduo Têxtil |
|----------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|
| Área de BET (m <sup>2</sup> /g)              | 819,0                   | 650,0                    | 568,0                   | 447,0          |
| Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)       | 521,0                   | 395,0                    | 379,0                   | 377,0          |
| Área de Langmuir (m <sup>2</sup> /g)         | 1222,0                  | ND                       | ND                      | ND             |
| Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g) | 297,0                   | ND                       | ND                      | ND             |
| Área de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)        | 288,0                   | ND                       | ND                      | ND             |
| Teor de cinzas (%)                           | 20                      | ND                       | ND                      | ND             |
| Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )      | 0,15                    | ND                       | ND                      | ND             |
| pH (antes da lavagem)                        | 7,5                     | 10,0                     | 10,3                    | 10,1           |
| pH (após lavagem)                            | 7,3                     | 7,4                      | 9,9                     | 9,7            |
| Umidade (%)                                  | 2,5                     | ND                       | ND                      | ND             |
| Granulometria % (0,297mm)                    | 90                      | ND                       | ND                      | ND             |
| Número de iodo (mg/g)                        | 1143,0                  | 1054,0                   | 931,0                   | 712,0          |
| Índice de azul de metileno (mg/g)            | 179,0                   | 73,0                     | 24,8                    | 52,2           |
| Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)    | ND                      | 0,21                     | 0,20                    | 0,20           |

**ND:** Não determinado

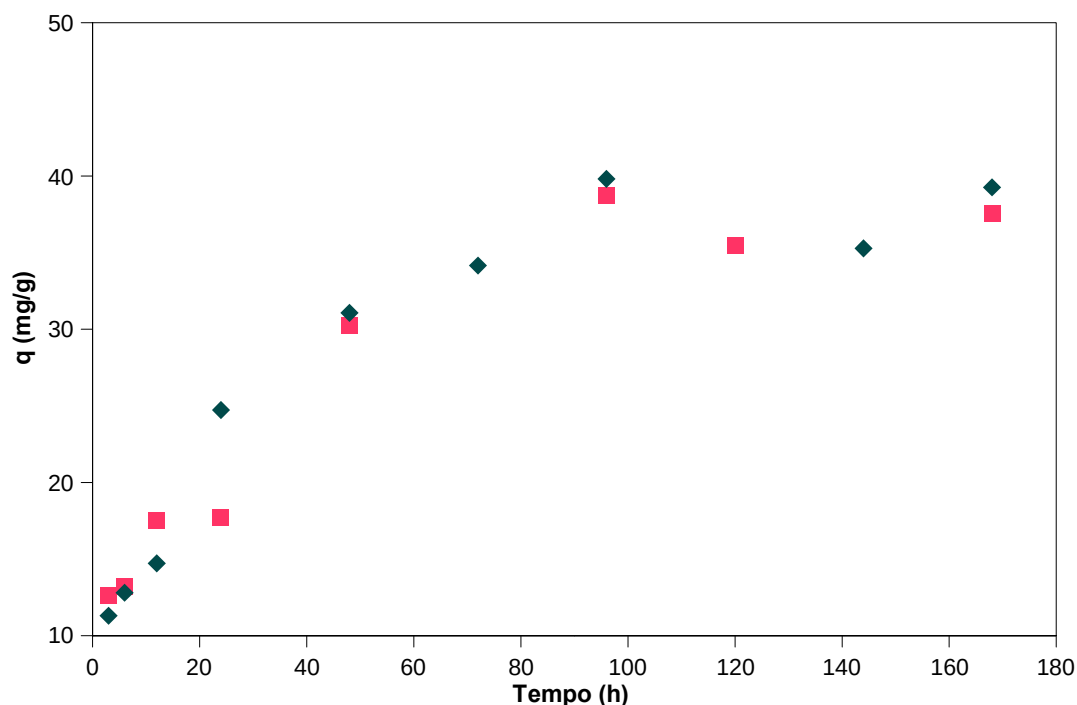
Em virtude do CA produzido a partir do mesocarpo do coco verde, obtido nas condições otimizadas, ter apresentado uma capacidade adsorptiva melhor que aos outros carvões, o mesmo foi selecionado para avaliação mais detalhada do comportamento cinético e de adsorção da microcistina-LR. A adsorção mais eficiente por parte deste carvão, principalmente com relação ao índice de azul de metileno, apresenta-se como um parâmetro diretamente relacionado ao grau de mesoporidade, devido ao tamanho elevado da molécula adsorvida.

### 5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DA MICROCISTINA-LR PELO CARVÃO ATIVADO DO MESOCARPO DO COCO VERDE

#### 5.3.1 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Comparando-se o comportamento cinético da adsorção do CA com diferentes massas do adsorvente, observou-se que os testes realizados com as massas de 1,0 mg e 0,5 mg de CA não interferiram nos resultados da capacidade de adsorção do carvão ( $q$ ), onde:

$$q = \frac{(C_o - C)V_L}{M_S} \quad (5.0)$$



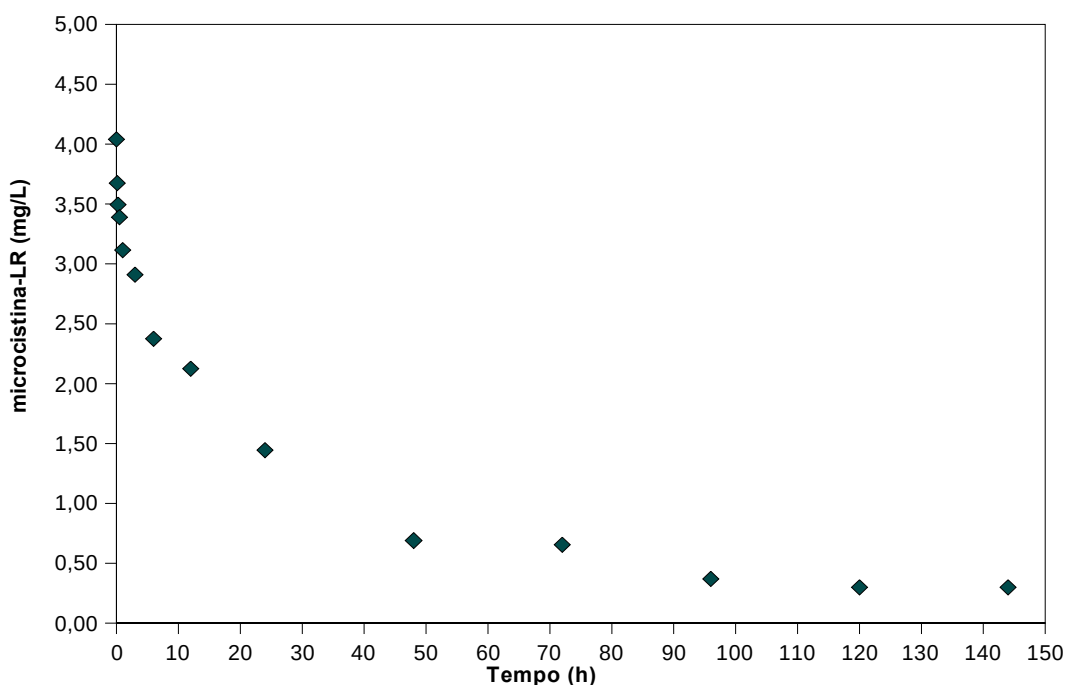
**Figura 5.5:** Avaliação cinética da adsorção de microcistina-LR com as massas de 1,0 mg (◆) e de 0,5 mg (■) do CA do mesocarpo do coco verde. Conc. microcistina-LR= 5,60 mgL<sup>-1</sup>; pH da solução ≈ 6,0 a 7,5

Através do gráfico acima (Figura 5.5) pode-se observar que a cinética de adsorção realizada com as diferentes massas (1,0 mg e 0,5 mg) apresentou o mesmo comportamento cinético. Desta forma, optou-se pela realização dos experimentos com a massa de 1,0 mg em função da sua maior representatividade na pesagem.

