

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

LILIANE SESSI DA ROCHA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINAS POR ADSORÇÃO EM
NANOTUBOS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE UMA SUBSTÂNCIA
MODELO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2017

LILIANE SESSI DA ROCHA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINAS POR ADSORÇÃO EM
NANOTUBOS DE TITANATO DE HÍDRÓXIDO A PARTIR DE UMA SUBSTÂNCIA
MODELO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Área de concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fatima de Jesus Bassetti
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Lucila Adriani Coral

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

R672e
2017

Rocha, Liliâne Sessi da
Estudo da remoção de microcistinas por adsorção em nanotubos de titanato de hidrogênio a partir de uma substância modelo / Liliâne Sessi da Rocha.-- 2017. 66 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. Área de Concentração: Tecnologias e Processos Ambientais, Curitiba, 2017.
Bibliografia: f. 59-66.

1. Cianotoxinas. 2. Microcistinas. 3. Adsorção. 4. Corantes. 5. Nanotubos. 6. Titanatos. 7. Materiais nanoestruturados. 8. Água - Purificação. 9. Tecnologia ambiental - Dissertações. I. Bassetti, Fátima de Jesus, orient. II. Coral, Lucila Adriani, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Central do Câmpus Curitiba - UTFPR
Bibliotecária: Luiza Aquemi Matsumoto CRB-9/794

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº085

A Dissertação de Mestrado intitulada ESTUDO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINAS POR ADSORÇÃO EM NANOTUBOS DE TITANATO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE UMA SUBSTÂNCIA MODELO, defendida em sessão pública pela candidata Liliane Sessi da Rocha, no dia 30 de junho 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). Flavio Rubens Lapolli - UFSC

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, 30 de junho de 2017.

Carimbo e Assinatura do Coordenador do Programa

Dedico este trabalho à minha avó, Miguelina Fabsiaki Sessi (*in memorian*) e ao meu pai, Almir Samolenko da Rocha (*in memorian*). Onde vocês estiverem, espero que estejam orgulhosos dessa conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

A Deus, que permitiu que eu permanecesse nessa caminhada até o fim.

À minha orientadora, professora Dra. Fatima de Jesus Bassetti, pela oportunidade, investimento e compreensão nos meus momentos de dificuldade.

À minha coorientadora, professora Dra. Lucila Adriani Coral que, apesar da sua sobrecarga de trabalho, sempre se dedicou e contribuiu consideravelmente para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa e pelo financiamento do projeto.

Ao professor Dr. Eudes Lorençon, por produzir e enviar os nanomateriais, essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Flávio Rubens Lapolli e à professora Dra. Roberta C. P. Rizzo Domingues, por aceitarem o convite para compor a banca.

Aos colegas Patrick Rodrigues Batista e Lucas Karas no Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis da UTFPR, pela disponibilidade nas fases de extração de microcistinas e contribuição com o dimensionamento das moléculas do estudo.

Aos queridos integrantes do LQBB (Laboratório de Químico e Biotecnologia de Biomassas): Angélica de Souza Vieira, Cibelle Dallagassa, Marcela Tiboni e Leonardo Pellizzari Wielewski, por todo o auxílio, disponibilidade e equipamentos e, claro, às conversas, dicas, ideias e conhecimentos transmitidos, especialmente ao professor Dr. José Domingos Fontana.

Aos meus amigos queridos, que nos momentos de dificuldades da vida (que foram muitos!) estiveram sempre por perto com alguma palavra ou gesto de apoio e carinho, especialmente: Leandro Pegoraro, Viviane Falcão, Georgia Bernardi

Baronio, Raquel Konzen, Camila Peitz e Monike F. Gomes.

Aos colegas do LTPA (Laboratório de Tratamento e Potabilização de Águas) pelo trabalho em equipe, especialmente à Raquel Konzen e à Juliana Maestrelli, que contribuíram significativamente no desenvolvimento deste trabalho, além das discussões produtivas, conversas, risadas e cafés.

Às colegas de mestrado Eliane Machado e Giovana Casagrande, pela parceria.

À todos que, mesmo não sendo citados, que acreditaram, compreenderam os muitos momentos de ausência, ou contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho...

Gratidão!

RESUMO

ROCHA, Liliane Sessi da Rocha. Estudo da remoção de microcistinas por adsorção em nanotubos de titanato de hidrogênio a partir de uma substância modelo. Dissertação de Mestrado. 2017. 66 p. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Um dos problemas causados pela contaminação dos recursos hídricos é a eutrofização e sua principal consequência é a proliferação de cianobactérias, que podem significar risco à saúde da população, devido à produção de cianotoxinas, dentre elas as microcistinas (MCs). Diversos estudos já mostraram que os processos convencionais de tratamento de água não são eficientes na remoção de MCs, mas processos alternativos, como a adsorção, mostram-se eficazes. Os nanotubos de titanato de hidrogênio (TiNT-H) são materiais promissores, pois possuem grande área superficial, com textura mesoporosa, facilitando a adsorção de poluentes de tamanho molecular semelhante às MCs. O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de MCs em água por adsorção em TiNT-H, a partir de uma substância modelo. Neste contexto, foi utilizado o corante preto reativo 5 (PR-5), cuja massa molar e tamanho molecular têm valores próximos aos das MCs. O adsorvente foi caracterizado quanto à área superficial, volume dos poros, dimensões e forma. Foram realizados ensaios de adsorção com o PR-5, a 25 °C e concentração inicial de 5 mg L⁻¹. Primeiramente, avaliou-se o efeito do pH (faixa de 2 a 11), sendo os melhores resultados obtidos em pH 2, provavelmente pela ocorrência de neutralização de cargas pelos prótons H⁺, evitando, assim, a repulsão de cargas entre o PR-5, que é um corante aniônico, e os TiNT-H, que possuem superfície predominantemente negativa. No estudo cinético, o tempo de equilíbrio foi de 90 minutos, sendo que dentre os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, este último apresentou-se mais adequado ao processo adsorptivo (R² = 0,9963), apresentando constante de velocidade (k₂) igual 10,83 g mg⁻¹ min⁻¹. Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram aplicados aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, sendo que este último se apresentou mais adequado para os dados obtidos no presente estudo, devido à sua maior correlação linear (R² = 0,9539), em comparação com o modelo de Langmuir (R² = 0,9123). Com o modelo de Freundlich, obteve-se capacidade de adsorção saturada (q_m) igual a 52,98 mg g⁻¹ a 25 °C e a constante K_L de 1,75 L mg⁻¹. Os parâmetros fornecidos pela isoterma de Freundlich foram: constante K_F = 0,032 (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}; n = 2,444; e 1/n = 0,40. A isoterma obtida é do tipo S – *Spherical*, subgrupo 4, conforme a classificação de Giles. A partir dos resultados positivos com o PR-5, foram realizados ensaios de adsorção com o extrato pré-purificado de MCs, a 25 °C, por 90 minutos, com concentração inicial de 50 µg L⁻¹, variando volume (25 e 50 mL) e pH (2 e 8). Utilizando o volume de 25 mL em pH 2, a remoção obtida foi de 90,8% e em pH 8 igual a 92,2%. No volume de 50 mL em pH 8, a remoção foi 86,4%. Os resultados de remoção por adsorção foram considerados satisfatórios e concluiu-se que o pH não é um fator que exerce elevada influência no processo adsorptivo, diferente dos resultados obtidos com o corante PR-5. Para uma melhor avaliação, sugere-se que mais estudos sejam realizados, com ampla variação de pH, bem como ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção, preferencialmente com um padrão analítico de MCs, a fim de avaliar com maior precisão a sua interação com os TiNT-H.

Palavras-chave: Cianotoxinas. Corantes. Adsorção. Nanomateriais.

ABSTRACT

ROCHA, Liliane Sessi da Rocha. Study of microcystins removal by adsorption on hydrogen titanate nanotubes from a model substance. Masters dissertation. 2017. 66 p. Postgraduate Program in Environmental Science and Technology. Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2017.

One of the problems caused by contamination of water resources is eutrophication and its main consequence is the excessive proliferation of cyanobacteria. These can pose a health risk to the population, due to the production of cyanotoxins, among them microcystins (MCs). Several studies have already shown that conventional water treatment processes are not effective in removing the dissolved fraction of MCs, but alternative processes, such as adsorption, have shown efficacy in removing these compounds. Hydrogen titanate nanotubes (TiNT-H) are promising materials, since they have a large specific surface area with essentially mesoporous texture, facilitating pollutants adsorption of a molecular size similar to microcystins. The aim of this work was to evaluate the removal of MCs in water by adsorption on TiNT-H, based in a model substance. In this context, reactive black 5 dye (PR-5) was used; whose molar mass and molecular size have values close to MCs. The adsorbent was characterized using surface area, pore volume, size, and shape. Adsorption tests were performed with PR-5, at 25 °C and initial concentration of 5 mg L⁻¹. Firstly, pH effect was evaluated (range of 2 to 11), with the best results in pH 2, probably due to neutralization of charges with H⁺ protons, thus avoiding repulsion of charges between PR-5, an anionic dye, and TiNT-H, which have a predominantly negative surface. In the kinetic study, equilibrium time obtained was 90 minutes, and among the pseudo-first order and pseudo-second order models, the latter was more adequate to the system ($R^2 = 0.9963$) providing a constant of speed (k_2) equal to 10.83 g mg⁻¹ min⁻¹. Adsorption equilibrium tests were applied to Langmuir and Freundlich isothermal models, and the latter was adequate for the data obtained in the present study, due to its higher linear correlation ($R^2 = 0.9539$), compared to the Langmuir model ($R^2 = 0.9123$). Freundlich model yielded the corresponding monolayer saturated adsorption capacity (q_m) of 52.98 mg g⁻¹ at 25 °C and the constant K_L equal to 1.75 L mg⁻¹. The parameters provided by Freundlich isotherm were: constant $K_F = 0.032$ (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}, $n = 2.444$ and $1/n = 0.40$. The isotherm is of type S – *Spherical*, subgroup 4, according to Giles classification. From the positive results with PR-5, adsorption tests were performed with a pre-purified extract of MCs at 25 °C for 90 minutes, with an initial concentration of 50 µg L⁻¹, varying volume (25 and 50 mL) and pH (2 and 8). Using the volume of 25 mL, removal was equal to 90.8% at pH 2 and 92,2% at pH8. Using the volume of 50 mL at pH 8, removal was equal to 86,4%. Results of adsorption removal were considered satisfactory and it was concluded that pH is not a factor of great influence in the adsorption process, different from the results obtained with PR-5 dye. Further studies with wide pH variation, as well as kinetic and adsorption equilibrium tests, preferably with an analytical standard of MCs, are proposed in order to more accurately assess their interaction with TiNT-H.

Keywords: Cyanotoxins. Dyes. Adsorption. Nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas pela IUPAC (1985)..... | 19 |
| Figura 2 - Isotermas de adsorção conforme a classificação de Giles et al. (1960), sendo: S (Spherical), L (Langmuir), H (High Affinity) e C (Constant Partition)..... | 20 |
| Figura 3 - Imagens MET e MEV de nanotubos de titanato de hidrogênio..... | 25 |
| Figura 4 - Estrutura química geral das microcistinas..... | 28 |
| Figura 5 - Estrutura tridimensional da Microcistina-LR..... | 29 |
| Figura 6 - Cultivo laboratorial de <i>Microcystis aeruginosa</i> no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA) da UTFPR..... | 32 |
| Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental..... | 35 |
| Figura 8 - Imagens de MET de nanotubos de titanato de hidrogênio em diferentes magnificações: (A) escala de 5 nm; (B) escala de 100 nm..... | 39 |
| Figura 9 - Imagem de MEV de nanotubos de titanato de hidrogênio com magnificação de 40.000 X..... | 40 |
| Figura 10 - a) Espectro Raman dos nanotubos de titanato de sódio e de hidrogênio e TiO ₂ anatásio, produzidos por Lorençon (2012). b) Espectro Raman dos nanotubos de titanato de sódio e hidrogênio utilizados no presente estudo..... | 40 |
| Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K para TiNT-H..... | 41 |
| Figura 12 - Gráfico de determinação do pH de ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para os nanotubos de titanato de hidrogênio utilizados no experimento..... | 42 |
| Figura 13 - Dimensionamento (em Angström) da estrutura molecular da Microcistina-LR (a) e do corante PR-5 (b)..... | 44 |
| Figura 14 - Gráfico de pH versus percentual de remoção de corante preto reativo 5 de concentração inicial 5 mg L ⁻¹ , com 10 mg de nanotubos, agitação de 190 rpm, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 90 minutos..... | 46 |
| Figura 15 - Gráfico do estudo cinético de remoção do corante PR-5 (concentração inicial de 5 mg L ⁻¹) em 10 mg de TiNT-H, em pH 2, temperatura de 25 °C e agitação de 190 rpm..... | 47 |
| Figura 16 - Gráfico do modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado, com R ² = 0,9963..... | 48 |
| Figura 17 - Gráfico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 18 - Isoterma de adsorção do corante PR-5 (concentração inicial de 5,0 mg L ⁻¹) em TiNT-H, a 25 °C, pH 2,0 e 90 minutos de tempo de contato | 50 |
| Figura 19 - Modelo linearizado da Isoterma de Langmuir..... | 51 |
| Figura 20 - Modelo linearizado da Isoterma de Freundlich..... | 52 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Classificação dos poros quanto ao diâmetro médio | 16 |
| Tabela 2 - Relação entre os valores de R_L e o tipo de isoterma | 21 |
| Tabela 3 - Classificação da adsorção de acordo com o valor de K_F | 22 |
| Tabela 4 - Resultados de área superficial (A_{BET}) e porosidade (V_{total}) para a amostra de TiNT-H de Lorençon (2012) – A e da amostra utilizada no presente estudo – B... | 42 |
| Tabela 5 - Resultados da pesquisa para seleção da substância modelo | 43 |
| Tabela 6 - Características gerais do corante preto reativo 5..... | 45 |
| Tabela 7 - Resultados obtidos da cinética de adsorção do corante PR-5 (concentração inicial de 5 mg L^{-1}) em $1,0 \times 10^{-2} \text{ g}$ de TiNT-H, realizado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 2 e agitação de 190 rpm | 48 |
| Tabela 8 - Comparação dos valores de q_m obtidos em processos de adsorção de corante PR-5 em diferentes materiais..... | 52 |
| Tabela 9 - Comparação dos valores de K_F obtidos em processos de adsorção de corante PR-5 em diferentes materiais..... | 53 |
| Tabela 10 - Parâmetros obtidos a partir das regressões lineares das isotermas | 54 |
| Tabela 11 - Resultados da avaliação de adsorção das microcistinas (concentração inicial de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em TiNT-H, em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 90 minutos, sob agitação de 90 rpm, variando volume e pH..... | 55 |
| Tabela 12 - Comparação de resultados de adsorção de microcistinas em diferentes materiais..... | 56 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BET – Brunauer, Emmett e Teller

ELISA - *Enzime Linked Sorbent Assay*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MCs – microcistinas

N₂ – nitrogênio

PCZ – Potencial de carga zero

pH – potencial Hidrogeniônico

PR-5 – corante preto reativo 5

rpm – rotação por minuto

TiNT-H – nanotubos de titanato de hidrogênio

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 <i>Objetivo Geral</i> | 14 |
| 2.2 <i>Objetivos Específicos</i> | 14 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 15 |
| 3.1 <i>Adsorção</i> | 15 |
| 3.1.1 Fatores que influenciam na adsorção | 15 |
| 3.1.2 Equilíbrio de adsorção | 17 |
| 3.1.3 Cinética de adsorção | 22 |
| 3.2 <i>Nanomateriais e nanotubos de titanato de hidrogênio (TiNT-H)</i> | 24 |
| 3.3 <i>Microcistinas</i> | 26 |
| 3.3.1 Remoção de microcistinas por adsorção | 29 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 4.1 <i>Cultivo laboratorial de Microcystis aeruginosa e extração de microcistinas</i> | 32 |
| 4.2 <i>Caracterização dos nanotubos de titanato de hidrogênio</i> | 33 |
| 4.3 <i>Procedimento experimental</i> | 35 |
| 4.3.1 Determinação da substância modelo | 35 |
| 4.3.2 Ensaios de adsorção com a substância modelo | 36 |
| 4.3.3 Ensaios de adsorção com microcistinas | 37 |
| 4.4 <i>Métodos Analíticos – Quantificação de Microcistinas</i> | 38 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 5.1 <i>Características dos Nanotubos de Titanato de Hidrogênio</i> | 39 |
| 5.2 <i>Escolha da substância modelo</i> | 43 |
| 5.3 <i>Estudos de adsorção com o corante preto reativo 5</i> | 45 |
| 5.3.1 Determinação do pH ótimo de adsorção..... | 45 |
| 5.3.2 Estudo cinético de adsorção | 47 |
| 5.3.3 Estudo de equilíbrio de adsorção..... | 49 |
| 5.3 <i>Estudos de adsorção de microcistinas</i> | 55 |
| 6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES..... | 57 |
| 6.1 <i>Conclusões</i> | 57 |
| 6.2 <i>Recomendações</i> | 58 |
| REFERÊNCIAS | 59 |

1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são amplamente utilizados nas mais diversas atividades antrópicas e, por isso, estão sujeitos a diversas perturbações que podem alterar significativamente as suas características. O desenvolvimento de atividades agrícolas e industriais, bem como o crescimento populacional e a urbanização desordenada, são fatores que têm provocado a poluição de mananciais superficiais (DI BERNARDO, 2010).

