

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**LUCICLEIDE ÂNGELO SILVA**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÃO ATIVADO E  
BENTONITA PARA A REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES**

**CURITIBA  
2017**

LUCICLEIDE ÂNGELO SILVA

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÃO ATIVADO E  
BENTONITA PARA A REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.  
Linha de Pesquisa: Controle e Monitoramento Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Lucila Adriani Coral

CURITIBA  
2017

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

S586ac Silva, Lucicleide Ângelo  
2017 Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado  
e bentonita para a remoção de micropoluentes / Lucicleide  
Ângelo Silva.-- 2017.  
112 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.  
Texto em português com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência  
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2017.  
Bibliografia: p. 101-109.

1. Carbono ativado. 2. Pulverização. 3. Bentonita.  
4. Microcistinas. 5. Adsorção. 6. Corantes. 7.  
Micropoluentes. 8. Política ambiental. 9. Tecnologia  
ambiental - Dissertação. I. Coral, Lucila Adriani, org.  
II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa  
de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst.  
III. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

---

**Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba**  
**Bibliotecária Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271**



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº087

A Dissertação de Mestrado intitulada AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÃO ATIVADO E BENTONITA PARA A REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Lucicleide Ângelo Silva**, no dia 15 de dezembro de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração Tecnologias E Processos Ambientais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

### BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Lucila Adriani Coral - Presidente - UTFPR  
Prof(a). Dr(a). Marcelo Fernandes Vieira - UEM  
Prof(a). Dr(a). Roberta Carolina P. Rizzo Domingues - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 15 de dezembro de 2017.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

*Dedico esta dissertação às pessoas mais importantes da minha vida: minha mãe Lucineide, meu pai Assis, meus irmãos Louyse e Thiago, e meu esposo Denilson, que me apoiaram todo o tempo em que estive desenvolvendo este trabalho.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por seu amor incondicional e por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, principalmente nos mais difíceis.

Agradecimento especial aos meus familiares, minha mãe Lucineide, meu pai Assis, meus irmãos Louyse e Thiago, e ao meu esposo Denilson, pelo incentivo, apoio e compreensão da importância dessa jornada em minha vida. Ao meu esposo, muito obrigada também por estudar junto comigo, por me encorajar nos momentos de tribulações, enfim, por estar ao meu lado me ajudando constantemente no desenvolvimento deste trabalho.

À Cia Ambiental, que inconscientemente foi muito importante nesta fase da minha vida, pois foi através da credibilidade em minha pessoa para realizar serviços terceirizados (pontuais), que obtive renda financeira que ajudou com minhas despesas ao longo do curso.

À Professora Lucila Adriani Coral, pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho, pela orientação realizada com muita dedicação, comprometimento e sabedoria e, principalmente, pelo vínculo de amizade criado no decorrer do curso.

À Professora Fátima de Jesus Bassetti por ter acreditado em mim e ter dado um voto de confiança fundamental para concretização de mais esta etapa tão importante em minha vida.

Aos membros do Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA) pela troca de saberes e vivências, em especial, Ana Carolina, Camila, Raquel, Bruno, Jonas, Mariana e Luciana, companheiros de trabalho, amigos que levarei para toda a vida.

Aos membros de outros laboratórios da UTFPR que me ajudaram ao longo do curso, com procedimentos ou análises específicas, em especial ao Patrick Rodrigues do Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis. Aos meus amigos,

da minha turma de mestrado, Camila, Jonas, Taís, Maria Paula e Rafael, que compartilharam comigo de momentos difíceis, incertezas, angústias, mas também momentos únicos e muito gratificantes de muita alegria e companheirismo.

À empresa Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda por ter cedido a amostra de carvão utilizada nesta pesquisa, e as demais amostras que foram utilizadas em outros estudos.

Aos Professores Maria do Carmo Bittencourt de Oliveira do Departamento de Ciências Biológicas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo - USP e Leonardo Rubi Rörig do Laboratório de Ficologia (LAFIC - Centro de Ciências Biológicas) da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, por terem cedido as cepas de cianobactérias utilizadas na pesquisa.

Aos membros que compuseram as bancas de defesa no âmbito de pré-projeto, qualificação e, por fim, de dissertação, pela atenção e contribuições enriquecedoras que possibilitaram a melhoria deste trabalho.

Enfim a todos que de alguma forma contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

*“A maior recompensa para o trabalho do homem não é o que ele ganha com isso, mas o que ele se torna com isso”.*

**John Ruskin**

## RESUMO

SILVA, Lucicleide Ângelo. **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE CARVÃO ATIVADO E BENTONITA PARA A REMOÇÃO DE MICROPOLUENTES.** 113 p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A problemática envolvendo a contaminação de corpos hídricos por efluentes têxteis, visto que alguns possuem potencial tóxico e/ou carcinogênico, assim como florações de cianobactérias também potencialmente tóxicas, comprometem a qualidade da água, que além de ocasionar sérios problemas ambientais, também ameaçam à saúde humana. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade adsortiva de dois materiais adsorventes, sendo eles o Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e a bentonita na remoção de micropoluentes. Para isso, foram utilizados dois corantes da indústria têxtil, o Preto Reativo 5 (PR5) e Direct Orange 39 (DO39), e uma hepatotoxina, chamada de microcistina, variante mais comumente encontrada em eventos de floração de cianobactérias. Na primeira etapa, foram realizadas as análises de caracterização dos materiais adsorventes e os estudos de adsorção com os corantes. Na segunda etapa, inicialmente, foram realizados os estudos de adsorção das microcistinas e, por conseguinte, a partir dos resultados obtidos, foi proposto um sistema de tratamento de água contemplando a etapa de pré-adsorção, seguido dos processos de coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração. Os resultados de todos os estudos adsorptivos, tanto dos corantes quanto das microcistinas, mostrou que o CAP se apresentou como um excelente material para a remoção dos compostos estudados em meio aquoso. Foram alcançados resultados satisfatórios quanto à remoção de microcistinas por CAP (96%), mesmo quando utilizado no sistema de tratamento de água proposto, onde foi utilizada água natural de manancial de abastecimento, no qual obteve 75% de remoção. A bentonita, em condições *in natura*, como foi utilizada neste estudo, não apresentou bons resultados de remoção tanto para o corante preto reativo 5 quanto para as microcistinas. Por outro lado, mostrou-se um material promissor na remoção do corante Direct Orange 39 (76%). Por fim, conclui-se que a partir das diferentes técnicas analíticas, utilizadas para caracterizar os materiais adsorventes, tais como FTIR, MEV, isotermas de dessorção e de adsorção de nitrogênio (BET), DRX, pH e  $pH_{PCZ}$ , associadas aos resultados dos estudos de adsorção entre os corantes (PR5 e DO39) em carvão S46 e bentonita, pode-se inferir que para o carvão S46 o mecanismo de adsorção foi favorecido pela sua elevada área superficial, apresentado altas taxas de remoção em todas as faixas de pH, mesmo nas menores massas estudadas e em curtos espaços de tempo. Por outro lado, o mecanismo de interação da bentonita com os corantes estudados se desenvolveu principalmente por mecanismos químicos, uma vez que a adsorção dos corantes foi observada apenas em condições ácidas, mesmo na maior massa utilizada. Assim, pode-se concluir que entre os adsorventes utilizados, o CAP apresentou taxas de remoção satisfatórias de todos os micropoluentes pesquisados. E além disso, o sistema de tratamento sugerido nesta pesquisa, composto por uma etapa de pré-adsorção mostrou-se bastante eficiente na remoção de microcistinas dissolvidas, com taxa de remoção de 88% ao final de todos os processos.

**Palavras-chave:** Carvão Ativado Pulverizado (CAP). Bentonita. Microcistinas. Preto Reativo 5. Direct Orange 39.

## ABSTRACT

SILVA, Lucicleide Ângelo. **EVALUATION OF THE ADSORPTIVE CAPACITY OF ACTIVATED CARBON AND BENTONITE TO MICROPOLLUTANTS REMOVAL.** 113 p. Thesis. Graduate Program in Environmental Science and Technology. Federal University of Technology - Parana. Curitiba, 2017.

The problem involving a contamination of water bodies by textile effluents, since some potentially toxic and/or carcinogenic resources, as well as cyanobacteria blooms also potentially toxic, compromise the water quality, in addition to serious occasions, and threaten human health. In this context, the objective of this study was to evaluate the adsorptive capacity of two adsorbent materials, namely powdered activated carbon (PAC) and a bentonite in the removal of micropollutants. For this, two dyes from the textile industry were used, Black Reactive 5 and Direct Orange 39, and a type hepatotoxin, called microcystin, the variant more commonly found in cyanobacteria blooming events. In the first stage, the characterization analyzes of the adsorbent materials and the adsorption studies with the dyes were performed.. In the second stage, adsorption studies were carried out on microcystins and, consequently, from the results obtained, a water treatment system considering a pre-adsorption stage, following the processes of coagulation, flocculation, dissolved air flotation and filtration was proposed. The results of all the adsorptive studies, both of the dyes and the microcystins, showed that the PAC presented as an excellent material for a removal of the studied compounds in aqueous medium. Satisfactory results were obtained regarding the removal of microcystins by CAP (96%), even when used in the proposed water treatment system, where freshwater was used, in which it was obtained 75% of removal of dissolved microcystin.. The bentonite, without any treatment, as used in this study, has not shown good results for either the dye or microcystin. On the other hand, the bentonite was shown to be a promising material for Direct Orange 39 dye removal (76%). Finally, it is concluded from different analytical techniques, for adsorbent materials models such as FTIR, MEV, nitrogen desorption and adsorption isotherms (BET), XRD, pH and pH<sub>PCZ</sub>, associated with the results from the preliminary studies with dyes (PR5 and DO39) and S46 carbon and bentonite, it can be inferred that for the S46 carbon the adsorption mechanism was favored by its high surface area, presenting high adsorption rates for all the pH ranges studied, even in the smallest masses studied and in short period of time. Por outro lado, o mecanismo de interação da bentonita com os corantes estudados se desenvolveu principalmente por mecanismos químicos, uma vez que a adsorção dos corantes foi observada apenas em condições ácidas, mesmo na maior massa utilizada. Thus, it can be concluded that between the two adsorbents used, the PAC had presented satisfactory removal rates of all the micropollutants studied. In addition, the treatment system suggested in this research, consisting of a pre-adsorption step, proved to be very efficient in the removal of dissolved microcystins, with a removal rate of 88% at the end of all processes.

**Key words:** Powdered Activated Carbon (PAC). Bentonite. Microcystins. Reactive Black 5. Direct Orange 39.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação da estrutura química em 2D do corante Preto Reativo 525	
<b>Figura 2</b> - A Estrutura química em 2D do corante Direct Orange 39. ....	25
<b>Figura 3</b> - A Estrutura química das principais variantes de microcistinas.....	30
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática da estrutura do fígado normal, e após a ação da microcistina. ....	30
<b>Figura 5</b> – Alguns termos básicos utilizados em adsorção. ....	35
<b>Figura 6</b> – Classificação do diferentes tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC. ....	38
<b>Figura 7</b> – Tipos de histerese de adsorção e dessorção. ....	38
<b>Figura 8</b> – Fotomicrografia do carvão S46 com aproximação de 80 mil vezes.....	54
<b>Figura 9</b> – Fotomicrografia da argila bentonita com aproximação de 20 mil vezes. .	55
<b>Figura 10</b> – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> nos materiais adsorventes pelo método BET. ....	57
<b>Figura 11</b> – Fases cristalinas obtidas da análise de difração de raios – X dos materiais adsorventes. ....	58
<b>Figura 12</b> – Espectros de infravermelho dos materiais adsorventes .....	59
<b>Figura 13</b> – Representação da modelagem de otimização das estruturas químicas dos corantes PR5 e DO39.....	63
<b>Figura 14</b> – Estudo de efeito de pH e massa de carvão S46 na taxa de remoção dos corantes PR5 (a) e DO39 (b), respectivamente. ....	64
<b>Figura 15</b> – Estudo de efeito de pH e massa de bentonita na taxa de remoção dos corantes PR5 e DO39, respectivamente. ....	65
<b>Figura 16</b> – Cinética de adsorção ente o PR5 (a) e DO39 (b) em carvão S46 e bentonita .....	66
<b>Figura 17</b> – Representação gráfica do modelo cinético pseudo-primeira ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos entre o corante PR5 (a) e corante DO39 (b) em carvão S46 e bentonita. ....	67
<b>Figura 18</b> – a) Representação gráfica do modelo cinético pseudo-segunda ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos entre o corante PR5 (a) e DO39 (b) em carvão S46 e bentonita. ....	68

<b>Figura 19</b> – Representação gráfica de $C_e$ versus $q_e$ e a relação destes com a taxa de remoção do corante PR5 em carvão S46 (a) e corante PR5 em bentonita (b) .....	70
<b>Figura 20</b> – Representação gráfica de $C_e$ versus $q_e$ e a relação destes com a taxa de remoção do corante DO39 em carvão S46 (a) e corante DO39 em bentonita (b). .....	71
<b>Figura 21</b> – Visualização da câmara de cultivo das cepas de cianobactérias. ....	76
<b>Figura 22</b> – Fluxograma dos processos de extração das cianotoxinas utilizadas na pesquisa.....	77
<b>Figura 23</b> – Aparato experimental para realização dos ensaios de adsorção do estudo cinético da cianotoxina em carvão s46 4 bentonita. ....	79
<b>Figura 24</b> – Sistema completo do <i>Jar test</i> , onde foram desenvolvidos os estudos dos processos de tratamento de água. ....	80
<b>Figura 25</b> – Relação entre gradiente de velocidade de mistura e rotação do equipamento.....	81
<b>Figura 26</b> – Descrição dos estudos desenvolvidos no <i>Jar test</i> , referente a quarta e última etapa deste trabalho de pesquisa. ....	82
<b>Figura 27</b> – Representação da modelagem de otimização da estrutura molecular da microcistina - LR.....	84
<b>Figura 28</b> – Representação gráfica do efeito do tempo de contato na remoção das microcistinas em carvão S46.....	85
<b>Figura 29</b> – Representação gráfica da taxa de remoção de microcistinas (a) e PR5 (b) em carvão S46. ....	85
<b>Figura 30</b> – Representação gráfica do modelo cinético pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b). ....	86
<b>Figura 31</b> – Porcentagem de remoção de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> após FAD e filtração (gráfico com escala de 95 a 100).....	89
<b>Figura 32</b> – Visão geral dos experimentos realizados no <i>Jar teste</i> durante os processos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido. ....	90
<b>Figura 33</b> – Porcentagem de remoção de turbidez após os processos de FAD e filtração, em todos os experimentos realizados.....	91
<b>Figura 34</b> – Porcentagem de remoção de células de cor aparente após os processos de FAD e filtração, em todos os experimentos realizados. ....	92

<b>Figura 35</b> – Porcentagem de remoção dos valores de absorbância após os processos de FAD e filtração, em todos os experimentos realizados, escala de 0 a 70, para auxiliar na comparação. ....	92
<b>Figura 36</b> – a) Representação gráfica da remoção de microcistinas entre os processos de tratamento de água, com e sem pré-adsorção na presença de cianotoxinas; b) Remoção de microcistinas em (%). ....	93
<b>Figura 37</b> – Análise de Componentes Principais (PCA) dos parâmetros de qualidade da água a partir dos resultados obtidos nos ensaios experimentais, considerando a caracterização da água inicial, após FAD e filtração. ....	95

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Valores máximos permitidos de cianotoxinas em água para consumo humano .....	28
<b>Tabela 2</b> - Classificação dos poros segundo o critério de diâmetro.....	37
<b>Tabela 3</b> – Relação entre parâmetro de isoterma e formas de isoterma. ....	43
<b>Tabela 4</b> –Resultado da análise de EDS mostrando uma estimativa da composição química dos materiais adsorventes.....	56
<b>Tabela 5</b> - Resultado da análise de área superficial e porosidade (método BET e t-plot) do Carvão S46 e da argila bentonita. ....	56
<b>Tabela 6</b> – Identificação das fases cristalinas presentes nos materiais adsorventes	58
<b>Tabela 7.</b> Caracterização dos materiais adsorventes quanto aos parâmetros de pH e ponto de carga zero (PCZ). ....	61
<b>Tabela 8.</b> Caracterização dos materiais adsorventes quanto aos parâmetros de teor de umidade e densidade aparente. ....	61
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros do modelo cinético pseudo-primeira ordem obtidos a partir dos estudos de adsorção entre os corantes em carvão S46 e bentonita. ....	69
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos corantes PR5 e DO39 em carvão ativado e bentonita. ....	71
<b>Tabela 11</b> – Parâmetro RL do modelo de Langmuir para a adsorção dos corantes PR5 e DO39 em carvão ativado e bentonita. ....	72
<b>Tabela 12</b> – Parâmetros do modelo cinético pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos a partir dos estudos cinéticos de microcistinas em carvão S46.....	86
<b>Tabela 13</b> – Características da água de estudo utilizada nos ensaios experimentais de Pré-adsorção/Coagulação/Floculação/FAD e Filtração.....	88
<b>Tabela 14</b> – Correlação dos parâmetros de qualidade da água a partir dos resultados obtidos nos ensaios experimentais, considerando a caracterização da água inicial, após FAD e filtração. ....	95

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Gênero de cianobactérias e suas toxinas.....	28
<b>Quadro 2</b> – Estado da arte sobre estudos envolvendo adsorção de toxinas.....	32
<b>Quadro 3</b> - Vantagens e limitações das distintas formas de carvão ativado no tratamento de água. ....	45
<b>Quadro 4</b> - Características físico-químicas do carvão ativado pulverizado (Norit SAE Super 8008.3).....	48
<b>Quadro 5</b> - Parâmetros analíticos e seus respectivos métodos de análise, equipamentos e referências utilizadas. ....	83

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMECLATURAS E ABREVIações

$C_e$  = Concentração de Equilíbrio do Adsorvato na Solução

$\varnothing$ : Diâmetro

$\mu\text{g}$ : Micrograma

$P$  = Pressão

$P_0$  = Pressão de saturação do gás

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs: Absorbância

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

AWWA: *American Water Works Association*

BET: Teoria de Adsorção de Brunauer, Emmet e Teller

BJH: Distribuição do Tamanho de Poros de acordo com Barret, Joyner e Halenda

CAP: Carvão Ativado Pulverizado

$C_0/C_i$  : Concentração Inicial

DO39: Direct Orange 39

DRX: Difractometria de Raios-X

EDX: *Energy Dispersive X-Ray Analysis*

ELISA: *Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay*

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

$K$ : Constante de Equilíbrio de Freundlich

MCs: Microcistinas

MC-LR: Microcistina-LR

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MON: Matéria Orgânica Natural

OMS: Organização Mundial de Saúde

pH: Potencial Hidrogeniônico

PR5: Preto Reativo 5

$R^2$ : Valor de Ajuste da Reta

STX: Saxitoxina

uT: Unidade de Turbidez

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1 Introdução.....</b>	<b>16</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>19</b>
1.2.1 Objetivo Geral .....	19
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
<b>1.3 Hipóteses da pesquisa .....</b>	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Qualidade da água para consumo humano e saúde pública .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Corantes.....</b>	<b>22</b>
2.2.1 Corante Preto Reativo 5 (PR5) .....	24
2.2.2 Direct Orange 39 (DO39).....	25
<b>2.3 Cianotoxinas.....</b>	<b>26</b>
2.3.1 Microcistinas .....	29
<b>2.4 Processos convencionais de tratamento de água e remoção de cianobactérias e cianotoxinas .....</b>	<b>31</b>
<b>2.5 Fundamentos do processo de adsorção .....</b>	<b>34</b>
2.5.1 Quimiossorção e Fisiossorção .....	35
2.5.2 Fatores que influenciam a adsorção .....	36
2.5.3 Equilíbrio de adsorção.....	39
2.5.4 Cinética de adsorção .....	40
2.5.5 Modelos de isotermas.....	41
<b>2.6 Adsorção por carvão ativado.....</b>	<b>44</b>
<b>2.7 Adsorção por argila bentonita .....</b>	<b>45</b>
<b>CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES E ESTUDOS DE ADSORÇÃO DOS CORANTES .....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Objetivos.....</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Materiais.....</b>	<b>47</b>
3.2.1 Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e Argila Bentonita.....	47

3.2.2	Corantes Preto Reativo (PR5) e Direct Orange 39 (DO39) .....	48
<b>3.3</b>	<b><i>Métodos</i></b> .....	<b>48</b>
3.3.1	Caracterização dos materiais adsorventes.....	48
3.3.2	Estudo conformacional da estrutura molecular dos corantes.....	50
3.3.3	Estudos de adsorção com os corantes .....	50
<b>3.4</b>	<b><i>Métodos analíticos</i></b> .....	<b>53</b>
<b>3.5</b>	<b><i>Resultados e discussões</i></b> .....	<b>54</b>
3.5.1	Caracterização dos materiais adsorventes.....	54
3.5.2	Estudo conformacional das estruturas moleculares dos corantes .....	62
3.5.3	Estudos de adsorção com os corantes .....	63
<b>3.6</b>	<b><i>Conclusões</i></b> .....	<b>73</b>
<b>CAPÍTULO 4: ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE MICROCISTINAS .....</b>		<b>74</b>
<b>4.1</b>	<b><i>Objetivos</i></b> .....	<b>74</b>
<b>4.2</b>	<b><i>Materiais e Métodos</i></b> .....	<b>75</b>
4.2.1	Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e Argila Bentonita.....	75
4.2.2	Cianobactérias e obtenção das microcistinas .....	75
4.2.3	Estudo conformacional da estrutura molecular da microcistina-LR.....	77
4.2.4	Água de Estudo.....	78
4.2.5	Estudos de adsorção com as microcistinas .....	78
4.2.6	Avaliação da pré-adsorção num sistema de tratamento de água para remoção de microcistinas .....	79
<b>4.3</b>	<b><i>Materiais e Métodos</i></b> .....	<b>83</b>
<b>4.4</b>	<b><i>Resultados e Discussões</i></b> .....	<b>84</b>
4.4.1	Estudo conformacional da estrutura molecular da microcistina-LR.....	84
4.4.2	Estudos cinéticos com as microcistinas.....	84
4.4.3	Avaliação da pré-adsorção num sistema de tratamento de água para remoção de microcistinas .....	87
<b>4.5</b>	<b><i>Conclusões</i></b> .....	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES.....</b>		<b>97</b>
<b>5.1</b>	<b><i>Conclusões</i></b> .....	<b>97</b>

<b>5.2</b>	<b><i>Recomendações</i></b> .....	<b>98</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>99</b>
	<b>APÊNDICE A – REGRESSÃO LINEAR REFERENTE ÀS CURVAS PADRÃO OBTIDAS A PARTIR DAS SOLUÇÕES DE CORANTES UTILIZADOS NA PESQUISA</b> .....	<b>108</b>

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E HIPÓTESES

---

### 1.1 Introdução

A água potável limpa, segura e adequada é vital para a sobrevivência de todos os organismos vivos e para o funcionamento dos ecossistemas, comunidades e economias. Entretanto, a qualidade da água em todo o mundo é cada vez mais ameaçada à medida que as populações humanas crescem, e atividades agrícolas e industriais se expandem (WWAP, 2017).

Os problemas de escassez da água e da contaminação dos recursos hídricos têm sido uma problemática no Brasil, como mostrado pela Agência Nacional de Águas (ANA) que, apesar das dificuldades encontradas, como, falta de informação e padronização dos parâmetros de avaliação da qualidade da água, relatou que em 44% dos pontos de coleta em áreas urbanas do país, a água não estava própria para consumo, mesmo após tratamento convencional. Segundo a ANA esse resultado é oriundo de lançamentos de efluentes tratados ou esgotos domésticos *in natura* nos corpos hídricos (ANA, 2005; ANA, 2013).

Dentro do contexto de efluentes industriais, o setor têxtil é considerado um dos mais poluentes devido ao grande volume de efluentes gerados ao longo de todos os processos da produção têxtil (BRILLAS, 2015). Embora não se saiba com exatidão a quantidade de corantes produzida pela indústria, atualmente cerca de 100.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são utilizados em atividades industriais, o que corresponde a  $7 \times 10^5$  t anuais, que geram 850 m<sup>3</sup> de efluente por dia (FORGACS; CSERHATI; OROS, 2004).

Os corantes têxteis são compostos produzidos para preservarem a cor, mesmo após a ação de diferentes agentes, como, luz, detergentes, tempo, entre outros. Dessa forma, as moléculas que compõem os corantes são quimicamente estáveis, sendo normalmente de difícil degradação (VASCONCELOS, 2015). Além disso, os corantes ainda podem apresentar toxicidade aguda, ter potencial carcinogênico e/ou mutagênico (O'NEILL, 1999; ROSALES, 2011). Outro agravante, é que os tratamentos convencionais como coagulação/floculação, e processos biológicos realizados nas estações de tratamento de efluentes não são

SILVA, L. A. (2017). *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.*

capazes de remover ou degradar esses compostos em sua totalidade (VASCONCELOS, 2015).

Outra problemática que ameaça a saúde pública em todo o mundo e o equilíbrio do meio ambiente é o aparecimento de florações de cianobactérias em mananciais de abastecimento público (HE et al., 2016; MANGANELLI et al., 2016; MONTEAGUDO; MORENO, 2016; ZAMYADI et al., 2013), inclusive no Brasil (FURTADO et al., 2009). A principal preocupação com a presença de florações de cianobactérias em mananciais de abastecimento de água está relacionada a capacidade de algumas espécies em produzir toxinas que podem afetar a saúde humana (MANGANELLI, 2016), visto que os processos convencionais de tratamento normalmente não se mostram eficazes na remoção desses metabólitos (KOMMINENI et al., 2009; ZAMYADI et al., 2013).

Os riscos à saúde humana e ao meio ambiente que a presença destes micropoluentes podem acarretar, associado à ineficiência dos tratamentos convencionais em removê-los, impulsiona o desenvolvimento de novas pesquisas no âmbito de sistemas de tratamento de água e de efluentes. A fim de investigar metodologias mais eficientes na remoção desses compostos, garantindo assim a qualidade da água dos corpos hídricos, para atender as necessidades sociais, econômicas e ambientais.

Neste sentido, a adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes (VASQUES, 2011) e na remoção de cianotoxinas dissolvidas presentes em mananciais de abastecimento público (ADAMS et al, 2002; DIXON et al, 2011b, c; HE et al., 2016; HO et al., 2012.; WESTERHOFF et al., 2005).

Um dos adsorventes mais utilizados em processos de adsorção é o carvão ativado (CA) (BAI, 2015; GUERRA, 2015), tanto para tratamento de água potável (GUERRA, 2015), quanto para tratamento de efluente têxtil (VASCONCELOS et al., 2017). Alguns estudos na literatura reportam a eficiência do carvão ativado nas etapas de pré-adsorção e pós-adsorção para remoção de microcistinas (DI BERNARDO et al., 2006; MÜLLER; RAYA RODRIGUES; CYBIS, 2009). A pré-adsorção (processo de adsorção aplicado antes dos demais processos do sistema de tratamento) com o carvão ativado pulverizado tem sido considerada uma alternativa interessante, devido à possibilidade de alteração da dosagem e emprego

sazonal de acordo com as necessidades das estações de tratamento (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009).

A bentonita, assim como o carvão ativado, também tem se mostrado como um bom material adsorvente e tem ganhado o interesse de muitos pesquisadores (NOYMA et al., 2016). Entretanto, diferente do CA, ainda poucos estudos são encontrados em relação à sua utilização para o tratamento de água, e de modo mais específico, para a remoção de cianotoxinas. Todavia, os estudos já realizados indicam uma elevada capacidade de argilas, como a bentonita, na remoção de cianotoxinas (PROCHAZKA et al., 2013), sendo também aplicada como novo material para tratamento de alguns tipos de efluentes (ARAÚJO et al., 2013).

Diante deste contexto, o presente trabalho de pesquisa foi elaborado visando avaliar a capacidade adsorvente de um carvão ativado pulverizado e de uma argila (bentonita) na remoção de dois corantes da indústria têxtil e um tipo de cianotoxina (microcistinas). Assim como propor um sistema de tratamento de água (Pré-adsorção/Coagulação/Floculação/Flotação por ar dissolvido e Filtração) que seja mais eficiente na remoção de células intactas de cianobactérias e de microcistinas dissolvidas.