### 5.3.2 COMPORTAMENTO CINÉTICO

A avaliação da cinética de adsorção da microcistina-LR em CA produzido a partir do mesocarpo do coco verde foi realizada com um tempo de contato com o adsorvente de 168 horas.

A análise da solução de controle de microcistina-LR removida após 168 horas, mostrou que a concentração inicial ( $4,04 \text{ mgL}^{-1}$ ) não apresentou variação, observando-se a mesma concentração ao final do tempo de contato, mostrando que a redução na concentração da solução de microcistina-LR (Figura 5.6) ocorreu através do processo de adsorção pelo CA do mesocarpo do coco verde.



**Figura 5.6:** Evolução cinética de adsorção da microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde.  $M_{ads}=1,0 \text{ mg}$ ; Conc. microcistina-LR= $4,04 \text{ mgL}^{-1}$ ; pH da solução  $\approx 6,0$  a  $7,5$

A cinética de adsorção de microcistina-LR (Figura 5.6) demonstrou que a partir de 100 h já não houve alteração significativa no residual de microcistina-LR, indicando que o equilíbrio foi atingido. Por medida de precaução para atingir o equilíbrio, entretanto, os experimentos no equilíbrio foram realizados durante 168 horas.

#### **5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DA MICROCISTINA-LR PELO CARVÃO ATIVADO DO MESOCARPO DO COCO VERDE**

O modelo de adsorção de Langmuir foi adotado assumindo-se que o adsorvente tem um número limitado de posições disponíveis na superfície, e que as moléculas do adsorbato podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais estejam ocupados. Considera-se então que as moléculas só serão adsorvidas apenas nos lugares livres.

Existem diversos modelos para isotermas de equilíbrio, sendo o modelo de adsorção em monocamada de Langmuir, um dos mais utilizados para representar o comportamento na descrição do equilíbrio dos sistemas, microcistina-adsorvente. Sendo assim, o comportamento da adsorção da microcistina-LR na superfície do CA pode ser justificado pelo modelo de Langmuir-Freundlich, conforme a isoterma do Tipo I apresentada por Gregg e Sing, 1982. Para explicar o comportamento de adsorção da microcistina-LR na superfície do CA, aplicou-se a Equação (5.1).

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{eq} \cdot C^n}{1 + K_{eq} \cdot C^n} \quad (5.1)$$

Os parâmetros do modelo de Langmuir (Equação 5.1), capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) e a constante de equilíbrio de adsorção ( $K_{eq}$ ), podem ser obtidos através de um ajuste linear ou não-linear.

Considerando  $n = 1$ , temos o modelo de Langmuir puro:

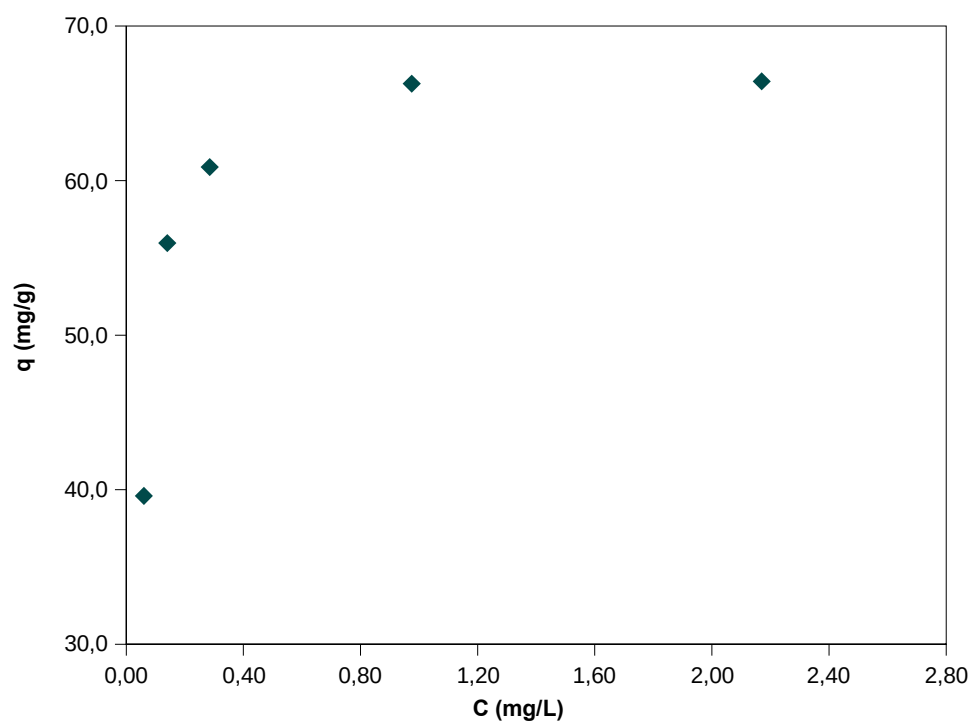
$$q = \frac{q_m \cdot K_{eq} \cdot C}{1 + K_{eq} \cdot C} \quad (5.2)$$

A isoterma de equilíbrio de adsorção da microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde está apresentada na Figura 5.7.