Os efluentes gerados pelas referidas ações são ricos em nitrogênio e fósforo e aceleram o processo de eutrofização dos ambientes aquáticos, processo que favorece a proliferação de espécies de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas, causando riscos à saúde da população e elevando os custos de tratamento de água para abastecimento público (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

O resultado esperado para um tratamento de água é que os processos tenham capacidade de remover a biomassa de cianobactérias e a fração dissolvida das cianotoxinas, mas sem promover a ruptura das células, a fim de reduzir consideravelmente a presença de sabor, odor e metabólitos tóxicos (BARBOSA, 2009). No entanto, caso haja rompimento celular ou se na água a ser tratada já houver a presença de cianotoxina dissolvida, o tratamento convencional não é eficiente, havendo, então, a necessidade de incorporar outras tecnologias ao sistema (MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009).

Dentre os processos que têm sido estudados para o tratamento de águas com a presença de cianobactérias e cianotoxinas, podem-se citar como exemplo: processos oxidativos avançados (CORAL, 2012; FREITAS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2008); nanofiltração (TEIXEIRA; ROSA, 2005); aeração em cascata, dessorção por ar e nanofiltração (ZAT; BENETTI, 2011); adsorção em carvão ativado granular e ação de bactérias gram-positivas e negativas (JULIANO, 2010); nanotubos de carbono incorporados com bactérias (YAN *et al.*, 2006), entre outros.

Os estudos de remoção de microcistinas da água por adsorção são mais comuns com carvão ativado das mais diversas origens, como por exemplo: carvão de madeira (MÜELLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009); carvão de casca de coco (PENDLETON; SCHUMANN; WONG, 2001); carvão de casca de sementes de *Moringa oleifera* (WARHURST *et al.*, 1997); carvões ativados de materiais como endocarpo do coco seco e mesocarpo do coco verde da baía, casca de macadâmia,

bagaço de cana-de-açúcar e resíduo de madeira de pinus (ALBUQUERQUE JR. *et al.*, 2008)

Embora o carvão ativado seja considerado um material de elevada área superficial, os nanomateriais possuem duas vantagens sobre ele: podem ser produzidos com baixo custo, e são necessárias pequenas quantidades para a eliminação efetiva de poluentes; os seja, os nanomateriais podem ser considerados mais econômicos que o carvão ativado para aplicações de adsorção (TAN *et al.*, 2015).

De acordo com Khin *et al.* (2012), na área de remediação ambiental, os nanomateriais oferecem potencial para remoção eficiente de poluentes e contaminantes biológicos, mostrando um melhor desempenho em relação a outras técnicas convencionais devido à sua alta área superficial e à sua alta reatividade associada.

Dentre os nanomateriais que podem ser aplicados como adsorventes, destacam-se os nanotubos de titanato, os quais possuem uma combinação única de propriedades físico-químicas (área superficial elevada), ópticas e eletrônicas (LORENÇON, 2012).

Wang *et al.* (2014) investigaram a regeneração de nanotubos de titanato após processos de adsorção e dessorção de Cd (II), observando-se que o material apresentou capacidade de adsorção do referido metal mesmo após seis recuperações, resultando em considerável economia. Lee *et al.* (2007) estudaram o processo de adsorção de corantes básicos (verde básico 5 e violeta básico 10) em nanotubos de titanato, fazendo regeneração do material por lavagem simples com solução alcalina ou ácida.

Considerando os referidos estudos bem-sucedidos nos processos de remoção de poluentes da água por adsorção com nanotubos de titanato, considera-se que os nanotubos de titanato de hidrogênio (TiNT-H) sejam potencialmente promissores na remoção de microcistinas da água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a remoção de microcistinas em água por adsorção em nanotubos de titanato de hidrogênio, utilizando uma substância modelo para determinar as melhores condições operacionais.

2.2 Objetivos Específicos

Foram considerados como objetivos específicos deste estudo:

- Estudar a influência dos parâmetros pH, massa de adsorvente e velocidade de agitação sobre a eficiência de remoção da substância modelo.
- Avaliar o comportamento adsorptivo dos nanotubos de titanato de hidrogênio a partir de uma substância modelo, realizando ensaios de cinética e isotermas de adsorção.
- Avaliar a capacidade de adsorção dos nanotubos de titanato de hidrogênio na remoção de microcistinas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Adsorção

A adsorção consiste na transferência de um componente (ou mais) de uma fase fluida, denominado adsorvato, para a superfície de uma fase sólida, denominada adsorvente. Nesse processo as moléculas do adsorvato são atraídas para a zona de interface em função de forças atrativas na superfície do material adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um processo que pode ser físico ou químico, dependendo do tipo de atração entre adsorvente e adsorvato. A adsorção física, ou fisissorção, corresponde a interações intermoleculares entre a partícula e os átomos superficiais do sólido, ou seja, ocorre por forças de Van der Waals, por atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas, tornando as moléculas fisicamente presas ao adsorvente (ATKINS; PAULA, 2002). No entanto, são interações fracas, mas de longa duração, sendo o equilíbrio estabelecido rapidamente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A adsorção química, ou quimissorção, é uma interação na qual os elétrons de enlace entre as moléculas do adsorvato e o sólido adsorvente sofrem rearranjo e seus respectivos orbitais mudam de forma, equivalente a uma reação química (ATKINS; PAULA, 2002). Esta alteração eletrônica pode ocorrer somente com uma modificação parcial dos orbitais, ou pode ser completa em relação aos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.1.1 Fatores que influenciam na adsorção

Vários fatores influenciam a eficiência da adsorção, tanto em relação ao adsorvente (tamanho e estrutura dos poros, área superficial, etc.), quanto em relação ao adsorvato (solubilidade, massa molar, tamanho e grupos funcionais das moléculas), bem como parâmetros relacionados ao processo, tais como temperatura, tempo de contato e pH da solução (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

A estrutura dos poros é um parâmetro importante, uma vez que o seu

diâmetro pode variar entre menos de 10 Å (Angström) até mais de 100 Å e, portanto, controla o tamanho das moléculas que irão interagir com o adsorvente (COONEY, 1999). A União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1985) classifica os poros do adsorvente em microporos, mesoporos e macroporos, de acordo o diâmetro, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos poros quanto ao diâmetro médio

| Classificação | Diâmetro médio (nm) |
|----------------------|----------------------------|
| Microporos | < 0,2 |
| Mesoporos | Entre 0,2 e 50 |
| Macroporos | > 50 |

Fonte: IUPAC, 1985.

A área superficial do adsorvente tem influência significativa sobre a cinética de adsorção, visto que a capacidade de adsorção é diretamente proporcional á área total exposta e inversamente proporcional ao diâmetro da partícula do adsorvente. Ou seja, se o material apresentar uma grande porosidade, maior será a área de superfície disponível para a remoção do adsorvato (KHATTRI; SINGH, 2009).

A solubilidade de um composto em solução aquosa é muitas vezes considerada como um bom indicador para determinar se um composto será ou não eficazmente adsorvido. A razão é que a solubilidade reflete o grau de atração do soluto pelo solvente. Por exemplo, a água, sendo um solvente muito polar, tem uma grande afinidade com solutos polares. Isto significa que a água tende a manter-se sobre um soluto polar e impedir que este seja ligado à superfície do adsorvente (COONEY, 1999)

Ainda de acordo com Cooney (1999), um fator-chave que influencia a adsorção de uma substância é se ela existe na sua forma neutra ou ionizada. Quando estão ionizadas, as substâncias tendem a adsorver fracamente, visto que as moléculas adjacentes a essas espécies adsorvidas na superfície do material irão repelir umas às outras em um grau significativo, pois elas carregam a mesma carga elétrica. Por outro lado, quando as espécies adsorvidas estão na forma não ionizada, essa repulsão elétrica não existe e, assim, a densidade de adsorção na superfície pode ser muito maior.

A intensidade do efeito do pH, por sua vez, é variável conforme o adsorvente, dependendo da sua composição e das cargas da superfície. O ponto

isoeletrico (PIE) é determinado pelo ponto de carga zero (PCZ) ou potencial zeta (PZ). A determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) fornece o valor de pH requerido para que a carga do adsorvente seja nula, após a avaliação em ampla faixa de pH (MENÉNDEZ *et al.*, 1996). Esta determinação é importante para processos de adsorção, pois as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação entre ambos, visto que se as cargas forem iguais ocorrerá repulsão eletrostática e o processo de adsorção será prejudicado (TOLEDO *et al.*, 2005).

Considerando-se a temperatura, o seu aumento tende a diminuir a adsorção, visto que as moléculas do adsorbato passam a apresentar maiores energias vibracionais e, portanto, ficam suscetíveis à dessorção da superfície. Além disso, quando a aplicação se trata de tratamento de água ou efluente, estas ocorrem preferencialmente à temperatura ambiente (COONEY, 1999). De acordo com Yagub *et al.* (2014), a temperatura altera a capacidade de adsorção do adsorvente da seguinte forma: se a adsorção aumenta com a elevação da temperatura, a adsorção é um processo endotérmico mas se ocorre a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, conclui-se que a adsorção é um processo exotérmico.

O tempo de contato indica o comportamento cinético do processo de adsorção de uma determinada concentração inicial de adsorbato em determinada quantidade de um material adsorvente, com a finalidade de conhecer o tempo de equilíbrio do sistema em estudo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.1.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando a massa do soluto em solução está em equilíbrio dinâmico com a massa da interface. A análise de equilíbrio é a informação mais importante para avaliar a afinidade ou capacidade de um material adsorvente (HO; NG; MCKAY, 2011).

Conforme Cooney (1999), quando uma quantidade de adsorvente é posta em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até o equilíbrio ser alcançado. Este estado se caracteriza por uma determinada concentração de soluto no adsorvente (q_e) e uma concentração de

soluta final associada na fase líquida (C_e), e seus valores dependem do volume de líquido envolvido, da concentração inicial de soluto no líquido e da quantidade de adsorvente utilizada.

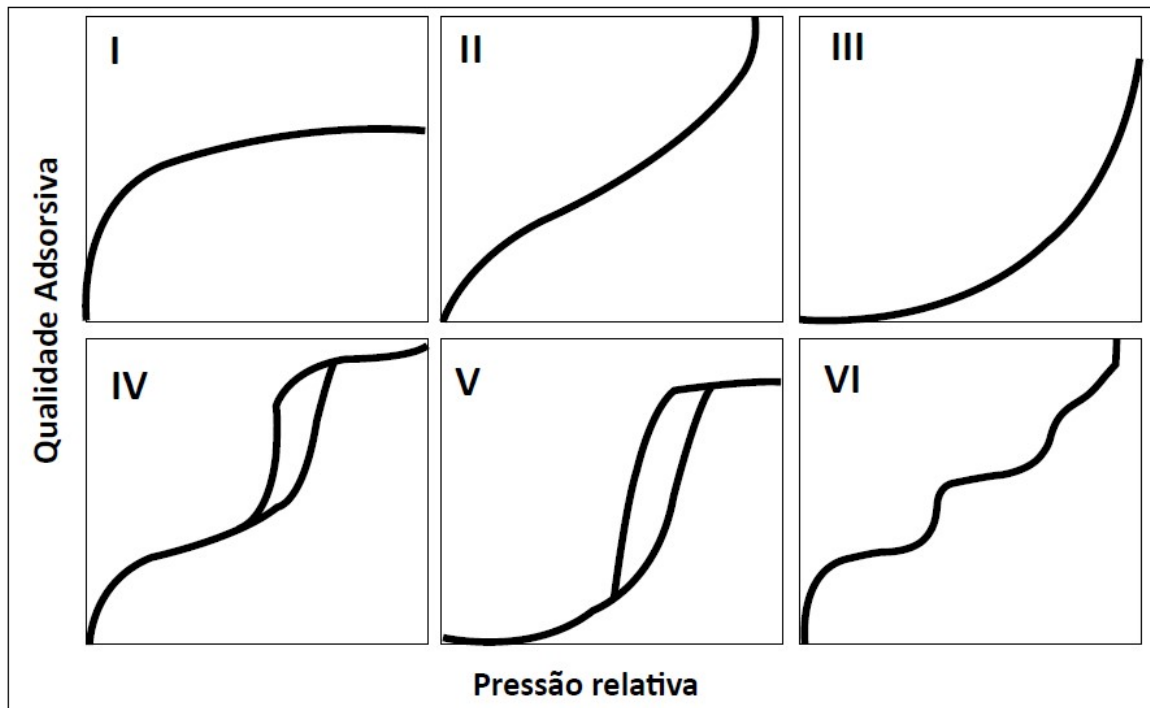
Um gráfico dos pares de valores q_e (ordenada) e C_e (abscissa) fornece a isoterma de adsorção, definida como a relação entre a quantidade de substância adsorvida por um adsorvente e a concentração da substância em solução no equilíbrio a temperatura constante (MIRANDA-PINTO; SOUZA, 2006).

A partir dos ensaios de adsorção é importante classificar o tipo de isoterma obtida, pois através desta informação, aliada aos demais dados e características do adsorvato e do adsorvente, é possível compreender a eficiência do processo (STACHIW, 2008).

De acordo com Thommes *et al.* (2015), nas recomendações IUPAC de 1985 as isotermas de fisiossorção (com base em ensaios a partir de um sólido adsorvente e um gás como adsorvato, realizando variação de pressão) foram agrupadas em seis tipos, as quais indicam a estrutura de poros do material em estudo. Na Figura 1 estão apresentadas as curvas características das seis isotermas de adsorção, sendo que P é a pressão de um gás qualquer, P_0 é a pressão exercida sobre um sólido adsorvente e P/P_0 é a pressão relativa.

Neste contexto, as isotermas tipo I são dadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas; as isotermas do tipo II são correspondentes a sólidos não porosos ou macroporosos; as isotermas do tipo III são decorrentes de interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso; as isotermas do tipo IV são típicas de sólidos com poros razoavelmente grandes (materiais mesoporosos); as isotermas do tipo V são características de sistemas em que moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido; a isoterma do tipo VI é representativa da adsorção camada por camada em uma superfície não porosa altamente uniforme (NASCIMENTO *et al.*, 2014; THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 1 - Isotermas de adsorção classificadas pela IUPAC (1985)



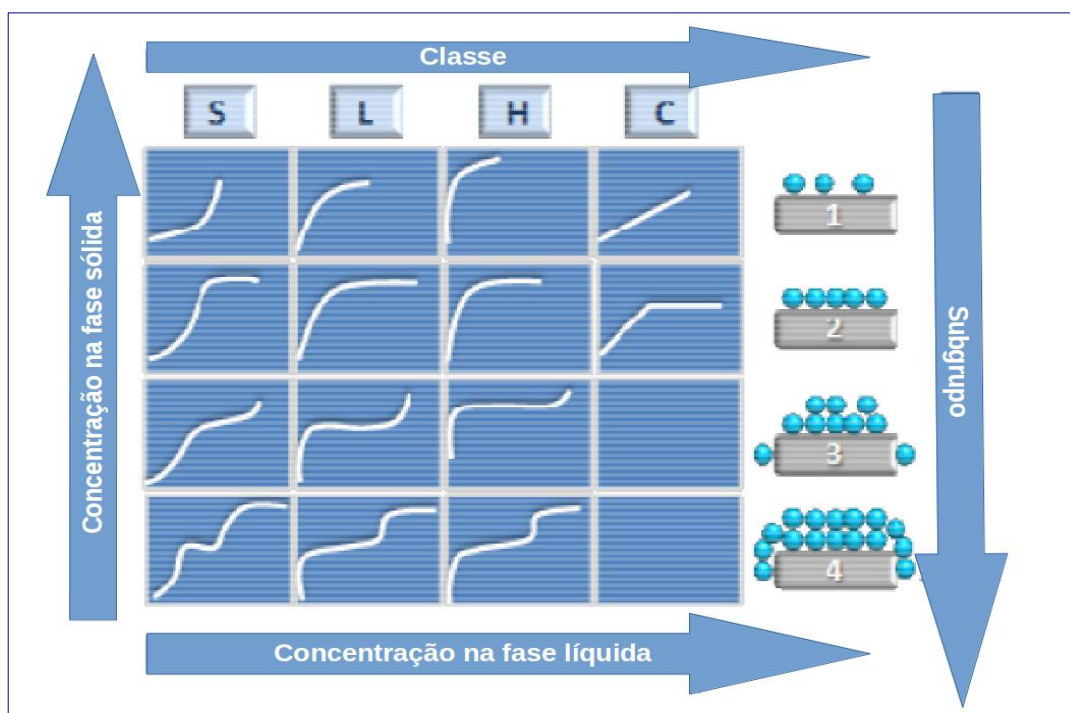
Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014).