O estudo é de suma importância para a contribuição de conhecimento nesta linha de pesquisa e se insere dentro da área de pesquisas desenvolvidas pelo Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Para melhor compreensão deste trabalho, este documento foi organizado na forma de capítulos, onde cada capítulo corresponde a uma fase da pesquisa. Desta forma, apresenta-se no capítulo 1 (um) a introdução, os objetivos e as hipóteses que fundamentaram este projeto; O capítulo 2 (dois) é constituído das referências bibliográficas; Já o capítulo 3 (três) é formado pela primeira etapa da pesquisa, que corresponde à realização das análises de caracterização dos materiais adsorventes e os estudos de adsorção com os corantes têxteis; O capítulo 4 (quatro) corresponde aos estudos de adsorção das microcistinas e aos estudos da avaliação da inserção de uma etapa de pré-adsorção num sistema de tratamento de água para remoção de microcistinas; E por fim, o capítulo 5 (cinco), em que se discorre sobre as conclusões gerais do trabalho.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a capacidade adsortiva de Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e da argila bentonita na remoção dos corantes Preto Reativo 5 e Direct Orange 39, bem como de microcistinas.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Obter as características físico-químicas do CAP e da argila bentonita, bem como avaliar como essas características influenciaram na adsorção dos corantes e das cianotoxinas;
- Determinar a capacidade adsortiva do CAP e da bentonita na remoção dos micropoluentes de interesse;
- Comparar a capacidade adsortiva do CAP na remoção das microcistinas ao utilizar água natural do Rio Passaúna, Curitiba – PR.
- Avaliar a eficiência global do sistema de tratamento proposto (pré-adsorção, coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração) em termos de remoção de células de cianobactérias, toxina dissolvida, cor, turbidez e absorvância.

### **1.3 Hipóteses da pesquisa**

As hipóteses que nortearam este trabalho de pesquisa são apresentadas a seguir:

#### **Primeira hipótese alternativa (H<sub>1</sub>)**

As características físico-químicas do carvão ativado e da argila bentonita influenciam na remoção dos micropoluentes de interesse.

#### **Segunda hipótese alternativa (H<sub>2</sub>)**

A argila bentonita é um potencial material para remoção dos micropoluentes pesquisados, sendo capaz de alcançar bons resultados de remoção como o carvão ativado em pó.

#### **Terceira hipótese alternativa (H<sub>3</sub>)**

A capacidade adsorptiva do CAP diminui quando o estudo é realizado utilizando água natural, visto que existirão mais compostos presentes na água que competirão pelos sítios adsorptivos do CAP.

#### **Quarta hipótese alternativa (H<sub>4</sub>)**

O corante preto reativo 5 pode ser utilizado como modelo experimental para as cianotoxinas microcistinas em estudos de adsorção.

#### **Quinta hipótese alternativa (H<sub>5</sub>)**

A inserção do processo de adsorção no início do sistema de tratamento de água (coagulação, floculação, FAD e filtração) é eficaz na remoção de cianotoxinas dissolvidas.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

### **2.1 Qualidade da água para consumo humano e saúde pública**

Tendo em vista que a água doce superficial é, para a maioria das populações, a principal fonte de água para diversas atividades, incluindo o abastecimento das populações, a qualidade da água potável torna-se uma das principais preocupações de saúde pública em âmbito mundial (TAKSER et al., 2016).

Água potável de qualidade está diretamente relacionada com a saúde e qualidade de vida das populações, diante de tal importância, a sua melhoria é considerada como um dos dezessete objetivos de desenvolvimento do milênio, determinandos pela Organização das Nações Unidas para 2030 (SILVA; CALHEIROS, 2015).

Por outro lado, mudanças econômicas, sociais e demográficas em todo o mundo têm influenciado no crescimento da demanda de água e, conseqüentemente, estes mesmos fatores de maneira direta e indireta ameaçam a qualidade da água doce disponível no planeta, afetando drasticamente ecossistemas e bacias hidrográficas (LÓPEZ-DOVAL et al., 2017; PICKETT et al., 2011).

Muitos reservatórios de água doce estão localizados em áreas urbanas e, diante disto, sofrem várias pressões relacionadas com atividades humanas (AZEVEDO et al., 2017). Conseqüentemente, essas pressões têm influenciado no surgimento de compostos formados por misturas complexas de diversos tipos de poluentes, tanto de origem antrópica como aqueles de ocorrência natural, que afetam os reservatórios urbanos e ameaçam a saúde humana (PETROVIC; BARCELÓ, 2006).

Dentre estes compostos pode-se citar os pesticidas, hormônios, antibióticos, analgésicos, antitérmicos, metais pesados e corantes sintéticos, que entram nos reservatórios devido a vários fatores como o escoamento superficial de estradas e ruas, efluentes de instalações industriais, descargas de esgoto doméstico, saídas de plantas de tratamento de águas residuais, bem como pela deposição aérea de substâncias originárias da exaustão de veículos e emissões industriais (incluindo

compostos ácidos e metais) (AZEVEDO et al., 2017; KUSTER et al., 2008; MONTEIRO et al, 2014; PETROVIC et al., 2010). Além disso, devido aos crescentes processos de eutrofização dos ambientes aquáticos, a ocorrência de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas em mananciais utilizados para abastecimento público tem sido muito frequente nos últimos anos, em todo o mundo (DROBAC, 2013; SOLIS; SKOWRONSKA; KALINOWKA, 2016),

Sendo assim, o estudo de sistemas de tratamento de águas, que possibilitem melhorias na remoção dessas substâncias presente em águas de mananciais utilizadas para abastecimento, tem sido de fundamental importância para garantia da saúde da população beneficiada e, conseqüentemente, a redução de gastos públicos com o tratamento de doenças provocadas por água contaminada (SILVA; CALHEIROS, 2015).

Neste sentido, o presente estudo preocupou-se em utilizar como objetos de pesquisa dois corantes da indústria têxtil (o corante PR5 e DO39) e um tipo de cianotoxina (microcistina). A fim de contribuir com informações acerca da remoção destes micropoluentes por meio de processos adsorptivos em sistemas de tratamento, utilizando dois materiais adsorventes, um já estabelecido na literatura (carvão ativado pulverizado) e um material alternativo (bentonita), com grande potencial para esta finalidade.

Um dos efluentes de mais impacto nos corpos hídricos é o da indústria têxtil, devido ao uso de grandes quantidades de corantes para fixação da cor. Além disso, a descoloração dos efluentes têxteis foi sempre um problema no âmbito mundial, mas que tem se acentuado ao longo do tempo com o aumento da escala de operação de tingimento e com as alterações na natureza dos corantes utilizados. A medida que os consumidores se tornam mais exigentes, no que se refere a brilho, cor e resistência às lavagens, os corantes tornam-se menos receptivos aos processos de descoloração (AL-DEGS et al., 2000).

### **2.2 Corantes**

Os corantes são empregados em vários setores da indústria, tais como farmacêutica, cosméticos, plásticos, fotográfica, papel e alimentos, bem como são

utilizados em grande escala também na indústria têxtil. A produção têxtil tem como característica o uso de grandes volumes de água durante os processos de lavagem e tingimento dos tecidos, resultando em efluentes com enorme diversidade e complexidade química.

Os corantes têxteis constituem um dos maiores problemas de poluição ambiental, em decorrência da variedade e complexidade das substâncias químicas empregadas (corantes, agentes sequestrantes, agentes dispersantes, sais, ácidos, bases, entre outros) (SILVA, 2009).

As águas residuais têxteis possuem uma grande quantidade de sólidos em suspensão (SS), além de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio), cor, acidez, basicidade e outros contaminantes inorgânicos (ACEVEDO et al., 2015). A maioria dos poluentes, exceto a cor, pode ser removido por tratamentos convencionais de tratamento de esgoto (AL-DEGS et al., 2000). Os corantes geralmente têm uma origem sintética e estruturas moleculares aromáticas complexas que os tornam mais estáveis e difíceis de serem biodegradados (PROLA et al., 2013).

Em geral, a cor de um corante é o resultado da interação dos grupos funcionais cromóforos entre funções azo (-N=N-) e espécies aromáticas (ACEVEDO et al., 2015). Os corantes têxteis sintéticos apresentam estruturas bastante variadas, podendo classificar-se em corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, básicos, à cuba, enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (GUARATINI; ZANONI, 1999), sendo os corantes diretos, ácidos e reativos aniônicos, enquanto os corantes básicos são catiônicos e os corantes dispersivos, são não iônicos (ÇETIN; DÖNMEZ, 2005).

Corantes solúveis em água, como o Preto Reativo 5 e o Direct Orange 39, são mais problemáticos de serem removidos pelos sistemas de tratamento, visto que os processos convencionais de tratamento biológico e os métodos físico-químicos de coagulação e floculação não são capazes de obter uma remoção de cor adequada. (AL-DEGS et al., 2000).

Sendo assim, a presença de corantes dissolvidos em água doce superficial torna-se uma problemática desafiadora, visto que a coloração intensa promovida pelos efluentes têxteis pode interferir na penetração dos raios solares nos corpos d'água onde estão sendo lançados, diminuindo a atividade fotossintética nos

mesmos, provocando alterações na solubilidade dos gases, causando danos nos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio (AL-DEGS et al., 2000). Além disso, estes resíduos possuem também grande quantidade de surfactantes e agentes quelantes, os quais podem provocar a eutrofização do corpo d'água e perturbações na biota aquática.

Entre os vários tipos de corantes destacam-se os azo-corantes que representam cerca de 70% de todos os corantes têxteis produzidos pela indústria (AQUINO NETO, 2011), entre eles pode citar-se o corante Preto Reativo 5 e o Direct Orange 39.

### **2.2.1 Corante Preto Reativo 5 (PR5)**

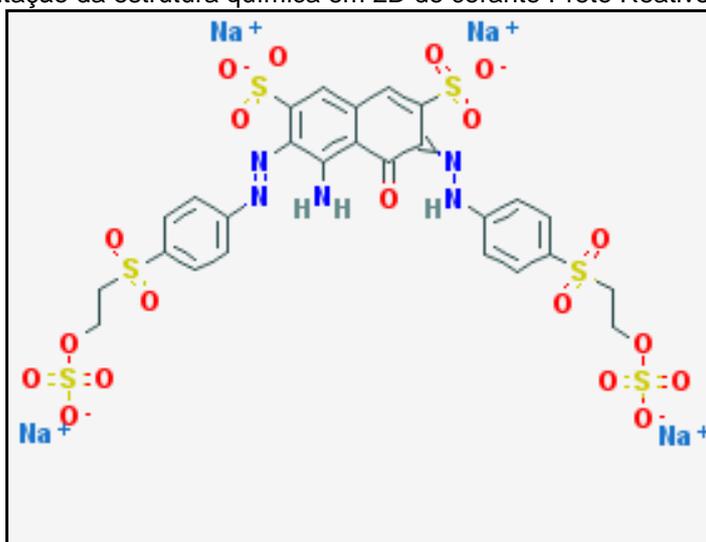
Os corantes reativos recebem este nome em função da sua capacidade de formar ligações covalentes entre a molécula do corante e a fibra (AL-DEGS, 2000). Normalmente são utilizados para tingir fibras celulósicas, no entanto fibras proteicas e poliamidas também contêm grupamentos capazes de reagir com a molécula do corante (AL-DEGS, 2000; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000). Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água (ACEVEDO et al, 2015).

O efluente gerado por esses corantes apresenta alta coloração e alto valor de demanda química de oxigênio (DQO), acarretando poluição visual e alteração na biota (AQUINO NETO, 2011). Estudos com corantes azo, e em especial as substâncias originadas da sua fragmentação, comprovaram toxicidade para a vida aquática, podendo também ser caracterizados como mutagênico/carcinogênico e genotóxico (ESSAWY et al., 2008).

O corante preto reativo 5 (Figura 1) é classificado como azo reativo, uma vez que apresenta como grupo reativo a sulfatoetilsulfonila e como grupo cromóforo o grupamento azo (CATANHO et al., 2006).

Figura 1 – Representação da estrutura química em 2D do corante Preto Reativo 5



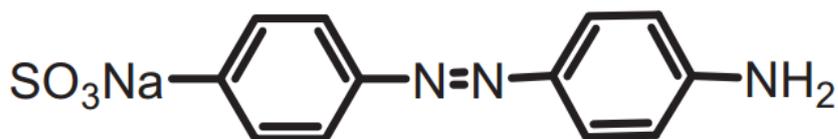
Fonte: Pubchem, Open Chemistry Database (2017).

### 2.2.2 Direct Orange 39 (DO39)

Os corantes diretos são amplamente utilizados para o tingimento de algodão devido à sua facilidade de uso e baixo custo (CHEN et al., 2010). O grupo de corantes diretos caracteriza-se como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals (CHEN et al., 2010; GUARATINI; ZANONI, 2000).

O corante Direct Orange 39 (DO39) (Figura 2) é um corante aniônico (ACEVEDO et al., 2015), possuindo em sua estrutura o grupamento azo (N=N) (NIEHUES; SCARMÍNIO; TAKASHIMA, 2010). Possui peso molecular de 299,28 g mol<sup>-1</sup> e fórmula empírica  $C_{12}H_{10}N_3NaO_3S$ . Em contato com o organismo humano pode causar irritação respiratória e ocular e reações alérgicas na pele (PUBCHEN, 2017).

Figura 2 - A Estrutura química do corante Direct Orange 39



Fonte: Lin et al., 2012.

Assim como a contaminação por corantes, a presença de cianotoxinas nos corpos hídricos pode causar grande impacto ao meio ambiente e principalmente ao homem devido à capacidade de algumas espécies de cianobactérias produzir toxinas potencialmente prejudiciais à saúde humana.

### **2.3 Cianotoxinas**

Cianotoxinas são metabólitos secundários produzidos por cianobactérias e classificadas de acordo com o órgão, tecido, célula ou sistema fisiológico primeiramente afetado por sua ação quando introduzidas no corpo do animal (MARTINS et al., 2005).

Segundo Carmichael (2001), embora ainda não estejam devidamente esclarecidas as causas da produção dessas toxinas pelas cianobactérias, têm-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra herbivoria tal como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares. Apesar da sua origem no meio aquático, a maior parte das cianotoxinas que já foi identificada parece ser mais perigosa para os mamíferos terrestres do que a biota aquática (SIVONEN; JONES, 1999).

As cianotoxinas são diferentes em relação a sua estrutura química e toxicidade (DROBAC et al., 2013), sendo resistentes a degradação química e biológica e se caracterizam como bioacumuladoras na cadeia alimentar (TAKSER et al., 2016). Dependendo do órgão afetado, as cianotoxinas são classificadas como hepatotoxinas (microcistinas, nodularinas e cilindrospermopsina), neurotoxinas (saxitoxinas, anatoxina-a, anatoxina-a (s), homoanatoxin-(a)), e citotoxinas (apliasiatoxina, debromoapliasiotxina, lingbiatoxina e lipopolissacarídeos) (DROBAC et al., 2013; SIVONEN; JONES, 1999). O mais comum grupo de cianotoxina são microcistinas (MCs) e a microcistina-LR (MC-LR) é a sua variante mais tóxica (DROBAC et al., 2013).

A toxicidade de florações de cianobactérias pode apresentar uma variação temporal, desde intervalos curtos de tempo até diferenças sazonais, anuais e também espacial, provavelmente decorrente de alterações na proporção de cepas tóxicas e não tóxicas na população (AZEVEDO, 1998).

A ingestão de grandes quantidades de cianotoxinas através da água para consumo humano durante curtos (exposição aguda) ou longos (exposição crônica) períodos, tem altos riscos para a saúde (DROBAC et al., 2013). Estudos recentes correlacionam positivamente algumas toxinas com patologias neurológicas e câncer, além de outras patologias menos graves (SINGH et al., 2015; TAKSER et al., 2016).

Existem inúmeros casos em âmbito mundial em que cianotoxinas foram detectadas na água após ter passado pelo processo de tratamento, dentre os quais pode-se citar casos na Argentina, Austrália, Bangladesh, Canadá, República Checa, China, Finlândia, França, Alemanha, Letônia, Polônia, Tailândia, Turquia, Espanha, Suíça e EUA (DROBAC et al., 2013). Cianobactérias tóxicas e seus metabólitos tóxicos representam um perigo para a saúde das plantas e dos animais (DROBAC et al., 2013).

As ameaças à saúde causadas pelas cianotoxinas em todo o mundo, especialmente microcistinas, levaram a Organização Mundial de Saúde (OMS) a estabelecer um valor tolerável de ingestão diária de ( $0,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) e um valor referencial provisório para MC-LR em água potável ( $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Alguns países adotaram os valores citados (República Checa, França, Japão, Coreia, Nova Zelândia, Noruega, Polônia, Brasil e Espanha), enquanto outros formularam seus próprios valores, dependendo das condições locais, tais como, Austrália e Canadá (DROBAC et al., 2013). As diretrizes de qualidade da água adotadas atualmente tratam dos limites máximos de toxinas de forma isolada, não considerando os efeitos potenciais oriundos da ação sinérgica de mais de uma toxina presente na água.

No Quadro 1 são apresentados os principais gêneros de cianobactérias, as respectivas toxinas produzidas e os órgãos afetados.

Quadro 1 - Gênero de cianobactérias e suas toxinas

GRUPO DE CIANOTOXINA	GÊNERO PRODUTOR	ÓRGÃO- ALVO
<b>Peptídeos Cíclicos</b>		
<b>Microcistinas (MCYS)</b>	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix, Oscillatoria, Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis, Aphanocarpa</i>	Fígado, rins
<b>Nodularinas</b>	<i>Nodularia</i>	Fígado
<b>Alcalóides</b>		
<b>Cilindrospermopsina (CYN)</b>	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>	Fígado, rins
<b>Anatoxina-a (ANTX)</b>	<i>Anabaena, Planktothrix, Oscillatoria, Aphanizomenon, Cylindrospermopsis</i>	Sinapse nervosa
<b>Anatoxina-a(s) (ANTX-S)</b>	<i>Anabaena, Planktothrix</i>	Sinapse nervosa
<b>Saxitoxinas (STXs)</b>	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lynglya, Cylindrospermopsis, Planktothrix</i>	Axônios nervosos
<b>Lipopolissacarídeos (LPS)</b>	Todos	Irritante potencial: afeta qualquer tecido exposto

Fonte: Adaptado de Melo Filho (2006).

Na Tabela 1 são indicadas as concentrações máximas permitidas de cianotoxinas na água para consumo humano após tratamento, exigidos pela legislação brasileira (Portaria MS 2914/2011).

Tabela 1 - Valores máximos permitidos de cianotoxinas em água para consumo humano

<b>CIANOTOXINAS</b>		
Parâmetro <sup>1</sup>	Unidade	VMP <sup>2</sup>
<b>Microcistinas</b>	µg L <sup>-1</sup>	1,0 <sup>3</sup>
<b>Saxitoxinas</b>	µg equivalente STX L <sup>-1</sup>	3,0
<b>Cilindrospermopsinas</b>	µg L <sup>-1</sup>	1,0
<b>Anatoxina-a(s)</b>	"Recomenda-se a análise da presença desta cianotoxina."	

Fonte: BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Portaria 2.914/2011. 4. ed. – Brasília: Ministério da Saúde, 2011. Legenda: 1- A frequência para o controle de cianotoxinas está prevista na tabela do Anexo XII; 2- Valor Máximo Permitido; 3- O valor representa o somatório das concentrações de todas as variantes de microcistinas.

A classe mais diversificada e predominante de cianotoxinas são os polipeptídeos cíclicos, chamado de microcistinas (HE et al., 2016). Cerca de 100 variantes de microcistinas, com toxicidade variável, já foram relatados (SINGH et al., 2015). As microcistinas são produzidas por vários generos de cianobactérias de água doce, incluindo: *Microcystis*; *Dolichospermum*; *Pseudanabaena*; *Oscillatoria*; *Planktothrix*; *Nostoc*; e *Anabaenopsis* (HE et al., 2016), conforme indicado no Quadro 1.

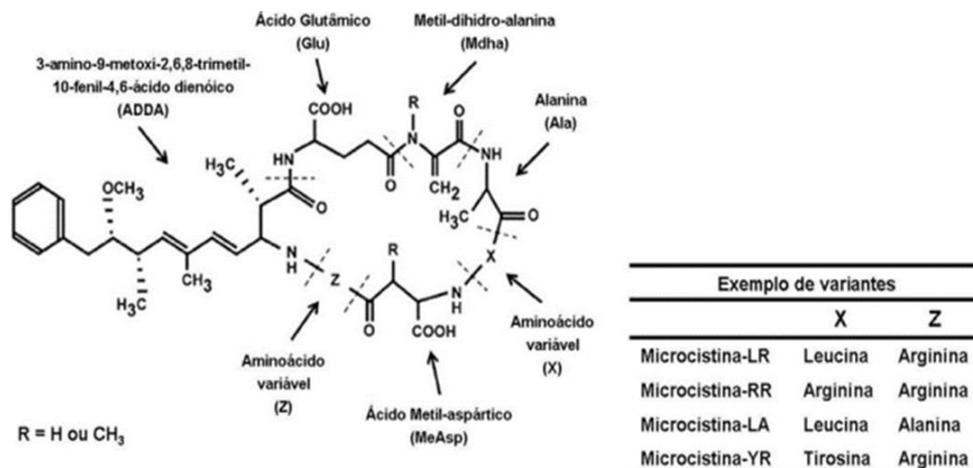
### 2.3.1 Microcistinas

A microcistina é caracterizada como uma hepatotoxina e apresenta uma ação mais lenta no organismo, causando a morte entre poucas horas ou dias, em decorrência de hemorragia intra-hepática e choque hipovolêmico (HE et al., 2016). Os sinais observados após ingestão dessa hepatotoxina são prostração, anorexia, vômitos, dor abdominal e diarreia. Casos agudos de intoxicação por microcistinas têm causado mortes em seres humanos e em diversos animais (CHORUS; BARTRAM, 1999; DROBAC et al., 2013; JOCHIMSEN et al., 1998; KAMP et al., 2016).

Segundo Pimentel e Giani (2014), as microcistinas não são compostos relacionados à defesa, como apontado por Carmichael (2001), sendo mais provável que sua função seja como um atenuante do estresse oxidativo das cianobactérias. Globalmente, o que tem ocorrido com mais frequência são florações de cianobactérias tóxicas com microcistinas sendo produzidas por vários gêneros diferentes, contudo predominantemente pela *Microcystis* spp. (SINGH et al., 2015; SIVONEN; JONES, 1999).

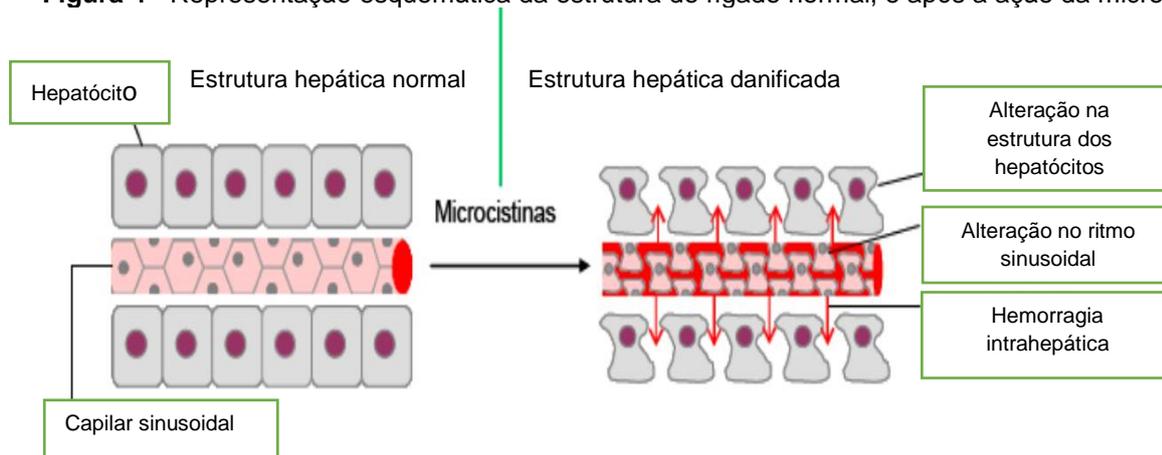
Na Figura 3 apresenta-se a estrutura química das principais variantes de microcistina, com informações acerca das mudanças estruturais que resultam nas diferentes variantes de microcistinas e na Figura 4 pode ser observada uma representação esquemática da estrutura do fígado normal, e após a ação da microcistina.

Figura 3 - A Estrutura química das principais variantes de microcistinas



Fonte: Merel; Clément; Thomas (2010).

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura do fígado normal, e após a ação da microcistina



Fonte: Adaptado de Dias (2009).

A presença de florações de cianobactérias nas águas captadas pelas estações de tratamento torna-se um grande desafio operacional para estas estações (HE, et al., 2016; MA et al., 2014), pois as condições ideais para remoção de células de cianobactérias podem variar significativamente entre as espécies em termos de estrutura, tamanho molecular, hidrofobicidade e carga (HE et al., 2016; MA et al., 2014; ZAMYADI et al., 2013). Outro grande desafio dos sistemas de tratamento de água convencionais é a presença de toxinas dissolvidas na água tratada, muitas vezes relacionadas a ruptura das células de cianobactéria pelos processos físico-químicos de tratamento (HE et al., 2016; MA et al., 2014).

## **2.4 Processos convencionais de tratamento de água e remoção de cianobactérias e cianotoxinas**

No Brasil, a maioria das estações de tratamento de água consiste nas seguintes etapas: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (FERNANDES, 2010; HE et al., 2016).

Os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração surgiram no início de 1900 para facilitar a remoção de sólidos em suspensão de águas de superfície. A combinação desses processos, juntamente com a cloração, melhorou dramaticamente a qualidade da água potável tratada pelas estações de tratamento, contudo, com o passar dos anos este sistema não se apresentou eficaz na remoção de alguns micropoluentes que foram surgindo na água a ser tratada (HE et al., 2016).

Nesse sentido, o emprego do processo de adsorção começou a ser amplamente aplicado, sendo capaz de remover contaminantes como cianotoxinas (DUARTE, 2012). O adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado (HE et al., 2016). A taxa de remoção de toxinas de cianobactérias por carvão ativado é influenciada pelas propriedades da toxina, a qualidade da água e propriedades dos adsorventes, seja na forma granulada (CAG) ou em pó (CAP), (ALBUQUERQUE JÚNIOR, 2006; FURTADO et al., 2009) e a utilização destes em associação com outras tecnologias emergentes tem-se mostrado eficientes para a remoção de cianotoxinas (HE et al., 2016; NOYMA et al., 2016).

Ao longo dos anos observa-se que novas pesquisas foram realizadas utilizando outros tipos de carvão ativado para remoção de cianotoxinas, contudo estudos que contemplem uso de argilas como material adsorvente para este tipo de contaminante ainda é muito escasso. Assim, com a realização desta pesquisa espera-se também contribuir com novos conhecimentos nesta linha de estudo.

No Quadro 2 apresenta-se o estado da arte de alguns estudos envolvendo adsorção e outros processos de tratamento de água.