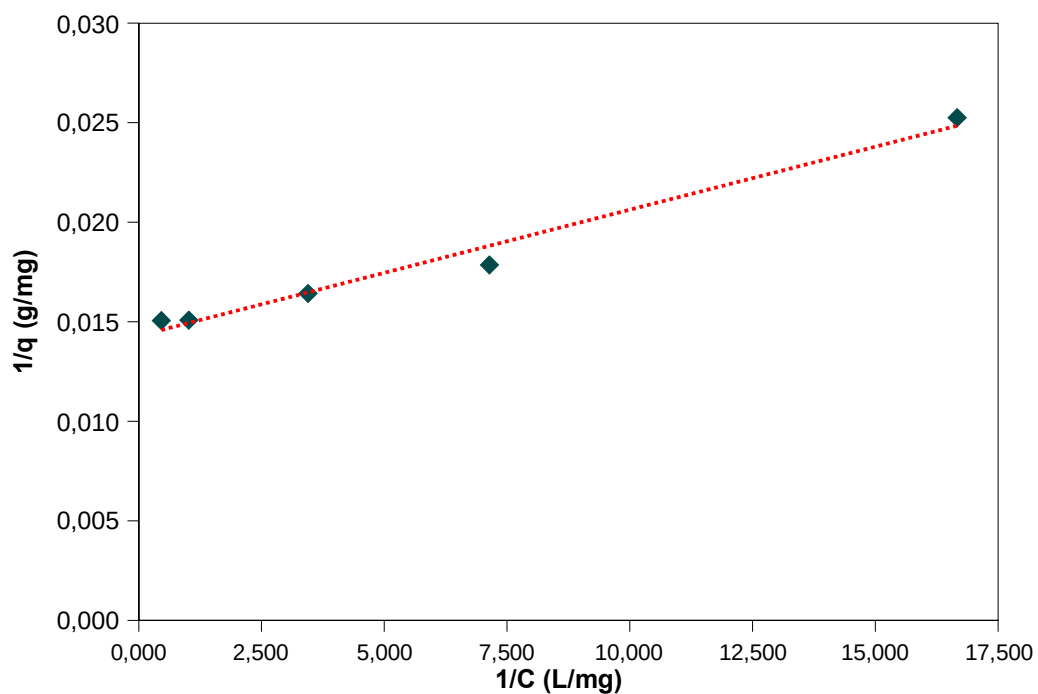
Aplicando-se o ajuste linear do modelo de Langmuir, ilustrada na representação gráfica da Equação (5.2) linearizada (Figura 5.8), estimou-se a capacidade máxima de adsorção na monocamada ( $q_m$ ) como sendo igual a  $69,9 \text{ mgg}^{-1}$ . Para a determinação da constante de equilíbrio de adsorção ( $K_{eq}$ ) os resultados obtidos a partir dos experimentos cinéticos foram otimizados. Sendo assim, este parâmetro, bem como as constantes de adsorção ( $k_{ads}$ ) e de dissorção ( $k_d$ ) são discutidos a partir da isoterma de equilíbrio associada à modelagem cinética (Capítulo 5.5).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_{eq} \cdot q_m} \left( \frac{1}{C} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (5.3)$$





**Figura 5.7:** Isotermas de adsorção da microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde.  $M_{ads}=1,0$  mg; Conc. microcistina-LR entre  $5,5 \text{ mgL}^{-1}$  e  $9,5 \text{ mgL}^{-1}$ ; pH da solução  $\approx 6,0$  a  $7,5$



**Figura 5.8:** Valores experimentais e ajustados ao modelo de Langmuir para o adsorvente utilizado (CA do mesocarpo do coco verde) na adsorção da microcistina-LR.

Os resultados obtidos da capacidade de adsorção CA do mesocarpo do coco verde avaliado neste trabalho (Tabela 5.2) mostraram-se compatível com os resultados obtidos por outros autores para os carvões produzidos a partir do coco (DONATI *et al.*, 1994; PENDLETON *et al.*, 2001). Através da Tabela 5.1, observa-se que o carvão do mesocarpo do coco apresenta maiores áreas superficiais, maior índice de iodo, e principalmente maior índice de azul de metileno. Esta observação é coerente com os resultados obtidos por Donati *et al.* (1994) e Pendleton *et al.* (2001), que relacionam a capacidade de adsorção da microcistina-LR com o grau de mesoporosidade do carvão, aqui indicado pelo índice de azul de metileno.

Encontrado o ponto (concentração da microcistina-LR) na construção das isotermas de adsorção do CA do mesocarpo do coco verde em que se obteve uma maior capacidade adsortiva, determinou-se as capacidades adsortivas ( $q$ ) dos demais carvões ativados (bagaço da cana, resíduo têxtil e endocarpo do coco) a partir de uma concentração próxima a este ponto. Estes valores, apresentados na Tabela 5.2, mostram uma capacidade adsortiva do CA obtido a partir do mesocarpo do coco verde superior aos carvões ativados obtidos pelas demais matérias-primas.

**Tabela 5.2:** Capacidade adsortiva de microcistina-LR por carvões ativados de baixo custo

| Carvão Ativado           | Capacidade adsortiva     | Característica dos carvões ativados            |
|--------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| (CA)                     | $q$ (mgg <sup>-1</sup> ) | Índice de Azul de metileno(mgg <sup>-1</sup> ) |
| mesocarpo do coco verde  | 66,4*                    | 179,0                                          |
| bagaço da cana de açúcar | 31,2                     | 73,0                                           |
| endocarpo do coco        | 3,7                      | 24,8                                           |
| resíduo têxtil           | 1,5                      | 52,2                                           |

Tempo de contato: 168 h; Rotação da mesa agitadora: 450 rpm;  $M_{ads}=1,0$  mg; Conc. microcistina-LR = 8,20 mgL<sup>-1</sup>; pH da solução  $\approx 6,0$  a 7,5.

\* $q$  obtido da construção das isotermas, utilizando-se uma Conc. microcistina-LR= 8,80 mgL<sup>-1</sup>.

A capacidade adsortiva de microcistina-LR do carvão do mesocarpo do coco verde estudado foi superior às encontradas por Pendleton *et al.*

(2001), que trabalharam com dois tipos de carvões produzidos a partir da casca do coco verde que apresentaram capacidades adsorptivas de  $23,0 \text{ mgg}^{-1}$  e  $9,0 \text{ mgg}^{-1}$ .

A capacidade de adsorção de microcistina-LR pelo CA do mesocarpo ( $69,9 \text{ mgg}^{-1}$ ) mostrou-se também superior àquelas publicados por Donati *et al.* (1994), que variaram entre 20,0 e 40,0 mg de microcistina-LR por g de carvão, cuja matéria-prima foi obtida a partir do coco. Partindo de uma concentração inicial de microcistina-LR de  $2,50 \text{ mgL}^{-1}$  Donati *et al.* (1994) observaram que o equilíbrio foi atingido após 72 h de contato, enquanto que partindo de uma concentração inicial de microcistina-LR de  $4,04 \text{ mgL}^{-1}$  foi observado neste trabalho que o equilíbrio foi atingido com 100 h.

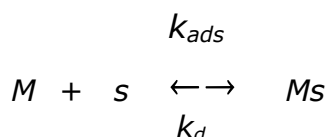
Warhurst *et al.* (1997) utilizando o CA produzido a partir da casca da semente da *Moringa oleifera* encontraram na adsorção de uma solução de microcistina-LR ( $20 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ ) uma capacidade máxima de adsorção da casca da semente da *Moringa oleifera* de  $1,96 \text{ mgg}^{-1}$ , bem abaixo dos valores encontrados para o carvão do mesocarpo do coco verde, estudado neste trabalho e por outros carvões citados na literatura (DONATI *et al.*, 1994; PENDLETON *et al.*, 2001).

Assim, de uma maneira geral, o carvão ativado obtido a partir do mesocarpo do coco verde quando comparado a carvões obtidos a partir de outras matérias-primas como a casca da semente da *Moringa oleifera* (WARHURST *et al.*, 1997), do carvão produzido do endocarpo do coco (DONATI *et al.*, 1994; PENDLETON *et al.*, 2001) apresenta boa capacidade adsorptiva, atingindo uma remoção de até 96,6 % da concentração de microcistina-LR. O seu baixo custo, já que é obtido de uma matéria-prima considerada abundante e renovável, além de um processo de produção relativamente simples, permite ao carvão ativado do mesocarpo do coco verde ser considerado um potencial adsorvente para microcistina-LR, como mostraram os estudos cinéticos.