Para sistemas de adsorção em fase aquosa, Giles *et al.* (1960) descrevem o comportamento do equilíbrio de adsorção por identificação da forma e curvatura das isotermas de adsorção, dividindo em quatro tipos: S (“Spherical”), apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, o que significa que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente são mais fortes que as interações entre o material adsorvente e o adsorvato; L (“Langmuir”), possui curvatura inicial voltada para baixo em função da diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção; H (“High affinity”), indica que o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente, sendo alta a quantidade inicial adsorvida e, logo em seguida, o equilíbrio é alcançado; e C (“Constant partition”), possui um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante.

Estas isotermas são subdivididas em quatro outros subgrupos, determinados por seu comportamento a altas concentrações: o subgrupo 1, que não apresenta platô; o subgrupo 2, que possui apenas um platô, ou seja, indica que após ocorrer a saturação da superfície, o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas; o subgrupo 3, que possui um ponto de inflexão devido à mudança de forma côncava; e o subgrupo 4, que possui dois platôs, indicando que o adsorbato adsorvido forma camadas múltiplas (GILES *et al.*, 1960).

A representação gráfica das isotermas classificadas por Giles *et al.* (1960) está demonstrada na Figura 2. Este tipo de classificação de acordo com a forma e curvatura das isotérmicas de adsorção é fenomenológica, baseada na observação, somente (TORRELLAS, 2014).

Figura 2 - Isotermas de adsorção conforme a classificação de Giles *et al.* (1960), sendo: S (Spherical), L (Langmuir), H (High Affinity) e C (Constant Partition)



Fonte: Adaptado de TORRELLAS, 2014.

Os valores de q_e e C_e podem ser ajustados a uma ou mais equações "isotérmicas" padrão, de modo que a relação q_e versus C_e possa ser expressa em forma matemática (COONEY, 1999). Os modelos mais utilizados são Langmuir e Freundlich (MIRANDA-PINTO; SOUZA, 2006).

O modelo de Langmuir representa um conjunto de sítios de adsorção bem localizados e definidos, com as mesmas energias de adsorção independentes de cobertura de superfície, sem interação entre as moléculas de soluto adsorvidas, ou seja, quando o processo ocorre com formação de uma única camada (CASTELLAN, 1986; RUTHVEN, 1984).

Quando o processo de adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa o modelo de isoterma de Langmuir é dada pela Equação (1), quando em sua forma não linearizada, e pela Equação (2), quando linearizada (ADEBOWALE;

UNUABONAH; OLU-OWOLABI, 2006).

$$qe = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg mg^{-1}); C_e é a concentração de soluto em solução no equilíbrio (mg L^{-1}); K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}), sendo que bons materiais adsorventes apresentam baixo valor de K_L ; q_m é a capacidade máxima de adsorção em monocamada (mg mg^{-1}) e seus altos valores indicam boa adsorção (RUTHVEN, 1984).

O efeito da forma isotérmica pode ser usado para prever se um sistema de adsorção é "favorável" ou "desfavorável", sendo que as características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação, que é definido pela relação apresentada na Equação 3 (ADEBOWALE; UNUABONAH; OLU-OWOLABI, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

onde C_0 é a concentração inicial do soluto na solução (mg L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}). O parâmetro R_L indica o tipo de isoterma conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Relação entre os valores de R_L e o tipo de isoterma

| Valores de R_L | Tipo de Isoterma |
|------------------|------------------|
| $R_L > 1$ | Desfavorável |
| $R_L = 1$ | Linear |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável |
| $R_L = 0$ | Irreversível |

Fonte: ADEBOWALE; UNUABONAH; OLU-OWOLABI, 2006.

O modelo de isoterma de Freundlich considera a ocorrência de um processo em multicamada, descrevendo o equilíbrio em superfície heterogênea. Quando a adsorção ocorre em fase líquida, a equação de Freundlich pode ser escrita conforme a Equação 4 em sua forma não-linear, bem como pode ser escrita na sua forma linear, como na Equação 5 (ADEBOWALE; UNUABONAH; OLU-OWOLABI, 2006).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \log(C_e) \quad (5)$$

em que K_F é a constante indicativa da capacidade de adsorção relativa do adsorvente (mg mg^{-1}).

O parâmetro $1/n$ é a constante indicativa da intensidade de adsorção. Se $1/n$ for igual a 1, a isoterma é linear; se $1/n < 1$, a isoterma é do tipo L; e do tipo S se $1/n > 1$. Os valores de K_F são classificados conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação da adsorção de acordo com o valor de K_F

| Tipo de adsorção | Valor de K_F |
|------------------|----------------|
| Pequena | 0-24 |
| Média | 25-49 |
| Grande | 50-149 |
| Elevada | >150 |

Fonte: Adaptado de FALONE; VIEIRA, 2004.

3.1.3 Cinética de adsorção

A partir da análise cinética pode ser estabelecida a taxa de adsorção de soluto, a qual determina o tempo de contato necessário para a conclusão do processo de adsorção (HO; NG; MCKAY, 2011). Com o objetivo de investigar o mecanismo de adsorção (que incluem processos de transporte de massa e reação química), modelos cinéticos foram explorados para testar os dados experimentais (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Diversos modelos foram estabelecidos para compreender a cinética de adsorção e a limitação de velocidade, dentre os quais se podem citar: modelo de taxa de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem; modelo cinético de adsorção de Weber e Morris; relação Adam-Bohart-Thomas; modelo de reação reversível de primeira ordem; modelo de transferência de massa externa; equação de primeira ordem de Bhattacharya e Venkobachar; modelo de Elovich; e a equação de Ritchie (FEBRIANTO *et al.*, 2008). Os modelos mais empregados são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, cujas equações serão descritas a seguir, conforme FEBRIANTO *et al.* (2009), iniciando pela derivação de q em relação ao tempo, conforme Equação 6.

$$\frac{d_q}{d_t} = k_1(q_e - q) \quad (6)$$

Integrando a Equação 6 com as condições inicial ($t = 0$ e $q = 0$) e final ($t = t$ e $q = q$), pode-se fazer um rearranjo para gráficos linearizados, conforme a Equação 7.

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (7)$$

A Equação 7 também pode ser escrita na forma não-linear (Equação 8).

$$q = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (8)$$

Hipoteticamente, para verificar as constantes de taxa e o equilíbrio de adsorção, as parcelas de logaritmos lineares de $\log(q_e - q)$ contra t da Equação 7 devem ser feitas em diferentes concentrações iniciais do soluto. O valor de q_e adquirido por este método é então contrastado com o valor experimental. Se houver grandes discrepâncias, a reação não pode ser classificada como de primeira ordem, embora o gráfico gerado neste caso tenha um alto coeficiente de correlação do processo de ajuste (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

O modelo de pseudo-segunda ordem é derivado com base na capacidade de adsorção da fase sólida, expresso na Equação 9.

$$\frac{d_q}{d_t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (9)$$

A integração da Equação 9 com os limites $t = 0$ e $t = t$ e $q = 0$ e $q = q$, resulta na Equação 10.

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (10)$$

A Equação 10 pode ser expressa na forma linear, como indicado através da Equação 11.

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (11)$$

As constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem são determinadas experimentalmente, traçando t/q versus t . Para o método linear, o modelo de pseudo-segunda ordem, como escrito na Equação 11, tem o maior coeficiente de determinação. Em contraste com o modelo linear, os parâmetros cinéticos resultantes do modelo não-linear são quase idênticos entre si. Para tal fim, o método não linear é considerado uma maneira melhor de determinar os parâmetros desejados (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

3.2 Nanomateriais e nanotubos de titanato de hidrogênio (TiNT-H)

Nanomateriais são partículas cujo tamanho encontra-se na faixa entre 1 e 100 nm, valorizados por possuírem sítios altamente ativos e massa reduzida, destinados a diversas aplicações, inclusive em tratamento de água (TAN *et al.*, 2015).

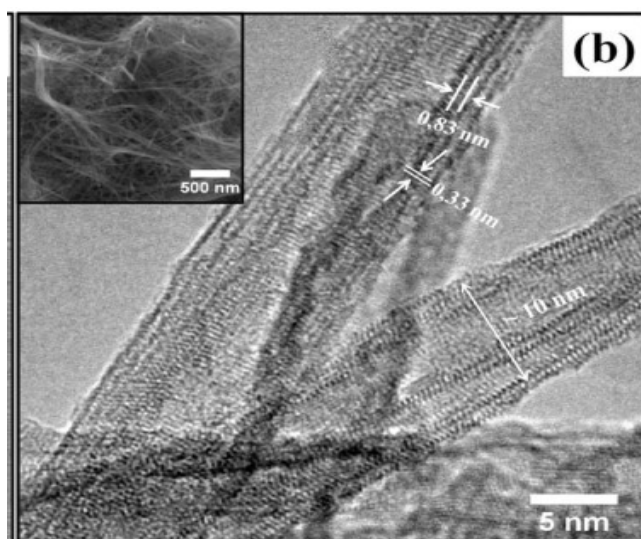
São materiais com estruturas de paredes abertas com rolamentos abertos, e têm grandes superfícies internas e externas e espaços interligados, sendo microestruturas peculiares com elevado potencial para aplicações como adsorventes e fotocatalisadores (XIONG *et al.*, 2010).

Dentre os nanomateriais, destacam-se os nanotubos de titanato, pois são materiais com características desejáveis para utilização como adsorventes, mas também como catalisadores na área ambiental. Possuem grande área superficial específica com textura essencialmente mesoporosa, facilitando o transporte dos reagentes aos sítios ativos (BAVYKIN; WALSH, 2009).

Bavykin e Walsh (2009) realizaram um estudo sobre a síntese, caracterização e aplicações de nanoestruturas de titanato (incluindo nanotubos, nanofibras e nanobastões) e identificaram propriedades físico-químicas das nanoestruturas tais como área superficial elevada e propriedades eficientes de permuta de íons, elétrons e prótons. Li *et al.* (2010) observaram elevada atividade catalítica no titanato de prata que pode ser devida à sua grande área superficial e forte capacidade de adsorção.

Na Figura 3 são apresentadas imagens de TiNT-H, obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde se pode observar que o material apresenta morfologia exclusivamente filamentosa, indicando alta eficiência na sua síntese, e imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), as quais revelam que o material apresenta morfologia tubular com paredes múltiplas (3 a 5 paredes) cujos comprimentos podem ultrapassar 100 nm. Os tubos possuem um diâmetro externo de cerca de 10 nm e diâmetro interno de cerca de 6 nm, sendo a maioria abertos nas duas extremidades.

Figura 3 - Imagens MET e MEV de nanotubos de titanato de hidrogênio



Fonte: LORENÇON, 2012.

Outra característica relevante dos TiNT-H é a quantidade elevada de grupos ácidos de Brönsted, principalmente provenientes dos grupamentos terminais Ti-OH em titanatos tratados com HCl, conferindo grande afinidade por íons carregados positivamente em solução aquosa. Estas propriedades tornam os titanatos muito promissores para a remoção de compostos nocivos ao meio ambiente, tanto por degradação quanto por adsorção (LI; KAKO; YE, 2010).

Como os nanotubos de titanato sintetizados por processo hidrotermal possuem propriedades de permuta iônica e também são caracterizados por alta área de superfície e volume de poros, eles podem oferecer um ambiente especial para adsorção de grandes cátions, como corantes básicos, através do mecanismo de troca de cátions (LORENÇON, 2012). Além disso, quando os cátions de sódio da solução de nanotubos de titanato são substituídos por outros cátions orgânicos, as propriedades superficiais do material (e consequentemente a capacidade de adsorção) são alteradas (LEE *et al.*, 2007).

Neste contexto, é possível observar que diferenças irão ocorrer nos processos de adsorção de acordo com a forma como os nanotubos foram sintetizados e, portanto, as interações de superfície para cada tipo de contaminante devem ser estudadas detalhadamente (LEE *et al.*, 2007).

3.3 Microcistinas

A ocupação sem planejamento das bacias hidrográficas e os seus usos indevidos com despejos de esgotos e efluentes industriais, bem como o uso de fertilizantes em áreas de agricultura, aumentam consideravelmente a quantidade de compostos de nitrogênio e fósforo em ambientes aquáticos, contribuindo com a ocorrência do fenômeno de eutrofização (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

Uma das principais consequências da eutrofização é a floração, que significa a proliferação excessiva de organismos fitoplanctônicos, classificada conforme a duração do evento, a densidade de células e a espessura da massa de células, sendo as cianobactérias um grupo de alta incidência em eventos de floração de águas continentais (DI BERNARDO, 2010).

A liberação de toxinas pelas cianobactérias é a principal preocupação com o aumento das ocorrências de floração, principalmente quando ocorrem em

mananciais utilizados para abastecimento, pois tais substâncias podem afetar a saúde humana, tanto pela ingestão quanto por atividades de recreação, bem como pela ingestão de pescado contaminado (FUNASA, 2003). Além disso, as cianotoxinas são bioacumuláveis e podem ser bioamplificadas na cadeia alimentar (OSSWALD, 2002).

No ano de 1996 no município de Caruaru, Pernambuco, dos 131 pacientes de uma clínica de hemodiálise, 116 apresentaram náuseas, vômitos, fraqueza muscular e distúrbios visuais após o tratamento de rotina. Destes pacientes, 100 desenvolveram insuficiência hepática aguda e, alguns meses depois, 52 das mortes seriam atribuídas à chamada “Síndrome de Caruaru”, causada pela exposição intravenosa à microcistinas. O fato foi constatado devido à presença dominante de cianobactérias no reservatório de abastecimento de água desde o ano de 1990, além da identificação da presença de microcistinas e cilindrospermopsina tanto nas resinas do sistema de tratamento de água da clínica quanto no soro e no tecido do fígado de pacientes (AZEVEDO *et al.*, 2002).

A liberação de toxinas dissolvidas no meio aquático ocorre a partir da senescência, lise ou morte das células das cianobactérias, sendo que a liberação contínua não é frequente; se a floração for grande e estiver na fase de senescência, a concentração de toxinas pode ser elevada, mas de um modo geral, as concentrações de toxina extracelular variam na faixa de 0,1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SIVONEN; JONES, 1999).

Quanto à estrutura química, as cianotoxinas podem ser divididas em três grupos: lipopolissacarídeos, alcalóides e peptídeos cíclicos hepatotóxicos; quanto à ação farmacológica podem ser classificadas em: hepatotóxicas (microcistinas, nodularina e cilindrospermopsina), neurotóxicas (anatoxina-a, anatoxina-a(s), saxitoxina, neosaxitoxina, homoanatoxina-a) ou dermatotóxicas (aplisiotoxina, debromoaplisiotoxina, lyngbyatoxina-a) (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006; CETESB, 2013).

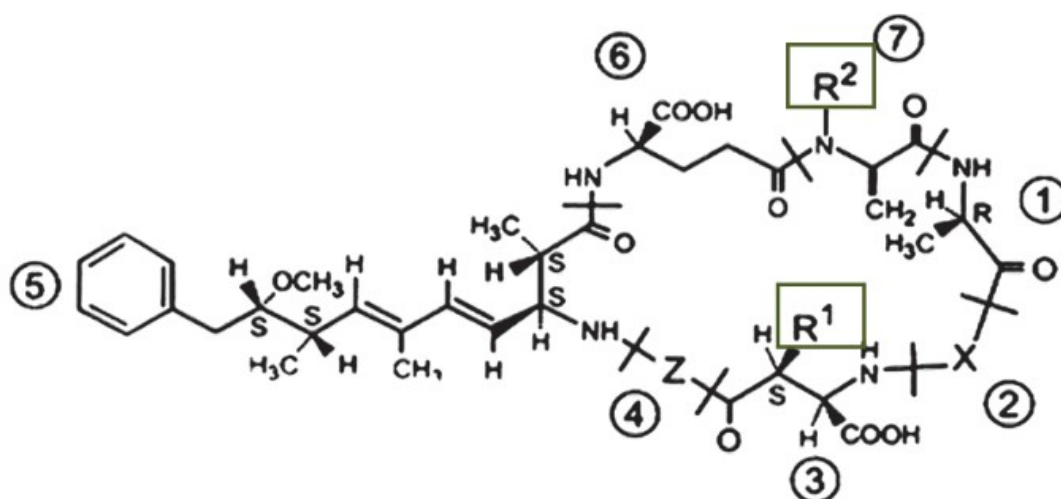
As microcistinas são hepatotoxinas cuja dose letal em 50% da população exposta (DL_{50}) de animais de laboratório varia entre 25 e 150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ por via intraperitoneal. Em caso de exposição por via oral, os valores variam entre 5.000 e 10.900 mg kg^{-1} (DI BERNARDO, 2010).

As microcistinas são muito solúveis em água (WESTRICK, 2010) e consistem em um grupo de peptídeos cíclicos em que os dois aminoácidos das

extremidades do peptídeo linear se ligam formando a estrutura cíclica (DI BERNARDO, 2010), sendo quimicamente caracterizadas por sete aminoácidos (heptapeptídeo monocíclico): três D-aminoácidos que constituem as partes invariáveis da molécula, dois L-aminoácidos, e dois aminoácidos raros (KAMOGAE; HIROOKA, 2000).