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

**Quadro 2 – Estado da arte sobre estudos envolvendo adsorção de toxinas.**

Adsorvente		Volume da solução	Adsorvato		Sistema aplicado	Resultados
Amostra	Massa		Toxina	Concentração		
1 derivado da casca de coco - CAP1; e 2 da madeira - CAP2 e CAP3) e 1 de origem animal (CAP4)	CAP de zero (controle), 10, 20, 30, 40 e 50 mg L <sup>-1</sup>	500 mL	MC-LR	50 µg L <sup>-1</sup>	Adsorção + Coagulação (A dosagem de coagulante PAC adotada foi de 3mg L <sup>-1</sup> para 2 L)	Os carvões que obtiveram melhores desempenhos foram os de origem vegetal e com maior número de iodo, ou seja o CAP1 e o CAP2. Em geral, a adição do coagulante PAC simultaneamente com o CAP promoveu a redução do desempenho dos carvões ativados na remoção de microcistina quando comparada à ação isolada dos CAPs, elevando consideravelmente a dosagem necessária de CAP para se atingir o residual de microcistina estabelecido na legislação. Sugerindo assim que o melhor ponto de aplicação do CAP, neste caso, seria na captação. Conclui também que o modelo de logarítmico é uma ferramenta mais simples, adequada e eficiente para ser utilizada pelas companhias de saneamento do que os modelos de adsorção utilizados convencionalmente (Freundlich e Langmuir).
casca de macadâmia; madeira de pinus; endocarpo de casca de coco secos; mesocarpo de coco não maduro; bagaço	2 a 5 mg	-	Extrato contendo quatro variantes de Microcistina, sendo 90% MC-LR.	6,3 e 11,0 mg L <sup>-1</sup>	Só adsorção	Remoção de 98% para os carvões de madeira de pinus e bagaço de cana de açúcar. Tempo de equilíbrio de 15 min para carvões de madeira de pinus e de bagaço de cana de açúcar, com remoção de 99,27% e 98,73%. Maiores quantidades de poros, principalmente de mesoporos no carvão da madeira de pinus e bagaço de cana de açúcar.
CAP BTM; CAP OSSO; CAP MAD 1; CAP MAD 2; CAP ANLT	4; 8; 16; 24 e 48 mg L <sup>-1</sup>	250 mL	Saxitoxina	Variou entre 10 e 100 µg L <sup>-1</sup>	Só adsorção	Melhor resultado para o carvão betuminoso, comparável com o carvão analítico da MERCK (com quantidades de mesoporos similares)
Bagaço de cana de açúcar in natura e carvão ativado	50 mg	200 mL	MC-LR	3,83; 3,33 e 2,36 µg L <sup>-1</sup>	Só adsorção	A melhor taxa de remoção foi de 65% de microcistina para concentração de 2,36 µg L <sup>-1</sup> no carvão ativado.
Oito diferentes carvões a base de madeira, coco e turfa	10 à 30 mg	10,0 mL	MC-LR	concentração nominal inicial de 2,5 mg	Só adsorção	Carbonos à base de madeira tinham um maior volume de micropore e mesopore do que os outros carbonos. Os carvões à base de madeira foram os mais eficientes e eficientes na adsorção da microcistina-LR. Os carvões à base de musgo de coco e turfa foram os adsorventes menos eficientes. A extensão de adsorção para cada PAC foi relacionada ao volume de mesopores, pois o tamanho da molécula de microcistina impede que penetre nos microporos menores. Não houve correlação entre o BET - Áreas de superfície ou números de iodo na adsorção de microcistina-LR (r = 0,65 e 0,39, respectivamente), o que sugere que não são úteis ao avaliar o potencial de um carvão em adsorver a microcistina-LR.
Endocarpo de coco	10, 15, 20, 25, 30 e 40 mg L <sup>-1</sup>	2L (Jar teste)	MC-LR	Média de 2,4 µg L <sup>-1</sup> Disponível na captação de água para consumo humano	Pré-filtração, filtração, dupla filtração, coagulação, oxidação e adsorção (CAG e CAP)	Os processos de interoxidação e adsorção promoveram uma remoção de 99% de microcistina.
carvões ativados derivados de madeira (contendo meso e microporos) e de cascas de coco (essencialmente microporos)	-	-	MC-LR	-	-	Em vista da dimensão da molécula de microcistina-LR, da ordem de 1,9 nm, calculada através de modelamento baseado no comprimento das ligações covalentes, o autor evidenciou a importância dos mesoporos no processo de adsorção. Tanto as propriedades químicas superficiais dos carvões quanto a química da solução do adsorbato não foram consideradas importantes no processo de adsorção, e, entre elas, a química de superfície revelou-se menos importante ainda.

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Adsorvente		Volume da solução	Adsorvato		Sistema aplicado	Resultados
Amostra	Massa		Toxina	Concentração		
4 tipos de carvões, sendo 1 comercial e 3 oriundos de cascas de sementes de Moringa oleifera, porém com ativações	18 mg L <sup>-1</sup>	50 mL	MC-RR	10 µg L <sup>-1</sup> e 100 µg L <sup>-1</sup>	só adsorção	Para o carvão comercial PICA G210 AS foi observada uma taxa de 8,9% de remoção de microcistina-RR. Para todos os carvões derivados das cascas de sementes de M. oleifera, a taxa de remoção foi superior. O carvão ativado por CO2 apresentou 56,4% de remoção de microcistina-RR, ou seja, um fator de remoção 6,3 superior ao apresentado pelo carvão comercial utilizado. Os carvões ativados por vapor d'água mostraram taxas ainda superiores, de 92,6% e 84,1% de remoção com fatores de 10 e 9 vezes, respectivamente, maiores que o carvão PICA G210 AS.
2 tipos de CAG de casca de coco, com granulometrias diferentes	Colunas de carvão	2 L (Jarteste)	MC- LR	20 µg L <sup>-1</sup>	Adsorção em carvão ativado granular de casca de coco, após as etapas de coagulação/floculação, sedimentação e filtração em areia.	As etapas que compõem o tratamento convencional se mostraram pouco eficientes na remoção da microcistina-LR, enquanto que o carvão ativado granular de casca de coco apresentou elevados percentuais de remoção (entre 80 a 100%). Ao avaliar a remoção de MC-LR na coluna de carvão ativado granular de menor granulometria (CC1), observam-se percentuais de remoção superiores a 60% até 72 horas de monitoramento. As maiores remoções ocorreram nas 10 primeiras horas de funcionamento do sistema, com porcentagens entre 90 e 100%
CAG de endocarpo de coco e CAP de madeira	Não informa	Não informa	Remoção de células e subprodutos de <i>Microcystis spp.</i>	747 µg L <sup>-1</sup> (para os estudos de adsorção) e 1,65 µg L <sup>-1</sup> (para os demais estudos)	Processos de dupla filtração, oxidação e adsorção em CAPE CAG.	A concepção de dupla filtração foi eficiente na remoção de células de <i>Microcystis spp.</i> E, conseqüentemente, de microcistinas intracelulares, porém, a remoção ou degradação de microcistinas extracelulares só foi significativa com o emprego de processos complementares de oxidação e adsorção.
Cinco amostras de CAP (madeira, osso, antracito e coco).	5, 10, 20, 50 e 100 mg L <sup>-1</sup>	500 mL de solução em becker de 1 L, por conseguinte no Jarteste (2 L).	MC-LR	1; 10; e 100 µg L <sup>-1</sup>	Processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. A aplicação do CAP foi realizada em duas situações, na (1) entrada da água bruta, (2) antes da aplicação do coagulante.	As isotermas mostraram que os CAPs produzidos a partir da madeira apresentaram maior capacidade de remover microcistina. Os resultados também foram ajustados para um modelo de decaimento logarítmico que calcula qual a quantidade de CAP necessário para que o sistema consiga atingir a eficiência de 1 µg L <sup>-1</sup> de microcistina e este modelo apresentou-se com uma excelente ferramenta para ser aplicado nas ETAs. O melhor resultado de remoção de Microcistina foi na primeira situação - entrada da água bruta. O estudo também concluiu a importância do processo de adsorção para remoção da microcistina.
2 CAPs (madeira e coco)	2mg L <sup>-1</sup>	1 L	MC-LR	50 mg L <sup>-1</sup>	Adsorção + Ultrafiltração	Foi mostrado que o CAP de madeira é mais eficiente que o de coco (80% contra 20% do CAP de coco), em função do seu volume de mesoporos. Os autores também concluíram que a adsorção (com carvão de madeira) e ultrafiltração pode atingir mais de 95% de remoção de Microcistinas.

Fonte: Próprio Autor.

## **2.5 Fundamentos do processo de adsorção**

A adsorção pode ser entendida como o processo pelo qual uma substância se acumula na interface entre duas fases que podem ser líquido-líquido, líquido-sólido e gás-líquido (COONEY, 1999). Em outras palavras, a adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A fase onde ocorre a acumulação da substância é denominada adsorvente e qualquer substância adsorvida é denominada adsorvato (RUTHVEN, 1984).

Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por essa razão, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

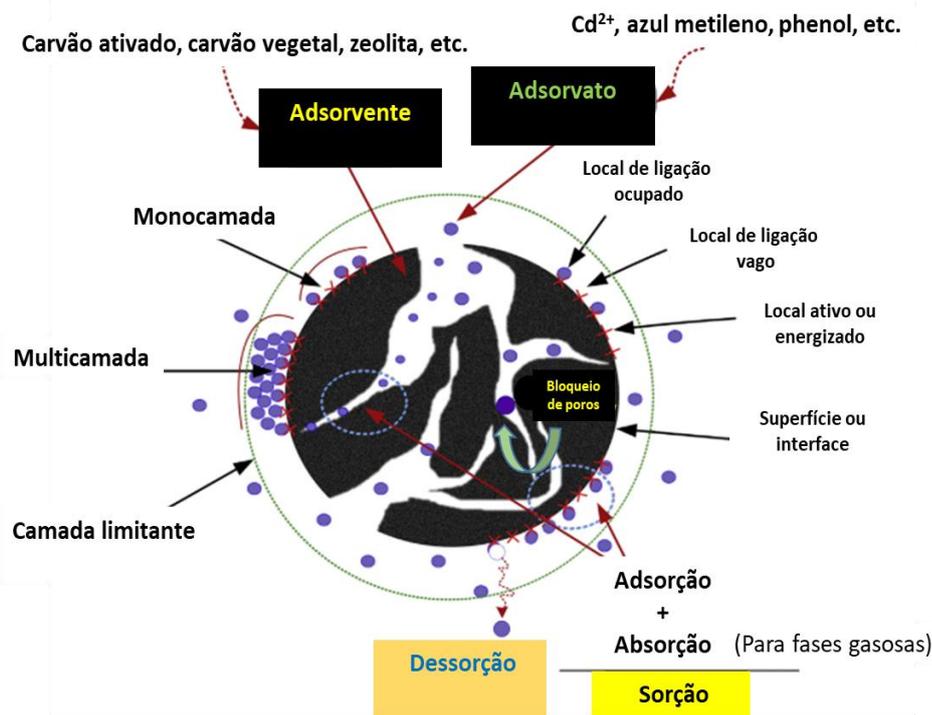
Segundo COONEY (1999) as reações de adsorção de moléculas nos adsorventes podem ser representadas pela Equação 1.



onde  $A$  é o adsorvato,  $B$  é o adsorvente e  $A.B$  representa o composto adsorvido.

Na Figura 5, pode ser observada uma apresentação geral dos termos mais utilizados em processos de adsorção e o que significa cada um deles de maneira ilustrativa. Termos estes, que serão utilizados ao longo deste trabalho.

Figura 5 – Alguns termos básicos utilizados em adsorção



Fonte: Adaptado de Tran et al. (2017).

### 2.5.1 Quimiossorção e Fisiossorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (COONEY, 1999).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao carvão. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisiossorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (RUTHVEN, 1984). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da

fisiossorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (COONEY, 1999). A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica (NASCIMENTO, 2014).

Por outro lado, a quimiossorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química, mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (COONEY, 1999). A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato.

### 2.5.2 Fatores que influenciam a adsorção

A adsorção é um processo que depende de diferentes fatores como a natureza e característica do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. Dentre as características do adsorvente pode-se citar: área específica, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

#### 2.5.2.1 Caracterização da porosidade do adsorvente

O tamanho dos poros do adsorvente desempenha papel importante na eficiência do processo de adsorção, pois o tamanho da molécula a ser adsorvida deve ser equivalente ou menor ao tamanho dos poros; caso contrário, a molécula não consegue se aproximar dos sítios de adsorção, permanecendo livre em solução (MULLER, 2008). A classificação proposta por Dubinin (1979) e adotada atualmente

pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) define três categorias de poros com relação aos seus diâmetros (NGUYEN; DO, 2001), conforme Tabela 2.

**Tabela 2** - Classificação dos poros segundo o critério de diâmetro

<b>CLASSIFICAÇÃO</b>	<b>DIÂMETRO (nm)</b>
<b>Microporos Primários</b>	menor que 0,8 nm
<b>Microporos Secundários</b>	entre 0,8 e 2 nm
<b>Mesoporos</b>	entre 2 e 50 nm
<b>Macroporos</b>	maior que 50 nm

Fonte: União Internacional de Química Pura e Aplicada (1982).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás  $n$  adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás, geralmente nitrogênio ou argônio. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A IUPAC (1994) classificou as isotermas de adsorção em seis tipos, conforme indicado na Figura 6.

A isoterma tipo I é característica de sólidos microporosos com área superficial externa relativamente baixa. A adsorção é limitada pelo volume de microporos e, baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa (IUPAC, 1994). É a forma aproximada do modelo matemático de Langmuir que será abordado posteriormente.

A isoterma tipo II é característica de materiais macroporosos ou adsorvente não poroso, corresponde à formação de multicamadas (IUPAC, 1994).

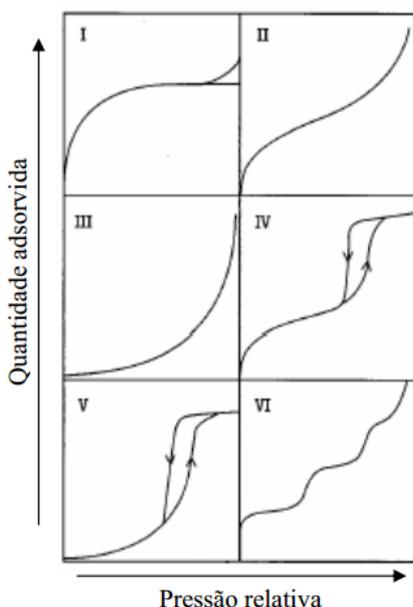
A isoterma tipo III não é muito comum, representando uma interação fraca entre adsorvente e adsorvato (IUPAC, 1994).

Características de materiais mesoporosos, as isotermas dos tipos IV e V refletem o fenômeno de condensação capilar que ocorre em poros entre 2 e 50 nm,

em que se observa a formação de monocamada seguida da adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma (IUPAC, 1994).

E a isoterma tipo VI representa adsorção multicamadas que acontece por etapas em uma superfície uniforme e não porosa (GREGG; SING, 1982).

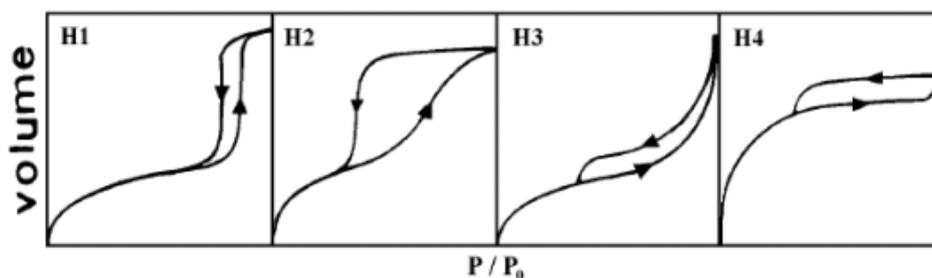
Figura 6 – Classificação do diferentes tipos de isotermas de acordo com a classificação da IUPAC



Fonte: Gregg; Sing (1982).

Nas isotermas do tipo IV e V, observa-se o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem, possibilitando mais informações sobre as formas dos poros (GREGG; SING, 1982). O fenômeno da histerese pode ser identificado em quatro diferentes tipos, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Tipos de histerese de adsorção e dessorção



Fonte: Gregg; Sing (1982).

Os diferentes tipos de Histerese são definidas como (GREGG; SING, 1982):

- Tipo H1: É caracterizada por dois ramos da isoterma, quase paralelos. Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.
- Tipo H2: Ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical. Associa em poros com gargalo estreito e corpo largo.
- Tipo H3: Caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical  $p/p_0 = 1$ . É associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.
- Tipo H4: É representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos.

### **2.5.3 Equilíbrio de adsorção**

Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada (NASCIMENTO, 2014).

A eficiência de remoção do adsorvato e a quantidade de adsorção em equilíbrio podem ser calculadas de acordo com a Equação (2) (BARCZAK et al., 2015) e a Equação (3) (COONEY, 1998).

$$n (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $n$  é a eficiência de remoção do adsorbato da solução; e  $C_e$  e  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações de equilíbrio e a inicial do adsorbato da solução, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W} \times V \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no adsorvente no ponto de equilíbrio;  $C_e$  e  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações de equilíbrio e a inicial do adsorbato da solução, respectivamente;  $V$  (L) é o volume da solução e  $W$  (g) é a massa de adsorvente.

### 2.5.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO, 2014).

Nos últimos anos, vêm sendo utilizados modelos cinéticos para descrever a velocidade de remoção do soluto da solução, determinar o tempo de equilíbrio e conhecer as variáveis que influenciam o processo. Isto é importante para prever a velocidade com que o poluente é removido da água, visando o desenvolvimento de sistemas adequados de tratamento (HO; MCKAY, 1999).

Vários modelos cinéticos lineares são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (ROCHA et al., 2012).

O modelo cinético pseudo-primeira ordem de Langergren (1898), descreve a adsorção de sistemas líquido-sólido baseado na capacidade do sólido. Além disso, na maioria dos casos, esta equação é apenas apropriada para os 20 e 30 minutos iniciais do tempo de contato (HO; MCKAY, 1998a).

Por outro lado, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, é utilizado para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO; SILVA, L. A. (2017). *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR*.

MCKAY, 1999). A equação que representa o modelo pseudo-primeira ordem linearizada é apresentada na Equação 4 e o modelo pseudo-segunda ordem linearizada na Equação 5:

$$\log(q_e - q_t) = \frac{K_1}{2,303} t + \log(q_e) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$qt = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde:  $q_e$  (mg/g) e  $qt$  (mg/g) são a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio e em qualquer  $t$  (min), respectivamente; e  $K_1$  e  $K_2$  (g/mg x min) são as constantes da taxa da equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

Os modelos cinéticos aqui discutidos serão aplicados para analisar os dados experimentais obtidos nesta pesquisa. Foi a partir destes estudos cinéticos que foram obtidos o tempo de contato do CAP e da bentonita no processo de pré-adsorção do sistema proposto.

### **2.5.5 Modelos de isotermas**

Com o objetivo de avaliar a eficiência dos adsorventes e, de obter mais informações sobre as características porosas que eles possuem, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos teóricos e empíricos, sendo o de Freundlich e o de Langmuir os mais comuns para estruturas carbonáceas (GUERRA, 2015). Diante disso, estes foram os modelos aplicados neste estudo.

O procedimento experimental para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é bastante simples: basta colocar o adsorvente em contato com a solução contendo o componente a ser adsorvido, com diferentes massas de adsorvente, até atingir o equilíbrio. Após a filtração, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$  em mg L<sup>-1</sup>) e a quantidade de material adsorvido ( $q$  em mg g<sup>-1</sup>). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção, como a

relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (COONEY, 1999).

#### 2.5.5.1 *Isoterma de Langmuir*

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para a representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos (CONNEY, 1999):

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A forma não linear do modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1916) é descrito na Equação 6.

$$qe = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(Eq.6)}$$

onde:  $q$  é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{max}$  é capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  é a constante de interação adsorbato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ); e  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o valor de  $R_L$  (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{max}$  e  $K_L$ . O valor de  $R_L$  é obtido através da Equação 7 (CONNEY, 1999) e a relação do fator de separação e formato de isotermas são apresentados na Tabela 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq.7})$$

Tabela 3 – Relação entre parâmetro de isoterma e formas de isoterma

FATOR DE SEPARAÇÃO	TIPO DE ISOTERMA	FORMATO
$R_L = 0$	Irreversível	Horizontal
$R_L < 1$	Favorável	Côncava
$R_L = 1$	Linear	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável	Convexo

Fonte: Tran et al. (2017).

### 2.5.5.2 Isotherma de Freundlich

Já o modelo de Freundlich foi proposto como uma expressão empírica. Este modelo considera que a adsorção é variável uma vez que a superfície do adsorvente não é homogênea e que há distribuição logarítmica dos sítios ativos quando não existe interação entre as moléculas do adsorvato (VOLTAN et al., 2016). O modelo de isoterma de Freundlich é representado pela Equação 8 (na forma não linear) (FREUNDLICH, 1906).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg do adsorvato por g do adsorvente ou moles do adsorvato por g do adsorvente);  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup> ou mol L<sup>-1</sup>);  $K, n$  são coeficientes a serem determinados empiricamente. A constante  $K$  se encontra relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto que  $n$  está relacionada em função da força de ligação da adsorção.

Assim, para a determinação dos parâmetros  $K_F$  e  $1/n$ , a partir de regressão linear, um gráfico de  $q$  versus  $\log C_e$  fornecerá uma inclinação de  $1/n$  e um intercepto

$\log K_F$  (FEBRIANTO et al., 2009). Os modelos de isotermas aqui discutidos serão aplicados para analisar os dados experimentais obtidos nesta pesquisa.

Dentre os materiais adsorventes, o carvão ativado é o principal adsorvente usado em estações de tratamento de água potável (FERNANDES, 2010; GUERRA, 2015; HE et al., 2016).

### 2.6 Adsorção por carvão ativado

O Carvão ativado é uma substância carbonácea inerte, obtida geralmente de substâncias com alto teor de carbono, como osso, casca de coco, sementes e casca de frutas, madeira, carvão mineral e polímeros sintéticos (FERNANDES, 2010), o que lhe confere grande área específica e habilidade de adsorver substâncias orgânicas e inorgânicas, tanto na fase gasosa, quanto na líquida (HE et al., 2016). Esse adsorvente apresenta-se na forma sólida, com área específica extremamente elevada, conseguindo assim, capturar o máximo de material orgânico dissolvido (MULLER, 2008).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

Além disso, o carvão ativado é considerado um trocador iônico natural (MORENO-CASTILLA, 2004), sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície do carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão.

Duas formas de carvão ativado são comumente usadas no tratamento de água de abastecimento: o carvão ativado em pó (CAP) e o granular (GAC) (GUERRA, 2015). No Quadro 3 são apresentadas as principais vantagens e limitações de se utilizar os dois tipos de carvão.

Quadro 3 - Vantagens e limitações das distintas formas de carvão ativado no tratamento de água

TIPOS DE CARVÃO ATIVADO		
	Granular	Em pó
<b>Vantagens</b>	Regeneração Recomendável na presença contínua de microcontaminantes	Menor custo inicial comparado ao CAG Possibilidade de alteração da dosagem e emprego sazonal
<b>Limitações</b>	Maior custo comparado ao CAP	Dificuldade de disposição do lodo Eventuais sobredosagens quando aplicado na captação ou unidade de mistura rápida

Fonte: Adaptado de Guerra (2015).

## 2.7 Adsorção por argila bentonita

Argila é definida como uma rocha natural, terrosa de granulação fina (diâmetro normalmente inferior a 2  $\mu\text{m}$ ). Todas as argilas são constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles, e estas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (BERTAGNOLLI, 2010). Outra propriedade interessante da bentonita inclui moderada carga negativa superficial, conhecida como capacidade de troca de cátions. No entanto, há alguns sítios nestes coloides com cargas positivas que podem atrair ânions, principalmente nos óxidos de ferro e alumínio (SILVA; FERREIRA, 2008)

A remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos por argilas organofílicas vem despertando enorme interesse na área ambiental (LEÓN, 2001; NOYMA et al., 2015), sendo seu uso largamente estudado para adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e de contaminantes orgânicos, (BERTAGNOLLI, 2010).

Dentre os diferentes materiais adsorventes, as argilas naturais, especialmente as bentoníticas ou argilas esmectíticas, se destacam por possuírem alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e, ainda, grande possibilidade de ativação (SANTOS; SILVA, 2012), além da capacidade de confinar grandes quantidades de poluentes em pequenas quantidades de sólido, e de forma mais estável (BERTAGNOLLI, 2010; LEÓN, 2001; NOYMA et al., 2016).

São materiais importantes para as indústrias porque são encontrados em abundância na natureza e, portanto, tem um baixo custo (SANTOS; SILVA, 2012). Dessa forma, a utilização da bentonita para tratamento de água, torna-se uma alternativa interessante para remoção de contaminantes, como cianotoxinas, assim como indicado por Chen et al. (2006) e Prochazka et al. (2013), que apresentaram resultados positivos de remoção de microcistina por meio de bentonita.

## ***CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES E ESTUDOS DE ADSORÇÃO DOS CORANTES***

---

Este capítulo refere-se a primeira e segunda etapa da metodologia da pesquisa. Na primeira etapa foram realizadas as caracterizações dos materiais adsorventes (Carvão S46 e bentonita), que, por conseguinte foram utilizados na segunda etapa de desenvolvimento do trabalho, onde foram realizados os estudos de adsorção.

### **3.1 *Objetivos***

- Determinar as características físico-químicas dos materiais adsorventes utilizados neste trabalho (Carvão Ativado Pulverizado - CAP e argila bentonita), bem como avaliar como essas características influenciaram na adsorção dos corantes e das cianotoxinas;
- Avaliar a capacidade adsorvente dos materiais adsorventes na remoção dos corantes Preto Reativo 5 (PR5) e Direct Orange 39 (DO39).

### **3.2 *Materiais***

#### **3.2.1 Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e Argila Bentonita**

O CAP utilizado nesta pesquisa, de origem comercial, foi cedido pela Empresa Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda, tendo como especificação de origem “Carvão Ativado - Norit SAE SUPER 8008.3”, o qual será indicado no presente estudo como Carvão – S46. Algumas caracterizações do material foram fornecidas pelo fabricante, conforme indicado no Quadro 4.

**Quadro 4** - Características físico-químicas do carvão ativado pulverizado (Norit SAE Super 8008.3)

<b>CARACTERÍSTICAS GERAIS FORNECIDAS PELO FABRICANTE</b>	
Número de iodo	1050
Índice de adsorção por azul de metileno (IAM)	24g/100g
Total de área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1150
Densidade aparente (kg m <sup>-3</sup> )	425
Diâmetro de partícula > 150µm (% em massa)	3
Diâmetro de partícula D <sub>50</sub>	15
pH	Alcalino

Fonte: Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda.

A argila bentonita, também de origem comercial, foi adquirida da Sigma-Aldrich Ltda (Brasil).

### **3.2.2 Corantes Preto Reativo (PR5) e Direct Orange 39 (DO39)**

O Corante sintético PR5 utilizado na pesquisa foi obtido da empresa Sigma-Aldrich. Já o corante Direct Orange 39, foi cedido pela Empresa Danny Color Corantes (São Paulo). Anteriormente aos ensaios, foram preparadas curvas de calibração dos corantes, tendo-se obtido como resultado do cálculo de regressão linear a equação  $y=a+b*x$  (Apêndice A), com R<sup>2</sup> de 0,999, para ambos os corantes.

## **3.3 Métodos**

### **3.3.1 Caracterização dos materiais adsorventes**

A fim de investigar as características físico-químicas dos materiais adsorventes e avaliar quais poderiam ter influenciado na eficiência da capacidade de remoção dos corantes, os materiais foram submetidos a diferentes análises de

caracterização. A mesma avaliação foi considerada quando da avaliação da adsorção de microcistinas (Capítulo 4).

A caracterização da superfície dos materiais foi avaliada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópio eletrônico de varredura (TESCAN VEGA3 LMU), no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A análise quanto a composição química foi realizada no microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss - EVO MA 15) com detector EDS Oxford X-Max de 20 mm<sup>2</sup>, no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR.

A identificação da estrutura cristalina foi realizada por difração de raios-X (DRX) em aparelho DRX (Shimadzu XRD-7000 com radiação Cu-K $\alpha$ ), Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR.

A determinação da área superficial e porosidade foi realizada pelo método BET utilizando o analisador de área superficial (NOVA 4000e- Quantachrome), empregando-se como adsorvato o gás nitrogênio e como líquido refrigerante o nitrogênio líquido, por meio de 20 pontos de adsorção e 20 de dessorção. A análise de cada amostra durou cerca de 4h, e foi realizada a temperatura ambiente, na faixa de pressão relativa ( $p/p^0$ ) entre 0,04 – 1,0, no Laboratório de Mineralogia do Solo pertencente ao Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR.