## 5.5 ISOTERMA DE EQUILÍBRIO ASSOCIADA À MODELAGEM CINÉTICA

Para o sistema microcistina-adsorvente (Figura 5.9) aplicou-se o modelo de equilíbrio de adsorção do tipo Langmuir, assumindo que a energia de adsorção mantém-se uniforme na superfície e que a adsorção ocorre em uma camada simples. O modelo de equilíbrio proposto tomou como base as hipóteses de Langmuir:

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados de sítios de adsorção;
- Cada ponto pode ter apenas uma molécula de adsorbato;
- Não há interação entre moléculas adsorvidas em pontos vizinhos, sendo a adsorção localizada e ocorrendo através de colisão de moléculas com sítios vazios;
- A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do adsorbato à superfície do adsorvente;
- A energia de adsorção é constante (energia do adsorbato é a mesma em qualquer ponto da superfície e independente da presença de moléculas adsorvidas na vizinhança), sendo todos os pontos equivalentes energeticamente;
- Não há transmigração de adsorbato no plano da superfície.



**Figura 5.9:** Modelo de Equilíbrio de Adsorção

Em que:  $M$  é a microcistina-LR (adsorvente);  $s$  o carvão ativado (CA) (adsorbato);  $k_{ads}$  é a constante de adsorção e  $k_d$  a constante de dessorção.

Considerando a hipótese de uma reação de primeira ordem e que o efeito da resistência à transferência de massa é desprezível em todo processo, correlacionando os dados de equilíbrio de adsorção aos cinéticos da reação, conforme as taxas de adsorção e dessorção das respectivas Equações (5.4) e (5.5).

$$r_{ads} = k_{ads}.C(1 - \theta) \quad (5.4)$$

$$r_d = k_d.\theta \quad (5.5)$$

No equilíbrio tem-se que:

$$r = k_{ads}.C(1 - \theta) - k_d.\theta \quad (5.6)$$

Definindo,  $K_{eq} = k_{ads}/k_d$  sendo  $K_{eq}$  constante de equilíbrio da reação e  $\theta$  como sendo igual a razão entre a concentração da espécie na fase sólida  $q$  no instante  $t$  e a capacidade máxima de adsorção  $q_m$ , sabendo ainda que:

$$q = \left( \frac{C_o - C}{M_{ads}} \right).V_L$$

Reformulando-se a Equação (5.1):

$$q = \frac{K_{eq}.q_m.C}{K_{eq}.C + 1} \quad (5.7)$$

Sendo:  $C$  a concentração da espécie na fase líquida ;  $q$  a concentração da espécie na fase sólida ;  $\theta$  é a fração de sítios ocupados na superfície do adsorvente por moléculas de adsorbato;  $(1 - \theta)$  a fração residual de sítios livres durante o processo de adsorção e  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio.

Quanto maior o valor de  $K_{eq}$  maior será a afinidade do adsorvente em relação ao adsorbato, e quanto maior  $q_m$  maior será a capacidade de retenção do adsorvente em relação ao mesmo.

Com a linearização da Equação (5.7), que já foi descrita anteriormente pela Equação (5.3), pôde-se obter o valor de  $q_m$ . Sendo  $q$  a concentração de sítios ocupados no equilíbrio e  $C$  a concentração da solução no equilíbrio, desta forma esses valores permitiram a inicialização da otimização das constantes de adsorção e de equilíbrio.

A modelagem cinética do processo de adsorção com a remoção da microcistina-LR foi realizada para o intervalo de tempo entre 0 e 168h. Neste intervalo observou-se que o  $k_{ads}$  é finito, permitindo desta maneira que o fenômeno de adsorção seja melhor compreendido por meio de uma modelagem cinética. Para tanto, foram desprezados os efeitos da resistência à transferência de massa, visto que o processo foi operado com agitação de 450 rpm em mesa agitadora.

Reformulando a Equação (5.6) da taxa de remoção obtemos:

$$r = k_{ads} \cdot C \left( 1 - \frac{q}{q_m} \right) - k_d \frac{q}{q_m} \quad (5.8)$$

Logo podemos reescrever a Equação (5.8) em função do tempo cinético de adsorção:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} \cdot \frac{1}{q_m} \left[ C(q_m - q) - \frac{1}{k} q \right] \quad (5.9)$$

O balanço de massa do sistema na fase líquida fornece:

$$-V_L \frac{dC}{dt} = M_{ads} \frac{dq}{dt} \quad (5.10)$$

Em que :  $M_{ads}$  é a massa do adsorvente e  $V_L$  o volume da solução.

Considerando a avaliação cinética da interação microcistina-LR/adsorvente, operada num sistema em batelada, e os efeitos da adsorção representados pela Equação (5.9) obtida a partir do modelo de Langmuir, obteremos:

$$-V_L \frac{dC}{dt} = M_{ads} \left\{ k_{ads} \frac{1}{q_m} [C(q_m - q)] - \frac{1}{K_{eq}} q \right\} \quad (5.11)$$

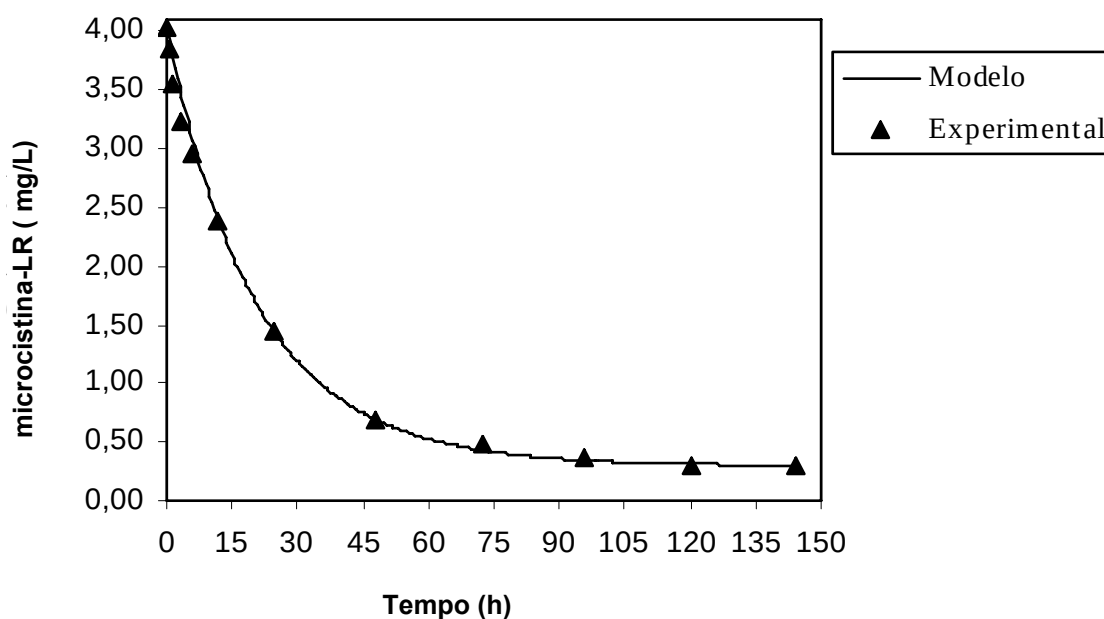
Reescrevendo a Equação (5.11) substituindo  $q$  e reorganizando, teremos:

$$\frac{dC}{dt} = k_{ads} \frac{M_{ads}}{V_L \cdot q_m} \left[ C \left( q_m - (C_o - C) \frac{V_L}{M_{ads}} \right) - \frac{1}{K_{eq}} (C_o - C) \frac{V_L}{M_{ads}} \right] \quad (5.12)$$