Existem mais de 80 variantes de microcistinas relatadas (WESTRICK, 2010), identificadas principalmente pelas letras correspondentes à abreviatura dos L-aminoácidos variáveis nas posições 2 e 4 da estrutura cíclica, bem como pelas metilações e desmetilações dos dois aminoácidos incomuns (DI BERNARDO, 2010), como indicado Figura 4. No entanto, quatro microcistinas (LR, RR, LA e YR) são de especial preocupação para USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), devido a sua alta incidência em relação as demais variantes.

Figura 4 - Estrutura química geral das microcistinas



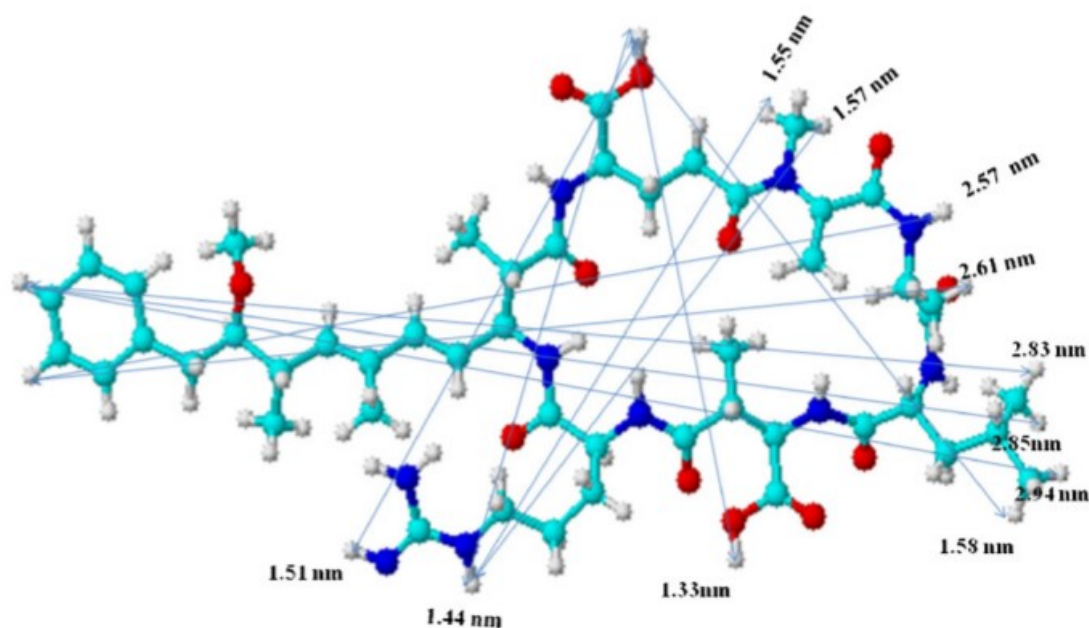
Fonte: CHORUS; BARTRAM, 1999.

Considerando a problemática da presença de cianotoxinas na água tratada fornecida para a população, a Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os padrões de potabilidade e os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade das águas destinadas ao consumo humano, estabelece como valor máximo permitido de microcistinas totais na água tratada a concentração de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). A partir dessa premissa, a adoção de processos de tratamento que sejam eficazes na remoção desses metabólitos torna-se essencial.

3.3.1 Remoção de microcistinas por adsorção

De acordo com Guerra (2012), a maioria dos estudos de adsorção de microcistina-LR (MC-LR) em carvão indica que os carvões à base de madeira são os mais adequados devido ao grande volume de mesoporos. Considerando-se que os nanotubos de titanato de hidrogênio possuem estrutura totalmente mesoporosa (LORENÇON, 2012) e a estrutura tridimensional da MC-LR (conforme a Figura 5) apresenta comprimento máximo de 2,94 nm, sugere-se facilidade na adsorção das microcistinas pelo referido material, considerando-se que os nanotubos possuem diâmetro interno de cerca de 6 nm e seus comprimentos podem ultrapassar 100 nm (LORENÇON, 2012).

Figura 5 - Estrutura tridimensional da Microcistina-LR



Fonte: SATHISHKUMAR *et al.*, 2010.

As microcistinas são estruturas consideradas hidrofóbicas, característica que facilita o processo de adsorção devido à baixa afinidade com o solvente; no entanto, também possuem algumas funções polares como ácidos carboxílicos e grupos amina e amida, as quais conferem certa solubilidade em água (RIVASSEAU; MARTINS; HENNION, 1998).

Albuquerque Jr. *et al.* (2008) produziram carvões ativados de materiais como endocarpo de coco seco e mesocarpo de coco verde da baía, casca de macadâmia, bagaço de cana-de-açúcar e resíduo de madeira de pinus para remoção de microcistina de água potável, sendo que os dois últimos apresentaram melhores estruturas porosas. Foi observada remoção acima de 98% em 10 minutos de tempo de contato, com formação de monocamada.

Pendleton, Schumann, Wong (2001), desenvolveram um estudo para investigar os fatores que controlam a remoção de MC-LR, comparando carvão de madeira (que contém micro e mesoporos) e de casca de coco (que contém apenas microporos). Os melhores resultados obtidos foram com o carvão a base madeira, que foi atribuído à estrutura predominantemente mesoporosa. Além disso, os autores identificaram aumento na adsorção em pH baixo.

Warhurst *et al.* (1997) produziram um carvão de baixo custo a partir das cascas de sementes de *Moringa oleifera* com a finalidade de remover MC-LR por adsorção. Foram utilizadas porções deste material de 10 e 50 mg L⁻¹, sendo que ambos removeram mais de 93% de MC-LR das amostras. Freitas (2009) produziu carvões ativados em pó a partir de cascas de sementes da árvore *Moringa oleifera*, os quais foram utilizados para remoção da MC-RR, obtendo-se redução das concentrações da referida cianotoxina para valores inferiores a 1 µg L⁻¹.

Müller, Raia-Rodriguez e Cybis (2009) avaliaram 5 (cinco) tipos de carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento, com estudo de equilíbrio a partir do modelo de isoterma de Freundlich. Os autores verificaram que a maior capacidade adsorptiva foi a do carvão de madeira, o qual apresentou elevado valor de n (3,47), correspondendo a uma maior irreversibilidade do processo de adsorção.

Tran *et al.* (2013) desenvolveram um material adsorvente a partir de celulose de quitosana, o qual foi aplicado na remoção de MC-LR e obteve excelentes resultados. Segundo os autores, o material pode adsorver até quatro vezes mais microcistina do que o melhor adsorvente relatado na época (microesferas magnéticas de Fe₃O₄.SiO₂).

Yan *et al.* (2006) avaliaram a remoção microcistinas de água de abastecimento utilizando nanotubos de carbono incorporados com bactérias, o qual se mostrou eficaz. Foi realizada uma comparação com materiais de argila mostrando que os nanotubos de carbono adsorveram cinco vezes mais microcistina em relação

aos outros materiais estudados.

Lee e Walker (2011) analisaram a adsorção de MC-LR em nanopartículas de óxido de ferro (maguemita), identificando que o processo de adsorção foi fortemente afetado pelo pH (aumentou com a diminuição do pH), principalmente em função de interações eletrostáticas, embora as características hidrofóbicas também tenham desempenhado um papel importante.

Wang *et al.* (2014) estudaram o processo de adsorção de MC-LR em montmorilonita nano-dimensionada, em que verificaram que o processo era também dependente do pH, tendo obtidos um pico máximo de remoção de 186,37 $\mu\text{g g}^{-1}$ em pH 2,96.

Sathishkumar *et al.* (2010) testou a turfa como material adsorvente de MC-LR, observando que o pH do meio teve influência significativa no processo, com adsorção máxima em pH 3, com capacidade de adsorção (q_m) do modelo de Langmuir de 255,7 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Pavagadhi *et al.* (2013) empregaram o óxido de grafeno para remoção de MC-LR e microcistina-RR (MC-RR), em estudo de comparação com o carvão ativado. O óxido de grafeno apresentou uma elevada capacidade de adsorção de 1700 mg g^{-1} na remoção de MC-LR e 1878 mg g^{-1} para MC-RR, enquanto a capacidade máxima do carvão ativado comercial foi de 1481,7 mg g^{-1} e 1034,1 mg g^{-1} para MC-LR e MC-RR, respectivamente. O estudo cinético revelou que mais de 90% de remoção das microcistinas foram alcançados em 5 minutos.

Embora seja possível encontrar vários estudos relacionados à remoção de microcistinas por adsorção para diferentes materiais, há uma carência de informações sobre remoção desses metabólitos por nanotubos de titanato de hidrogênio. O estudo mais próximo a presente pesquisa foi desenvolvido por Su *et al.* (2013), em que nanotubos de dióxido de titânio foram utilizados como suporte para a degradação fotocatalítica de MC-LR. Portanto, são necessárias mais pesquisas sobre a aplicação de nanotubos de titanato de hidrogênio para remoção deste micropoluentes, considerando o tipo de adsorção, a possibilidade de reaproveitamento do material, sua toxicidade no ambiente, dentre outras informações ainda escassas ou inexistentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi dividido em duas etapas principais. Na primeira etapa foi determinada a substância modelo a ser utilizada no estudo, avaliando-se em seguida os parâmetros mais adequados de adsorção da substância. Na segunda etapa, mediante os resultados obtidos para a substância modelo, foram executados ensaios referentes à adsorção de microcistinas. As microcistinas utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de cultivo laboratorial de cianobactérias, conforme descrito na seção a seguir.

4.1 Cultivo laboratorial de *Microcystis aeruginosa* e extração de microcistinas

A cepa tóxica da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, cedida pela Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP - SP), foi cultivada no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água para a obtenção de toxinas dissolvidas a partir de processo de extração. Os microrganismos foram cultivados em meio de cultura ASM-1 e mantidos em ambiente climatizado a 26 ± 1 °C, com aeração constante e sob regime de fotoperíodo de 16 horas, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Cultivo laboratorial de *Microcystis aeruginosa* no Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA) da UTFPR



Fonte: autoria própria.

As células cultivadas em laboratório foram utilizadas para a extração de microcistinas, de forma a obter um extrato padrão para ser utilizado nos experimentos de adsorção. Após 21 dias de crescimento, as células foram concentradas por centrifugação e filtradas em filtros de fibra de vidro de 0,7 a 1,2 μm de tamanho de poros, sendo posteriormente submetidas a procedimento de rompimento celular por gelo/degelo (ZHANG *et al.*, 2004) e extração com solução de metanol 80%. A suspensão foi submetida a processo de evaporação do solvente e o residual foi ressuscitado com solução de metanol a 20%. A pré-purificação das toxinas foi realizada conforme procedimento indicado por El Ghazali *et al.* (2009), a partir da extração em fase sólida com cartucho C₁₈, em que se tem a retenção da microcistina, com posterior eluição desta a partir de metanol 100%. O extrato obtido nesta etapa foi submetido à evaporação a 40 °C, ressuscitado em solução de metanol a 50% e armazenado em *freezer*.

A concentração de microcistinas obtida no extrato foi determinada pelo método ELISA (*Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay*), conforme descrito na seção 4.3, sendo que o extrato permaneceu em frascos de vidro âmbar, congelados até o momento na análise.

4.2 Caracterização dos nanotubos de titanato de hidrogênio

Os nanotubos de titanato de hidrogênio foram produzidos e inicialmente caracterizados pelo Professor Dr. Eudes Lorençon do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.

Para a síntese dos TiNT-H, 500 mg de TiO₂ na fase anatásio (Sigma Aldrich) foram suspensos em 100 mL de hidróxido de sódio 10 mol L⁻¹. A mistura obtida foi transferida para um recipiente de teflon e submetida a um processo de refluxo a 110 °C durante 24 horas. O produto resultante do processo foi lavado com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH próximo de 2 e, em seguida, com água destilada até pH neutro. Por fim, o material foi levado para secagem em estufa a 60 °C por 12 horas.

A caracterização dos TiNT-H produzidos foi realizada a fim de se obter informações relevantes para o processo de adsorção, tais como: dimensões, área superficial e volume dos poros. Foram utilizadas as seguintes técnicas nas análises realizadas quando da fabricação do material:

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas em um microscópio Fei Tecnai-G2 com 200 kV de voltagem de aceleração, no Centro de Microscopia da UFMG/MG. Para preparação das amostras, uma pequena quantidade do material de interesse foi dispersa em álcool isopropílico por 5 minutos em ultrassom, uma gota da suspensão foi adicionada a uma grade do tipo *Lacey carbon* de 300 mesh.
- Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio FEI modelo Quanta, operando com 15-30 kV de aceleração, utilizando detectores de elétrons secundários ou transmitidos, no Centro de Microscopia da UFMG/MG.
- Espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos com laser de Ar/Kr com comprimentos de onda de excitação de 512,5 nm e 785 nm, do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG/MG.
- Isoterma de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (BET). As medidas de área superficial e volume de poros foram efetuadas pela análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K. Essas curvas foram obtidas em um equipamento Autosorb da Quantachrome Corporation no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química de UFMG/MG.

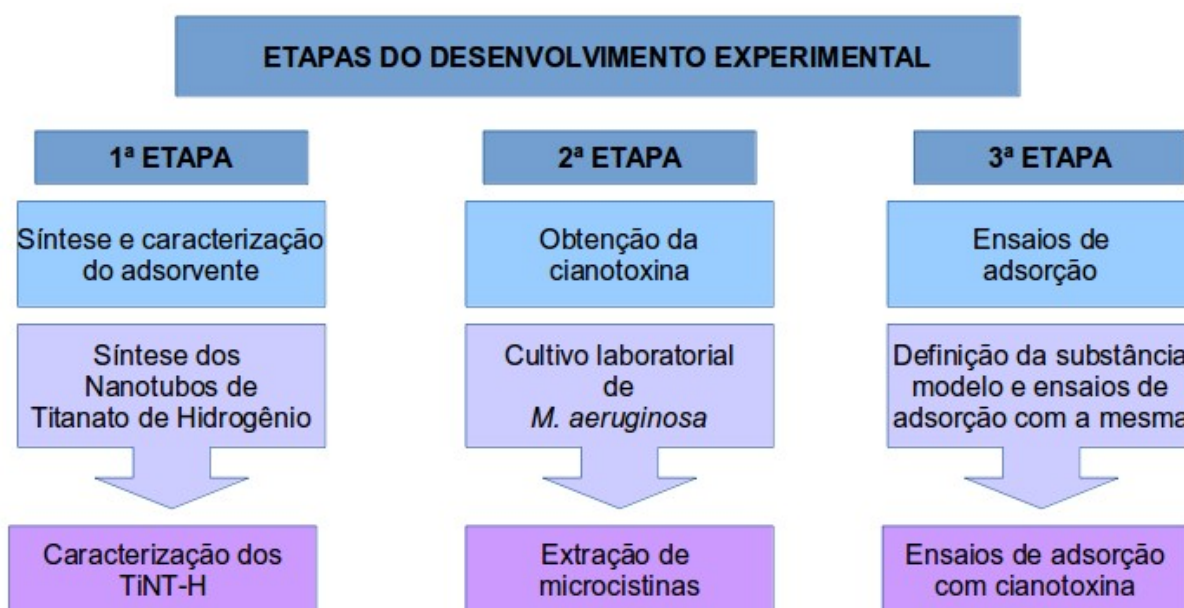
No Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água foi determinado o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A análise foi baseada no método de Park e Regalbuto (1995) e adaptações. Primeiramente, foram adicionados 100 mL de água ultrapura em 11 erlenmeyers de 150 mL, com 10 mg de nanotubos de titanato de hidrogênio e cada um teve o pH ajustado para os valores 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 com soluções de HCl 1,0 mol L⁻¹ e NaOH 1,0 mol L⁻¹, utilizando o pHmetro da marca Turb Check, à temperatura de 25 °C. Após o ajuste de pH das soluções, os erlenmeyers foram colocados na incubadora com agitação orbital temporizada, marca Tecnal, modelo TE-4200, à 25 °C e 190 rpm por 60 minutos. Ao término deste período, as soluções foram centrifugadas por 10 minutos em tubos Falcon de 50 mL a 4000 rpm na centrífuga da marca Daiki, modelo DT4500 e, finalmente, foi medido o pH final das soluções. Este procedimento foi realizado em duplicata. O pH_{PCZ} foi

obtido por meio da construção do gráfico em que os valores de pH inicial compunham o eixo das abscissas e no eixo das ordenadas foram colocados os valores da diferença do pH final e do pH inicial. A forma do gráfico aponta para uma região onde há uma determinada faixa da diferença de pH final e inicial para um mesmo pH inicial, denominado PCZ.

4.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi iniciado com a determinação da substância modelo, seguido dos ensaios de adsorção e determinação das melhores condições experimentais. Posteriormente, foram realizados os ensaios de adsorção de microcistinas. O fluxograma contendo as etapas do desenvolvimento experimental está apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: autoria própria.