A análise química dos grupos funcionais foi realizada por meio de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro (Shimadzu IRAffinity-1 FTIR) na região de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr), no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR.

Os parâmetros de teor de umidade, teor de cinzas, densidade aparente e pH, foram determinados seguindo as normas ASTM D 2867-04, ASTM D 2866-94:1999, Norma ABNT NBR 12076:1991 e Norma ASTM D 3838-80: 1991, respectivamente. E por fim, o estado elétrico da superfície dos adsorventes foi caracterizado pelo ponto de carga zero (PCZ), realizada de acordo com a metodologia de Vijayakumar et al. (2012). As análises foram realizadas no LTPA da UTFPR

### **3.3.2 Estudo conformacional da estrutura molecular dos corantes**

A fim de conhecer como as moléculas dos corantes se comportam em sua forma real no ambiente e, por conseguinte, realizar um dimensionamento do tamanho de ambas as estruturas, foi realizado um estudo conformacional destas moléculas, o qual abrangeu a determinação da geometria molecular e energias conformadoras, determinando quais as interações estéricas e/ou eletrônicas são responsáveis pela estabilidade da molécula.

Os cálculos teóricos utilizados nesta análise são amplamente aplicados em estudos conformacionais como ferramenta para identificar interações responsáveis para a estabilidade conformacional observada experimentalmente (KARAS et al., 2017). Assim, esta análise, apresenta as possíveis preferências de interações intramoleculares de uma determinada molécula, que resulta na geometria conformacional que ela apresenta em sua forma real.

A geometria das moléculas dos corantes PR5 e DO39 foram otimizadas no nível de teoria M06-2X / aug-cc-pVTZ (DUNNING, 1989; ZHAO; TRUHLA, 2008) e a energia do ponto zero foi corrigida através do cálculo da frequência usando o programa Gaussian09 (FRISCH et al., 2009). As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis - UTFPR (2017).

### **3.3.3 Estudos de adsorção com os corantes**

Esta fase da pesquisa teve como objetivo principal, conhecer os mecanismos de adsorção e avaliar a capacidade adsortiva do CAP e da argila bentonita na remoção dos corantes PR5 e DO39.

#### **3.3.3.1 Efeito do pH e massa de adsorvente**

Os experimentos foram realizados em batelada (triplicata), um adsorvente e um corante por vez. Uma solução estoque de cada corante (concentração de 25mg/L<sup>-1</sup>) foi preparada utilizando água destilada pelo sistema de Millipore Milli-Q .

Em cinco frascos becker de 1 L foram inseridos 600mL da solução estoque, em seguida, os valores de pH foram ajustados para 2, 4, 6, 7 e 8 por soluções de HCL ou NaOH.

Em seguida uma quantidade variável de massas de cada adsorvente (50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg de peso seco) foi pesada e inserida em frascos Erlenmeyer de vidro de 250 mL.

Por conseguinte, foram adicionados nestes Erlenmeyer (contendo o material adsorvente) 100 mL de solução de corante, de modo que foram avaliados os diferentes valores de pH , para os diferentes valores de massa de adsorvente.

Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada (Tecna/TE-4200), no escuro, em agitação a 200 rpm e  $25 \pm 2$  °C , por 3 horas.

Após este processo as amostras foram centrifugadas duas vezes a 3500 rpm, em uma centrífuga de bancada (Daiki/DT 4500). A primeira centrifugação foi de 12 minutos, em seguida, trocou-se de tubo e procedeu com a segunda centrifugação de 6 minutos, a fim de diminuir ao máximo a presença de material particulado dos adsorventes na solução. Por conseguinte, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro digital UV- Vis visível (Global Trade Technology), no comprimento de onda de 598nm para o PR-5 (VASCONCELOS, 2015) e 413 para o DO-39 (CHEN et al., 2010). A eficiência de remoção dos corantes foi calculada de acordo com a Equação 10 apresentada na seção 2.5.3.

### 3.3.3.2 *Estudos cinéticos*

Após obtenção das melhores condições de massa de adsorventes e valores de pH da solução para a remoção dos corantes, foi realizado o estudo cinético para determinação do tempo de equilíbrio do processo adsortivo.

Os ensaios experimentais foram realizados em batelada (triplicata), um adsorvente e um corante por vez, e os resultados foram apresentados como valores médios. Em frascos erlenmeyer de vidro de 250 mL foram inseridos o material adsorvente (50 mg de CAP/ 500 mg de bentonita), em seguida foram adicionados 100 mL de solução de corante PR-5 com concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>, com pH já ajustado (próximo de 7 para os estudos com CAP e próximo de 2 para bentonita).

Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada, no escuro, em agitação a 200 rpm e  $25 \pm 2$  °C, por tempos específicos, ao longo de 120 min. Para cada intervalo de tempo foram utilizados 3 (três) frascos erlenmeyers diferentes. Além disso, um erlenmeyer com 100 mL de solução de cada corante foi submetido à estas mesmas condições ao longo de todo o experimento, e em intervalos de tempos de 15 min. era retirado uma alíquota de 10 mL do corante para analisar se estava havendo degradação ou remoção de alguma outra forma.

Após as amostras foram retiradas nos tempos específicos, elas eram centrifugadas duas vezes a 3500 rpm. A primeira centrifugação foi de 12 minutos, em seguida, trocou-se de tubo e procedeu com a segunda centrifugação de 6 minutos. Por conseguinte, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro digital UV-Vis visível (Global Trade Technology), no comprimento de onda de cada corante. A quantidade de adsorção em equilíbrio foi calculada de acordo com a Equação 11, apresentada na seção 2.5.3.

Os dados experimentais dos estudos cinéticos foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme equações apresentadas na seção 2.5.4.

### 3.3.3.3 Estudos de isotermas

Após determinado o tempo de equilíbrio, foram realizados estudos relativos às isotermas de adsorção, em que foram utilizados diferentes valores de massa dos adsorventes (20, 25, 30, 40 e 50 mg para estudos com CAP e 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg para estudos com bentonita). Vale ressaltar que os valores de massas são bem distintos, pois os adsorventes apresentaram capacidades adsorptivas bem diferentes um do outro, caso a massa do CAP fosse elevada para acima de 50 mg já não era possível observar o comportamento de remoção, porque ele adsorvia todo o corante já nos primeiros segundos. Em contrapartida, caso as massas da bentonita fossem diminuídas não era possível observar o comportamento adsorptivo.

A concentração do corante foi mantida fixa em  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Para os estudos com o CAP não foi necessário ajustar o pH, visto que o carvão adsorveu bem em todos os valores de pH investigados. Por outro lado, para estudos com a bentonita

foi necessário ajustar o pH para próximo de dois, uma vez que ela só adsorveu os corantes neste pH.

Os ensaios experimentais foram realizados em batelada (triplicata), um adsorvente e um corante por vez, e os resultados foram apresentados como valores médios. Em frascos erlenmeyer de vidro de 250 mL foram inseridos o material adsorvente nas diferentes massas, em seguida foram adicionados 100 mL de solução de corante PR-5, com pH já ajustado no caso da bentonita. Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada, no escuro, em agitação a 200 rpm e  $25 \pm 2$  °C, até que atingissem o tempo de equilíbrio, obtido anteriormente nos estudos cinéticos.

Após o termino do tempo, as amostras foram centrifugadas duas vezes a 3500 rpm. A primeira centrifugação foi de 12 minutos, em seguida, trocou-se de tubo e procedeu com a segunda centrifugação de 6 minutos e, por conseguinte, foram analisadas no espectrofotômetro digital UV- Vis visível (Global Trade Technology), no comprimento de onda de cada corante.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. As equações dos respectivos modelos também foram apresentadas na seção 2.5.5

### **3.4 Métodos analíticos**

A quantificação da concentração remanescente dos corantes utilizados nos estudos adsorptivos foi realizada a partir de absorvância no comprimento de onda de 598 nm para o corante PR5 (VASCONCELOS, 2015) e 413 nm para o corante DO39 (CHEN et al., 2010). Foram utilizadas análises de regressão linear para os dados experimentais dos estudos cinéticos, modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (equações na forma linear), e para os dados dos estudos de isotermas, modelos de Langmuir e Freundlich (equações na forma não linear) (SOUSA et al., 2011; TRAN et al., 2017). Além disso, foi utilizado o R-quadrado -  $R^2$  (Coeficiente de determinação) para avaliar o ajuste dos modelos (NASCIMENTO et al., 2014; TRAN et al., 2017). Os dados foram tratados utilizando o software Excel 2016 e o Origin 8.5.

### **3.5 Resultados e discussões**

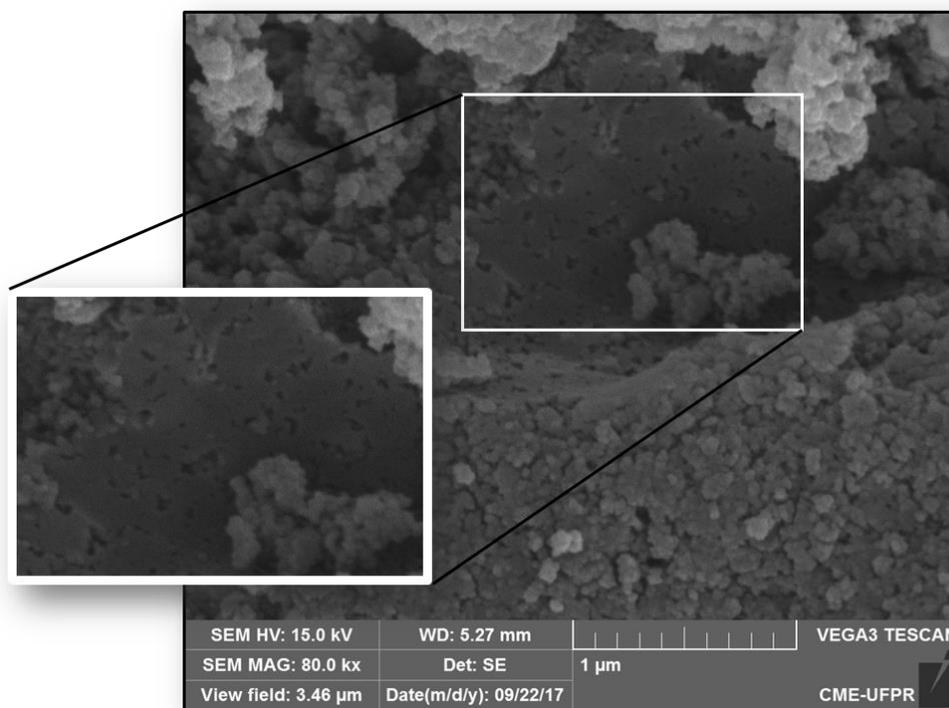
#### **3.5.1 Caracterização dos materiais adsorventes**

##### **3.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS**

As fotomicrografias do carvão S46 (Figura 8) e da bentonita (Figura 9) a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram observar as características das superfícies dos materiais adsorventes.

Conforme Figura 8, observa-se que a superfície do carvão se apresenta muito irregular. De acordo com a empresa fabricante, o carvão ativado possui diâmetro de partícula  $> 150 \mu\text{m}$  (% em massa), o que pôde ser observado na realização desta análise, em que foi necessário um aumento de 80 mil vezes para que fosse possível visualizar os poros na superfície do material.

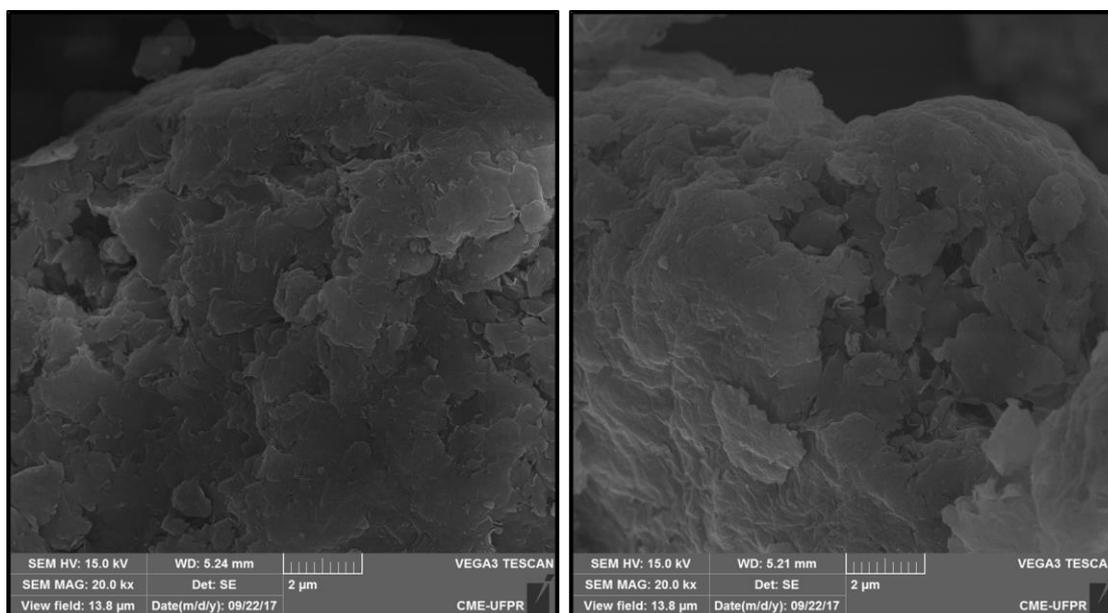
**Figura 8** – Fotomicrografia do carvão S46 com aproximação de 80 mil vezes



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica - UFPR (2017).

Por outro lado, a argila bentonita, apresenta uma estrutura totalmente diferente do carvão ativado (Figura 9), onde é possível de se observar a morfologia lamelar da argila bentonita, com o empilhamento das folhas, como enfatizado em outros estudos (BERTAGNOLLI, 2010; SILVA; FERREIRA, 2008). Uma aproximação de 20 mil vezes já foi suficiente para visualizar a estrutura da superfície das partículas, não se tendo observado a partículas tão pequenas e irregulares quanto aquelas identificadas apresentadas no CAP.

**Figura 9** – Fotomicrografia da argila bentonita com aproximação de 20 mil vezes



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica - UFPR (2017).

Os dados de EDS (energy dispersive x-ray detector) dos materiais adsorventes, no qual trata-se de uma análise mais qualitativa, indicaram que tanto o carvão quanto a bentonita, possuem semelhanças em sua composição química, diferenciando-se apenas pela presença de enxofre no CAP e de sódio na bentonita (Tabela 4).

A análise apresenta uma estimativa das proporções de cada elemento químico presente na amostra, permitindo verificar que com exceção do carbono, os demais elementos se apresentam em maior proporção na estrutura da bentonita se comparado ao carvão. O alumínio e o silício, para a bentonita, são os principais elementos responsáveis pelo arranjo do arcabouço cristalográfico do material (LEÓN, 2002). A estrutura cristalina destes argilominerais têm despertado interesse

### Capítulo 3 - Caracterização dos Materiais Adsorventes e Estudos de Adsorção dos Corantes têxteis

crecente para sua utilização em sistemas de tratamento de água e efluentes devido à sua alta capacidade de troca iônica, e por apresentarem dentro de sua estrutura cristalina o alumínio substituído parcial ou totalmente por  $Mg^{+2}$  ou  $Fe^{+2}$ , principalmente (LEÓN, 2001).

Tabela 4 – Resultado da análise de EDS mostrando uma estimativa da composição química dos materiais adsorventes

Bentonita	Carvão
Carbono (11.72%)	Carbono (91.98%)
Oxigênio (59.56%)	Oxigênio (5.93%)
Sódio (1.41%)	Enxofre (0.69%)
Magnésio (1.17%)	Magnésio (0.19)
Alumínio (7.11%),	Alumínio (0.44%)
Silício (17.47%),	Silício (0.12%)
Cálcio (0.23%)	Cálcio (0.14)
Ferro (1.32%).	Ferro (0.52%)

Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR (2017).

#### 3.5.1.2 Análise de adsorção/dessorção de $N_2$

A determinação da área específica e do tipo de poro presente nos materiais adsorventes auxilia na compreensão da capacidade adsortiva dos adsorventes estudados. Os dados obtidos das isotermas de nitrogênio para os dois materiais a 77 K estão listados na Tabela 5. A análise foi realizada em duplicata e os valores são apresentados por média.

Tabela 5 - Resultado da análise de área específica e porosidade (método BET e t-plot) do Carvão S46 e da argila benonita

AMOSTRAS	$S_g$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{Externa}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{Microporos}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{Microporos}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{Total}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$D_{medio}$ (nm)
<b>CAP S46</b>	931,30	243,50	687,80	0,3520	0,6990	1,502
<b>Bentonita</b>	13,94	13,94	0,00	0,0000	0,0047	6,745

Legenda:  $S_g$  – Área Superficial Específica;  $S_{Externa}$  – Área Externa;  $S$  – Área;  $V$  – Volume.

Fonte: Laboratório de Mineralogia do Solo – UFPR (2017).

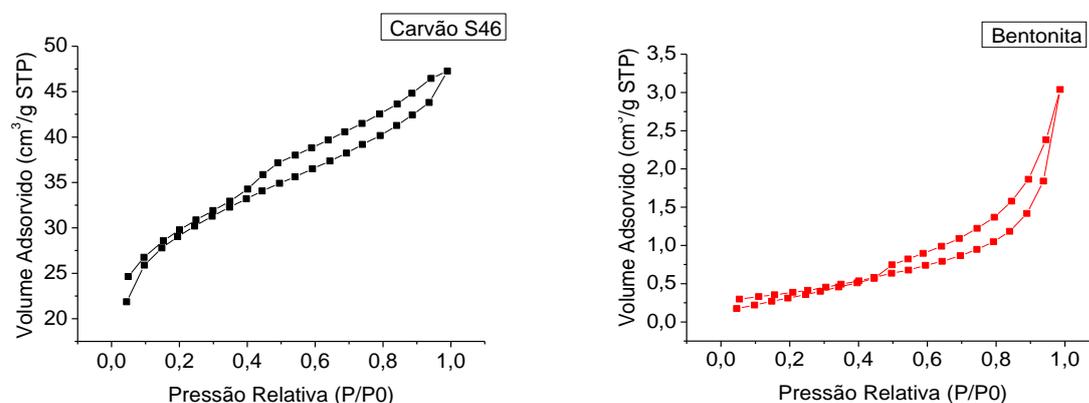
SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

Como observado na Tabela 5, a área específica do carvão (931,30 m<sup>2</sup>/g) foi significativamente superior a da bentonita (13,94 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), assim como a área externa, 243,50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 13,94 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente, o que garante que o CAP contém consideravelmente maior quantidade de sítios ativos para o processo de adsorção. Além disso, o volume total dos poros também é muito superior no CAP (0,6990 cm<sup>3</sup>/g) se comparado com a bentonita que apresenta apenas 0,0047cm<sup>3</sup>/g. Segundo o diâmetro dos poros identificados pelo método BET e de acordo com a classificação da IUPAC (1982), a bentonita apresenta poros do tipo mesoporos (entre 2 e 50 nm) e o carvão S46 microporos secundários (entre 0,8 e 2 nm), conforme estabelecido pela IUPAC (1982).

Além do diâmetro apresentado pelo método BET, o formato das isotermas obtidas por meio da análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> fornecem mais informações que auxiliam na compreensão dessas propriedades texturais. O formato da isoterma de adsorção por N<sub>2</sub> no carvão S46 (Figura 10) indicou ser uma isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Já para a bentonita, a isoterma que melhor representou esse material foi a do tipo V, a qual caracteriza uma interação fraca entre adsorvente e adsorvato. Também foi observado que ambas as isotermas apresentaram histerese tipo H3, ou seja, a curva referente ao processo de dessorção do N<sub>2</sub> não coincidiu com a curva de adsorção.

Os resultados da análise demonstraram grande variação das propriedades texturais entre os adsorventes examinados. O fato de a bentonita apresentar menor área específica e menor volume total de poros corrobora com a reduzida eficiência da capacidade adsorptiva dos micropoluentes estudados.

**Figura 10** – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> nos materiais adsorventes pelo método BET

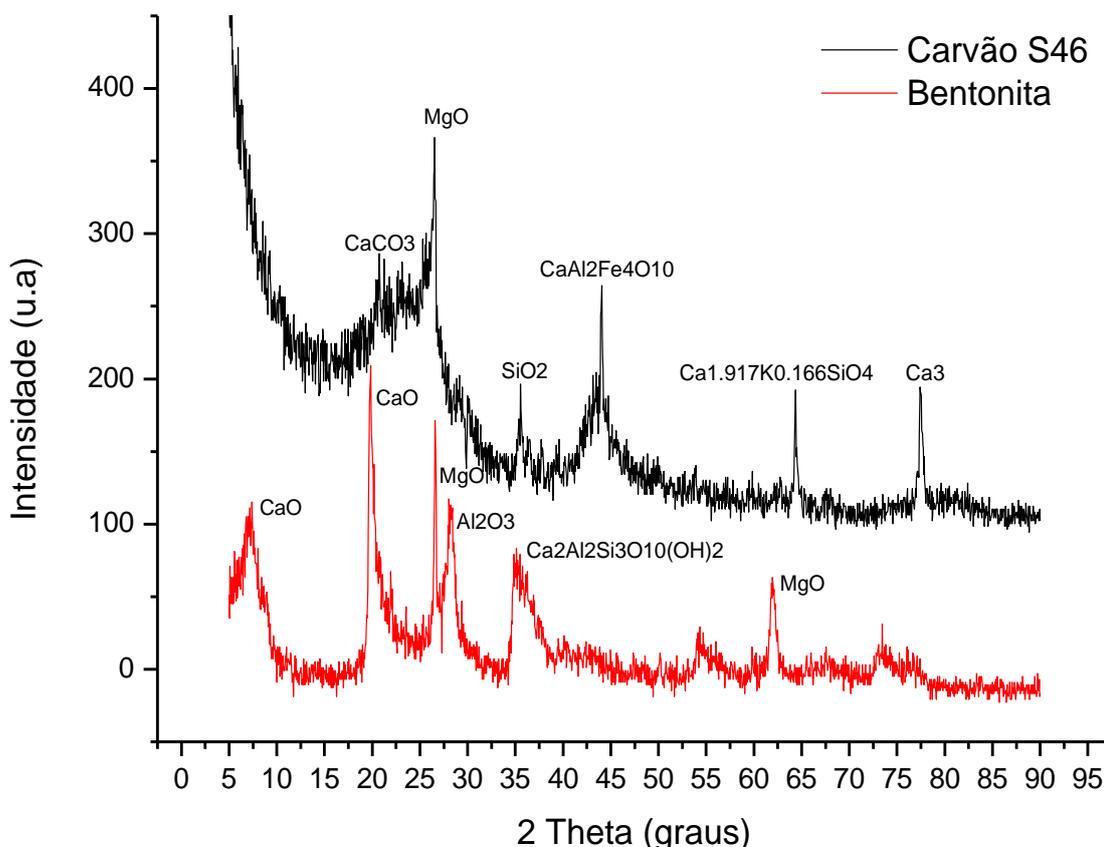


Fonte: Laboratório de Mineralogia do Solo – UFPR (2017).

**3.5.1.3 Difração de raio X (DRX)**

A identificação da estrutura cristalina dos materiais foi realizada por meio da análise de difração de raios-X (DRX). As identificações das fases minerais podem ser verificadas na Figura 11, enquanto na Tabela 6 tem-se uma lista das fases cristalinas obtidas dos difratogramas.

**Figura 11** – Fases cristalinas obtidas da análise de difração de raios – X dos materiais adsorventes



Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR (2017).

**Tabela 6** – Identificação das fases cristalinas presentes nos materiais adsorventes

<b>Carvão S46</b>		
<b>FÓRMULA</b>	<b>NOME QUÍMICO</b>	<b>NOME DO MINERAL</b>
MgO	Óxido de magnésio	Periclase
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio	Vaterite
Ca <sub>3</sub> (SiO <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Hidrato de silicato de cálcio	Afwillite
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silício	Quartzo
Ca <sub>1.917</sub> K <sub>0.166</sub> SiO <sub>4</sub>	Silicato de cálcio de potássio	Silicato de cálcio de potássio
CaAl <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Óxido de ferro de alumínio cálcio	Óxido de ferro de alumínio cálcio

SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

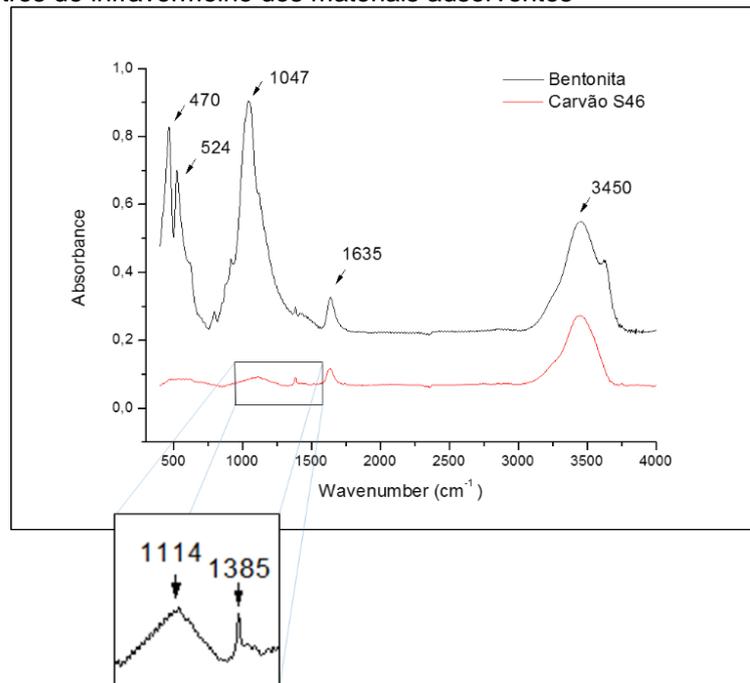
Bentonita		
FÓRMULA	NOME QUÍMICO	NOME DO MINERAL
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silício	Quartzo
MgO	Óxido de magnésio	Periclase
CaO	Óxido de cálcio	Cal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Hidrato de óxido de alumínio	Gibbsita
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de silicato de cálcio e alumínio	Prehnit

Fonte: Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais – UTFPR (2017).

### 3.5.1.4 Técnica de Infravermelho Médio (MIR) - KBr

Esta análise permitiu caracterizar os materiais adsorventes quanto à presença de grupos funcionais nos materiais de estudo. A presença de grupos funcionais influencia diretamente nas propriedades químicas das superfícies dos adsorventes e conseqüentemente, na capacidade adsortiva dos mesmos (MORENO-CASTILHA, 2004). Na Figura 12 são apresentados os espectros com comprimento de onda entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup> da bentonita e do CAP, caracterizando-os quanto à presença de grupos funcionais em sua superfície.

**Figura 12** – Espectros de infravermelho dos materiais adsorventes



Fonte: Laboratório Multiusuário de Análises Químicas – LAMAQ (2017).

SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

Através dos espectros, tanto do carvão quanto da bentonita, foi possível identificar a banda de número  $3450\text{ cm}^{-1}$ , a qual indica a presença do estiramento do grupo hidroxila e do OH, referente à água adsorvida presente em ambas as amostras (SILVA, 2011), e a banda  $1635\text{ cm}^{-1}$ , que sugere a possibilidade de água de hidratação (SILVA; APO et al., 2013).

Em relação as demais bandas encontradas no espectro da bentonita, a banda forte em  $1040\text{ cm}^{-1}$  é referente à ligação Si-O-Si, característico da montmorilonita, e as bandas em  $524$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  evidenciam a presença de quartzo. De acordo com Silva (2011), em seu estudo sobre bentonita do Estado da Paraíba, a banda de  $470\text{ cm}^{-1}$  evidencia a ligação (Si-O).

Já com relação as demais bandas do carvão, a banda em  $1384\text{ cm}^{-1}$  tem sido observada para pastilhas de fenóis, que resulta das interações entre as vibrações (C-O) e (OH), as quais podem confirmar a presença de estruturas fenólicas (GUILARDUCI et al., 2006). Moreno-Castilha (2004) explicou que os grupos funcionais influenciam de forma direta nas propriedades químicas do carvão ativado, dependendo da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície. Segundo o autor, as superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonila, grupo anidrido carboxílico, e grupo ciclo peróxido (OLIVEIRA, 2014).