A equação diferencial encontrada a partir do modelo foi resolvida numericamente por um método de integração do tipo Runge-Kutta de 4ª ordem, de forma a se obter valores das duas constantes de velocidades envolvidas no processo. O procedimento de otimização recorre à

minimização de uma função objetivo ( $f_0$ ), definida como a diferença quadrática entre valores experimentais e calculados a partir das concentrações da microcistina ( $f_0 = \sum [C_{i_{exp}} - C_{i_{tn}}]^2$ ), apresentando uma faixa de 0,01-0,04% para o sistema carvão ativado/microcistina.

Os cálculos foram efetuados utilizando-se como ferramenta computacional o software Visual Fortran versão 5.0, proporcionando a resolução da equação diferencial elaborada. Os valores calculados da concentração da microcistina são comparados aos valores experimentais da mesma. Sendo utilizado o procedimento de otimização (método do complexo Box), procurando minimizar a função objetivo construtiva entre os valores experimentais e os calculados a partir do modelo proposto, conforme os resultados apresentado na Figura 5.10.



**Figura 5.10:** Otimização do modelo cinético do processo de adsorção da microcistina-LR sobre o CA do mesocarpo do coco verde

Os resultados obtidos a partir da otimização dos parâmetros do modelo cinético permitiram avaliar as constantes de adsorção e de equilíbrio,  $K_{eq}$  e  $k_{ads}$ , do sistema microcistina-LR/carvão ativado, demonstrando um comportamento cinético favorável, justificando através destes valores apresentados na Tabela 5.3, a possibilidade da obtenção de



um tempo de saturação compatível a sua utilização em sistema contínuo do tipo leito fixo.

**Tabela 5.3:** Valores obtidos a partir da otimização de parâmetros cinéticos do modelo

| $k_{ads} (h^{-1})$ | $K_{eq} (L.g^{-1})$ | $k_d (h^{-1})$ |
|--------------------|---------------------|----------------|
| 0,47               | 2,07                | 0,20           |

Sendo:  $k_{ads}$  a constante de adsorção;  $k_d$  a constante de dessorção e  $k_{eq}$  a constante de equilíbrio.

Prevendo-se as operações contínuas de adsorção de microcistinas, os parâmetros de equilíbrio e cinéticos encontrados neste trabalho poderão ser transpostos para as equações de balanço de massa que descrevem a adsorção em leito fixo.

Vários trabalhos direcionados a adsorção de microcistinas por CA (DONATI *et al.*, 1994; PENDLETON *et al.*, 2001; LAMBERT *et al.*, 1996) trazem resultados da cinética e isotermas de equilíbrio, no entanto não foram encontrados dados de modelagem cinética em que pudéssemos correlacionar com os obtidos neste trabalho. Mesmo assim, é preciso avançar na otimização do processo de operações contínuas de adsorção em leito fixo com os resultados encontrados para que se possa obter uma taxa de transferência de massa satisfatória do adsorbato na fase líquida para a partícula sólida, o adsorvente, a partir de resultados experimentais.

Avaliando a descrição do comportamento cinético no processo adsorativo em nossos experimentos, com valores experimentais próximos ao do modelo cinético aplicado, pode-se avançar em uma melhor definição de matérias-primas produtoras de CA que poderão ser futuramente viabilizadas na aplicação deste processo em sistema de tratamento de água para consumo humano, podendo-se também definir processos mais eficientes e de baixo custo, como por exemplo, a utilização de carvões ativados, objeto deste estudo, produzidos a partir de resíduos e/ou rejeitos industriais.

É evidente a necessidade da aplicação de técnicas mais eficientes na remoção de toxinas. Estas ações também se mostram cada vez mais urgentes, visto que os comprometimentos dos recursos hídricos nas próximas décadas já preocupam especialistas e pesquisadores. A possibilidade da presença de toxinas em corpos d'água destinados ao consumo humano já tem levado as companhias responsáveis pelo abastecimento público ao constante monitoramento de toxinas através de análises e testes de toxicidade com bioensaios de camundongos.

Desta forma, a etapa da definição de uma modelagem cinética com a sua validação é de grande importância na aplicação dos parâmetros de equilíbrio e de constantes cinéticas, obtidos experimentalmente, em sistemas contínuos para que se possa encontrar taxas de transferência de massa satisfatórias para futuras instalações de purificadores de água e estações de tratamentos destinados ao consumo humano.

## 6. CONCLUSÕES

Como resposta às exigências ambientais impostas pelo nível da qualidade da água, torna-se necessário buscar os desenvolvimentos de novas tecnologias capazes de eliminar a presença de cianotoxinas em águas potáveis. O processo de adsorção é uma das alternativas para atenuar a remoção destas cianotoxinas (microcistina-LR). A vantagem desse processo é que apresenta baixos custos não necessitando de alta tecnologia.

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo estudar os carvões ativados preparados e caracterizados pelo Laboratório de Carvão Ativado da UFPB. Tendo o mesocarpo do coco verde apresentado um excelente índice de adsorção de azul de metileno na faixa de  $179,0 \text{ mgg}^{-1}$ , quando comparado aos demais carvões ativados utilizados, em função da sua maior mesoporosidade, o mesmo foi selecionado para o estudo mais detalhado da adsorção da microcistina-LR.

Com relação aos resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa, pode-se concluir que:

Os resultados obtidos mostraram que o adsorvente testado, o mesocarpo do coco verde apresentou uma boa capacidade de adsorção ( $69,9 \text{ mgg}^{-1}$ ) na remoção da microcistina-LR, quando comparada a outros adsorventes citados na literatura;

As isotermas apresentaram comportamento do tipo I, indicando que o adsorvente possui característica de material mesoporo, atingindo o equilíbrio após 100 horas;

O modelo de Langmuir aplicado para ajustar os dados experimentais de equilíbrio na modelagem cinética da remoção apresentou resultados satisfatórios para hipótese de uma reação de 1ª ordem, com respectivos valores obtidos para as constantes de equilíbrio e de adsorção:  $2,07 \text{ Lg}^{-1}$  e  $0,47 \text{ h}^{-1}$ .