4.3.1 Determinação da substância modelo

Considerando fatores como o custo analítico para a quantificação de microcistinas, além de sua obtenção a partir do cultivo laboratorial, optou-se por

definir uma substância modelo que permitisse compreender o comportamento adsorptivo dos nanotubos de titanato de hidrogênio, de forma que essas informações contribuíssem quando da realização dos ensaios com a microcistina. Para tanto, optou-se pelo uso de um corante como substância modelo e com o auxílio da literatura, buscou-se por aqueles que apresentassem características estruturais semelhantes às da microcistina, tais como tamanho, ramificações, grupos substituintes, massa molar e solubilidade em água.

4.3.2 Ensaios de adsorção com a substância modelo

Os ensaios de adsorção foram realizados em incubadora com agitação orbital temporizada, marca Tecnal, modelo TE-4200. Primeiramente, após a escolha da substância modelo, foi realizada a determinação da rotação ideal para os ensaios com os TiNT-H como material adsorvente para a remoção da substância modelo. Os primeiros testes foram realizados com rotação a partir de 160 rpm, baseado em trabalhos desenvolvidos com carvão ativado. No entanto, observou-se que esta rotação não era capaz de dispersar o material adsorvente por toda a solução. Portanto, foram testadas diversas rotações a partir de 160 rpm até chegar ao valor ideal de 190 rpm, no qual a dispersão do material adsorvente foi considerada satisfatória, de modo que o material não permanecesse aderido às paredes do recipiente.

Em seguida, foram realizados ensaios para a determinação do pH ótimo de adsorção, em duplicata. Em erlenmeyers de 150 mL foi adicionado volume de 50 mL de solução da substância modelo com concentração inicial de 5 mg L⁻¹ e 10 mg de nanotubos de titanato de hidrogênio. O pH foi ajustado entre 2 e 11, utilizando-se soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico com as concentrações 0,05, 0,1 e 1,0 mol L⁻¹. Os frascos foram colocados na incubadora com agitação orbital a 190 rpm e temperatura de 25 °C, por 90 minutos. Após esse período, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos, em rotação de 4000 rpm. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 10 mL da solução sobrenadante para análise no espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda (λ) de 598 nm.

Para o estudo cinético, foram realizados os testes em duplicata, em erlenmeyers de 150 mL, com volume de 50 mL de solução da substância modelo

com concentração inicial de 5 mg L⁻¹, com 10 mg de nanotubos de titanato de hidrogênio, em pH 2, ajustado com ácido clorídrico a 1,0 mol L⁻¹. Os frascos foram colocados na incubadora com agitação orbital a 190 rpm e temperatura de 25 °C, sendo os mesmos retirados nos seguintes tempos: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos. Imediatamente após o tempo de contato pré-determinado, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos, em rotação de 4000 rpm. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 10 mL da solução sobrenadante para análise no espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda (λ) de 598 nm.

Os testes de equilíbrio de adsorção foram realizados com diferentes massas de nanotubos de titanato de hidrogênio, sendo: 1, 3, 5, 7, 10, 13 e 15 mg. A concentração inicial da solução da substância modelo foi mantida fixa em 5 mg L⁻¹, em pH 2, ajustado com ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹. O tempo de experimento foi de 90 minutos, sob agitação constante a 190 rpm e temperatura controlada de 25 °C. Após esse período, as amostras foram retiradas, centrifugadas e a absorvância determinada, conforme procedimento descrito anteriormente.

Para calcular a concentração residual de corante após os ensaios de adsorção, foi preparada uma curva de calibração com os seguintes valores de concentração de corante: 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8 e 10 mg L⁻¹. Após a leitura das absorvâncias no espectrofotômetro, a regressão linear desta curva de calibração forneceu a equação: $x = 46,17.y - 0,069$ ($R^2 = 1,000$), onde x é o valor da concentração de corante e y é o valor da absorvância correspondente. Os valores de absorvância obtidos foram aplicados na fórmula para determinação da concentração residual do corante das amostras.

4.3.3 Ensaios de adsorção com microcistinas

Os ensaios de adsorção visando à remoção de microcistinas foram realizados em incubadora com agitação orbital temporizada, marca Tecnal, modelo TE-4200, com concentração inicial da solução de extrato pré-purificado de microcistinas de 50 μ g L⁻¹. No estudo, foram consideradas variações de massa de adsorvente, e de volume e pH das soluções, sendo: em erlenmeyers de 150 mL, com 25 mL de solução e 0,2 mg de TiNT-H, em pH 2 (ajustado com HCl 1,0 mol L⁻¹) e 8 (pH natural da solução); volume de 50 mL de solução e 0,4 mg de TiNT-H, em

pH 8 (pH natural da solução). Os frascos foram colocados na incubadora com agitação orbital a 190 rpm e temperatura de 25 °C, por 90 minutos. Após esse período, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos, em rotação de 4000 rpm. Em seguida, foi retirada uma alíquota de 10 mL da solução sobrenadante para a análise da concentração residual de microcistinas, obtida a partir do método ELISA, e realizados os cálculos para determinar o percentual de remoção no processo de adsorção.

4.4 Métodos Analíticos – Quantificação de Microcistinas

O método ELISA (*Enzyme Linked Sorbent Assay*), ou Ensaio de Sorvente Ligado a Enzimas, é muito adequado para a quantificação de microcistinas tendo em vista sua alta especificidade, sensibilidade, rapidez e fácil operação. No entanto, este método não faz distinção entre as variantes de microcistinas (SANCHES *et al.*, 2012), sendo o resultado apresentado em termos de μg de Equivalente microcistina.

Foram utilizados kits de microplaca da marca Abraxis®, cujo limite de detecção é de $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ de microcistinas totais e tempo de execução de aproximadamente 3 horas. O método ELISA é uma técnica analítica baseada em ensaios imunossorventes (antígeno) ligados à enzima (anticorpo específico fixado no fundo da microplaca).

O procedimento tem início com a incubação de uma amostra contendo o antígeno e com um conjugado composto de antígeno ligado a uma enzima. O antígeno ligado à enzima e o não ligado (amostra), competem pela ligação com os anticorpos. Após o fim da reação, a placa é lavada com uma solução de lavagem e somente o antígeno (microcistinas totais) que se ligou aos anticorpos permanece.

Em seguida, o substrato da enzima é adicionado e a reação que é colorimétrica acontece, desenvolvendo coloração azul. Após a reação ser completada, a solução de interrupção é adicionada para paralisar efeitos subsequentes e a coloração passa para amarelo. Após 15 minutos, a leitura é efetuada no leitor de microplacas da marca Omega, modelo Fluostar, no comprimento de onda de 450 nm. Em termos visuais, quanto mais intensa a coloração da amostra na microplaca, menor é a concentração de toxina na amostra.

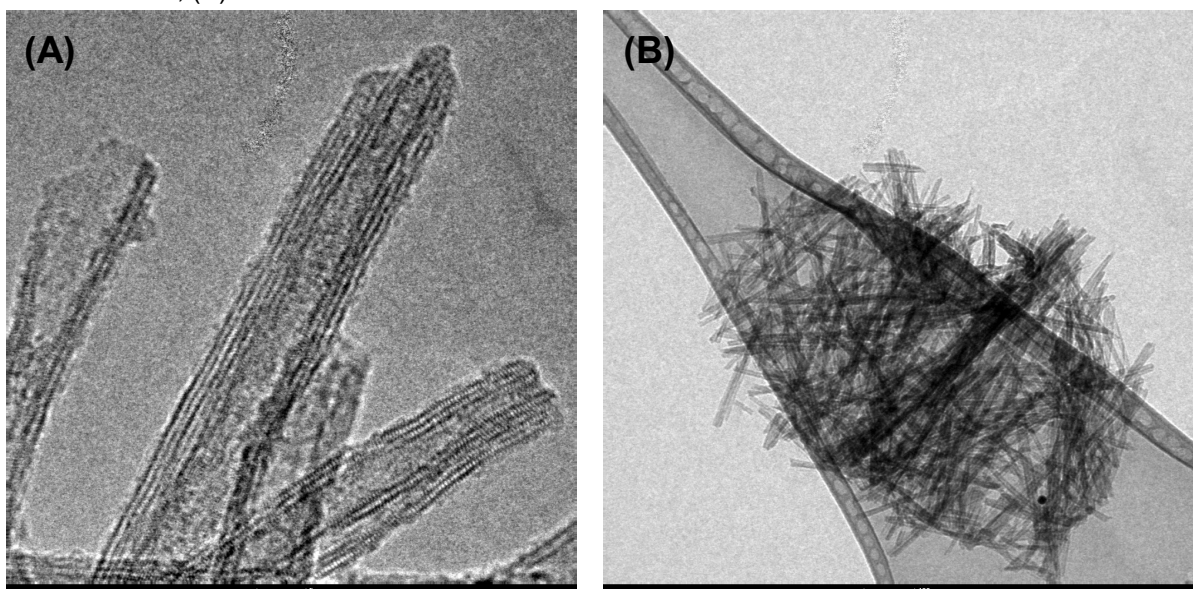
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, serão apresentados os resultados dos estudos realizados com a substância modelo, tais como determinação de pH ótimo, cinética e equilíbrio de adsorção. Na sequência, serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com as microcistinas.

5.1 Características dos Nanotubos de Titanato de Hidrogênio

Na Figura 8 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) típicas das amostras de nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNTs), as quais revelam que o material apresenta morfologia tubular com paredes múltiplas (tipicamente 3 a 5 paredes).

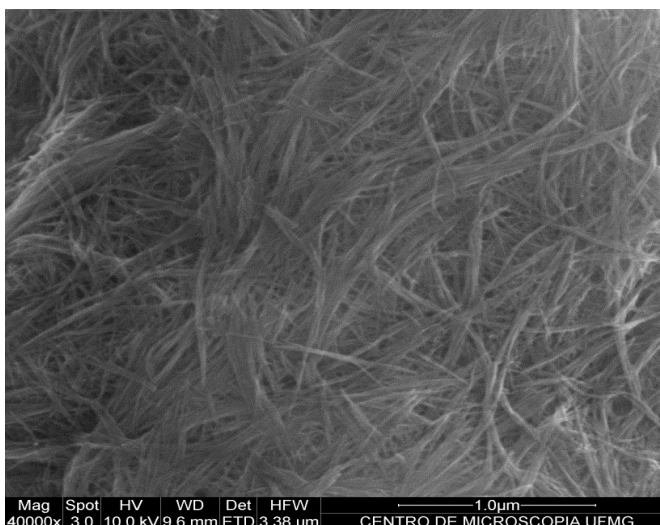
Figura 8 - Imagens de MET de nanotubos de titanato de hidrogênio em diferentes magnificações: (A) escala de 5 nm; (B) escala de 100 nm



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG/MG.

Na Figura 9 é apresentada a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos de titanato de hidrogênio (H-TiNTs) utilizados neste estudo, na qual é possível observar que o material adsorvente obtido pelo processo hidrotérmico apresenta morfologia formada exclusivamente por filamentos, o que indica alta eficiência na síntese.

Figura 9 - Imagem de MEV de nanotubos de titanato de hidrogênio com magnificação de 40.000 X

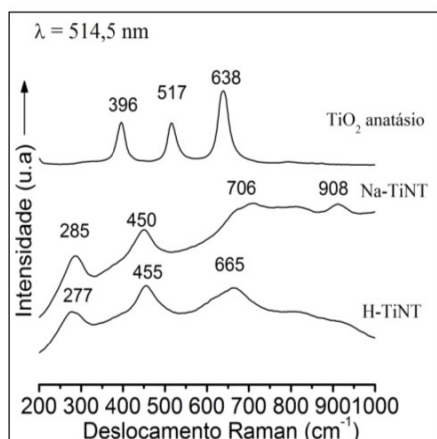


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG/MG.

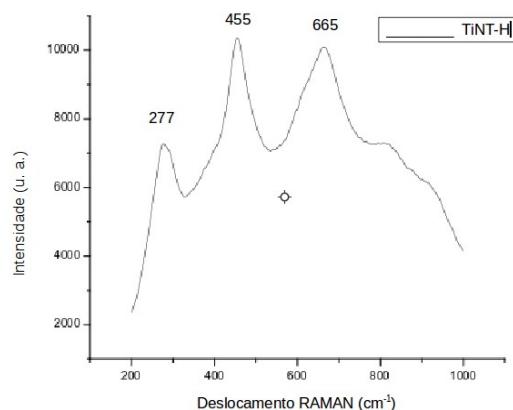
Na Figura 10a podem ser visualizados os espectros Raman dos nanotubos de titanato de sódio e de hidrogênio e do dióxido de titânio (TiO_2 anatásio) produzidos por Lorençon (2012), que mostram que os espectros dos titanatos diferem completamente do precursor TiO_2 , indicando completa conversão. Na Figura 10b, pode-se observar que os TiNT-H utilizados no presente estudo exibem picos idênticos aos do espectro de nanotubos de titanato de hidrogênio apresentado por Lorençon (2012).

Figura 10 - **a**) Espectro Raman dos nanotubos de titanato de sódio e de hidrogênio e TiO_2 anatásio, produzidos por Lorençon (2012). **b**) Espectro Raman dos nanotubos de titanato de sódio e hidrogênio utilizados no presente estudo

(a)



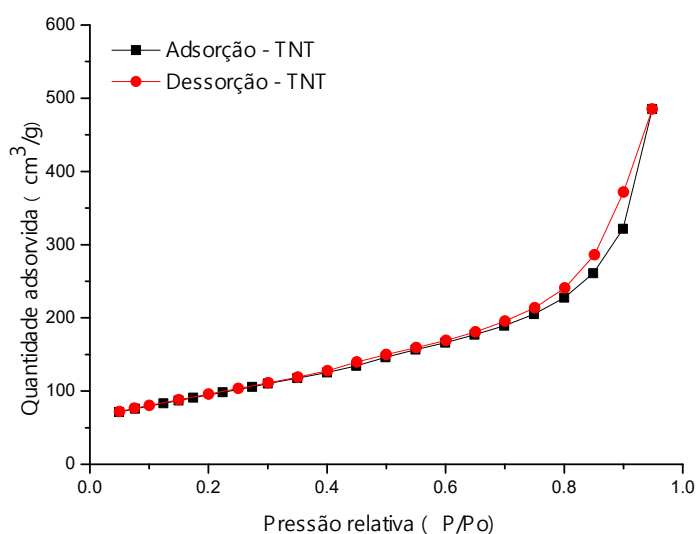
(b)



Fonte: a) LORENÇON (2012). b) Departamento de Física da UFMG/MG.

As estruturas porosas dos TiNT-H foram avaliadas pelas isotermas de adsorção/dessorção de N₂, como mostrado na Figura 11. Após analisar as isotermas, verificou-se que se trata de material com textura essencialmente mesoporosa. A ausência de microporos também pode ser evidenciada devido à pequena fração de nitrogênio adsorvido em regiões de ultra-baixas pressões.

Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para TiNT-H



Fonte: Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química de UFMG/MG.

Pode-se afirmar que a classificação segundo a IUPAC da isoterma é do tipo IV, a qual está relacionada a interações muito fracas em sistemas contendo macro e/ou mesoporos. As características mesoporosas do material utilizado podem ser confirmadas através dos resultados apresentados na Tabela 4, a qual demonstra uma comparação do material utilizado neste estudo com os dados de Lorençon (2012). A área superficial BET é de 304,30 m² g⁻¹, o que representa um aumento significativo quando comparado com a área superficial do precursor TiO₂ de 10 m² g⁻¹ (LORENÇON, 2012) e muito superior à obtida no referido trabalho (168 m² g⁻¹). Além disso, os nanotubos de titanato também mostraram bons resultados em termos de volume total de poros, com valor de 0,63 mL g⁻¹.

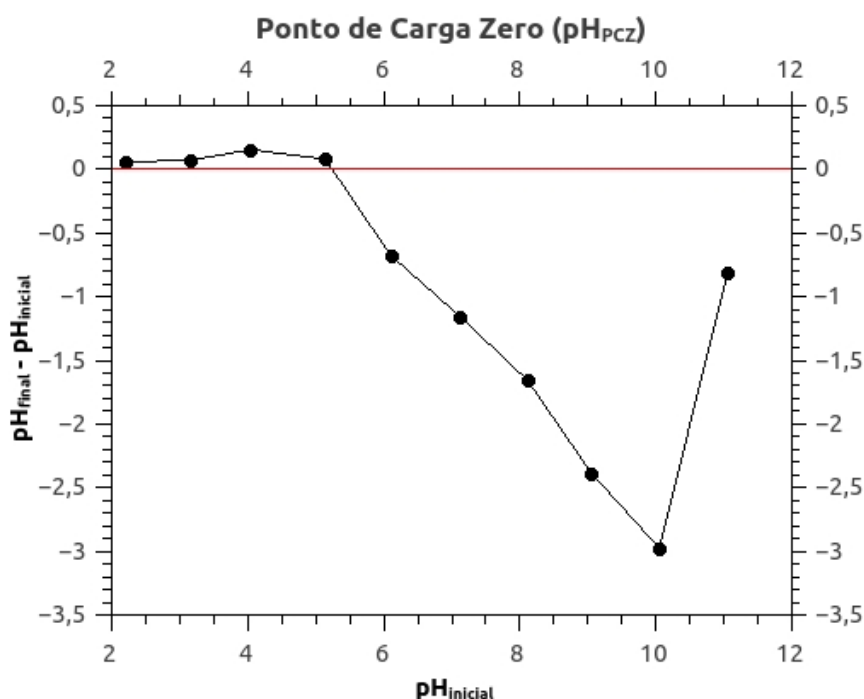
Tabela 4 - Resultados de área superficial (A_{BET}) e porosidade (V_{total}) para a amostra de TiNT-H de Lorençon (2012) – A e da amostra utilizada no presente estudo – B

| Amostra | A_{BET} | V_{total} |
|------------|---------------------|------------------|
| H-TiNT - A | 168,00 $m^2 g^{-1}$ | 0,33 $mL g^{-1}$ |
| H-TiNT - B | 304,30 $m^2 g^{-1}$ | 0,63 $mL g^{-1}$ |

Fonte: (A) Lorençon (2012); (B) Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química de UFMG/MG.