Assim, é possível sugerir que devido à presença de estruturas fenólicas, o carvão S46 pode ter apresentado a superfície mais ácida comparando-se aos grupamentos encontrados na bentonita, favorecendo o processo adsorptivo de compostos aniônicos (FIGUEIREDO et al., 1999).

### 3.5.1.5 pH e Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do pH é crucial para compreensão da característica do material adsorvente, sendo também um dos fatores que mais influencia na adsorção, visto estar diretamente relacionado à carga da superfície do adsorvente e ao grau de ionização do adsorvato (GONÇALVES et al., 2006). Já o ponto de carga zero é uma característica importante a ser medida, pois permite concluir que quando o pH da solução está acima do  $pH_{PCZ}$  do adsorvente, a superfície do adsorvente se

### Capítulo 3 - Caracterização dos Materiais Adsorventes e Estudos de Adsorção dos Corantes têxteis

apresentará, predominantemente, com uma carga negativa, enquanto o pH abaixo do  $pH_{PCZ}$  o adsorvente apresentará uma superfície com predominância de cargas positivas (ACEVEDO et al., 2015; AL-DEGS et al., 2000).

O carvão S46 apresentou pH próximo de 9,12 e  $pH_{PCZ}$  de 6,45; já a para a bentonita obteve-se pH próximo de 10,59 e  $pH_{PCZ}$  de 7,53 (Tabela 7). Assim, sugere-se que a alcalinidade apresentada pelos materiais adsorventes utilizados, seria um fator negativo para processo adsorativo tanto dos corantes, quanto das toxinas, uma vez que estes adsorvatos também apresentam caráter aniônico (TEIXEIRA; ROSA, 2006; ZAJAC, 2006), o que pode ocasionar repulsão entre as moléculas adsorvente/adsorvato, diminuindo a eficiência de remoção desses contaminantes. Para o carvão, o resultado encontrado corrobora com aquele informado pelo fabricante.

**Tabela 7** - Caracterização dos materiais adsorventes quanto aos parâmetros de pH e ponto de carga zero (PCZ)

ANÁLISE	CARVÃO S46 (Média/Desvio Padrão)	BENTONITA (Média/Desvio Padrão)
pH	9,12 ± 0,25	10,59 ± 0,3
PCZ	6,45 ± 0,08	7,53 ± 0,07

Fonte: Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água - UTFPR (2017).

#### 3.5.1.6 Teor de Umidade e Densidade Aparente

A fim de conhecer qual a característica dos materiais adsorventes quanto à presença de água e da densidade aparente, foram realizadas as análises conforme apresentado na Tabela 8, onde é possível visualizar os resultados referentes ao CAP e a argila bentonita.

**Tabela 8** - Caracterização dos materiais adsorventes quanto aos parâmetros de teor de umidade e densidade aparente

ANÁLISE	CARVÃO S46 (Média/Desvio Padrão)	BENTONITA (Média/Desvio Padrão)
Teor de Umidade (%)	3,67 ± 0,06	0,08 ± 0,08
Densidade Aparente (%)	109,06 ± 1,26	132,77 ± 1,12

Fonte: Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água - UTFPR (2017).

SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

A umidade presente nos materiais adsorventes é considerada um parâmetro de grande importância no processo adsorptivo, pois a molécula de água ocupa lugar na superfície do adsorvente, reduzindo assim sua eficiência (PIZA, 2008). Conforme observado, o carvão apresentou mais umidade que a bentonita, com valores de 3,67% e 0,08%, respectivamente, porém ambos os resultados se apresentam dentro do estabelecido pela Norma Brasileira EB – 2133/1991 e as normas da American Water Works Association (AWWA) B600/2010 e B604/2012, nos quais os valores estabelecidos são de no máximo 8% de umidade presente na massa de materiais adsorventes utilizados para tratamento de água. Ressalta-se que as normas estão direcionadas a padronização de carvão, visto esse tipo de adsorvente já se encontrar mais estabelecido na literatura.

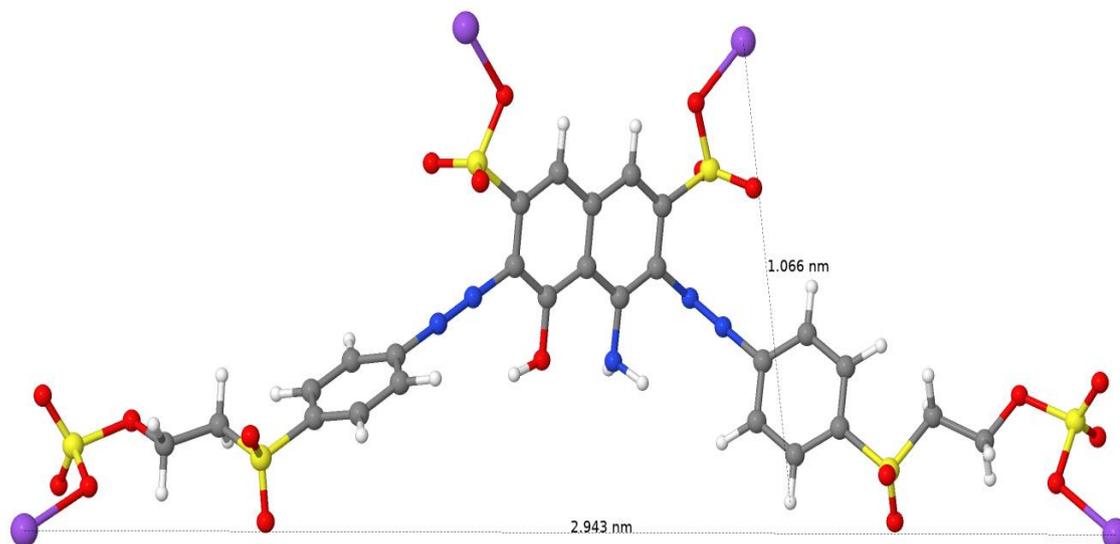
Em relação à análise de densidade aparente, o carvão apresentou densidade igual a 109,06 g cm<sup>-3</sup> e a bentonita, por sua vez, 132,77 g cm<sup>-3</sup>. Para o CAP, o resultado obtido difere daquele indicado pelo fabricante (425 g cm<sup>-3</sup>). A densidade aparente é importante para designar a massa de determinado sólido desconsiderando os espaços "vazios" preenchidos por ar (mais comumente) ou outro fluido, como água ou óleos minerais que provavelmente será desfavorável ao processo adsorptivo.

### **3.5.2 Estudo conformacional das estruturas moleculares dos corantes**

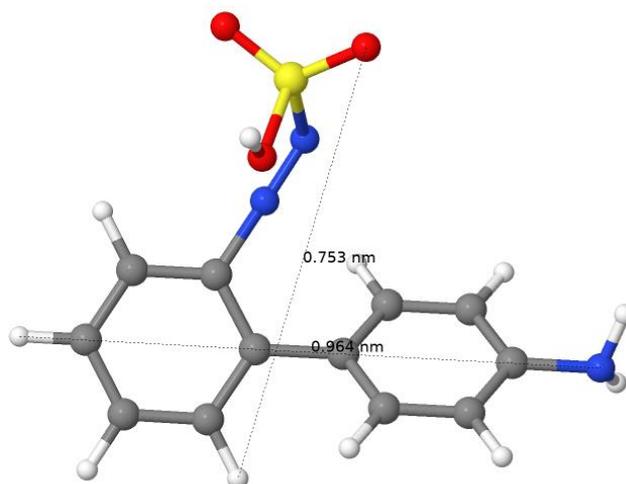
As geometrias otimizadas das estruturas moleculares dos corantes Preto Reativo 5 e Direct Orange 39 estão apresentadas na Figura 13. Por meio delas, além de conhecer as possíveis geometrias que as mesmas apresentam em sua forma real, foi possível realizar também um dimensionamento do diâmetro aproximado de cada molécula. A partir do estudo conformacional foi possível verificar que ambas as moléculas assumem uma forma mais plana e com diâmetros próximos de 1,066 nm por 2,943 nm e de 0,753 nm por 0,964 nm, para PR5 e DO39, respectivamente. Os resultados corroboram com a diferença de massa molar que ambos os corantes apresentam, sendo 991.789 g/mol referente ao PR5 e 299.28 g/mol para o DO39 (PubChen, 2017).

**Figura 13** – Representação da modelagem de otimização das estruturas químicas dos corantes PR5 e DO39

**a) Corante Preto Reativo 5**



**b) Corante Direct Orange 39**



Fonte: Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis - UTFPR (2017).

### 3.5.3 Estudos de adsorção com os corantes

Nas seções subsequentes serão apresentados os estudos de adsorção dos corantes PR5 e DO39 em carvão S46 e bentonita.

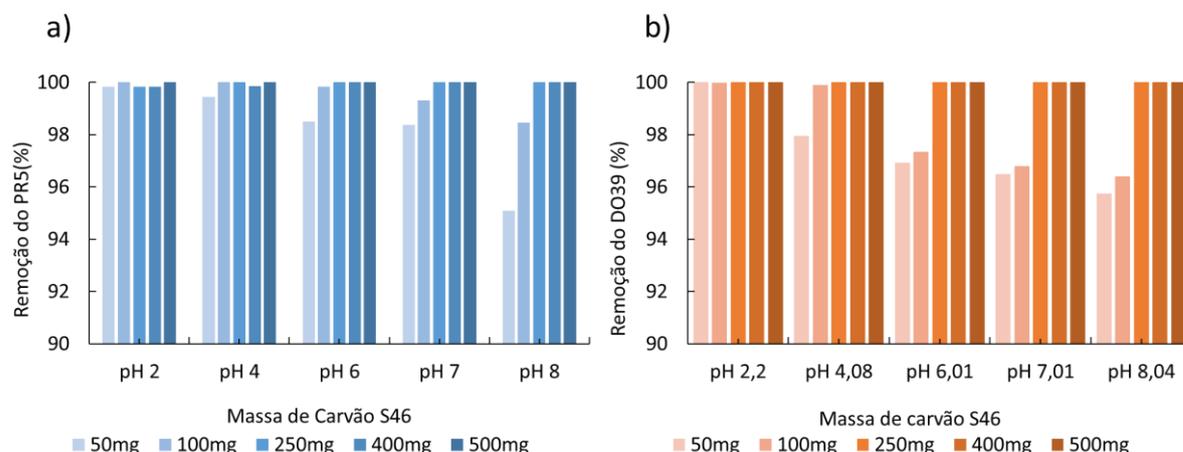
**3.5.3.1 Efeito do pH e massa de adsorvente na remoção dos corantes**

O pH da solução geralmente afeta a eficiência do processo de adsorção em grandes proporções, pois pode alterar as características químicas ou estados de ionização dos grupos funcionais, tanto do adsorvente, quanto do adsorvato (TRAN et al., 2017).

O efeito do pH e da quantidade de massa de adsorvente na taxa de remoção do PR5 e do DO39 da solução aquosa foi estudado como observado nas Figuras 14 e 15. O estudo do efeito de pH foi realizado com valores de 2 a 8 e os estudos da influência da quantidade de massa de adsorventes com valores de 50 a 500 mg, para ambos os adsorventes.

Como observado na Figura 14, o carvão S46 adsorveu ambos os corantes de forma muito satisfatória, apresentando as melhores taxas de eficiência em pH 2, e confirmando que a adsorção de compostos aniônicos, tais como os corantes estudados, tende a ser favorecida em pH ácido (ACEVEDO et al., 2015).

**Figura 14** – Estudo de efeito de pH e massa de carvão S46 na taxa de remoção dos corantes PR5 (a) e DO39 (b), respectivamente (concentração dos corantes: 25 mg L<sup>-1</sup>; massa do adsorvente: 50, 100, 250, 400 e 500 mg; volume da solução: 100 mL; pH: 2, 4, 6, 7 e 8; tempo: 3 horas; T: 25 ± 2 °C)



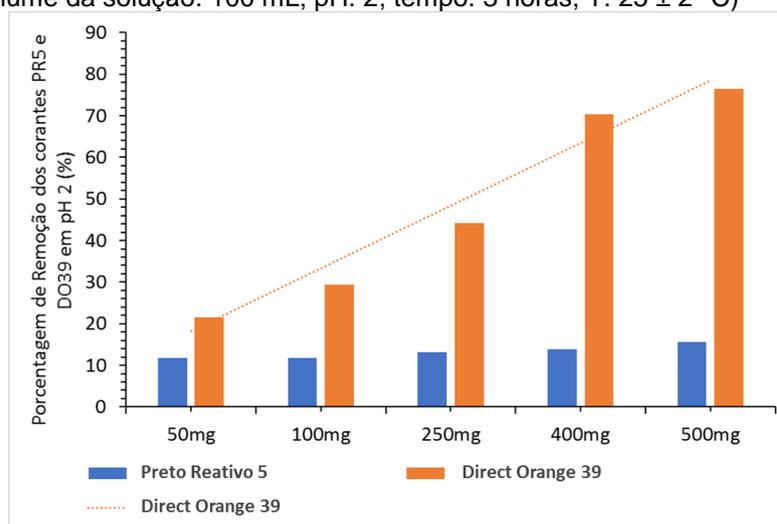
Fonte: Próprio Autor.

Já a bentonita, ao contrário do CAP, só adsorveu ambos os corantes em pH 2, sugerindo que o mecanismo envolvido no processo adsorvativo teve maior caráter químico que físico, visto que as taxas de remoção dos corantes estavam condicionadas às mudanças em seus grupos funcionais causadas pelo diferente valor de pH da solução.

Como não houve remoção dos adsorvatos pela bentonita nos outros valores de pH, apresenta-se na Figura 15 uma análise comparativa das taxas de remoção do PR5 e DO39 em pH 2, onde é possível analisar que para o DO39, a bentonita apresentou uma relação de proporção na qual quanto maior a massa utilizada, maior a eficiência de remoção. Por outro lado, o mesmo comportamento não foi observado para o corante PR5, visto que não houve diferença nas taxas de remoções.

Os comportamentos observados nestes estudos de efeito de pH corroboram com os resultados encontrados na etapa de caracterização dos materiais quanto ao pH e valor de  $pH_{PCZ}$ , onde tanto o CAP quanto a bentonita apresentaram a superfície, predominantemente, com cargas mais negativa. Como resultado, a adsorção de compostos aniônicos, tais como os corantes e as cianotoxinas estudadas, tende a ser favorecida em pH ácido (ACEVEDO et al., 2015). Assim, observa-se que o CAP apresentou melhores taxas de remoção em soluções com valores de pH ácidos e a bentonita, por sua vez, apresentou alguma remoção apenas em pH ácido (próximo de 2). Além disso, sugere-se que como a bentonita tem uma área muito pequena, como evidenciado no BET, a molécula de preto reativo cobre a partícula e como ele é negativo, irá proporcionar uma repulsão das demais moléculas que queiram se adsorver, provavelmente, por isso tenham ocorridos valores tão baixos de remoção deste corante pela argila.

**Figura 15** – Estudo de efeito de pH e massa de bentonita na taxa de remoção dos corantes PR5 e DO39, respectivamente (concentração dos corantes: 25 mg L<sup>-1</sup>; massa do adsorvente: 50, 100, 250, 400 e 500 mg; volume da solução: 100 mL; pH: 2; tempo: 3 horas; T: 25 ± 2 °C)



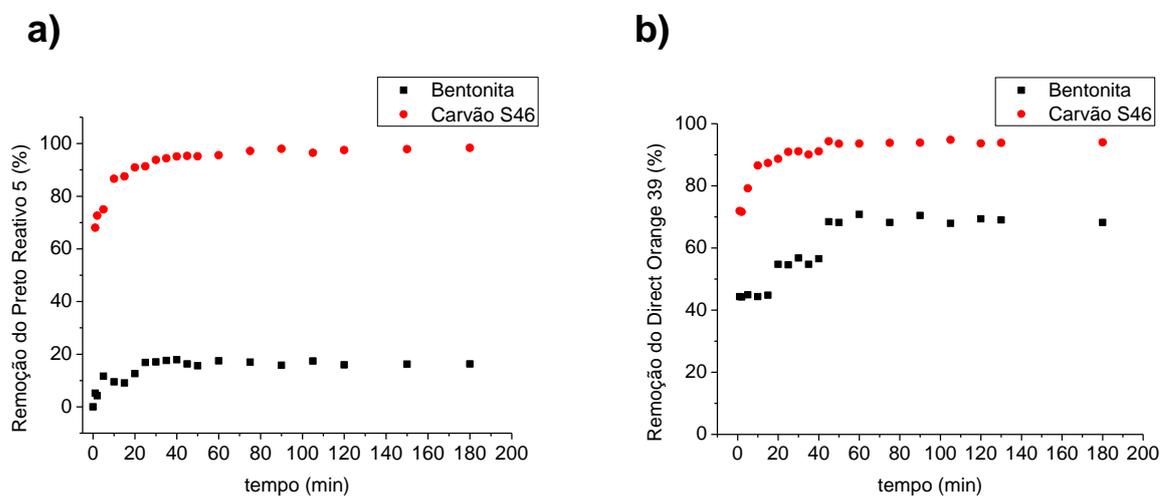
Fonte: Próprio Autor.

**3.5.3.2 Efeito do tempo de contato e estudos cinéticos**

O tempo de equilíbrio é um dos parâmetros operacionais mais importantes para que um processo de tratamento de água se desenvolva de forma econômica (BACZARK et al., 2015) e além disso, fornece informações valiosas dos mecanismos de adsorção envolvido no processo adsorativo dos contaminantes pelos materiais adsorventes (MACIEL et al., 2013).

O efeito do tempo de contato na adsorção dos corantes é apresentado nas Figuras 16, para PR5 e DO39, respectivamente, nas quais pode ser observado que para todos os estudos utilizando o carvão S46 como material adsorvente, o processo de adsorção é imediato e, geralmente, são necessários apenas alguns minutos para alcançar o estado de equilíbrio, visto que não se observa aumento significativo na adsorção além desse tempo.

**Figura 16** – Cinética de adsorção entre o PR5 (a) e DO39 (b) em carvão S46 e bentonita (concentração do corante: 25 mg L<sup>-1</sup>; massa de CAP 50 mg e 500 mg de bentonita; volume da solução: 100 mL; tempo total de experimento: 190 min; pH da solução: próximo de 7,11 (PR5 - CAP) e 2,17 (PR5 - bentonita), e 7,21 (DO39 - CAP) e 2,28 (DO39 - bentonita); T: 25 ± 2 °C)



Fonte: Próprio Autor.

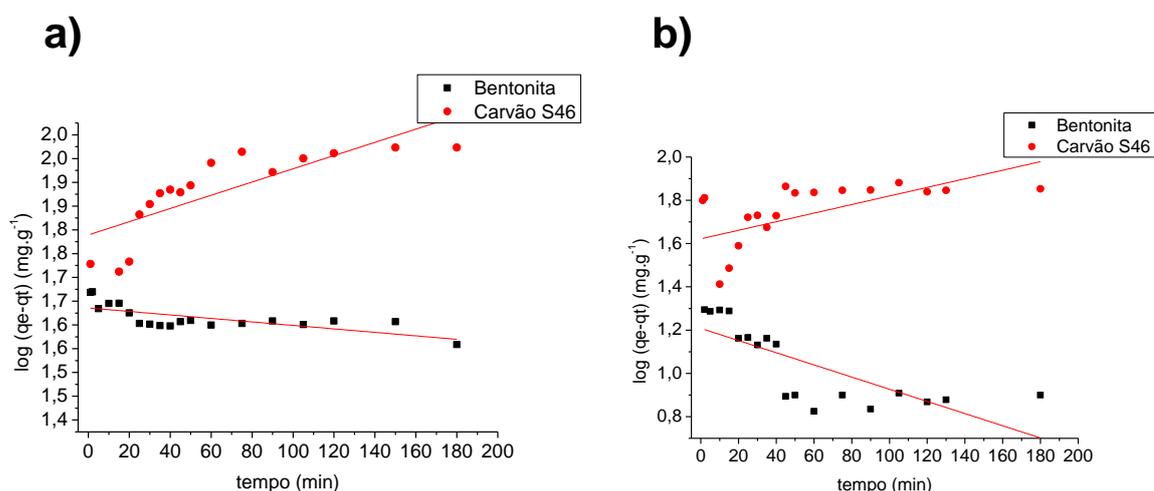
Foi observado que o CAP já nos primeiros minutos de tempo de contato adsorveu mais de 80% de ambos os corantes, apresentando menos variação entre os pontos que a bentonita. Segundo Barczak et al. (2015), essa rapidez na adsorção já nos primeiros instantes de contato com o material adsorvente deve-se à difusão dos adsorvatos na camada superficial de um adsorvente rico em área superficial e SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

volume de poros, corroborando com os resultados obtidos na análise de área superficial e porosidade realizada no carvão S46 e na bentonita.

Os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem (Eq. 5) e pseudo-segunda (Eq. 6), descritos na seção 2.5.4, foram aplicados para investigar os mecanismos de adsorção envolvidos entre os corantes e os materiais adsorventes.

Na Figura 17, pode-se visualizar as representações gráficas do modelo de pseudo-primeira ordem para os corantes em carvão S46 e bentonita. A relação de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  apresentou uma reação linear, da qual  $q_e$  e  $K_1$ , puderam ser determinados a partir da inclinação e interceptação da relação gráfica.

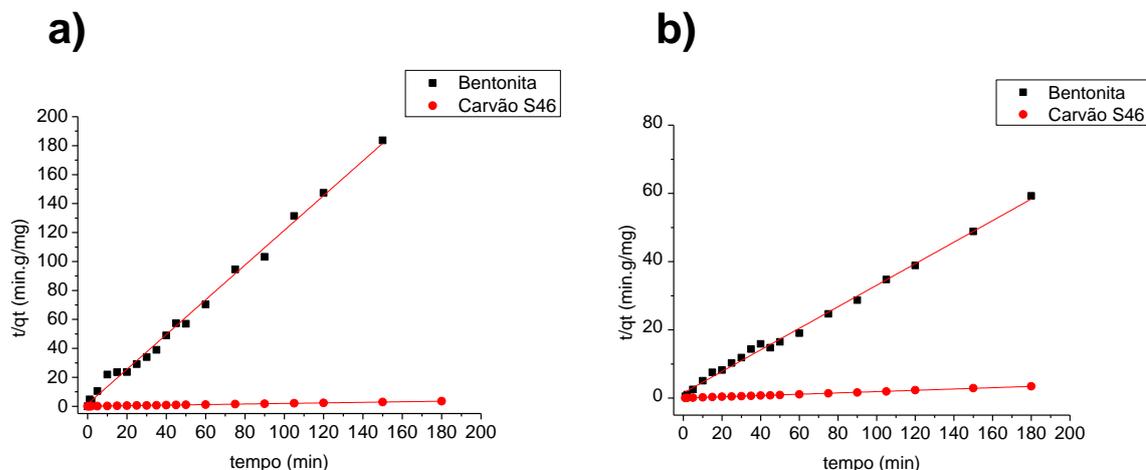
**Figura 17** – Representação gráfica do modelo cinético pseudo-primeira ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos entre o corante PR5 (a) e corante DO39 (b) em carvão S46 e bentonita



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 18 têm-se as representações gráficas do modelo pseudo-segunda para os corantes DO39 e PR5 em carvão S46 e bentonita.

**Figura 18** – Representação gráfica do modelo cinético pseudo-segunda ordem, obtida a partir dos estudos cinéticos entre o corante PR5 (a) e DO39 (b) em carvão S46 e bentonita



Fonte: Próprio Autor.

A adsorção dos corantes DO39 e PR5 pelos materiais adsorventes foram melhor descritos pelo modelo cinético pseudo-segunda ordem. A relação de  $t/q$  versus  $t$  mostrou-se uma reação linear, da qual  $q_e$  e  $K_2$ , puderam ser determinados a partir da inclinação e interceptação da relação gráfica.

Na Tabela 9 podem ser visualizados os parâmetros cinéticos dos modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, no qual pode ser visualizado que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou aos dados experimentais com altos valores de coeficientes de determinação ( $R^2$ ), na faixa de 0,996 e 0,999. Os maiores valores de  $q_e$  foram obtidos nos estudos utilizando o carvão S46. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se baseia na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento em toda a faixa de tempo de contato (HO; MCKAY, 1999).

### Capítulo 3 - Caracterização dos Materiais Adsorventes e Estudos de Adsorção dos Corantes têxteis

**Tabela 9** - Parâmetros do modelo cinético pseudo-primeira ordem obtidos a partir dos estudos de adsorção entre os corantes em carvão S46 e bentonita

Pseudo - Primeira Ordem				
Adsorvente	Corante	$q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	$k_1$	$R^2$
Carvão S46	PR5	102,591	0,001	0,625
	DO39	103,796	0,001	0,290
Bentonita	PR5	1,634	0,000	0,471
	DO39	28,284	0,002	0,572

Pseudo - Segunda Ordem					
Adsorvente	Corante	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$h$	$R^2$
Carvão S46	PR5	166,842	27,710	0,019	0,996
	DO39	155,072	144,272	0,019	0,999
Bentonita	PR5	47,631	0,477	1,200	0,995
	DO39	24,781	0,140	0,316	0,996

Fonte: Próprio Autor.

#### 3.5.3.3 Estudo de isotermas

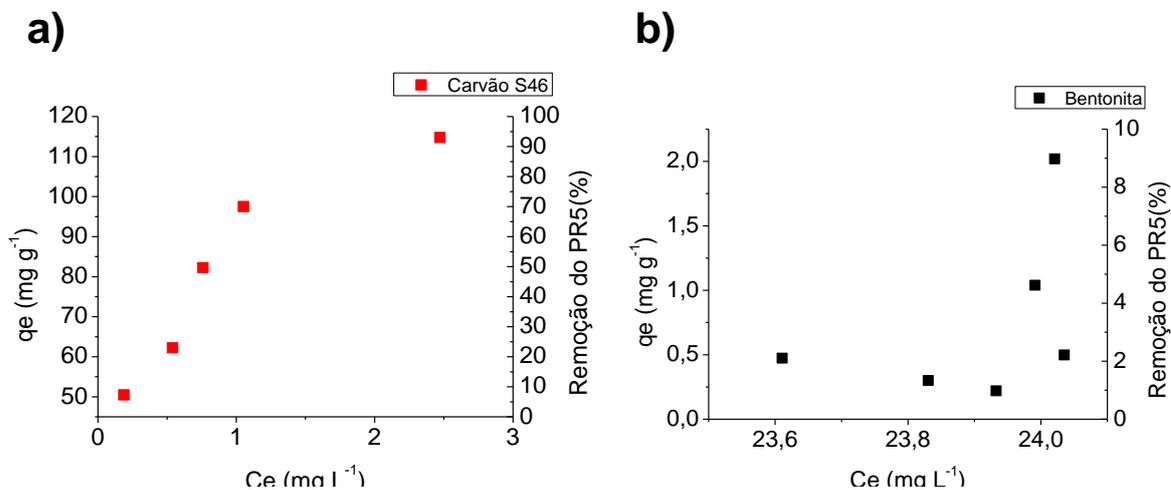
As isotermas de adsorção são usadas principalmente para descrever a relação entre a quantidade de um soluto adsorvido em um adsorvente à uma temperatura constante e à concentração de soluto em equilíbrio (BISHNOI et al., 2005). Além disso, estudos de isotermas são úteis para otimizar o uso de adsorventes, estimando a quantidade de biosorvente necessária para remover uma determinada concentração de soluto da solução (TRAN et al., 2017).

Neste trabalho, as equações não lineares referentes aos modelos de isotermas de Langmuir (Eq. 6) e Freundlich (Eq. 8), apresentadas na seção 2.5.5, foram aplicadas para analisar a interação dos corantes PR5 e DO39 em carvão ativado e bentonita.

Na Figura 19 tem-se a representação gráfica de  $q_e$  versus  $C_e$  e a relação destes na taxa de remoção dos corantes PR5 carvão S46 (a) e bentonita (a), com porcentagem de remoção acima de 90% para o CAP e próximo de 9% para bentonita.