## **7. ETAPAS FUTURAS**

- Avaliar a adsorção da microcistina-LR por CA do mesocarpo verde em água destinada ao consumo humano para se verificar a possível concorrência adsorptiva entre a toxina e as substâncias orgânicas dissolvidas na água;
- Controlar a avaliar a influência do pH da solução de microcistina-LR durante o processo de adsorção pelo CA;
- Aplicação do modelo cinético construído em sistemas contínuos de adsorção em solução aquosa;
- Avaliação da taxa de transferência de massa em sistemas de leito fixo com água destinada ao consumo humano;
- Estudar o comportamento cinético e construir as isotermas de adsorção dos carvões do endocarpo do coco verde, bagaço da cana-de-açúcar e resíduo têxtil.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANNADOTTER, H. et al. **An outbreak of gastro-enteritis associated with consumption of cyanobacteria**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON TOXIC CYANOBACTERIA, Denmark, p. 2, 1995.

ALBUQUERQUE, E. C. J. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde - produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B**. 2002. 72p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Carvão ativado pulverizado para tratamento de água – especificações: EB – 2133**. Rio de Janeiro, 1991.

AZEVEDO, S. M. F. O., EVANS, W. R., CARMICHAEL, W.W. & NAMIKOSHI, M. First report of microcystins from a Brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Journal of Applied Phycology**, v. 6, p. 261-265, 1994.

BANDALA, E. R., MARTÍNEZ, D., MARTÍNEZ, E., DIONYSIOU, D. D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. **Toxicon**, v. 43, p. 829-832, 2004.

BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALANDA, P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemistry Soc.**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BEASLEY, V. R., COOK, W. O., DAHLEM, A. M., HOOSER, S. B., LOVELL, R. A., VALENTINE, W. M. Intoxication in livestock and water fowl. Clinical Toxicology - Veterinary Clinics of North America. **Food Animal Practice**, v. 5, p. 345-361, 1989.

BITTENCOURT-OLIVEIRA, M., MOLICA, R. Cianobactérias Tóxicas. **Revista Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, n. 30, 2003.

BISHOP, C. T., ANET, E. F. L. J. E GORHAM, P. R. Isolation and identification of the fast-death factor in *Microcystis aeruginosa* NRC-1. **Canadian Journal of Biochemistry Physiology**, v. 37, p. 453-471, 1959.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária**. 2 ed. São Paulo: CETESB, 1986. 616p.

BRUCHET, A., BERNAZEAU, F., BAUDIN, I., PIERONNE, P. Algal Toxins in surface waters: analysis and treatment. **Water Supply**, v. 16 (1/2), p. 619-623, 1998.

BRUNAUER, S. **The adsorption of gases and vapors**. Vol. I. Princeton Univ. Press, Princeton, 1945.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemistry Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARLILE, P. R. Further Studies to Investigate Microcystin-LR and Anatoxin-a Removal from Water. Report Nº 0458, **Foundation for Water Research**, Marlow, UK, 1994.

CARMICHAEL, W. W., AZEVEDO, S. M. F. O., AN, J. S., MOLICA, R. J. R., JOCHIMSEN, E. M., LAU, S., RINEHART, K. I., SHAW, G. R., EAGLESHAM, G. K. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 7, p. 663-668, 2001.

CARMICHAEL, W. W. Cyanobacteria secondary metabolites-cyanotoxins. **Journal Appl. Bacteriol.**, v. 72, p. 445-459, 1992.

CARMICHAEL, W. W. A status Report on Planktonic Cyanobacteria (Blue-Green Algae) and Their Toxins. **United States Environmental Protection Agency/600/R-92/079**, p. 15-26, 1992.

CARMICHAEL, W.W., BEASLEY, V. R., BUNNER, D. L., ELOFF, J. N., FALCONER, I. R., GORHAM, P. R., HARADA, K. -I. KRISHNAMURTHY, T., JUAN, Y. M., MOORE, R. E., RINEHART, K. L., RUNNEGAR, M.T.C., SKULBERG, O. M., WATANABE, M. F. Naming of cyclic heptapeptide toxins of cyanobacteria (blue-green algae). **Toxicon**, v. 26, p. 971-973, 1988.

CARMICHAEL, W. W. E SCHWARTZ, L. D. Preventing livestock deaths from blue-green algae poisoning. **Farmers Bulletin 2275**, Washington, DC: US Dept. of Agriculture, 1984.

CHAMBERS, C. W. A procedure for evaluating the efficiency of bactericidal agents. **J. Milk Food Technology**, v. 19, n.17, p.183-187, 1956.

CHORUS, I., BARTRAM, J. **Toxic cyanobacteria in water**: a guide to their public health consequences, monitoring and management. London: E & FN Spon, 1999. 416p.

CHOW, C. et al. **Removal of intact cyanobacterial cells by water treatment**. Research Report n. 134. Australia: Urban Water Research Association of Australia, 1997. 104 p.

CODD, G. A. Cyanobacterial toxins: occurrence, properties and biological significance. **Water Science Technology**, v. 34, p. 149-156, 1995.

COUTINHO, A. R., BARBIERI, F. C., PAVANI, P. A. Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose. In: 2º ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 1998, Florianópolis, Santa Catarina. **Anais de trabalhos apresentados, Leonel T. Pinto (editor)**, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2000. p. 139-144.

CROLL, B. and HART, J. **Algal toxins and customers**. Paper presented at the UKWIR-AWWARF Technology Transfer Conference, Philadelphia, 1996.

DE LUCA, S. J., DE DEUS, A. B. S., DE LUCA, M. A. Desinfecção de efluentes tratados com ferrato (VI). **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 7, n. 3 - jul/set e n. 4 out/dez, p.103-108, 2002.

DI BERNARDO, L., DI BERNARDO, A., CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002. 237p.

DONATI, C., DRIKAS, M., HAYES, R., AND NEWCOMBE, G. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.

DREW CHEMISICAL CORPORATION. **Princípios de Tratamento de Águas Industriais**/[tradução: Thomas J. Buchard; revisão técnica: Charles R. Lehwing]- São Paulo: Drew Produtos Químicos, 1979.

ERIKSSON, J. E., GRONBERG, L., NYGARD, S., SLOTTE, J. P., MERILUOTO, J. A. O. Hepatocellular uptake of 3h-dihydromicrocystin-LR a cyclic peptide toxin. **Biochim. Biophys. Acta**. 1025: 60, 1990.

FALCONER, I. R. Potencial impact on human health of toxic cyanobacteria. **Phycologia**, v. 35, n. 6; p. 6-11, 1996.

FALCONER, I. R. Health implications of Cyanobacterial (blue-green algae) toxins. In: Toxic Cyanobacteria current status of research and management. Eds. STEFFENSEN, D. A. & NICHOLSON, B. C. **Proceedings for an International Workshop**. Adelaide, Australia, 1994.

FALCONER, I. R., RUNNEGAR, M. T. C., BUCKLEY, T., HUYN, V. L. AND BRADSHAW, P. Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacterial blooms. **Journal of the American Water Works Association**, v. 81, p. 102-105, 1989.

FAUST, S. D. E ALY, O. M. **Adsorption Processes for Water Treatment**. Butterworths. Boston, Mass, 1987.

FAWELL, J. K., JAMES, C. P. E JAMES, H. A. Toxins from blue-green algae: toxicological assessment of microcystin-LR and a method for its determination in water. Report N° FR 0359/2/DoE 3358/2, **Water Research Centre**, Medmenham, UK, 1994. 46p.