A determinação do pH_{PCZ} foi realizada a partir do gráfico da diferença de pH final e inicial *versus* pH inicial. O pH_{PCZ} corresponde ao ponto onde a curva intercepta o eixo das abscissas, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Gráfico de determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os nanotubos de titanato de hidrogênio utilizados no experimento



Fonte: Autoria própria.

Esta determinação permitiu constatar que o PCZ do material adsorvente foi é igual a 5,3 e, portanto, em soluções com pH abaixo deste valor, os nanotubos de titanato de hidrogênio devem apresentar maior afinidade por ânions, enquanto soluções com pH superior a este valor deixarão a superfície do material carregada negativamente e, conseqüentemente, com maior afinidade por cátions.

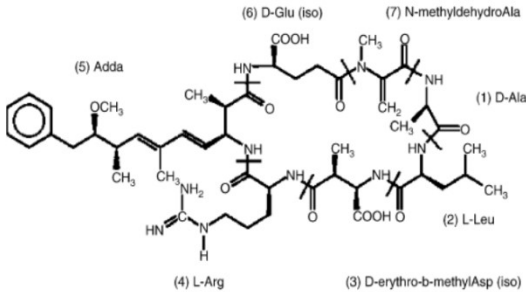
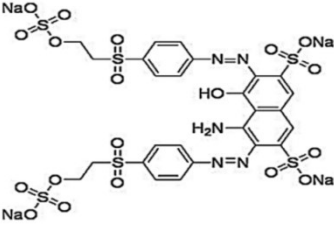
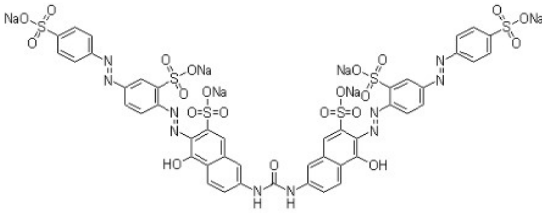
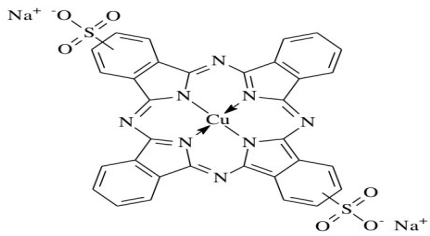
Xiong *et al.* (2010) concluíram que a superfície dos nanotubos de titanato possuía uma carga negativa dominante e, portanto, os íons H^+ derivados de pH mais

baixo poderiam ser adsorvidos na superfície dos nanotubos de titanato neutralizando parcialmente a carga negativa.

5.2 Escolha da substância modelo

Após a pesquisa para selecionar uma substância modelo, os dados foram organizados em uma tabela para comparação e escolha. Os resultados se encontram na Tabela 5.

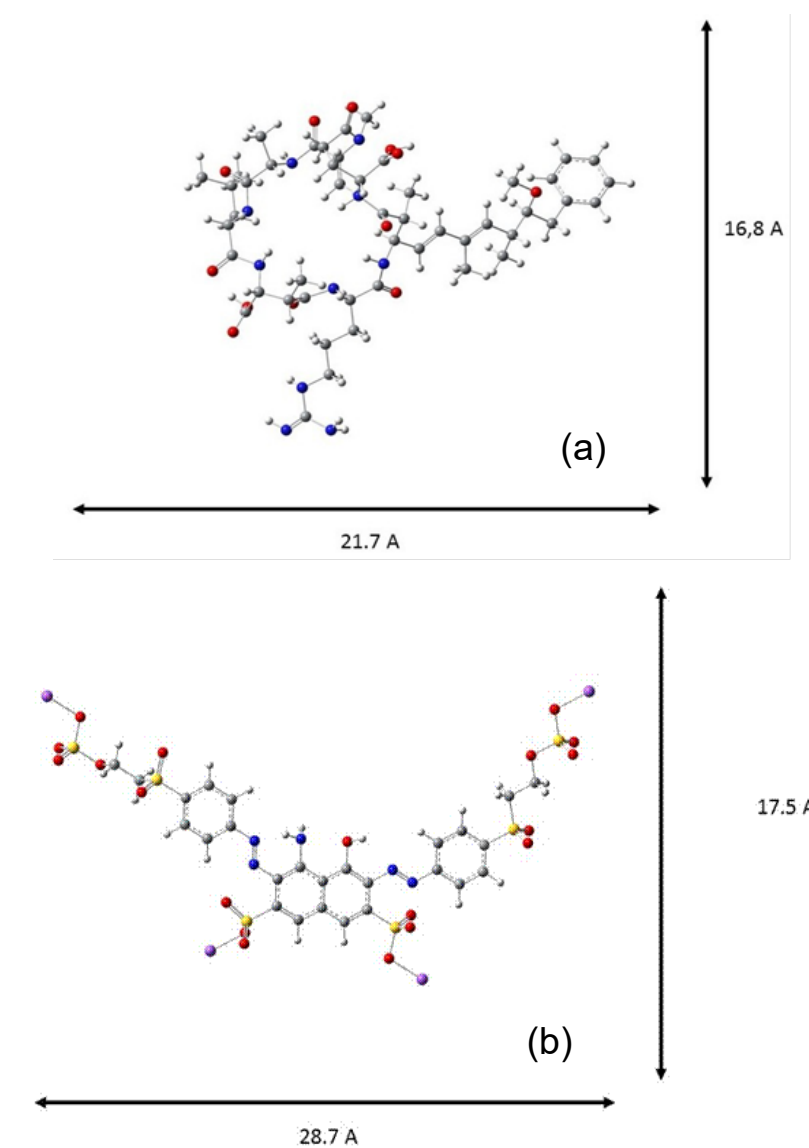
Tabela 5 - Resultados da pesquisa para seleção da substância modelo

| Substância | Massa molar (g mol ⁻¹) | Solubilidade em água | Estrutura molecular |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------|--|
| Microcistina-LR | 995,17 | solúvel |  |
| Corante Preto Reativo 5 | 991,8 | solúvel |  |
| Corante Direct Red 80 | 1373,07 | solúvel |  |
| Corante Acid Blue 113 | 681,65 | solúvel |  |

Fonte: autoria própria.

A partir dos dados de características químicas de diferentes corantes na literatura, optou-se por adotar como substância modelo o corante preto reativo 5 (PR-5) (Sigma Aldrich), cujas características foram consideradas mais próximas a da microcistina, analito de interesse nesse estudo. A escolha do corante foi baseada em sua massa molar de $991,8 \text{ g mol}^{-1}$, semelhante à da microcistina-LR (MC-LR) ($995,17 \text{ g mol}^{-1}$), bem como em função da semelhança do tamanho das moléculas, conforme pode ser observado na Figura 13. O dimensionamento das moléculas de MC-LR e do corante PR-5 foi realizado no software Gaussiano 09, no Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis da UTFPR.

Figura 13 - Dimensionamento (em Angström) da estrutura molecular da Microcistina-LR (a) e do corante PR-5 (b)



Fonte: autoria própria.

As características gerais do corante PR-5 estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Características gerais do corante preto reativo 5

| | |
|--|--|
| Nome genérico | Cl preto reativo 5 |
| Cromóforo | Azo |
| Absorbância máxima no comprimento de onda (λ_{\max}) | 597-599 nm |
| Massa molecular | 991,8 g mol ⁻¹ |
| Fórmula química | C ₂₆ H ₂₁ N ₅ O ₆ S ₆ Na ₄ |
| Classe | Reativo |
| Grupo Reativo | Vinilsulfona |

Fonte: CUNICO *et al.*, 2009.

Considerando as características da molécula do corante PR-5, concluiu-se que esta seria a substância mais adequada para atuar como modelo em processos de adsorção com os TiNT-H, podendo, assim, determinar as melhores condições experimentais para os ensaios com a microcistina.

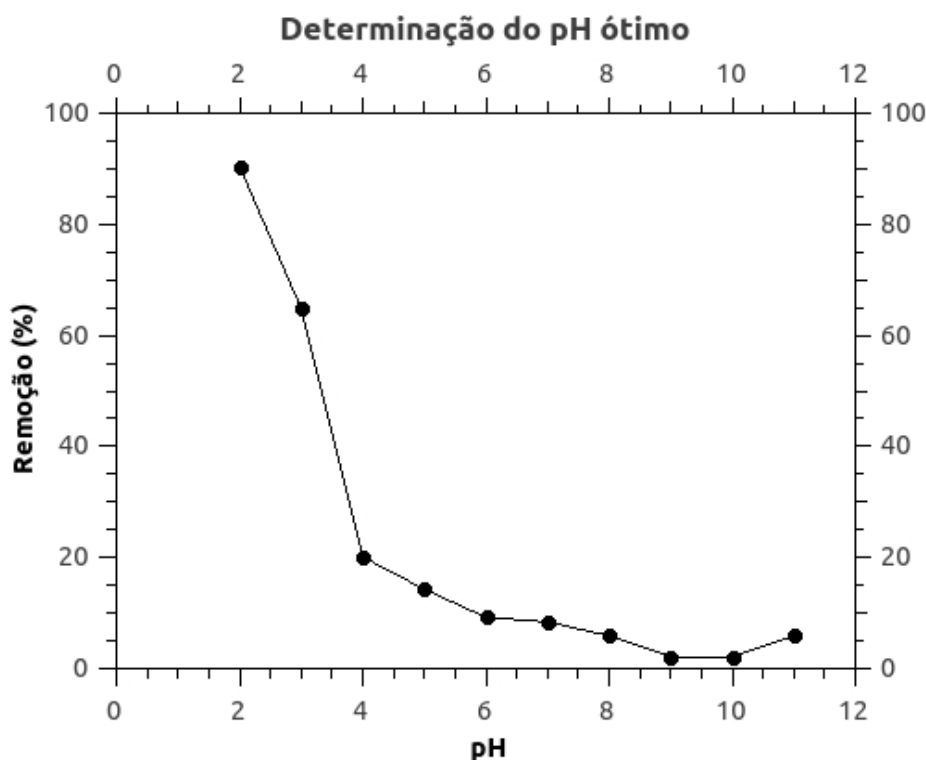
5.3 Estudos de adsorção com o corante preto reativo 5

Os ensaios de adsorção com o corante PR-5 foram realizados com o objetivo de determinar o pH ótimo de adsorção, o tempo de equilíbrio e a relação de quantidade máxima de massa de adsorvato por grama de adsorvente. Os resultados estão apresentados nas seções a seguir.

5.3.1 Determinação do pH ótimo de adsorção

Para a determinação do pH ótimo de adsorção do corante PR-5 por nanotubos de titanato de hidrogênio, foram realizados ensaios de adsorção, cujos resultados permitiram a construção de um gráfico de pH *versus* percentual de remoção apresentado na Figura 14, onde pode-se observar que, quanto mais alto o pH, menor a capacidade de adsorção do corante.

Figura 14 - Gráfico de pH versus percentual de remoção de corante preto reativo 5 de concentração inicial 5 mg L^{-1} , com 10 mg de nanotubos, agitação de 190 rpm, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de contato de 90 minutos



Fonte: autoria própria.

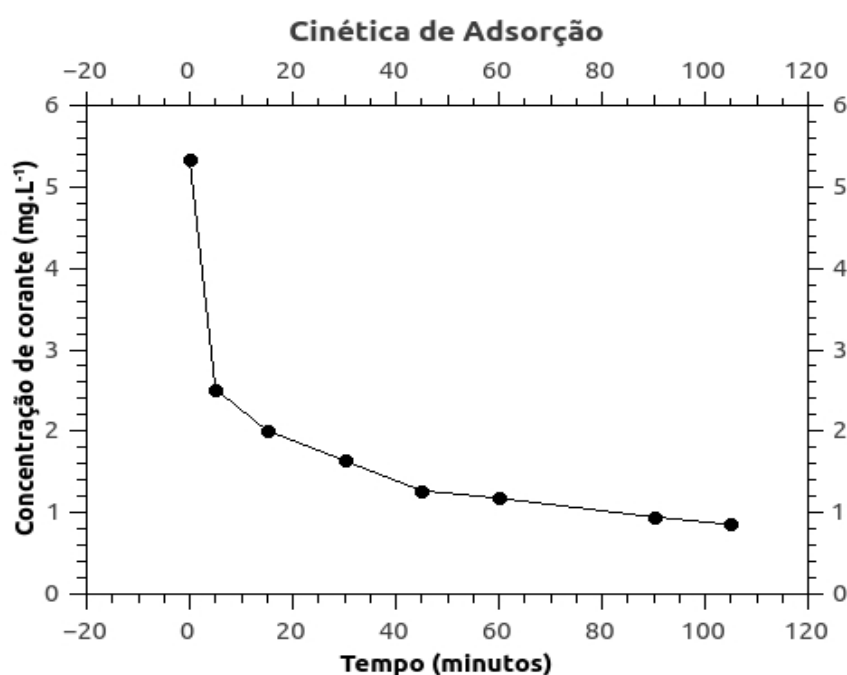
Por meio da análise dos resultados, verificou-se que a melhor adsorção ocorreu em pH 2, com pouco mais de 90% de remoção. O corante PR-5 dissolvido apresenta carga negativa em soluções aquosas e, portanto, sua adsorção ocorre quando o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva (CUNICO *et al.*, 2009). Tendo em vista que o pH_{PCZ} encontrado para os nanotubos de titanato de hidrogênio foi de 5,3, era esperando que as melhores remoções seriam em valores baixos de pH em função da sua natureza anônica.

Tan *et al.* (2015) afirmam que a presença de muitos íons OH^- na superfície dos nanotubos de titanato limita a adsorção de corantes aniônicos devido à repulsão eletrostática. Por este motivo, no presente estudo o pH das soluções foram todos ajustados para 2,0 com ácido clorídrico ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

5.3.2 Estudo cinético de adsorção

Primeiramente, o estudo cinético foi avaliado pelo decaimento da concentração de corante em função do tempo. Em seguida, foi realizada uma avaliação por meio dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O gráfico da concentração de corante em função do tempo de contato com o material adsorvente é apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Gráfico do estudo cinético de remoção do corante PR-5 (concentração inicial de 5 mg L^{-1}) em 10 mg de TiNT-H, em pH 2, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação de 190 rpm



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 15, nota-se o decaimento da concentração do corante em função do tempo de contato com o adsorvente, bem como se observa a tendência do sistema de entrar em equilíbrio a partir de 90 minutos de contato.

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros q_t e t/q_t do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, calculados a partir dos resultados obtidos no ensaio cinético.

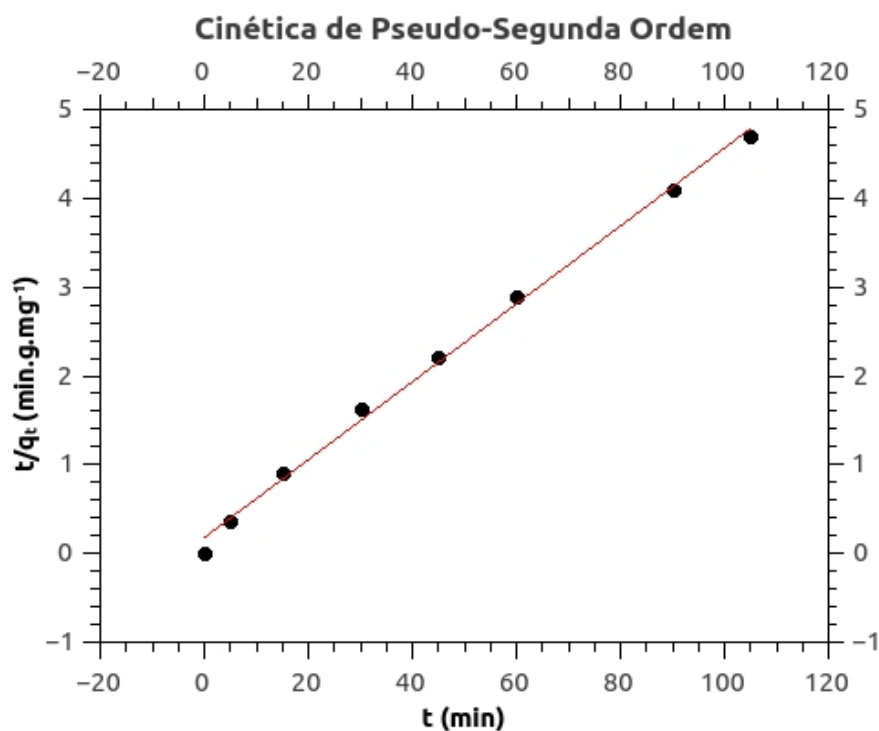
Tabela 7 - Resultados obtidos da cinética de adsorção do corante PR-5 (concentração inicial de 5 mg L⁻¹) em 1,0x10⁻² g de TiNT-H, realizado a 25 °C, pH 2 e agitação de 190 rpm

| Tempo (min) | q_t (mg g ⁻¹) | t/q_t (g mg ⁻¹) |
|-------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 0 | 0,0000 | 0,0000 |
| 5 | 14,0819 | 0,3550 |
| 15 | 16,6212 | 0,9024 |
| 30 | 18,4680 | 1,6244 |
| 45 | 20,3148 | 2,2151 |
| 60 | 20,7765 | 2,8879 |
| 90 | 21,9308 | 4,1038 |
| 105 | 22,3924 | 4,6890 |

Fonte: autoria própria.