### Capítulo 3 - Caracterização dos Materiais Adsorventes e Estudos de Adsorção dos Corantes têxteis

**Figura 19** – Representação gráfica de  $C_e$  versus  $q_e$  e a relação destes com a taxa de remoção do corante PR5 em carvão S46 (a) e corante PR5 em bentonita (b) (concentração do corante: 25 mg L<sup>-1</sup>; massa de CAP: 20, 25, 30, 40 e 50 mg; massa de bentonita: 50, 100, 250, 300 e 400 mg; volume da solução: 100 mL; tempo de 30 min (CAP) e 45 min (bentonita); pH próximo de 2,40 (bentonita); T: 25 ± 2 °C)

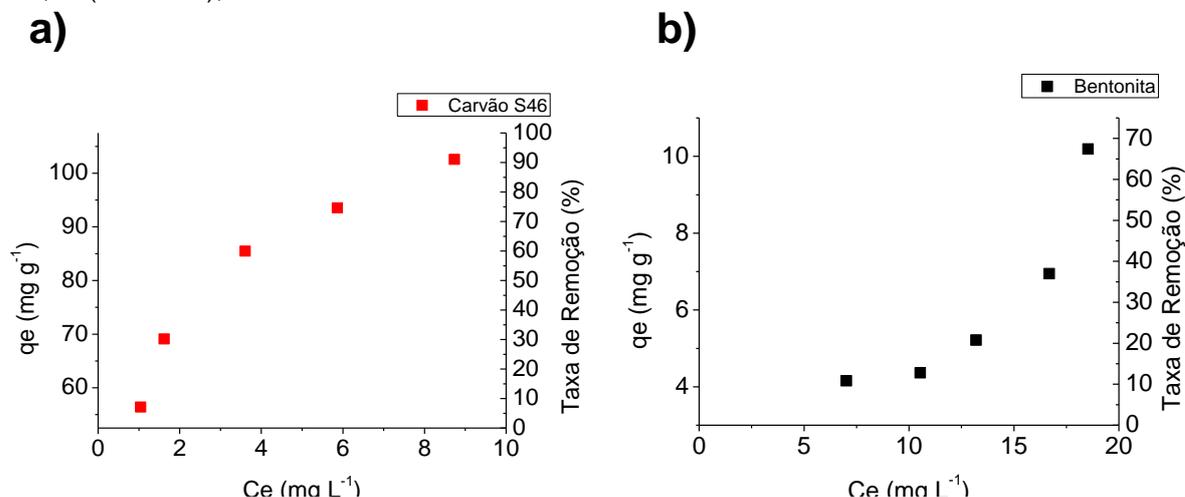


Fonte: Próprio Autor.

Já na Figura 20, pode ser observado a representação gráfica de  $q_e$  versus  $C_e$  e a relação destes na taxa de remoção do corante DO39 em carvão ativado (a) e bentonita (b), alcançando porcentagem de remoção de próximo de 90% em carvão S46 e de 70% em bentonita. Assim, percebe-se que a bentonita apresentou capacidade de remoção do DO39, diferentemente do PR5.

### Capítulo 3 - Caracterização dos Materiais Adsorventes e Estudos de Adsorção dos Corantes têxteis

**Figura 20** – Representação gráfica de  $C_e$  versus  $q_e$  e a relação destes com a taxa de remoção do corante DO39 em carvão S46 (a) e corante DO39 em bentonita (b) (concentração do corante: 25 mg L<sup>-1</sup>; 20, 25, 30, 40 e 50 mg de CAP e : 50, 100, 250, 300 e 400 mg de bentonita; volume da solução: 100 mL; tempo de 35 min (CAP) e 45 min (bentonita); pH natural da solução - 7,19 (CAP) e próximo de 2,20 (bentonita); T: 25 ± 2 °C



Fonte: Próprio Autor.

Os valores das constantes e do  $R^2$  de cada modelo foram determinados pelas equações na sua forma não linear, as quais foram inseridas como novas funções no software origin, de forma que os parâmetros foram determinados automaticamente pelo próprio software. Os dados obtidos são indicados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos corantes PR5 e DO39 em carvão ativado e bentonita

<b>Modelo Langmuir</b>					
Adsorvente	Corante	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	
Carvão S46	PR5	132,699	2,292	0,873	
	DO39	112,289	0,957	0,989	
Bentonita	PR5	193,744	0,000	-0,242	
	DO39	85,753	0,006	0,598	
<b>Modelo Freundlich</b>					
Adsorvente	Corante	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	n	1/n	$R^2$
Carvão S46	PR5	87,278	3,006	0,333	0,915
	DO39	59,146	3,839	0,260	0,975
Bentonita	PR5	0,000	0,085	11,751	-0,164
	DO39	0,860	3,839	0,260	0,632

Fonte: Próprio Autor.

Conforme observado na Tabela 11, para os estudos utilizando o carvão S46 como material adsorvente, os dados experimentais do processo adsorptivo entre o mesmo e o corante PR5, ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,919$ ). Já com relação ao corante DO39, o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o de Langmuir ( $R^2 = 0,989$ ). Por outro lado, os dados experimentais dos estudos entre bentonita e corante PR5 não apresentaram relação com os modelos aplicados, corroborando com a porcentagem de remoção que foi inferior a 10%. Quanto aos dados entre o corante DO39 o modelo que melhor descreveu os dados foi o de Freundlich, contudo com um  $R^2$  0,632 muito inferior, se comparado ao carvão S46.

Um indicativo muito utilizado no modelo de Langmuir corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, conhecido como valor de  $R_L$  (fator de separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{max}$  e  $K_L$  (Equação 7). Na Tabela 11, podem ser visualizados os resultados do parâmetro  $R_L$  referente ao modelo de Langmuir, na qual se observa que nos estudos de adsorção utilizando o CAP as isortemas apresentaram-se favoráveis, enquanto com os estudos com a bentonita apresentaram-se não favoráveis.

**Tabela 11** – Parâmetro  $R_L$  do modelo de Langmuir para a adsorção dos corantes PR5 e DO39 em carvão ativado e bentonita

Modelo Langmuir				
Adsorvente	Corante	$R_L$	Tipo de isoterma	Formato
Carvão S46	PR5	0,017	Favorável	Côncava
	DO39	0,040	Favorável	Côncava
Bentonita	PR5	0,996	Não Favorável	Convexo
	DO39	0,868	Não Favorável	Convexo

Fonte: Próprio Autor.

Neste sentido, valendo-se dos resultados das análises de caracterização dos materiais adsorventes, somado aos resultados dos estudos do efeito de pH, massa de adsorvente e dos estudos cinéticos, pode-se sugerir que para o carvão S46 o mecanismo de adsorção foi favorecido pela sua elevada área superficial, apresentado altas taxas de remoção em todas as faixas de pH, mesmo nas menores massas estudadas e em curtos espaços de tempo. Por outro lado, o mecanismo de interação da bentonita com os corantes estudados se desenvolveu principalmente

por mecanismos químicos, uma vez que a adsorção dos corantes foi observada apenas em condições ácidas, mesmo na maior massa utilizada.

### **3.6 Conclusões**

A partir das diferentes técnicas analíticas, utilizadas para caracterizar os materiais adsorventes, tais como FTIR, MEV, isotermas de dessorção e de adsorção de nitrogênio (BET), DRX e  $pH_{PCZ}$ , associadas aos resultados dos estudos de adsorção entre os corantes (PR5 e DO39) em carvão S46 e bentonita, pode-se inferir que para o carvão S46 o mecanismo de adsorção foi favorecido pela sua elevada área superficial, apresentado altas taxas de remoção em todas as faixas de pH, mesmo nas menores massas estudadas e em curtos espaços de tempo. Por outro lado, o mecanismo de interação da bentonita com os corantes estudados se desenvolveu principalmente por mecanismos químicos, uma vez que a adsorção dos corantes foi observada apenas em condições ácidas, mesmo na maior massa utilizada.

## **CAPÍTULO 4: ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE MICROCISTINAS**

---

Este capítulo refere-se a terceira e quarta etapa do projeto de pesquisa. Na terceira etapa foram realizados os estudos de adsorção das microcistinas em CAP e bentonita, que teve como base os estudos de adsorção do corante PR5, por apresentarem características muito similares à microcistina, como peso molecular (991,789 g/mol para PR5 e 995,189 g/mol para microcistina – LR) e solubilidade. Na quarta e última etapa deste trabalho foi avaliada a eficiência do processo adsortivo na remoção de microcistinas dissolvidas, considerado como um processo de pré-adsorção em um sistema de tratamento de água. Assim, propõe-se um sistema de tratamento, formado por (pré-adsorção, coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração).

### **4.1 Objetivos**

- Avaliar a capacidade adsortiva dos materiais adsorventes na remoção de microcistinas e, por conseguinte, determinar qual o melhor adsorvente para remoção das cianotoxinas no sistema de tratamento de água proposto neste trabalho;
- Comparar a capacidade adsortiva do CAP na remoção de microcistinas, quando aplicado em condições próximas da realidade, utilizando água natural (água bruta) do Rio Passaúna, Curitiba – PR;
- Avaliar a eficiência global do sistema de tratamento proposto (pré-adsorção, coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração) em termos de remoção de células de cianobactérias, toxina dissolvida, cor, turbidez e absorvância.

## 4.2 Materiais e Métodos

### 4.2.1 Carvão Ativado Pulverizado (CAP) e Argila Bentonita

Foram utilizados os mesmos materiais adsorventes utilizados na etapa anterior desta pesquisa.

### 4.2.2 Cianobactérias e obtenção das microcistinas

Para realização desta etapa da pesquisa foi estabelecida a necessidade de realização de cultivo laboratorial da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* para o uso das células nos ensaios e para a obtenção da microcistinas.

Uma cepa tóxica de *Microcystis aeruginosa* (BCCUSP232), cedida pelo Departamento de Ciências Biológicas - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Carmo Bittencourt de Oliveira - Coleção Brasileira de Cianobactérias da Universidade de São Paulo (BCCUSP) foi cultivada no LTPA, em meio inorgânico de crescimento ASM-1 (GORHAM et al., 1964), o qual padronizou-se ser preparado no dia anterior a cada repique. A composição do meio ASM-1 encontra-se detalhada no Apêndice B. Os cultivos (Figura 21) permaneceram em condições controladas de cultivo, sob aeração constante e regime de foto-período (16h luz/ 8h escuro) e temperatura média de  $25 \pm 1$  °C. Para evitar contaminações, todo o material utilizado, assim como os meios de cultivo, foram esterilizados por autoclavagem e as operações realizadas em condições de assepsia. A manutenção e o aumento dos volumes dos cultivos foram obtidos a partir de repicagens realizadas a cada 15 dias. A proporção utilizada nos repiques corresponde a uma parte de células para nove partes de meio de cultura novo.

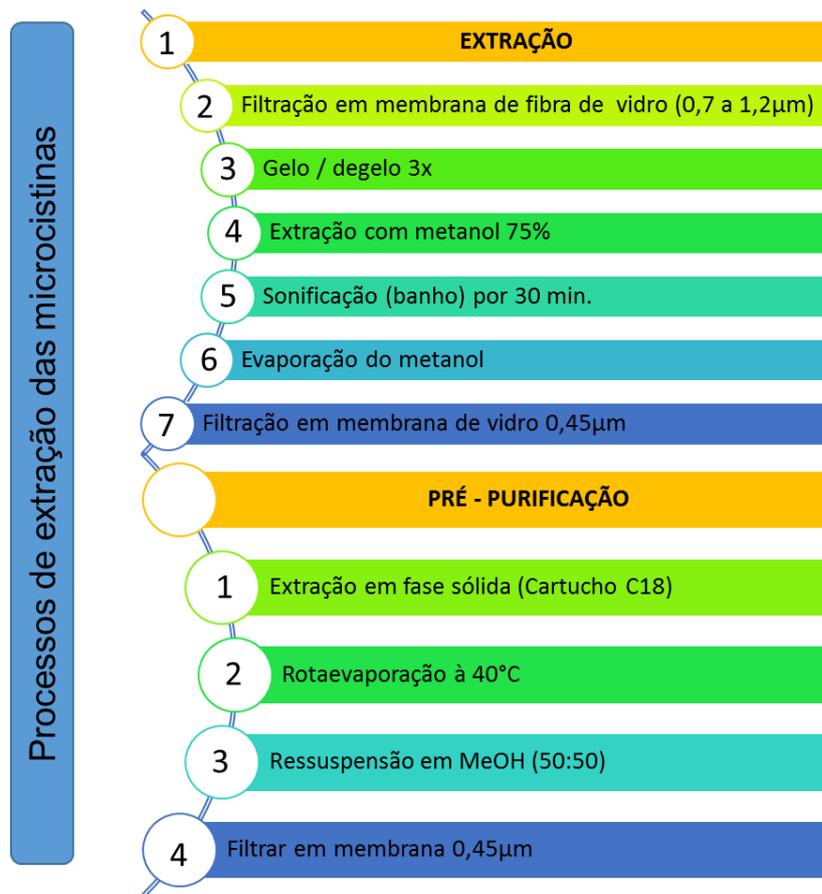
Figura 21 – Visualização da câmara de cultivo das cepas de cianobactérias



Fonte: Próprio Autor.

O processo de extração das cianotoxinas foi realizado no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água Potável da UTFPR. Os extratos de variantes de microcistinas necessários para a realização dos ensaios experimentais foram preparados a partir do cultivo de *M. aeruginosa* conforme descrito por El Ghazali et al. (2010). Na Figura 22 é apresentado um fluxograma com o resumo das etapas da metodologia empregada para a extração das toxinas.

Figura 22 – Fluxograma dos processos de extração das cianotoxinas utilizadas na pesquisa.



Fonte: Adaptado de El Ghazali et al. (2010).

#### 4.2.3 Estudo conformacional da estrutura molecular da microcistina-LR

Assim como para os corantes, também foi realizado o estudo conformacional da estrutura molecular da microcistina, a fim de conhecer qual a geometria, a forma real, como a cianotoxina comporta-se no ambiente e, por conseguinte, realizar um dimensionamento do tamanho de sua estrutura molecular. Para realização deste estudo foi utilizada a microcistina-LR (MC-LR) como referência, uma vez que é descrita como a variante mais tóxica dentre as microcistinas e também a mais comumente encontrada em eventos de floração de *M. aeruginosa* (DROBAC et al., 2013).

#### 4.2.4 Água de Estudo

Considerando um maior controle e entendimento do comportamento adsorptivo dos materiais adsorventes, sem a influência de outros compostos, que geralmente estão presentes na água natural, os estudos de adsorção com o extrato de toxinas, foram realizados inicialmente, utilizando água ultrapura obtida pelo sistema Millipore Milli-Q. No segundo momento, quando foi realizada a avaliação da capacidade adsorptiva dos materiais adsorventes quando inseridos como um processo de pré-adsorção no tratamento de água, foi utilizada água natural, coletada em manancial de abastecimento.

#### 4.2.5 Estudos de adsorção com as microcistinas

Os ensaios experimentais foram realizados em batelada, um adsorvente por vez, em triplicata. Uma solução estoque da toxina foi preparada utilizando água ultrapura, com concentração de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  e pH entre 6 e 7 (pH natural da solução). Optou-se por trabalhar no pH natural da solução, considerando-se que uma correção de pH numa estação de tratamento de água resultaria em maiores dificuldades técnicas. Além disso, o método de imunoensaio empregado para a quantificação das microcistinas necessita que a análise seja realizada com pH acima de 4, conforme protocolo do fabricante. Por conseguinte, 100 mL desta solução foi inserida em frascos erlenmeyer de vidro de 250 mL, os quais continham 1 mg do material adsorvente (CAP ou bentonita). Foi realizado um controle, nestas mesmas condições operacionais, contendo apenas a solução de cianotoxina.

Os frascos foram inseridos em incubadora com agitação orbital temporizada (Figura 23), no escuro (o equipamento foi coberto com lona blackout), em agitação a 200 rpm e temperatura de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  (auxílio de climatizador de ambiente quando necessário), por tempos específicos, ao longo de 120 min. O ensaio foi realizado em triplicata e para cada intervalo de tempo foram utilizados 3 (três) erlenmeyers diferentes de forma a minimizar erros analíticos.

**Figura 23** – Aparato experimental para realização dos ensaios de adsorção do estudo cinético da cianotoxina em carvão S46 e bentonita



Fonte: Próprio Autor.

A quantificação da toxina foi realizada a partir do método de imunoenensaio Elisa (Abraxis®) com leituras realizadas no equipamento FLUOstar® Omega (2010), da BMG LABTECH, pertencente ao Laboratório de Químico e Biotecnologia de Biomassas (LQBB) da UTFPR. As análises seguiram protocolo detalhado fornecido pelo fabricante. Os dados experimentais dos estudos cinéticos foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme equações apresentadas na seção 2.5.4.

Cabe ressaltar que para os ensaios de adsorção com microcistinas, buscou-se trabalhar com quantidades proporcionais de massa de adsorvente e concentração de adsorvato, aplicadas nos estudos adsorptivos com o corante PR5, uma vez que foi considerado nesta pesquisa, a possibilidade do uso do PR5 como uma substância modelo para estudos de adsorção. Contudo, devido às questões operacionais e de custo, optou-se por adaptar as quantidades de massa do adsorvente e por não realizar o estudo de isoterma com a solução de microcistina neste momento.

#### **4.2.6 Avaliação da pré-adsorção num sistema de tratamento de água para remoção de microcistinas**

Esta quarta e última etapa da pesquisa teve como objetivo principal avaliar a aplicabilidade do processo adsortivo, quando inserido dentro de um sistema de tratamento de água, o qual sofrerá influência de outros compostos presentes na água a ser tratada. Nesse contexto, diante da recorrência de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas em mananciais de abastecimento público, principalmente microcistinas, optou-se por utilizar as cianotoxinas nesta etapa da pesquisa.

Os ensaios experimentais foram realizados no equipamento *Jar Test* (Nova ética, modelo 218/3), conforme apresentado na Figura 24. Este equipamento tem como objetivo simular em escala de bancada as condições operacionais de etapas de tratamento de água por flotação por ar dissolvido.

O *Jar test* (1) é constituído por uma câmara de pressurização e três jarros para coagulação/floculação/flotação em acrílico transparente, os quais podem ser igualmente utilizados para ensaios de sedimentação. A câmara de pressurização (2) apresenta capacidade útil para 2 litros de água, sendo a saturação da mesma resultante da inserção de ar proveniente compressor de ar (3).

**Figura 24** – Sistema completo do *Jar test*, onde foram desenvolvidos os estudos dos processos de tratamento de água



**Legenda:** (1) Equipamento *Jar test*; (2) Câmara de saturação de água; (3) Compressor de ar.

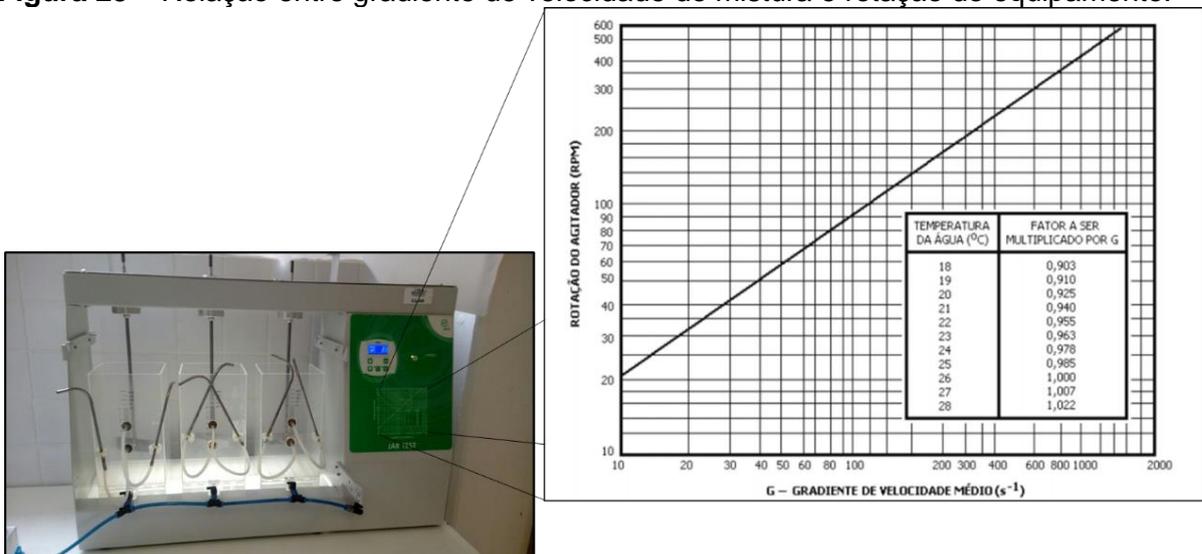
Fonte: Próprio Autor, Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (2017).

O procedimento operacional do equipamento para os ensaios de flotação foi realizado conforme descrito por Centurione Filho (2002) e Centurione Filho e Di Bernardo (2003). Os parâmetros adotados foram:

- Coagulação:
  - Gradiente de mistura rápida ( $G_{mr}$ ):  $1000 \text{ s}^{-1}$ ;
  - Tempo de mistura rápida ( $T_{mr}$ ): 10 s;
- Floculação:
  - Gradiente de floculação ( $G_f$ ) =  $25 \text{ s}^{-1}$ ;
  - Tempo de floculação ( $T_f$ ) = 10 min;
- Flotação:
  - Tempo de saturação ( $T_{sat}$ ) = 8 min;
  - Pressão de saturação ( $P_{sat}$ ) = 400 kPa;
  - Fração de recirculação (R): 10%;
  - Velocidades de flotação ( $V_f$ ):  $5 \text{ cm min}^{-1}$  (TAS =  $72 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}$ ).

Os valores de gradiente de velocidade e tempo, referentes aos processos de coagulação e floculação, são atribuídos ao equipamento no início do ensaio e acionados a cada novo procedimento. O gradiente de velocidade escolhido é convertido em rotações por minuto (rpm) a partir de relação estabelecida para o equipamento, conforme indicado na Figura 25.

**Figura 25** – Relação entre gradiente de velocidade de mistura e rotação do equipamento.



Fonte: Centurine Filho (2002).

Após a flotação foi realizado uma simulação do processo de filtração através da utilização de papel filtro qualitativo.

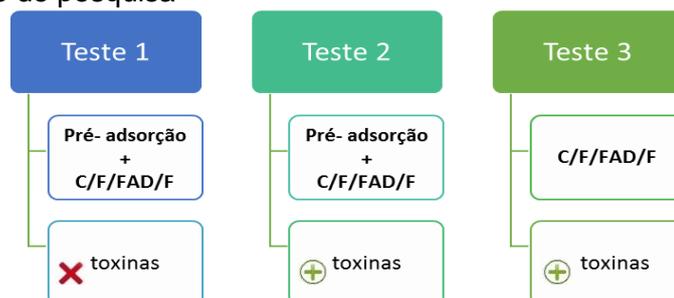
Com o objetivo de desenvolver os estudos em condições mais próximas da realidade de uma estação de tratamento de água, optou-se por utilizar água proveniente do rio Passaúna, localizado na região metropolitana de Curitiba/PR. Assim, foi adicionada nesta água uma quantidade conhecida do cultivo da cianobactéria *M. aeruginosa*, a fim de que a água apresentasse uma densidade celular aproximada de  $5 \times 10^6$  cel mL<sup>-1</sup>. Além disso, também foi adicionada uma quantidade conhecida de extrato de microcistinas, de modo que a água de estudo apresentasse uma concentração de toxinas igual a 25 µg L<sup>-1</sup>.

O processo de pré-adsorção foi realizado utilizando-se 20 mg de CAP para 2 litros de água (quantidade de água utilizada em cada jarro do *Jar test*). A massa de adsorvente foi determinada por meio dos estudos cinéticos com a cianotoxina (onde utilizou-se 1 mg de CAP para uma solução de 100 mL de microcistinas na concentração de 25 µg L<sup>-1</sup>).

Foi utilizado como coagulante nesta etapa de coagulação o policloreto de alumínio (PAC) cedido pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR). A dosagem de coagulante utilizada no processo de coagulação (25 mg L<sup>-1</sup>), foi fixada a partir de estudos em desenvolvimento no LTPA.

Foram realizados 3 (três) testes experimentais em triplicata, conforme apresentados na Figura 26. Os testes foram executados todos no mesmo dia, para diminuir ao máximo a diferença das condições experimentais entre eles e garantir a mesma característica da água utilizada nos experimentos. O tempo de contato referente ao processo de pré-adsorção foi determinado conforme resultado dos estudos cinéticos das microcistinas.

**Figura 26** – Descrição dos estudos desenvolvidos no *Jar test*, referente a quarta e última etapa deste trabalho de pesquisa



Fonte: Próprio Autor (2017).

SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

### 4.3 Materiais e Métodos

A eficiência do tratamento proposto foi medida pela análise dos parâmetros demonstrados no Quadro 5. Os dados obtidos dos parâmetros de qualidade da água foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste *Tukey*. Para avaliar a correlação entre os parâmetros avaliados na qualidade da água foi utilizada uma análise de correlação, com intervalo de confiança de 95%. Além disso, foi utilizada também a análise de componentes principais (PCA), com o objetivo de avaliar os parâmetros que mais influenciaram na qualidade da água após o final do tratamento por flotação por ar dissolvido e filtração, assim como avaliar se estatisticamente houve diferença na qualidade da água antes, durante e após o sistema de tratamento. Para realizar as análises estatísticas utilizou-se o software Excel 2016 e o Past 3.11.

**Quadro 5** - Parâmetros analíticos e seus respectivos métodos de análise, equipamentos e referências utilizadas

PARÂMETRO	MÉTODO DE ANÁLISE	EQUIPAMENTO	REFERÊNCIAS
Cor (uH)	Redução da intensidade da luz ao atravessar a amostra	Espectrofotômetro UV-Vis (Global Trade Technology)	Standard Methods (APHA, AWWA, WPCF, 2005)
Turbidez (uT)	Nefelométrico	Turbidímetro (Lovibond TurbiCheck)	
Condutividade ( $\mu\text{S}$ )	Condutância entre dois eletrodos inertes	Condutivímetro digital/Instrutherm CDR-870	
pH	Potenciométrico	pHmetro (1800 Gehaka)	
Absorbância ao ultravioleta específico (AUVE) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Absorbância ( $\lambda=254$ nm)	Espectrofotômetro UV-Vis (Global Trade Technology)	Coral (2012)
Contagem de células de cianobactérias ( $\text{cel mL}^{-1}$ )	Contagem microscópica utilizando câmara de Neubauer	Microscópio óptico Olympus	Carvalho et al. (2016)
Quantificação de toxinas $\mu\text{g L}^{-1}$	Imunoensaio Elisa (Abraxis®).	FLUOstar® Omega (2010)	Protocolo do fabricante

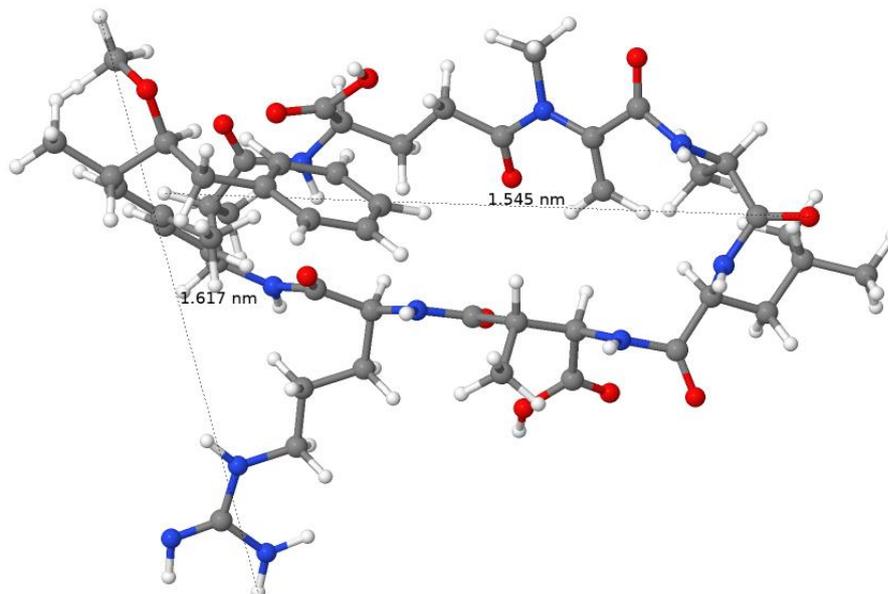
Fonte: Próprio Autor.