FAWELL, J. K., HART, J., JAMES, H. A. AND PARR, W. Blue-green algae and their toxins-analysis, toxicity, treatment and environmental control. **Water Supply**, v. 11 (3/4), p. 109-121, 1993.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE – FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. - Brasília: Ministério da Saúde, 2003. 56p.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE - FUNASA. **Portaria nº 518/2004, de 25 de março de 2004**. Aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Fundação Nacional de Saúde.

KONST, H., MCKERCHER, P. D., GORHAM, P. R., ROBERTSON, A. & HOWELL, J. Symptoms and pathology produced by toxic *Microcystis aeruginosa* NRC-1 in laboratory and domestic animals. **Canadian Journal of Comparative Medicine and Veterinary Science**, v. 29, p. 221-228, 1965.

GAJDEK, P., LECHOWSKI, Z., BOCHNIA, T., KEPCZYNSKI, M. Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation. **Toxicon**, v. 39, p. 1575-1578, 2001.

GORHAM, P. R. et al. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (Lyngb.) de Bréb. **Verhandlungen der Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie**, v. 15, p. 796-804, 1964.

GREENBANK, M. **Effects of starting material on activated carbon characteristics and performance in water treatment**. Poster presented at the Brewing Congress of the Americas (BCO A), St Louis, Mo, 1992.

GREGG, S. J. E SING, K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. **Academic Press**, London, UK, 1982.

GUGGER, M., LENOIR, S., BERGER, C., LEDREUX, A., DRUART, J.-C., HUMBERT, J.-F., GUETTE, C., BERNARD, C. First report in a river in France of the benthic cyanobacterium *Phormidium favosum* producing anatoxin-a associated with dog neurotoxicosis. **Toxicon**, v. 45, p. 919-928, 2005.

HARKINS, W. D. E JURA, G. Surfaces of solids XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the area occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. **Journal of the American Chem. Soc.**, v. 66, p. 1366-1373, 1944.

HART, J., FAWELL, J. K., CROLL, B. The fate of both intra-cellular toxins during drinking water treatment. **Water Supply**, v. 16 (1/2), p. 611-616, 1998.



HART, J., FAWELL, J. K., CROLL, B. The fate of both intra and extracellular toxins during drinking water treatment. Special subject n. 18, SS18-1-6, **IWSA World Congress**, Blackwell Science, Oxford, 1997.

HART, J. E STOTT, P. Microcystin-LR Removal from Water. Report FR 0367, **Foundation for Water Research**, Marlow, UK, 1993.

HIMBERG, K., KEIJOLA, A. M., HIISVIRTA, L., PYYSALO, H., SIVONEN, K. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacterial a laboratory study. **Water Research**, v. 23, p. 979-984, 1989.

HUGHES, E. O., GORHAM, P. R. and ZEHNDER, A. Toxicity of a unialgal culture of *Microcystis aeruginosa*. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 4, p.225-235, 1958.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and Surface Chemistry. **Pure Applied Chemistry**, v.31, 578p., 1972.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD - JIS K 1474. Test methods for activated carbon. **Japanese Standards Association**, Tokyo, 1992.

JOCHIMSEN, E. M., CARMICHAEL, W. W., AN, J. S., CARDO, D. M. COOKSON, S. T., HOLMES, C. E. M., ANTUNES, M D. DE C., DE MELO FILHO, D. A., LYRA, T. M., BARRETO, C. S. V., AZEVEDO, S. M. F. O., JARVIS, W. R. Liver failure and death after exposure to microcystins at a haemodialysis center in Brazil. **New England Journal of Medicine**, v. 338, p. 873-878, 1998.

JUHOLA, A. J. Iodine adsorption and structure of activated carbons. **Carbon**, v. 13, p. 437-442, 1975.

KEIJOLA, A. M., HIMBERG, K., ESALA, A. L., SIVONEN, K. AND HIISVIRTA, L. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot-scale experiments. **Toxic. Assess.**, v. 3, p. 643-656, 1988.

LAWTON, L.A., EDWARDS, C., CODD, G.A. Extraction and high-performance liquid chromatographic method for the determination of microcystins in raw and treated waters. **Analyst**, v.119, p. 525-1530, 1994.

LI, R., CARMICHAEL, W. W., BRITTAIN, S., EAGLESHAM, G. K., SHAW, G. R., LIU, Y., WATANABE, M. M. First report of the cyanotoxins cylindrospermopsin and deoxycylindrospermopsin from *Raphidiopsis curvata* (Cyanobacteria). **Journal of Phycology**, v. 37, p. 1121-1126, 2001.

LUSSIER, M. G., SHULL, J. C., MILLER, D. J. Activated carbon from cherry stones. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1493-1498, 1994.

MACÊDO, J. A. B. **Derivados clorados de origem orgânica uma**

**solução para o processo de desinfecção de água potável e para desinfecção de indústrias.** VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.

MACÊDO, J. A. B. **Subprodutos do Processo de Desinfecção de Água pelo Uso de Derivados Clorados** (Disinfection byproducts – DBP). Juiz de Fora: Macedo, 67p., 2001.

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas.** Belo Horizonte: ORTOFARMA, 2000. 505p.

MEDEIROS, L. L. **Desempenho de carvões ativados de bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da Bahia e de coco-babaçu na remoção de cloro residual.** 2001. 51p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba-UFPB.

MOLICA, R. J. R. **Contribuição ao conhecimento da ecologia, toxicologia e filogenia de *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cianobactéria).** 2003. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ.

MORAES, D. S. L. E JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v.36, n. 3; São Paulo, 2002.

MORRIS, R. J., WILLIAMS, D. E., LUU, H. A., HOLMES, C. F. B., ANDERSEN, R. J., CALVERT, S. E. The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles. **Toxicon**, v. 38, p. 303-308, 2000.

NAMIKOSHI, M., MURAKAMI, T., WATANABE, M.F., ODA, T., YAMADA, J., TSUJIMURA, S., NAGAI, H., OISHI, S. Simultaneous production of homoanatoxin-a, anatoxin-a, and a new non-toxic 4-hydroxyhomoanatoxin-a by a cyanobacterium *Raphidiopsis mediterranea* Skuja. **Toxicon**, v. 42, p.533–538, 2003.

NEUMANN, U. e WECKESSER, J. Elimination of microcystin peptide toxins from water by reverse osmosis. **Environ. Toxicol. Water Qual.**, v. 13, 1998.

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

NISHIWAKI-MATSUSHIMA, R., OHTA, T., NISHIWAKI, S., SUGUNUMA, M., KOHYAMA, K., ISHIKAWA, T., CARMICHAEL, W. W. & FUJIKI, H. Liver tumor promotion by the cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin-LR. **J. Cancer Res. Clin. Oncol.**, v. 118, p.420-424, 1992.

OHTANI, I., MOORE, R. E., RUNNEGAR, M. T. C. *Cylindrospermopsis* - a

potent hepatotoxin from the blue-green algae *Cylindrospermopsis raciborskii*. **Journal of the American Chemistry. Soc.**, v. 114, p. 41-79, 1992.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Guidelines for drinking water quality**, vol. 2 ('Health criteria and other supporting information'), Genebra (Suíça), 1996.