A partir dos resultados da Tabela 7 foi construído o gráfico de t/q_t em função de t (Figura 16), representando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado de acordo com a Equação 11, apresentada na seção 3.1.3.

Figura 16 - Gráfico do modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado, com $R^2 = 0,9963$



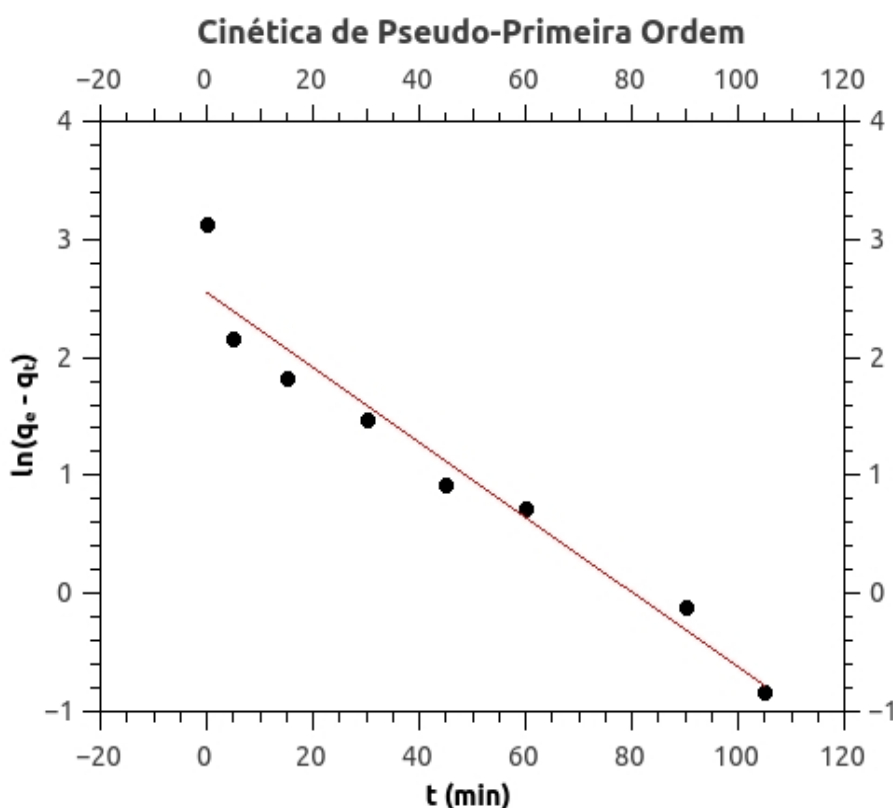
Fonte: autoria própria.

A linearização do gráfico da Figura 17 forneceu os valores dos parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sendo os seguintes: constante de velocidade, $k_2 = 10,83$ g mg⁻¹ min⁻¹; quantidade de corante adsorvida por unidade de

massa de adsorvente no equilíbrio, $q_e = 22,83 \text{ mg g}^{-1}$; e coeficiente de correlação linear, $R^2 = 0,9963$.

Utilizando o valor calculado de q_e , foi construído o gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , o qual representa o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentado na Figura 17, do qual foi possível obter o valor da constante de velocidade $k_1 = 3,18 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; e do coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,9512$.

Figura 17 - Gráfico do modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado



Fonte: autoria própria.

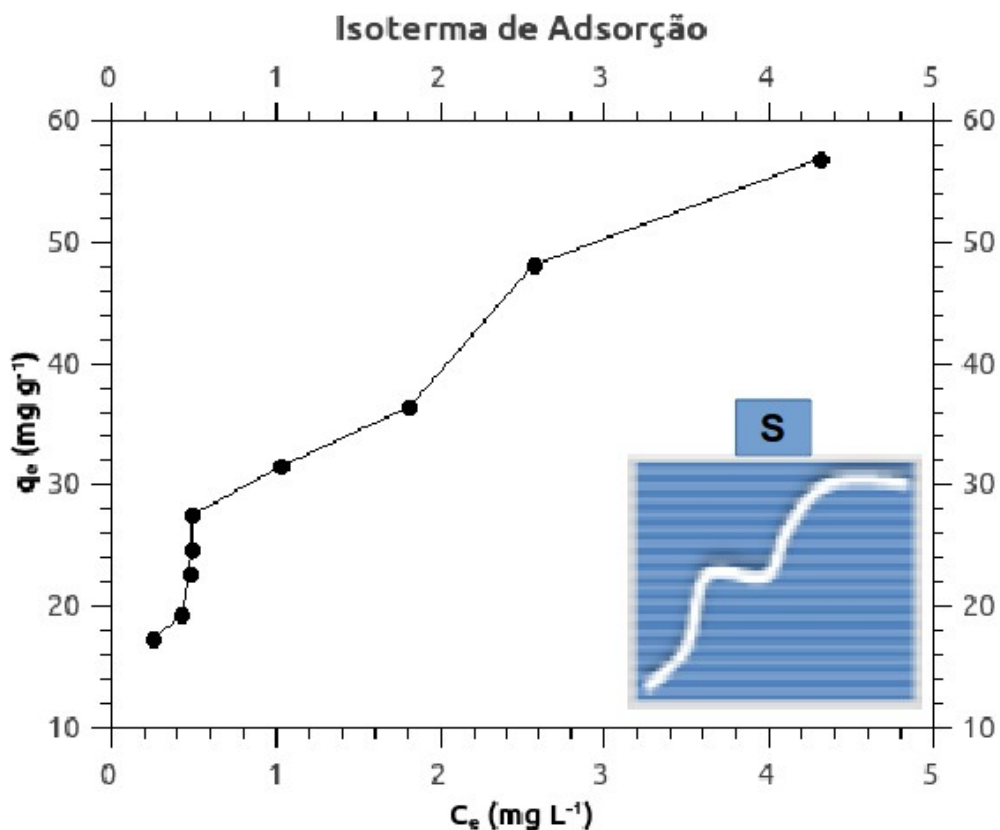
Considerando os resultados obtidos, a melhor correlação para o sistema foi fornecido pelo modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,9963$). Este resultado sugere que as forças de partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato são significativas (XIONG *et al.*, 2010).

5.3.3 Estudo de equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção foi realizada à temperatura de 25 °C. Os resultados

dos testes de equilíbrio de adsorção para os nanotubos de titanato de hidrogênio para a remoção do corante PR-5 possibilitaram a construção do gráfico de q_e ($\text{mg}_{\text{adsorvato}} \text{mg}^{-1}_{\text{adsorvente}}$) versus C_e (mg L^{-1}). O gráfico da isoterma de adsorção elaborado a partir dos dados obtidos experimentalmente é apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Isotherma de adsorção do corante PR-5 (concentração inicial de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$) em TiNT-H, a 25°C , pH 2,0 e 90 minutos de tempo de contato



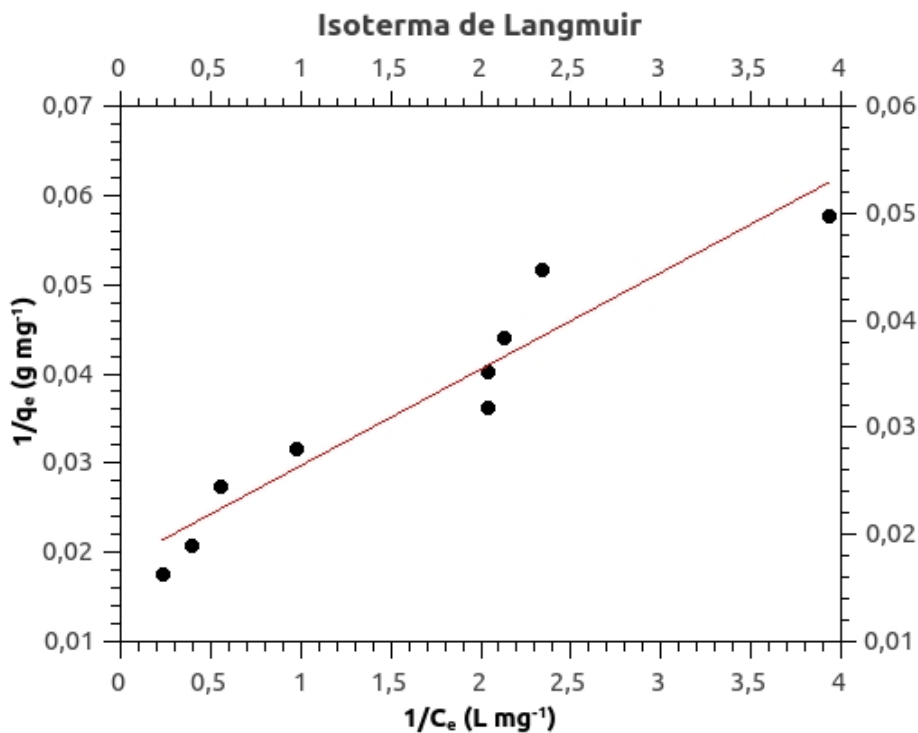
Fonte: autoria própria.

Pode-se observar na Figura 18 que a capacidade de adsorção de equilíbrio q_e aumentou com o aumento da massa de nanotubos utilizada. Além disso, nota-se que a isoterma é do tipo S ("Spherical"), conforme a classificação de Giles *et al.* (1960). Ou seja, a isoterma apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, o que significa que as interações entre os TiNT-H são mais fracas em relação às interações corante-corante e solvente (água)-TiNT-H. A isoterma também está classificada no subgrupo 4 da mesma classificação, ou seja, possui dois platôs, indicando que a adsorção ocorre em camadas múltiplas.

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de corante PR-5 em

nanotubos de titanato de hidrogênio foram ajustados pelos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, por meio de ajustes lineares para verificação do modelo que melhor descrevesse o processo de adsorção. Para obtenção das isotermas de Langmuir e Freundlich, a partir dos dados experimentais de q_e e C_e foram determinados seus inversos e seus logaritmos. Os gráficos das isotermas são apresentados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 - Modelo linearizado da Isoterma de Langmuir



Fonte: autoria própria.

O modelo de Langmuir forneceu a capacidade de adsorção saturada em monocamada (q_m) de $52,98 \text{ mg g}^{-1}$ a 25 °C e a constante $K_L = 1,75 \text{ L mg}^{-1}$, que está relacionada à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. O valor de R_L , obtido por meio da Equação 3 (seção 3.1.2), tem valor igual a 0,10, sendo que, conforme a Tabela 2, se o valor de R_L estiver entre zero e 1, a isoterma é favorável.

Para efeito de comparação, o valor de q_m foi comparado a trabalhos desenvolvidos com outros materiais adsorventes, nos quais o melhor modelo de equilíbrio foi o de Langmuir, como apresentado na Tabela 8.

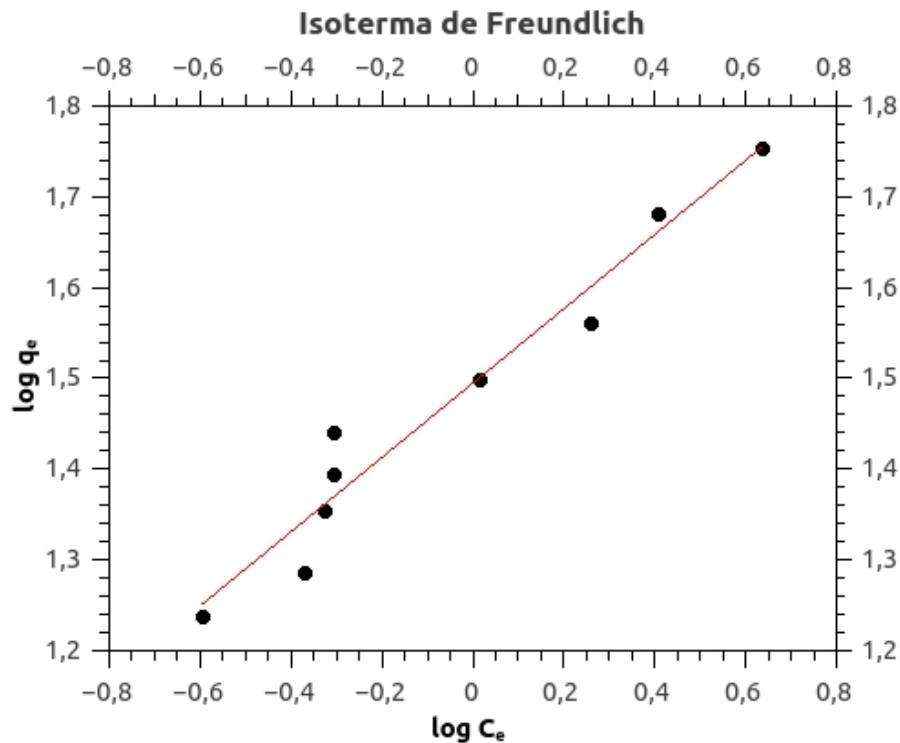
Tabela 8 - Comparação dos valores de q_m obtidos em processos de adsorção de corante PR-5 em diferentes materiais

| Material adsorvente | q_m (mg g ⁻¹) | Autor |
|---|-----------------------------|---------------------------|
| Nanotubos de titanato de hidrogênio | 52,8 | Presente estudo |
| Carvão ativado derivado de resíduos de fungos comestíveis | 19,6 | XIAO <i>et al.</i> (2012) |
| Carvão ativado derivado do bambu – BCX2 | 282,2 | IP; BARFORD; MCKAY (2009) |
| Resina magnética derivada de quitosana modificada quimicamente – R1 | 624,8 | ELWAKEEL (2009) |
| Quitosana | 34,2 | SAHA <i>et al.</i> (2011) |

Fonte: autoria própria.

Ao avaliar a Tabela 8, pode-se observar que os TiNT-H possuem uma boa capacidade adsorptiva em comparação com o carvão ativado derivado de resíduos de fungos (XIAO *et al.*, 2012) e com a quitosana (SAHA *et al.*, 2011). No entanto, sua capacidade não é tão elevada em relação a materiais como resina derivada de quitosana modificada quimicamente (ELWAKEEL, 2009) ou o carvão ativado derivado do bambu (IP; BARFORD; MCKAY, 2009).

Figura 20 - Modelo linearizado da Isoterma de Freundlich



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros fornecidos pela isoterma de Freundlich foram a constante K_f

= 0,032 [(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}], que indica a capacidade da adsorção do material, e o valor 0,40 indica uma pequena adsorção, conforme a classificação da Tabela 3 (seção 3.1.2); o valor de $n = 2,444$ (adimensional), que indica a intensidade da adsorção, e $1/n$ é igual a 0,40 e, quando $1/n < 1$, significa que a isoterma tende a ser do tipo *L*, segundo a classificação de Giles *et al.* (1960).

Para comparar e melhor compreender o desempenho dos TiNT-H, o valor de K_F foi comparado a trabalhos desenvolvidos com outros materiais adsorventes, nos quais o melhor modelo de equilíbrio foi o de Freundlich, como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação dos valores de K_F obtidos em processos de adsorção de corante PR-5 em diferentes materiais

| Material adsorvente | K_F [(mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}] | Autor |
|--|---|------------------------------|
| Nanotubos de titanato de hidrogênio | 0,03 | Presente estudo |
| Carvão ativado derivado da madeira de Nogueira | 2,25 | HEIBAT <i>et al.</i> (2014) |
| Esferas de quitosana | 1,00 | KIM; PARKA; CHO (2012) |
| Pedra pome | 0,19 | HEIBAT <i>et al.</i> (2014) |
| Zeólita modificada | 4,80 | KARADAG <i>et al.</i> (2007) |

Fonte: autoria própria.

Pode-se observar que, de acordo com a classificação dos valores de K_F apresentados na Tabela 3, todos os materiais possuem adsorção reduzida para o PR-5.