## 4.4 Resultados e Discussões

### 4.4.1 Estudo conformacional da estrutura molecular da microcistina-LR

A geometria otimizada da estrutura molecular da microcistina está apresentada na Figura 27. Através deste estudo foi possível verificar que a molécula apresenta interações intramoleculares, formando um emaranhado. Além disso, a estrutura apresentou-se com diâmetros próximos entre 1.4545 nm e 1.617 nm. Esta análise permitiu conhecer o tamanho aproximado da estrutura molecular da microcistina em sua forma real, para poder tentar inferir a relação de seu tamanho e a adsorção da mesma nos poros dos materiais adsorventes, assim como as possíveis interações químicas.

**Figura 27** – Representação da modelagem de otimização da estrutura molecular da microcistina - LR.



Fonte: Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis - UTFPR (2017).

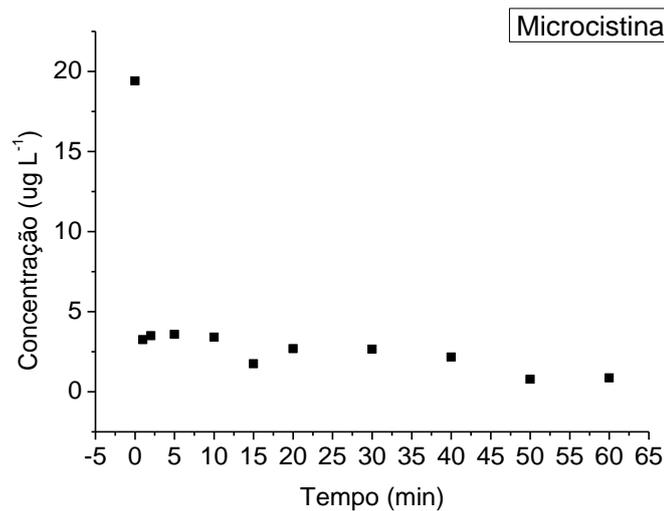
### 4.4.2 Estudos cinéticos com as microcistinas

Os estudos cinéticos com as microcistinas foram desenvolvidos utilizando uma concentração de toxinas próximo de  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  e a massa de CAP e bentonita em 1 mg. Pensando na aplicação desse processo em escala real, optou-se por realizar os estudos no pH natural da solução, que ficou próximo de 6,39. Na Figura

*SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.*

28 é possível comparar a influência do tempo de contato na remoção das microcistinas pelo carvão S46.

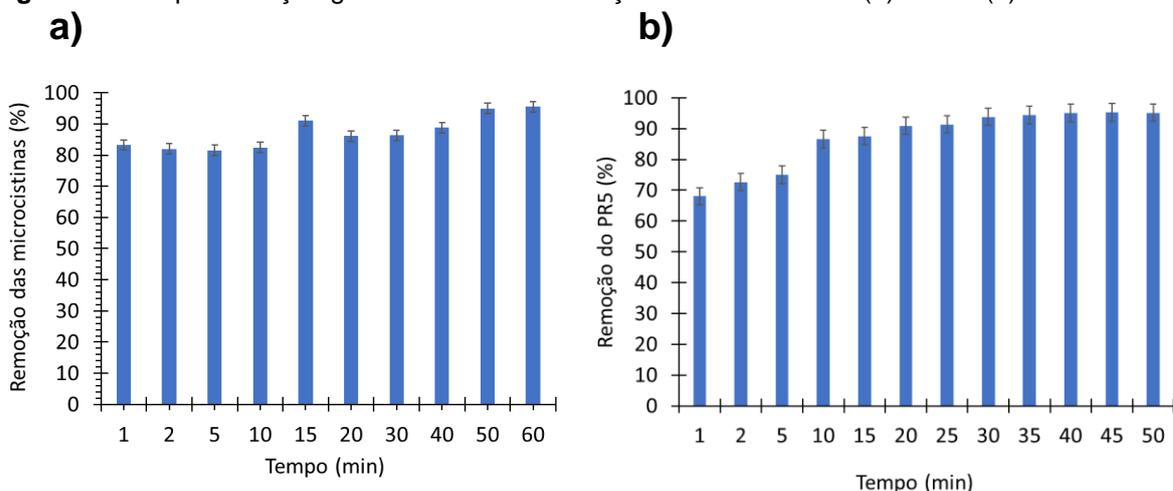
**Figura 28** – Representação gráfica do efeito do tempo de contato na remoção das microcistinas em carvão S46 (concentração: 19,40 µg L<sup>-1</sup> de microcistinas; massa de CAP: 1 mg; volume da solução: 100 mL; pH da solução: 6,39 ; T: 25 ± 2 °C)



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 29 tem-se representado o comportamento de remoção da toxina e do corante PR5 em carvão S46 ao longo do tempo de experimento, na qual observa-se que com dez minutos de tempo de contato, ambos os micropoluentes, obtiveram taxa de remoção próximo dos 90%.

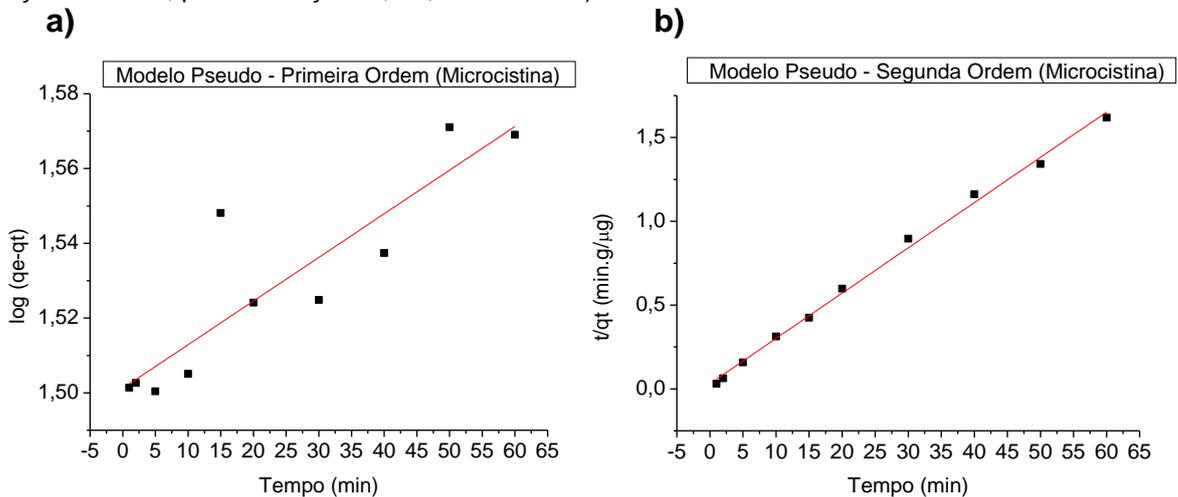
**Figura 29** – Representação gráfica da taxa de remoção de microcistinas (a) e PR5 (b) em carvão S46



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 30 pode ser visualizada a representação gráfica do modelo pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para as microcistinas.

**Figura 30** – Representação gráfica do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b) (concentração: 19,40 µg L<sup>-1</sup> de microcistinas; massa de CAP: 1 mg; volume da solução: 100 mL; pH da solução: 6,39 ; T: 25 ± 2 °C)



Fonte: Próprio Autor.

O modelo cinético que mais se ajustou ao processo de adsorção da microcistina foi o de pseudo-segunda ordem, com valor de R<sup>2</sup> igual a 0,995, em comparação com o modelo de pseudo-primeira ordem com R<sup>2</sup> de 0,774, conforme apresentado na Tabela 12, juntamente com os resultados dos demais parâmetros de cada modelo.

**Tabela 12** – Parâmetros do modelo cinético de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos a partir dos estudos cinéticos de microcistinas em carvão S46

Pseudo - Primeira Ordem				
Adsorvente	Adsorvato	$q_e \text{ exp (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_1$	$R^2$
Carvão S46	Microcistina	854,701	0,018	0,774
Pseudo - Segunda Ordem				
Adsorvente	Adsorvato	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
Carvão S46	Microcistina	32,154	2,130	0,996

Fonte: Próprio Autor.

A bentonita não apresentou capacidade adsortiva para remoção das microcistinas em pH entre 6 e 7 (pH natural da solução). Os resultados foram muito semelhantes ao corante PR5 em bentonita. Assim, optou-se por não apresentar e discutir os resultados.

Os resultados obtidos dos estudos adsortivos das microcistinas em CAP permitiu avaliar que seu comportamento foi muito similar ao do corante PR5. Visto que ambos foram adsorvidos em proporções similares pelo carvão S46 (acima de 90%), com a mesma rapidez de tempo de contato. A similaridade ficou evidenciada quando a bentonita não apresentou capacidade adsortiva tanto para o corante PR5, quanto para as microcistinas.

#### **4.4.3 Avaliação da pré-adsorção num sistema de tratamento de água para remoção de microcistinas**

Esta etapa da pesquisa teve como principal objetivo avaliar a capacidade de eficiência do CAP quando utilizado como uma etapa de pré-adsorção no sistema de tratamento de água para remoção de cianotoxinas dissolvidas.

As características químicas da água são muito importantes do ponto de vista sanitário e econômico, influenciando na escolha da tecnologia e dos materiais construtivos dos sistemas de tratamento de água. Além disso, elas permitem a avaliação do grau de poluição de uma fonte de água (SILVA; CALHEIROS, 2015).

Diante deste contexto, para compor o sistema de tratamento sugerido neste estudo, escolheu-se utilizar o processo de FAD ao invés da sedimentação, considerando algumas peculiaridades da água a ser tratada, como baixa turbidez, elevada densidade de algas e cianotoxinas dissolvidas.

Na Tabela 13 tem-se indicada a característica inicial da água de estudo utilizada em cada batelada de testes. Como pode ser observado, não houve diferença significativa em relação aos parâmetros físico-químicos nos resultados de caracterização.

**Tabela 13** – Características da água de estudo utilizada nos ensaios experimentais de Pré-adsorção/Coagulação/Floculação/FAD e Filtração

Parâmetro	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Densidade de cel mL <sup>-1</sup>	507.500	525.000	555.000
Toxina (µg L <sup>-1</sup> )	Sem toxina	26,7	18,6
Turbidez (uT)	4,52	4,70	4,89
Cor Aparente (uH)	111,66	115,00	116,66
Absorbância (cm <sup>-1</sup> )	0,05	0,05	0,05
Condutividade (µS/cm)	160	160	170
pH	8,11	7,68	7,94

Fonte: Próprio Autor (2017).

De acordo com os dados de caracterização, pode-se assumir que a água do rio Passaúna apresentou baixa turbidez (4,52 - 4,89 uT), similar ao verificado por Kuroda (2006), 5,12 uT, que avaliou a remoção de *M. aeruginosa* e subprodutos, por processos de dupla filtração, oxidação e adsorção; e elevada cor aparente (111 - 116 uH) se comparada aos valores obtidos no trabalho de Coral (2009), onde o autor caracterizou a água da Lagoa do Peri (SC), em um estudo realizado para avaliar a remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, e obteve valores de cor aparente em condições moderadas, entre 50 e 70 uH.

Quanto ao parâmetro de absorbância ao UV<sub>254nm</sub>, os mesmos foram relativamente baixos (0,051 a 0,053 cm<sup>-1</sup>), próximos aos obtidos por Kuroda (2006), o qual identificou valores entre 0,003cm<sup>-1</sup> e 0,017cm<sup>-1</sup>, se comparado a Coral (2009) que obteve valores na faixa de 0,1075 cm<sup>-1</sup> e 0,1421 cm<sup>-1</sup>. Leal (2013) identificou valores de absorbância entre 0,403 a 1,059, tendo assumido estes dados como elevados valores de absorbância, caracterizando como sendo indicativos da presença de substância húmicas.

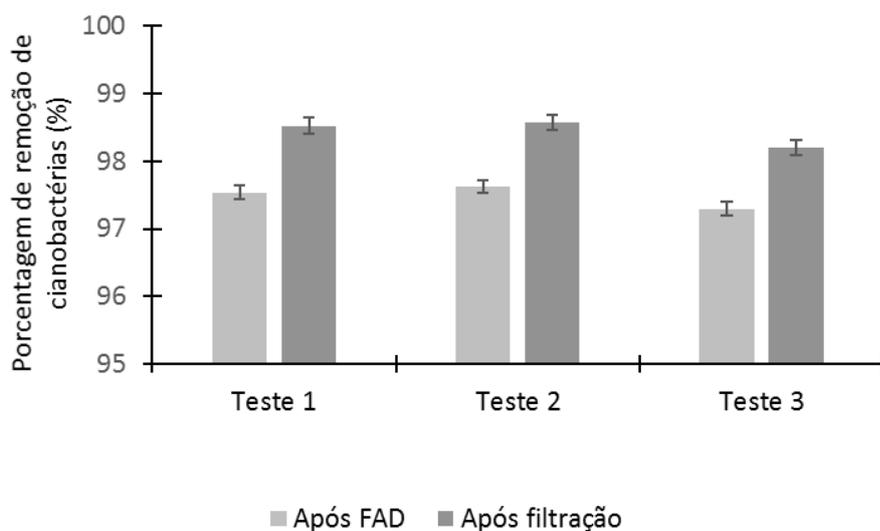
Os valores de condutividade foram altos (160 e 170 µS/cm), comparando-se com os valores de Kuroda (2006) que apresentou valores entre 24,3 e 26,2 µS/cm .

Já os valores de pH obtidos caracterizaram a água como alcalina, apresentando valores entre 7 e 8, em todos os ensaios, próximo dos valores obtidos por Coral (2009) com valores entre 6,79 e 7,6. Kuroda (2006) encontrou valores na faixa de 6,74 a 6,79.

Na Figura 31, pode ser visualizado as porcentagens de remoção das células de cianobactérias após os processos de flotação por ar dissolvido (FAD) e filtração, SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

na qual foram obtidas taxas de remoção acima de 97% após a FAD e de 98% após a filtração, próximo do encontrado por Coral (2009), que aplicou a FAD para remoção de cianobactérias em água natural (taxas de remoção na faixa de 93% a 95%). Além disso, pode observar que a inserção de uma etapa de pré-adsorção aos demais processos de tratamento de água não influenciou na remoção de células de cianobactérias.

**Figura 31** – Porcentagem de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* após FAD e filtração (gráfico com escala de 95 a 100)



Legenda: Teste 1 – Pré-adsorção sem toxinas. Teste – 2: Pré-adsorção com toxinas. Teste 3 – Sem pré-adsorção com toxinas.

Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 32 apresentam-se as fotos referentes aos estudos no *Jart test*, onde visualmente já se consegue observar a eficiência do processo de flotação por ar dissolvido na qualidade da água a ser tratada.

**Figura 32** – Visão geral dos experimentos realizados no *Jar teste* durante os processos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido



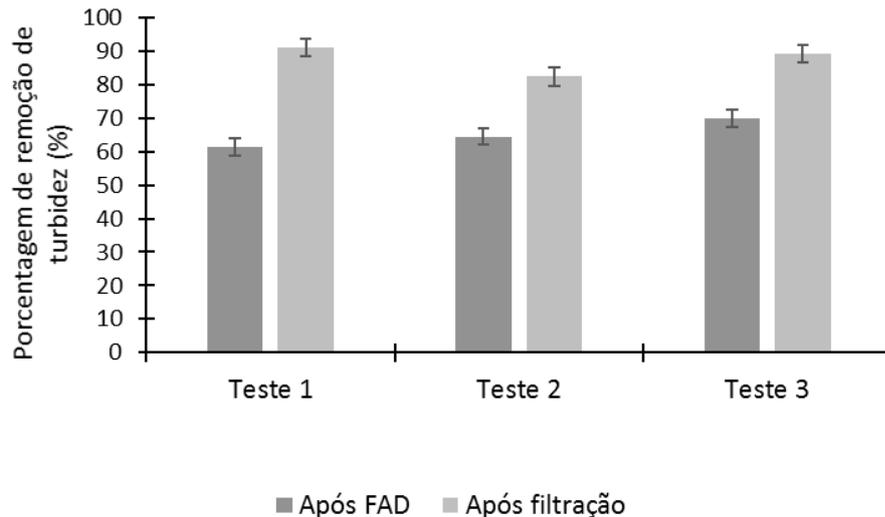
Legenda: (a) e (b) Jarro à direita contendo a água de estudo antes de iniciar o processo de tratamento, já no jarro à esquerda, visualiza-se os jarros durante a etapa de coagulação/floculação; (c) Imagem da formação dos flocos contendo as células de cianobactérias; (d) e (e) Jarros após a FAD onde visualiza-se a formação do lodo na superfície dos jarros; (f) Jarros após os processos de pré-adsorção, coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido.

Fonte: Próprio autor.

Em relação à turbidez, foram obtidas taxas de remoção de 60% após a clarificação e de 0% após a filtração (Figura 33). Assis (2006) avaliou a porcentagem de remoção turbidez em função da variação de coagulantes, onde também utilizou a SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

FAD, em água contendo a mesma espécie de cianobactéria utilizada nesta pesquisa, e obteve taxas de remoção (60% a 88%) na mesma faixa dos valores encontrados neste trabalho; todavia o autor não utilizou o mesmo coagulante aplicado nesta pesquisa (PAC).

**Figura 33** – Porcentagem de remoção de turbidez após os processos de FAD e filtração, em todos os experimentos realizados

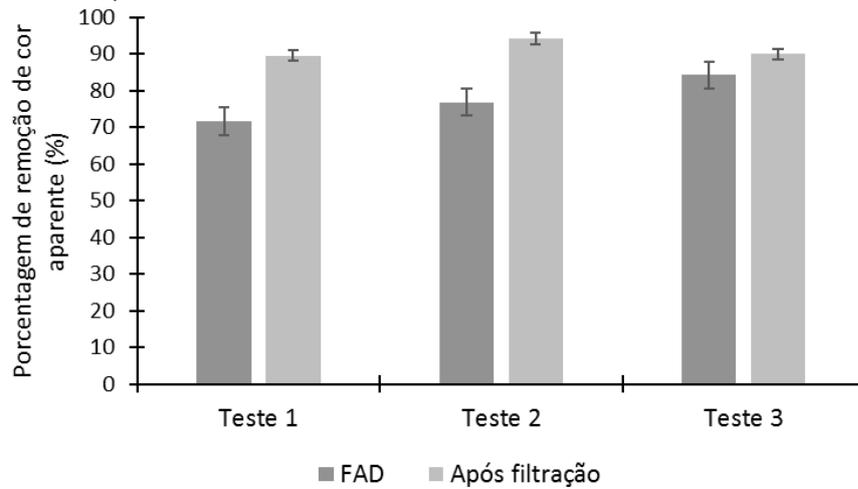


Legenda: Teste 1 – Pré-adsorção sem toxinas. Teste – 2: Pré-adsorção com toxinas. Teste 3 – Sem pré-adsorção com toxinas.

Fonte: Próprio Autor.

Em termos de remoção de cor aparente, conforme pode ser observado na Figura 34, o FAD foi suficiente para remover acima de 70% de cor aparente. No teste 3, observa-se uma pequena melhora na taxa de remoção, possivelmente devido à ausência de carvão no teste 3. Durante o desenvolvimento dos estudos de adsorção, nas etapas anteriores deste trabalho, foi possível observar a interferência do carvão na quantificação dos corantes, assim, possivelmente, ele também pode ter influenciado neste parâmetro, tendo em vista o diminuto tamanho de suas partículas que poderiam estar em suspensão nas amostras de água de cada etapa.

**Figura 34** – Porcentagem de remoção de células de cor aparente após os processos de FAD e filtração, em todos os experimentos realizados

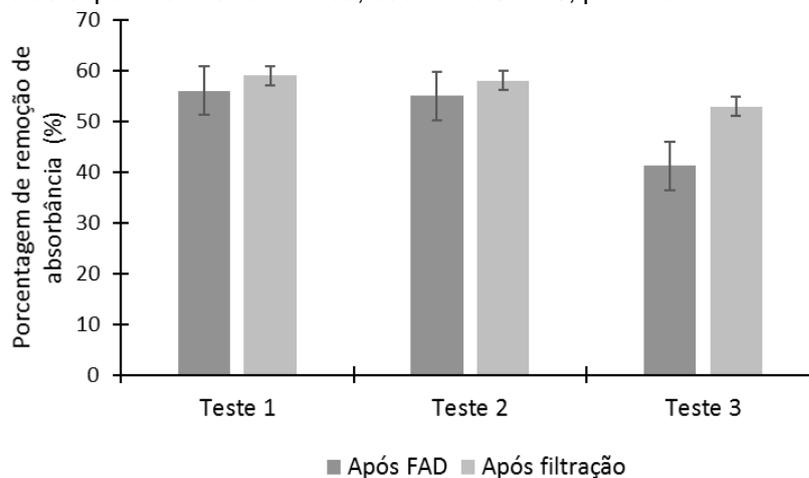


Legenda: Teste 1 – Pré-adsorção sem toxinas. Teste – 2: Pré-adsorção com toxinas. Teste 3 – Sem pré-adsorção com toxinas.

Fonte: Próprio Autor.

Quanto à absorvância ao UV<sub>254nm</sub>, os dados obtidos (Figura 35) revelaram que a utilização do CAP na etapa de pré-adsorção foi eficiente na diminuição dos valores de absorvância em até 60% após a filtração (testes 1 e 2). No teste 3 verificou-se remoção aproximada de 55% após a filtração. Assim, é possível sugerir que o CAP foi capaz de adsorver outros compostos que estavam presentes na água, alterando os valores de absorvância, os quais são utilizados como indicativos da presença de substâncias húmicas na água (LEAL, 2013).

**Figura 35** – Porcentagem de remoção dos valores de absorvância após os processos de FAD e filtração, em todos os experimentos realizados, escala de 0 a 70, para auxiliar na comparação



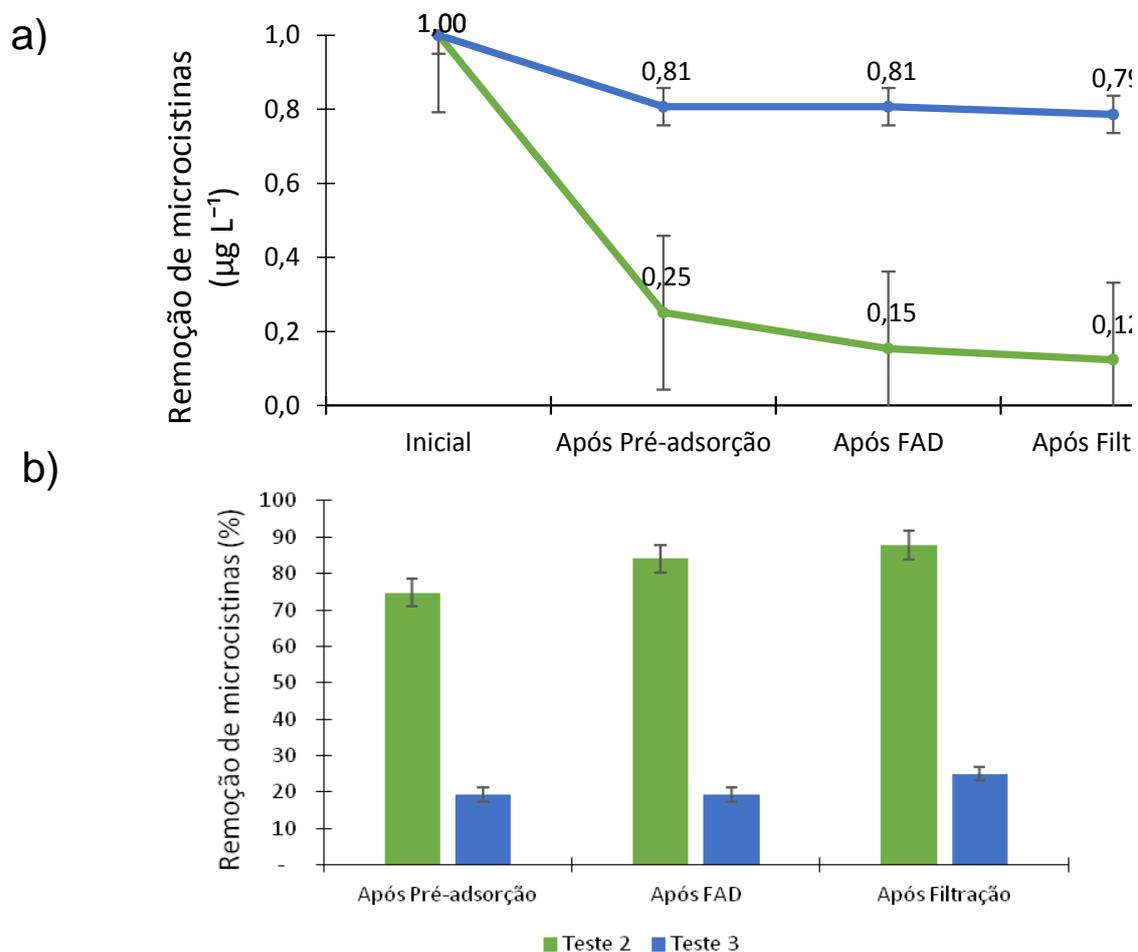
Legenda: Teste 1 – Pré-adsorção sem toxinas. Teste – 2: Pré-adsorção com toxinas. Teste 3 – Sem pré-adsorção com toxinas.

Fonte: Próprio Autor.

Com relação à remoção de cianotoxinas, os resultados são expressos em termos de  $\mu\text{g L}^{-1}$  da toxina, relativo as diversas possíveis variantes presente no extrato utilizado no desenvolvimento da pesquisa. Os resultados demonstraram que o sistema proposto apresentou eficiência elevada na remoção das cianotoxinas dissolvidas (toxinas extracelulares). Os dados obtidos foram normalizados e são apresentados na Figura 36, onde é possível observar que no teste 2, com a introdução da etapa de pré-adsorção, reduziu-se consideravelmente a presença de cianotoxinas na água tratada.

Em termos de porcentagem, após a pré-adsorção a taxa de remoção obtida foi de aproximadamente 75%. Por outro lado, no teste 3 (sem pré-adsorção) foram obtidas taxas de remoção de aproximadamente 20% ao final de todo o sistema de tratamento.

**Figura 36** – a) Representação gráfica da remoção de microcistinas entre os processos de tratamento de água, com e sem pré-adsorção na presença de cianotoxinas; b) Remoção de microcistinas em (%).



Legenda: Teste – 2: Pré-adsorção com toxinas. Teste 3 – Sem pré-adsorção com toxinas.  
 Fonte: Próprio Autor.

SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

Assis (2006), em seu estudo de aplicação da FAD para remoção de células de *M. aeruginosa* e microcistinas relatou ter tido remoção de microcistinas entre 30% e 50% nos estudos de coagulação melhorada, onde utilizava diferentes coagulantes para avaliar a influência dos mesmos na coagulação, floculação e FAD. O autor desenvolveu os estudos utilizando concentrações de microcistinas extracelular de  $210 \mu\text{g L}^{-1}$ , os coagulantes utilizados na pesquisa foram o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, diferente do utilizado nesta pesquisa (PAC). Coral (2009) realizou um estudo avaliando a eficiência de remoção de variantes de saxitoxinas através de processos de FAD e nanofiltração, utilizando o mesmo coagulante utilizado no presente trabalho, e obteve resultados de remoção entre 12% e 22% após o processo de flotação, próximo dos valores obtidos neste estudo (entre 19 e 20%).

Ao comparar os resultados obtidos dos estudos cinéticos das microcistinas utilizando água destilada e os estudos realizados neste último momento, utilizando água natural, observou-se que capacidade adsortiva do CAP diminuiu de 94/96% para 89/90%. Apesar de o CAP ter apresentado esta diminuição na eficiência, não foi considerado significativo, tendo em vista que ainda conseguiu garantir a eficiência do sistema em termos de remoção de microcistinas.