PARK, H., NAMIKOSHI, M., BRITTAIN, S. M., CARMICHAEL, W. W., MURPHY, T. [D-Leu<sup>1</sup>] microcystin-LR, a new microcystin isolated from waterbloom in a Canadian prairie lake. **Toxicon**, v. 39, p. 855-862, 2001.

PELEKANIC, C., SMOEYNINK, V. L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon**, v. 38, p. 1423-1436, 2000.

PENDLETON, P., SCHUMANN, R., WONG, S. H. Microcystin-LR Adsorption by Activated Carbon. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 240, p. 1-8, 2001.

ROBERTSON, P. K. J., LAWTON, L. A., MUNCH, B., ROUZADE, J. Destruction of cyanobacterial toxins by semiconductor photocatalysis. **Chemistry Commun.**, v. 4, p. 393- 394, 1997.

ROSITANO, J. The destruction of cyanobacterial peptide toxins by oxidants used in water treatment. Urban Water Research Association of Australia . **R. Report**, n. 110, Melbourne, Vic, 1996.

ROSITANO, J. E NICHOLSON, B. C. Water Treatment Techniques for Removal of Cyanobacterial Toxins from Water. **Australian Centre for Water Quality Research**. Salisbury, South Australia, 1994. 55p.

SANT'ANNA C. L, AZEVEDO, M. T. P. Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**, 71(3-4): p. 85-359, 2000.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e superfície**. Edgard Blücher, São Paulo, 1975.

SIVONEN, K. E JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: Chorus, I., Bartram, J. (Eds.), **Toxic Cyanobacteria in Water**, E&FN Spon, London, p. 41-111, 1999.

SIVONEN, K., NIEMELÄ, S. J., NIEMI, R. M., LEPISTÖ, L., LUOMA, T. H. E RASANEN, L. A. Toxic Cyanobacteria (blue green algae) in Finnish fresh and coastal waters. **Hydrobiology**, v. 190, p. 267-275, 1990.

SMISEK, M., CERNY, S. **Active carbon – manufacture, properties and applications**. Elsevier, Amsterdam, 1967.

SONTHEIMER, H., CRITTENDEN, J. C. E SUMMERS, S. Activated Carbon for

Water Treatment, **Chap 2, DVGW - Forschungsstelle, Engler-Bunte Institute**, University of Karlsruhe, Germany, 1988.

TSUJI, K., WATANUKI, T., KONDO, F., WATANABE, M. F., NAKAZAWA, H., SUZUZI, M., UCHIDA, H. E HARADA, K.-L. Stability of microcystins from cyanobacteria-IV. Effect of chlorination on decomposition. **Toxicon**, v. 35, p. 1033-1041, 1997.

TUNDISI, J. G. **Água no Século XXI: Enfrentando a Escassez**. São Carlos: RIMA, 2003. 256p.

VIEIRA, J. M. S., AZEVEDO, M. T. P., AZEVEDO, S. M. F. O., HONDA, R. Y., CORRÊA, B. Microcystin production by *Radiocystis fernandoi* (Chroococcales, Cyanobacteria) isolated from a drinking water reservoir in the city of Belém, PA, Brazilian Amazonia region. **Toxicon**, v. 42, p. 709-713, 2003.

WARHURST, A. M., RAGGETT, S. L., MCCONNACHIE, G. L., POLLARD, S. J. T., CHIPOFYA, V., E CODD, G. A. Adsorption of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by a low-cost activated carbon from the seed husks of the pan-tropical tree, *Moringa oleifera*. **The Science of the Total Environment**, v. 207, p. 207-211, 1997.

WEBB, P. A. E ORR JR, C. Analytical methods in fine particle technology. **Micromeritics Instrument Corp.**, Norcross, 1997.

WRc. The Fate of Intracellular Microcystin-LR During Water Treatment. Report Ref. 96/DW/07/4, UK, **Water Industry Research Ltd.**, London, 1996.

YUAN, B. -L., QU, J. -H., FU, M. -L. Removal of cyanobacterial microcystin-LR by ferrate oxidation – coagulation. **Toxicon**, v. 40, p. 1129-1134, 2002.

ZARPELON, A. Uso do cloro e os trihalometanos (THM). **Sanare**, v.15, n.15, p.4-6, Jan/Jun. 2001.

## APÊNDICE I

**Tabela Apêndice I.I:** Dados da evolução cinética de adsorção da microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde

| Amostragem I | Amostragem II | Concentração Média (µg/mL) |
|--------------|---------------|----------------------------|
| 3,99         | 4,09          | 4,04                       |
| 3,68         | 3,67          | 3,68                       |
| 3,42         | 3,57          | 3,50                       |
| 3,24         | 3,54          | 3,39                       |
| 3,23         | 3,00          | 3,12                       |
| 2,86         | 2,96          | 2,91                       |
| 2,71         | 2,04          | 2,38                       |
| 2,52         | 1,73          | 2,13                       |
| 1,52         | 1,37          | 1,45                       |
| 0,88         | 0,50          | 0,69                       |
| 0,57         | 0,74          | 0,66                       |
| 0,37         | 0,37          | 0,37                       |
| 0,30         | 0,30          | 0,30                       |
| 0,46         | 0,14          | 0,30                       |

**Tabela Apêndice I.II:** Dados da Isotermas de adsorção da microcistina-LR pelo CA do mesocarpo do coco verde

| Amostra I |          | Amostra II |          | Gráfico Média |          |
|-----------|----------|------------|----------|---------------|----------|
| C (ug/mL) | q (mg/g) | C (ug/mL)  | q (mg/g) | C (ug/mL)     | q (mg/g) |
| 0,06      | 39,6     | 0,06       | 39,6     | 0,060         | 39,6     |
| 0,14      | 56,0     |            |          | 0,14          | 56,0     |
| 0,33      | 60,4     | 0,24       | 61,3     | 0,29          | 60,9     |
| 0,72      | 68,9     | 1,23       | 63,7     | 0,98          | 66,3     |
|           |          | 2,17       | 66,4     | 2,17          | 66,4     |

## APÊNDICE II

**Tabela Apêndice II.1** :Valores das concentrações teóricas obtidas a partir da otimização de parâmetros cinéticos do modelo

| Tempo (h) | C <sub>exp</sub> (mg/L) | C <sub>mod</sub> (mg/L) |
|-----------|-------------------------|-------------------------|
| 0         | 4,04                    | 4,04                    |
| 0,5       | 3,85                    | 3,95                    |
| 1         | 3,54                    | 3,86                    |
| 3         | 3,23                    | 3,52                    |
| 6         | 2,96                    | 3,08                    |
| 12        | 2,38                    | 2,38                    |
| 24        | 1,45                    | 1,46                    |
| 48        | 0,69                    | 0,69                    |
| 72        | 0,49                    | 0,43                    |
| 96        | 0,37                    | 0,34                    |
| 120       | 0,30                    | 0,31                    |
| 144       | 0,30                    | 0,30                    |