Com o objetivo de compreender e avaliar a correlação dos dados obtidos para os parâmetros avaliados realizou-se a análise de correlação com intervalo de confiança de 95%. Conforme os dados apresentados na Tabela 14, os parâmetros mais influenciados pela densidade de células de cianobactérias foi a turbidez (0,95457), cor aparente (0,95294) e absorvância (0,90754), respectivamente. Além disso, pode ser confirmado também, que o parâmetro turbidez apresentou uma alta correlação com o parâmetro de cor aparente (0,95306), seguido da absorvância (0,82261). O parâmetro de condutividade apresentou maior correlação com o a turbidez (0,79025) e a absorvância, por sua vez com a densidade celular (0,90756).

**Tabela 14** – Correlação dos parâmetros de qualidade da água a partir dos resultados obtidos nos ensaios experimentais, considerando a caracterização da água inicial, após FAD e filtração

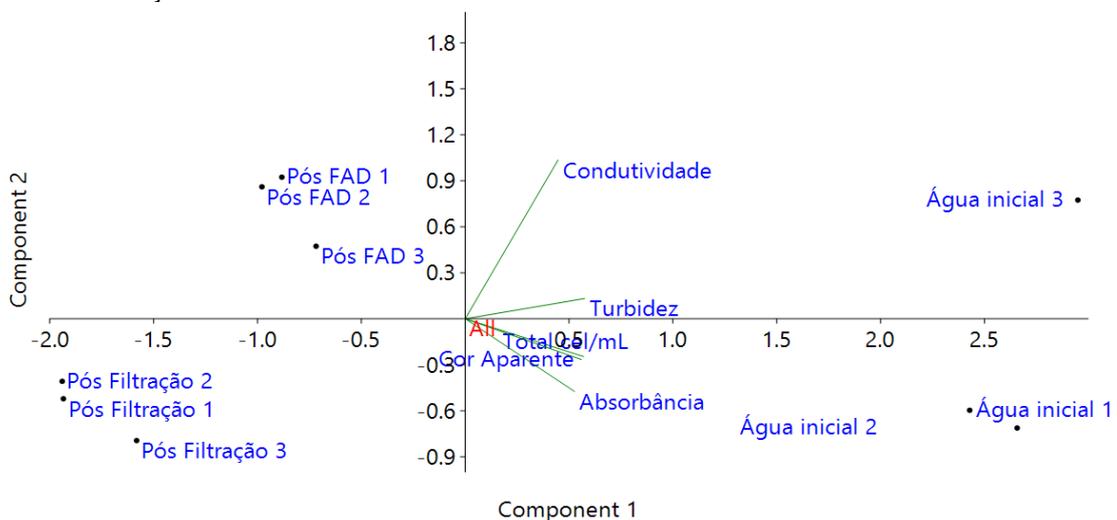
CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA					
	Total cel/mL	Turbidez	Cor Aparente	Absorbância	Condutividade
Total cel/mL		6,30E-05	7,11E-05	0,00072176	0,059716
Turbidez	0,95457		7,05E-05	0,0064771	0,011258
Cor Aparente	0,95294	0,95306		0,0037425	0,08042
Absorbância	0,90756	0,82261	0,84954		0,13532
Condutividade	0,64685	0,79025	0,61108	0,5378	

Legenda: Os valores de correlação dos dados são apresentados na parte inferior da coluna, com intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Past 3.11.

Com o objetivo de confirmar estatisticamente a semelhança das características das águas ao longo dos processos e entre os testes, foi aplicada a Análise de Componentes Principais (PCA), com intervalo de confiança de 95% (Figura 37) na qual foi possível verificar que estatisticamente, considerando os parâmetros avaliados, as águas dos testes 1 e 2 apresentaram as mesmas características. Vale ressaltar que estas águas foram provenientes dos testes onde o carvão S46 foi utilizado na etapa de pré-adsorção. Conforme a PCA, as águas iniciais destes testes assemelharam-se principalmente com relação aos parâmetros de densidade celular, cor aparente e absorbância, ao contrário da água inicial do teste 3 que apresentou maior relação com o parâmetro de condutividade e turbidez.

**Figura 37** – Análise de Componentes Principais (PCA) dos parâmetros de qualidade da água a partir dos resultados obtidos nos ensaios experimentais, considerando a caracterização da água inicial, após FAD e filtração



Legenda: Análise realizada com 95% confiança.

Fonte: Past 3.11.

SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.

#### 4.5 Conclusões

- Os resultados dos estudos adsorptivos revelaram que o CAP se apresentou como excelente material para remoção das microcistinas, obtendo taxas de remoção acima de 80% já no primeiro minuto de tempo de contato;
- O modelo cinético que mais representou os dados experimentais do estudo cinético foi o de pseudo-segunda ordem, o qual é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato;
- A argila bentonita, *in natura*, não apresentou capacidade de adsorver microcistinas;
- A capacidade adsorptiva do CAP diminuiu de 94/96% para 89/90% ao utilizá-lo na etapa de pré-adsorção do sistema de tratamento de água proposto. Assim, a presença de outros elementos presentes na água de estudo competiram pelos sítios de adsorção do CAP;
- A inserção de uma etapa de pré-adsorção associado aos processos de coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração, mostrou-se eficiente na remoção de microcistinas extracelular. Além disso, evidenciou-se que o sistema proposto é eficiente na diminuição dos valores de absorvância (valores indicativos de presença de substâncias húmicas), que além de produzir cor, odor e sabor na água, pode ocasionar a formação de trihalometanos que apresentam riscos para a saúde;
- Em termos gerais, pode-se avaliar a eficiência do sistema proposto como muito satisfatório. O processo de pré-adsorção em carvão ativado, considerando as características do CAP utilizado no trabalho, foram eficientes na remoção de compostos (microcistinas e substância húmicas), que apresentam potencial risco a saúde pública. Além disso, deve-se considerar também que o processo de flotação por ar dissolvido apresentou-se muito eficiente na remoção dos parâmetros de qualidade da água avaliados.

## ***CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES***

---

### **5.1 Conclusões**

Durante a primeira etapa do trabalho buscou-se subsídios para uma melhor compreensão da capacidade adsorptiva do carvão S46 e bentonita na remoção dos micropoluentes estudados. Os objetivos foram alcançados, tendo em vista que a caracterização físico-química dos materiais adsorventes proporcionou maior compreensão acerca dos resultados obtidos.

Através dos resultados de todos os estudos adsorptivos, tanto dos corantes quanto das microcistinas, pode-se concluir que o Carvão S46 apresentou-se como excelente material para remoção desses compostos em meio aquoso. Foram alcançados resultados satisfatórios quanto à remoção de microcistinas, mesmo quando utilizado em condições mais próximas da realidade, como foi simulado na última etapa deste trabalho, onde foi utilizada água natural de manancial de abastecimento como água de estudo.

A bentonita, em condições *in natura*, como foi utilizada neste estudo, não apresentou bons resultados de remoção para o corante preto reativo 5 ou para as microcistinas. Por outro lado, mostrou-se um material promissor na remoção do corante Direct Orange 39.

Os estudos de adsorção do corante PR5 e das microcistinas em CAP e bentonita possibilitaram avaliar que existe a possibilidade do corante servir como modelo para estudos de adsorção com microcistinas, podendo ser utilizado para ensaios preliminares, diminuindo o custo com o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

O sistema proposto foi eficiente na obtenção de resultados satisfatórios quanto aos parâmetros de qualidade da água analisados. A etapa de pré-adsorção mostrou-se eficiente não apenas na remoção de cianotoxinas dissolvidas, mas também na redução da absorvância.

Assim, conclui-se este trabalho, afirmando que dentre as hipóteses alternativas apontadas, apenas a hipótese H2 é tida como nula, tendo em vista que a argila bentonita, *in natura*, considerando as características físico-químicas da bentonita utilizada nesta pesquisa, não se mostrou como um potencial material para remoção de todos os micropoluentes pesquisados.

## **5.2 Recomendações**

Diante da realização deste trabalho de pesquisa, pode-se sugerir algumas recomendações:

- O uso do corante preto reativo 5, como modelo experimental para as microcistinas em estudos de adsorção deve ser mais investigado. A fim de estabelecer uma metodologia, para uso deste material, contribuindo com o aumento de trabalhos nesta linha de pesquisa de tratamento e potabilidade de água, tendo em vista que os métodos de quantificação de microcistinas são relativamente onerosos e acabam dificultando e limitando as condições de desenvolvimento da pesquisa;
- Recomenda-se avaliar se a capacidade adsorativa da bentonita que pode ser aprimorada por meio de tratamentos no material, por exemplo, tratamento térmico, visto que neste estudo foi considerado apenas o adsorvente *in natura*, a fim de comparar se a capacidade de remoção do corante PR5 e a da microcistina possam ser satisfatórias.

## REFERÊNCIAS

ACEVEDO, B. et al. Adsorption of dyes by Acs prepared from waste tyre reinforcing fibre. Effect of texture, surface chemistry and pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 459, p. 189-198, 2015.

ADAMS, C. et al. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. **Journal of Environmental Engineering (ASCE)**, v. 128, n. 3, p. 253-260, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Cadastro Nacional de Usuários de Recursos Hídricos (CNARH). 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Conjuntura dos Recursos Hídricos. 2013.

ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C. et al. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 371-380, 2008.

AI-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Res**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon **ASTM D2866 – 11**. West Conshohocken, PA 19428-2959. USA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Methods for Moisture in Activated Carbon. **ASTM D2867 – 09**. West Conshohocken, PA 19428-2959. USA, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for pH of Activated Carbon. **ASTM D 3838 – 80**. West Conshohocken, PA 19428-2959. USA, 1999.

AQUINO NETO S. et al. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.

ARAÚJO, A. L. P. et al. Adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em argila calcinada: estudo de equilíbrio em coluna de leito fixo. **Cerâmica**, v. 59, São Paulo, 2013.

ASSIS, R. S. S. **Remoção de M. aeruginosa e microcistinas por flotação por ar dissolvido – estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes**. 137 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental em Recursos Hídricos). Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

AZEVEDO, E. L. et al. How do people gain access to water resources in the Brazilian semiarid (Caatinga) in times of climate change?. **Environ Monit Assess**, v. 189, n. 8, 17 p, 2017.

BAI, X. et al. Synthesis and characterization of superparamagnetic activated carbon adsorbents based on cyanobacteria. **Materials Chemistry and Physics**, v. 163, p. 407-415, 2015.

BARCZAK M. et al. Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 211, p. 162 -173, 2015.

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as sorbents of petroleum-derived fuels. **Materials Research** (São Carlos), v. 15, p. 253-259, 2012.

BISHNOI N. R. G., Fungus – an alternative for bioremediation of heavy metal containing wastewater: a review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 64, p. 93-100, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Portaria 2.914/2011**. 4. ed. – Brasília: Ministério da Saúde, 2011.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166-167, p. 203-643, 2015.

BRUNAUER S.; EMMETT P. H; TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society** , v. 60, p.309-19, 1938.

CARMICHAEL, W. W. et al. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 109, p. 663-668, 2001.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-089, 2006.

CENTURIONE FILHO, P. L.; DI BERNARDO, L. Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 39-44, 2003.

CENTURIONE FILHO, Paulo L. **Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento**. 313 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CENTURIONE FILHO, P. L.; DIBERNARDO, L. Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 8, p. 39-44, 2003.

*SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.*

ÇETIN, D.; DÖNMEZ, G. Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from textile effluent under anaerobic conditions. **Enzyme Microb. Technol.**, v. 38, n. 7, p. 926-930, 2005.

CHEN W. et al. Sorption, degradation and mobility of microcystins in Chinese agriculture soils: risk assessment for groundwater protection. **Environmental Pollution**. v. 144, p. 752-758, 2006.

CHEN, K. M. et al. Interactions between new multi-anionic surfactants and direct dyes and their effects on the dyeing of cotton fabrics. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 356, p. 46-50, 2010.

CHORUS, I.; BARTRAM. **Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. Chapter 3. Cyanobacterial toxins. WHO, 1999. ISBN 0-419-23930-8.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CORAL, L. A. **Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração**. 198 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2009.

DI BERNARDO, L.; LUCA, S. ; KURODA, E. K. ; PEGORER, M. G. L. . Oxidação. In: **Valter Lúcio de Pádua. (Org.)**. Remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. 1ª ed. Petrópolis-RJ: SERMOGRAF Artes Gráficas e Editora Ltda, v. 1, p. 381-414, 2006.

DIXON, M. B. et al. A coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration - multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms. **J. Hazard. Mater.**, v.186, n. 2-3, p. 1553-1559, 2011.

DROBAC, D. et al. Human exposure to cyanotoxins and their effects on health. **Arh Hig Rada Toksikol**, v. 64, p. 305-316, 2013.

DUARTE, M. A. C.. Sistema remove cianotoxinas que contaminam água. **Agência USP de Notícias**, São Paulo, 2012.

DUNNING T.H. **J. Chem. Phys.**,v. 90, p.1007–1023, 1989.

El Ghazali, I. et al. Effect of different microcystin profiles on toxin bioaccumulation in common carp (*Cyprinus carpio*) larvae via *Artemia nauplii*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 5, p. 762-770, 2010.

ESSAWY, A. A.; EI-HAG ALI, A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Application of novel copolymer-TiO<sub>2</sub> membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **J. Hazard. Mater**, v. 157, n. 2-3, p. 547-

SILVA, L. A. (2017). *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR*.

552, 2008.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FERNANDES, K. D`A. N. Uso de Carvão Ativado de endocarpo de coco no tratamento de água. Editora Universitária da PUC Rio Grande do Sul, v. 3, 3 p., 2010.

Figueiredo, J. L. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379-1389, 1999.

FORGACS E.; TIBOR C.; GYULA, O. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, p. 953–971, 2004.

Freundlich, H. M. Over the Adsorption in Solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FRISCH M. J. et al. **Gaussian Inc.**, Wallingford, 2009.

FURTADO, A. L. F. F et al. Morphological and molecular characterization of cyanobacteria from a Brazilian facultative wastewater stabilization pond and evaluation of microcystin production. **Hydrobiologia**, v. 327, p. 195-209, 2009.

GONÇALVES, G. C. et al. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum Technology**, v. 28, n.1., p. 21-27, 2006.

GORHAM, P. R. et al. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena Flos-aquae* (Lyngb.) deBréd. Internation Association of Theoretical and Applied Limnology, v. 15, p. 796-804, 1964.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v. 86, n. 10, 957 p., 1982.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUERRA, A. B. et al. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 603-612, 2015.

GUILARDUCI, V. V. da S. et al. Phenol adsorption on commercial active carbon under alkaline conditions. **Química Nova**, v. 29, 2006.

HE, X. et al. Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. **Harmful Algae**, v. 54, p. 174-193, 2016.

HO, L. et al. Fate of cyanobacteria and their metabolites during water treatment sludge management processes. **Sci. Total Environ.**, v. 424, p. 232-238, 2012.

SILVA, L. A. (2017). *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR*.

HO, Y.S.; MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G., A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998a.

IUPAC. Recommendations for the porous solids. v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisorption data for gás/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JOCHIMSEN, E. M. et al. Liver failure and death after exposure to microcystins at a haemodialysis center in Brazil. **N. Engl. J. Med.**, v. 338, p. 873-878, 1998.

KAMP, L. et al. The effects of water sample treatment, preparation, and storage prior to cyanotoxin analysis for cylindrospermopsin, microcystin and saxitoxin. **Chemico-Biological Interactions**, v. 246, p. 45-51, 2016.

KARAS, L. J. J. et al. Trends of intramolecular hydrogen bonding in substituted alcohols: A deeper investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 16904-16913, 2017.

KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de Microcystis SPP. Por dupla filtração, oxidação e adsorção.** 267 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2006.

KURODA, E. K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. **Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, p. 1-10, 2005.

KUSTER M. et al. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hidrology**, v. 358, n. 1-2, p. 112-123, 2008.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band.**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LÓPEZ-DOVAL J. C. et al. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. **Science of the total environment**, v. 575, p. 1307-1324, 2017.

MACIEL, G. M. et al. Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst and *Trametes* sp. **Chemical Engineering Journal**, v. 215, p. 331–338, 2013.

*SILVA, L. A. (2017). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR.*

MANGANELLI, M. et al.; Cyanobacteria biennial dynamic in a volcanic mesotrophic lake in central Italy: Strategies to prevent dangerous human exposures to cyanotoxins. **Toxicon**, v. 115, p. 28-40, 2016.

MARTINS, R. et al. Toxicity of culturable cyanobacteria strains isolated from the Portuguese coast. **Toxicon**, v. 46, p.454-464, 2005.

MONTEAGUDO, L.; MORENO, J. L. Benthic freshwater cyanobacteria as indicators of anthropogenic pressures. **Ecological Indicators**, v. 67, p. 693-702, 2016.

MONTEIRO, R. et al. Chemical and ecotoxicological assessments of water samples before and after being processed by a Water Treatment Plant. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 1, p. 6-18, 2014.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MORRIS, R. J. et al. The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles. **Toxicon**, v. 38, n. 2, p. 303-308, 2000.

MÜLLER, C. C.; RAYA- RODRIGUEZ, M. T. M.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, p. 29-38, 2009.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p., 2014.

NGUYEN, C.; DO, D. D. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. **Carbon**, v. 39, n. 9, p. 1327–1336, 2001.

NIEHUES, E.; SCARMÍNIO, I. S.; TAKASHIMA, K. Optimization of photocatalytic decolorization of the azo dye direct orange 34 by statistical experimental design. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 55, p. 320-324, 2010.

NOYMA, N. P. et al. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay. **Water Research**, v. 97, p. 26-38, 2016.

O'NEILL, C. et al. Colour on textile effluents-source, measurement, discharge contents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 1009-1018, London, 1999.

OLIVEIRA, Letícia Raquel de. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado**. 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PETROVIC M.; BARCELÓ D. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of the emerging environmental contaminants; **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 3, p. 422-424, 2006.

SILVA, L. A. (2017). *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – UTFPR*.

PETROVIC, M. et al. Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 25, p. 4004-4017, 2010.

PICKETT, S. T. A. et al. Urban ecological systems: scientific foundations and a decade of progress. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 331-362, 2011.

PIMENTEL, J. S.; GIANI, A. Microcystin production and regulation under nutrient stress conditions in toxic *Microcystis* strains. **Applied Environmental Microbiology**, v. 80, n. 18, p. 5836-5843, 2014.

PIZA, A. V. T. et al. **Avaliação da capacidade adsortiva de carvões ativado para a remoção de diuron e hexazinona**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

PROLA, L. D. T. et al. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. **Ind. Crop. Prod.**, v. 46, p. 328–340, 2013.

PubChem, Open Chemistry Database. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine, USA. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/101955512#section=Information->>>. Acessado em: 12 de Nov. 2017.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Comparative efficiencies of the decolourisation of leather dyes by enzymatic and electrochemical treatments. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 312-317, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, O. A. A.; SILVA, M. G. C. **Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis**. VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, Atibaia - SP, Brasil, 2012.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista Estado da Paraíba**. 282 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SILVA, APO et al. Preparação de argilominerais organofilizados com quitosana. **Perspectiva**, v. 37, n. 139, p.47-55, 2013.

SILVA, L. C.; NETO, B. DE B.; SILVA, V. L. Homogeneous degradation of the Remazol Black B dye by Fenton and photo-Fenton processes in aqueous medium. **Afinidad LXVI**, v. 541, p. 232-237, 2009.

SILVA, L. et al. As águas verdes dos Reservatórios do Rio Grande do Norte: o problema das cianobactérias e cianotoxinas. **Boletim ABLimno**, v. 1, n. 36, 2011.

SILVA B. C.; CALHEIROS, H. C. **Águas Superficiais, Ciências ambientais para engenharia**. Capítulo 4, p. 85 a 122, 2015.

SINGH, S. et al. Temporal variations in microcystin-producing cells and microcystin concentrations in two fresh water ponds. **Water research**, v. 69, p. 131-142, 2015.

SIVONEN K, J. G. **Cyanobacterial toxins**. In: Chorus, I.; Bartram, J. (eds). Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management, London, Spon Press, p. 41-111, 1999.

SOLIS, M.; PAWLIK-SKOWRONSKA, B.; KALINOWSKA, R. Seasonal changes of phytoplankton and cyanobacteria/cyanotoxin risk in two shallow morphologically altered lakes: Effects of water level manipulation (Wieprz-Krzna Canal System, Eastern Poland). **Ecological Indicators**, v. 66, p. 103-112, 2016.

SOUSA, F. W. et al. Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. **Desalination and Water Treatment**, v. 36, p. 289-296, 2011.

TAKSER, L. et al. Cyanotoxins at low doses induce apoptosis and inflammatory effects in murine brain cells: Potential implications for neurodegenerative diseases. **Toxicology Reports**, v. 3, p.180-189, 2016.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*: Part I: The key operating conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 84-94, 2006.

TRAN., H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

United Nations World Water Assessment Programme (WWAP). Wastewater: The Untapped Resource. UNESCO/, Paris, 2017.

VASCONCELOS, D. V. et al. Estudo da tratabilidade de lixiviado gerado em um aterro controlado. **Revista Ambiente & Água**, v. 12, n. 3, p. 457-467, 2017.

VASCONCELOS, V. M. Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo dye using non-commercial boron-doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 484-493, 2015.

VASCONCELOS, V. M. et al. Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation-electro-Fenton in a filter-press flow cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 179-187, 2016.

VASQUES, A. R. et al. **Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil.** *Eng. Sanit. Ambient*, v.16, p.245-252, 2011.

VOLTAN, P. E. N. et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, p. 241-250, 2016.

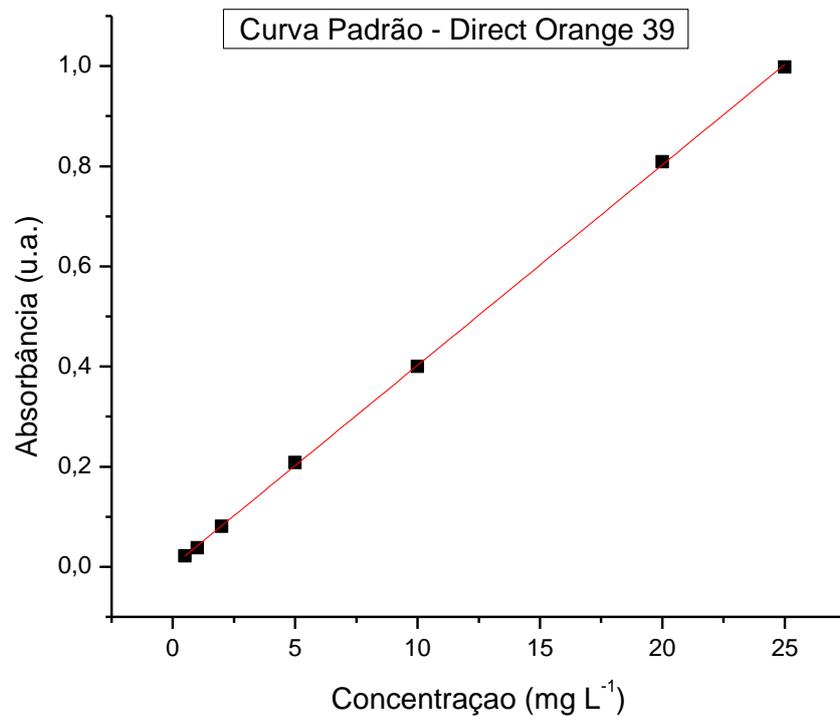
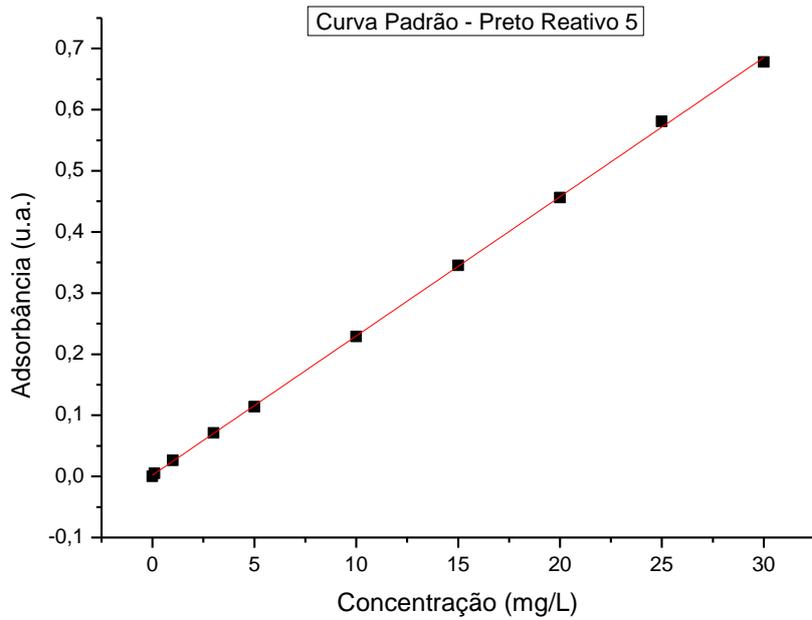
WESTERHOFF, P. et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005.

ZAJAC, M. P. **Investigação da presença de cilindrospermopsina e saxitoxinas em amostras de águas superficiais no Estado de São Paulo.** 2006. 67 f. Dissertação (Mestrado em Toxicologia e Análises toxicológicas) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ZAMYADI, A. et al. Species-dependence of cyanobacteria removal efficiency by different drinking water treatment processes. **Water Research**, v. 47, 2689-2700, 2013.

ZHAO Y.; TRUHLAR D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theor. Chem. Acc.**, v. 120, p. 215–241, 2008.

**APÊNDICE A – REGRESSÃO LINEAR REFERENTE ÀS CURVAS  
PADRÃO OBTIDAS A PARTIR DAS SOLUÇÕES DE CORANTES  
UTILIZADOS NA PESQUISA**



## APÊNDECE B - PROTOCOLO DE PREPARO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE PARA O MEIO DE CULTIVO ASM-1

### **Solução Estoque A com Nitrogênio:**

1,70 g de Nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ );

0,49 g de Sulfato de magnésio heptaidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ );

0,41 g de Cloreto de magnésio hexaidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );

0,29 g de Cloreto de cálcio diidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou

0,219 g de Cloreto de cálcio anidro ( $\text{CaCl}_2$ ).

O volume final da solução é de 200 mL .

### **Solução Estoque B:**

0,87 g de Dihidrogênio fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ou

1,14 g de Dihidrogênio triidratado ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ );

1,78 g de Hidrogenofosfato de sódio dodecaidratado ( $\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ );

O volume final da solução é de 100 mL.

### **Solução Estoque C:**

2,48 g de Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ );

1,39 g de Cloreto de manganês tetraidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ );

1,08 g de Cloreto de ferro III hexaidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );

0,335 g de Cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ );

0,019 g de Cloreto de cobalto hexaidratado ( $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );

0,0014 g de Cloreto de cobre diidrato ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

O volume final da solução é de 100 mL.

### **Solução Estoque D:**

1,86 g de EdTA de sódio ( $\text{EdTA Na}_2$ );

O volume final da solução é de 100 mL.

Para o preparo dessas soluções os reagentes são solubilizados em água deionizada, e homogeneizados num béquer com auxílio de um bastão de vidro, o

reagente seguinte só pode ser adicionado após completa solubilização do reagente posterior, após isso é transferido para proveta de 100 mL e é completado o volume com água deionizada. As soluções são armazenadas em geladeira. e possuem um prazo de validade de seis meses.

### **Preparo do meio de cultura líquido**

Em 977,5 mL de água deionizada adicionar:

20 mL de Solução A;

2,0 mL de Solução B;

0,1 mL de Solução C;

0,4 mL de Solução D.

O valor das soluções no preparo do meio pode variar de acordo com a quantidade necessária de meio. Se necessário ajustar o pH desta solução com HCl ou NaOH (0,1 N) entre 6 e 7. Distribuir o meio de cultura em frascos e autoclavar a 121 °C por 15 minutos/litro.