Os parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich obtidos neste trabalho estão listados na Tabela 10. Observa-se que os dados experimentais foram melhor ajustados com a isoterma de Freundlich ($R^2 = 0,9539$), representando de forma mais adequada a adsorção de corante PR-5 pelos nanotubos de titanato de hidrogênio, em comparação com o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9123$).

Tabela 10 - Parâmetros obtidos a partir das regressões lineares das isotermas

| Isoterma | Equação da regressão linear | R ² | q _m (mg g ⁻¹) | K _L (L mg ⁻¹) | n | K _F [(mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n}] |
|------------|-----------------------------|----------------|---|---|------|--|
| Langmuir | y = 0,01.x + 0,019 | 0,9123 | 52,98 | 1,75 | - | - |
| Freundlich | y = 0,40.x – 1,49 | 0,9539 | - | - | 2,44 | 0,032 |

Fonte: Autoria própria.

Considerando-se que isoterma de adsorção obtida para o PR-5 em TiNT-H é do tipo S, subgrupo 4 e que o modelo mais adequado para representar o seu equilíbrio foi o modelo de Freundlich, pode-se afirmar que, de fato, a adsorção ocorreu em camadas múltiplas. No entanto, devido as características aniônicas, tanto do corante PR-5 quanto dos TiNT-H, ocasionando repulsão de cargas que é minimizada pela diminuição do valor do pH do meio, observa-se que a interação entre material adsorvente e adsorvato é fraca, fato confirmado pelo valor do parâmetro de Freundlich K_F .

Conforme Lee *et al.* (2007), nanotubos de titanato derivados do método hidrotermal possuem propriedades de permuta iônica e também são caracterizados por oferecer um ambiente especial para adsorção de grandes cátions, como corantes básicos, através do mecanismo de troca de cátions. Além disso, quando os cátions de sódio (dos nanotubos de titanato de sódio) são substituídos por outros cátions orgânicos (como surfactantes), as propriedades da superfície do material e consequentemente a sua capacidade de adsorção, são alteradas.

Xiong *et al.* (2010) também produziram nanotubos de titanato com tratamento hidrotérmico de dióxido de titânio, mas seguido de calcinação, obtendo um material de estrutura tubular e de área superficial elevada (157,9 m² g⁻¹). Este material foi aplicado na adsorção de azul de metileno que ocorreu com adsorção química, com formação de complexos de nanotubos de titanato com calcínio azul de metileno.

Observa-se que a síntese dos nanotubos de titanato pode influenciar nas suas características e capacidade de adsorção e, assim, é importante avaliar o tipo de carga predominante no adsorvato.

5.3 Estudos de adsorção de microcistinas

A partir dos ensaios de adsorção com o corante PR-5, foram realizados estudos de adsorção de microcistinas pelos nanotubos de titanato de hidrogênio. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados da avaliação de adsorção das microcistinas (concentração inicial de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) em TiNT-H, em temperatura de 25 °C, por 90 minutos, sob agitação de 90 rpm, variando volume e pH

| Amostra | Volume (mL) | Massa de nanotubos (mg) | pH | Remoção (%) |
|---------|-------------|-------------------------|----|-------------|
| 1 | 25 | 0,2 | 2 | 90,8 |
| 2 | 25 | 0,2 | 8 | 92,2 |
| 3 | 50 | 0,4 | 8 | 86,4 |

Fonte: autoria própria.

Na Tabela 11 observa-se que para o experimento com volume de 25 mL, em pH 2, a remoção de toxina foi igual a 90,8% e, em pH 8, a remoção foi de 92,2%. No volume de 50 mL em pH 8, a remoção foi igual a 86,4%. Aparentemente, o pH não influencia significativamente na adsorção de microcistinas pelos TiNT-H, diferente do ocorrido com o corante PR-5. Esse fato pode estar relacionado com a estrutura das microcistinas. Embora sejam predominantemente hidrofóbicas, as microcistinas também possuem funções polares, tais como ácidos carboxílicos, grupos amino e amido, permitindo certa solubilidade em água (RIVASSEAU; MARTINS; HENNION, 1998).

Em relação à influência do pH do meio sobre as microcistinas, sabe-se que, em meio muito ácido, os resíduos de guanidina e os grupos carboxílicos são protonados, resultando em carga global positiva para MC-YR e MC-LR e duas cargas positivas para MC-RR. Quando o pH aumenta, as funções carboxílicas evoluem para a sua forma de carboxilato, o que resulta em forma primeiramente neutra e depois aniônica para MC-YR e MC-LR, catiônicas e depois neutras para MC-RR (RIVASSEAU; MARTINS; HENNION, 1998; YAN *et al.*, 2006). Desta forma, existem espécies dominantes nas diferentes condições de pH, considerando as diversidades de grupos ligantes em cada uma.

Portanto, conclui-se que para se desenvolver um estudo de adsorção de microcistinas, em TiNT-H ou em outros materiais, é imprescindível avaliar a sua estrutura e as suas cargas em função do pH, a fim de prever a interação com o material adsorvente. No entanto, para melhor avaliação, é necessário partir do

estudo com padrões de microcistina específica, visto que a utilização de extratos, mesmo que pré-purificados, contém mais de um tipo de microcistina, além de outras substâncias do conteúdo celular que inevitavelmente permanecem no extrato.

A Tabela 12 contém uma comparação entre percentuais de remoção de microcistinas por adsorção, em diferentes materiais. Nota-se que, embora sejam materiais bastante distintos entre si em relação a estrutura e propriedades, todos os adsorventes apresentaram percentuais de remoção superiores a 90%, inclusive o presente estudo.

Tabela 12 - Comparação de resultados de adsorção de microcistinas em diferentes materiais

| Material Adsorvente | Microcistina | Remoção (%) | Autor |
|---|-------------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Fibra de carvão ativado de resíduo de madeira de pinheiro | LR | 98,0 | ALBUQUERQUE JR. <i>et al.</i> (2008) |
| Semi-coque ativado | LR | 95,0 | CHEN <i>et al.</i> (2015) |
| Óxido de grafeno | LR/RR | >90,0 | PAVAGADHI <i>et al.</i> (2013) |
| Nanopartículas de óxido de ferro | LR | 95,0 | LEE; WALKER (2011) |
| Nanotubos de titanato de hidrogênio | Extrato (predomínio de MC-LR) | 92,2* | Presente estudo |

*Valor obtido em pH 8.

Fonte: autoria própria.

É importante considerar que, para atingir valores expressivos de remoção de microcistinas, o processo de adsorção para cada material necessita de condições específicas, principalmente de pH e tempo de contato. Os tipos de microcistinas a serem removidos também devem ser considerados.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, algumas conclusões e recomendações para trabalhos futuros serão apresentadas a seguir, possibilitando assim a continuação de mais estudos que se proponham a remover microcistinas por adsorção em nanomateriais.

6.1 Conclusões

Os nanotubos de titanato de hidrogênio mostraram taxas de remoção satisfatórias, tanto com o corante PR-5, quanto com as microcistinas, quando comparado a outros materiais.

O corante PR-5 e as microcistinas são moléculas grandes e, portanto, sua adsorção é facilitada quando o material adsorvente apresenta superfície predominantemente com mesoporos e/ou macroporos, característica presente nos TiNT-H.

O potencial de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente foi igual a 5,3 e, portanto, em soluções com pH abaixo deste valor os nanotubos de titanato de hidrogênio demonstram maior afinidade por ânions, fato comprovado pelo maior percentual de remoção do corante PR-5 em pH 2, considerando que a sua superfície é predominantemente negativa.

No estudo cinético, o tempo de equilíbrio obtido foi de 90 minutos, sendo que dentre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, este último apresentou-se mais adequado ao sistema ($R^2 = 0,9963$) e forneceu a constante de velocidade $k_2 = 10,83 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, indicando forças significativas de partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

Os ensaios de equilíbrio de adsorção com o corante PR-5 resultaram em isoterma do tipo S, subgrupo 4, adequando-se melhor ao modelo isotérmico de Freundlich, resultados que se complementam para afirmar que a adsorção ocorreu em multicamadas, porém, com fraca interação entre adsorvato e adsorvente, provavelmente em função das características aniônicas de ambos.

Os ensaios de adsorção com microcistinas aparentemente não demonstraram grande variação no percentual de remoção quanto à variação do pH,

provavelmente em função da sua estrutura mista de ligantes hidrofóbicos e polares, bem como em função da presença de mais de uma espécie de microcistina no meio, tendo em vista que cada espécie se comporta de uma maneira de acordo com o pH.

Ensaio de cinética e equilíbrio de adsorção, e também de variação de pH, foram realizados no presente estudo com microcistinas, porém, com boa parte dos resultados inconclusivos. Da mesma forma, foram realizados alguns ensaios com extrato bruto de microcistinas, mas também sem resultados conclusivos, sendo necessárias mais investigações para compreender os fatores regentes do processo de adsorção.

6.2 Recomendações

Embora os resultados tenham sido considerados satisfatórios, são preliminares e novas pesquisas são necessárias para melhor compreensão do processo de adsorção de microcistinas em nanotubos de titanato de hidrogênio, considerando-se as seguintes recomendações:

- Avaliar, para cada variantes de microcistina, a interação com a superfície do material adsorvente, considerando as características de ambos, a fim de determinar os fatores que podem melhorar o processo de adsorção.
- Realizar estudos de adsorção utilizando padrão analítico de determinada espécie de microcistina, preferencialmente as variantes mais comuns no ambiente (LR, YR, RR), a fim de avaliar com maior precisão a sua interação com os TiNT-H, visto que a utilização de extratos, mesmo os pré-purificados, apresentam interferentes.
- Desenvolver ensaios com ampla variação de pH, bem como ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

REFERÊNCIAS

ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay, **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p. 130-139, 2006.

ALBUQUERQUE JR., E. C.; MÉNDEZ, M. O. A.; COUTINHO, A. R.; FRANCO, T. T. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 371-380, 2008.

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2002. 3 v. ISBN 9788521613817 (v. 1).

AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil. **Toxicology**, v. 181, p. 441-446, 2002.

BARBOSA, T. S. **Cianobactérias tóxicas e processos de remoção**. 2009. 68 p. Monografia. Especialização em Microbiologia Ambiental e Industrial. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

BAVYKIN, D. V.; WALSH, F. C. Elongated titanate nanostructures and their applications. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2009, n. 8, p. 977-997, 2009.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria n.º 2.914**, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano. Brasília: SVS, 2011.

CALIJURI, M. C. ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. dos. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. São Carlos, SP: RiMa, 2006. viii, 109 p. ISBN 8576561026.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro, RJ: LTC, c1986. xx, 527 p. ISBN 9788521604891.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de cianobactérias planctônicas**: legislação, orientações para o monitoramento e aspectos ambientais / CETESB ; Maria do Carmo Carvalho ... [et al.]. -- São Paulo: CETESB, 2013. 47 p.

CHEN, Y.; ZHANG, X.; LIU, Q.; WANG, X.; XU, L.; ZHANG, Z. Facile and economical synthesis of porous activated semi-coke for highly efficient and fast removal of microcystin-LR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p.325-332, 2015.

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

COONEY, David O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton, FL.: Lewis Publishers, c1999. 190 p. ISBN 1-56670-333-6.

CORAL, L. A. **Avaliação da pré-ozonização no controle de cianobactérias e degradação de microcistinas**. 2012. 216 p. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

CUNICO, P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A. **Adsorção de corante reativo preto 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão**. 2º International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2009.

DI BERNARDO, Luiz. **Florações de algas e de cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento**. São Carlos, SP: LDiBe, 2010. 513 p. ISBN 9788562324024.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos, 2º ed., RiMa. v. 2, p. 1160, 2005.

EL GHAZALI, I.; SAQRANE, S.; CARVALHO, A. P.; OUAHID, Y.; OUDRA, B.; DEL CAMPO, F. F.; VASCONCELOS, V. Compensatory growth induced in zebrafish larvae after pre-exposure to *Microcystis aeruginosa* natural bloom extract containing microcystins. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, p. 133-146, 2009.

ELWAKEEL, K. Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 383–392, 2009.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, 2004.

FEBRIANTO, N.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. 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.

FREITAS, A. M. de; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 75-78, 2008.

FREITAS, T. C. **Avaliação da capacidade de adsorção de diferentes carvões derivados de *Moringa oleifera* na remoção de microcistinas de águas contaminadas**. Dissertação. 2009. 108 p. Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano**. Brasília, 2003. 56 p.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI.* **A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids**. Department of Chemical Technology. The Royal College of Science and Technology. Glasgown, 1960.

GUERRA, A. B. **Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino**. Dissertação. 2012. 98 p. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Campina Grande, 2012.

HEIBAT, B.; RODRIGUEZ-COUTO, S.; AMRANE, A.; RAFATULLAH, M.; HAWARI, A. AL-GHOUTI, M. A. Uptake of Reactive Black 5 by pumice and walnut activated carbon: Chemistry and adsorption mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Korea, v.20, p. 2939-2947, 2014.

HO, Y. S.; NG, J. C.; MCKAY, G., Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review, **Separation Purif. Methods**, v. 29, p. 189-232, 2011.

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MACKAY, G. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p.383-392, 2009.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, **Recommendations. Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JULIANO, V. B. **Remoção dos compostos 2-metilisoborneol e geosmina da água de abastecimento por carvão ativado granular e ação microbiana**. Tese de doutorado. 2010. 141 p. Programa de Pós-Graduação em Recursos hídricos e Saneamento Ambiental. Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

KAMOGAE, M.; HIROOKA, E. Y. Microcistinas: rios de contaminação em água eutróficas. **Acta Scientiarum**, v. 22, p. 1189-1200, 2000.

KARADAG, D.; TURAN, M.; AKGUL, E.; TOK, S.; FAKI, A. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Reactive Black 5 and Reactive Red 239 in Aqueous Solution onto Surfactant-Modified Zeolite. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 5, 2007.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 167, p. 1089-1094, 2009.

KHIN, M. M.; NAIR, A. S.; BABU, V. J.; MURUGAN, R.; RAMAKRISHNA, S. A review on nanomaterials for environmental remediation. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 8075-8109, 2012.

KIM, T. Y.; PARK, S. S.; CHO, S. Y. Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan beads cross-linked with epichlorohydrin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Korea, v.18, p.1458-1464, 2012.

LEE, J.; WALKER, H. W. Adsorption of microcystin-LR onto iron oxide nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 373, p. 94-100, 2011.

LEE, C. K.; LIU, S. S.; JUANG, L. C.; WANG, C. C.; LYU, M. D.; HUNG, S. H. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 756–760, 2007.

LI, Q.; KAKO, T.; YE, J. Strong adsorption and effective photocatalytic activities of one-dimensional nano-structured silver titanates. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, p. 85-91, 2010.

LORENÇON, E. **Estudos de nanotubos de carbono e titanatos e suas aplicações em reações de oxidação**. Tese de doutorado. 2012. 179 p. Departamento de Química. Instituto de Ciências Exatas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

MENÉNDEZ, J. A; PHILLIPS, J.; XIA, B.; RADOVIC, L. R.; "On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties", **Langmuir**, v. 12, p.4404-4410, 1996.

MIRANDA-PINTO, C. O. B. de; SOUZA, E. **Manual de trabalhos práticos de físico-química**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2006. 134 p, (Didática) ISBN 8570414668.

MÜLLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 29-38, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p., 2014. ISBN 978-85-7485-186-0.

OSSWALD, J. F. F. C. M. **Estudo da toxicidade de cianobactérias diazotróficas da Albuferia do Maranhão (Portugal)**. 2002. 89 p. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, 2002.

PAVAGADHI, S.; TANG, A. L. L.; SATHISHKUMAR, M.; LOH, K. P.; BALASUBRAMANIAN, R. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption end kinetic experiments. **Water Research**, v. 47, p. 4621-4629, 2013.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness, **Journal Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239-252, 1995.

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

RIVASSEAU, C.; MARTINS, S.; HENNION, M.C. Determination of some physicochemical parameters of microcystins (cyanobacterial toxins) and trace level analysis in environmental. **Journal of Chromatography A**, v. 799, p.155-169, 1998

RUTHVEN, D. M., **Principles of adsorption and adsorption process**, John Wiley & Sons, New York, 1984.

SAHA, T. K.; BHOUMIK, N. C.; AHMED, M. G.; ICHIKAWA, H. FUKUMORI, Y. Adsorption Characteristics of Reactive Black 5 from Aqueous Solution onto Chitosan. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 39, n.10, p. 984-993, 2011.

SANCHES, S. M.; PRADO, E. L.; FERREIRA, I. M.; BRAGA, H. F.; VIEIRA, E. M. Presença da toxina microcistina em água, impactos na saúde pública e medidas de controle. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básicas e Aplicadas**, v. 33, p. 181-187, 2012.

SATHISHKUMAR, M.; PAVAGADHI, S.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R.; ONG, S. L. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. **Journal of Hazardous Materials**. n. 184, p. 417-424, 2010.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAN, J. **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. London & New York: World Health Organization, 1999.

SLEJKO, F. L.; DEKKER, M. Adsorption Technology: A Step-by-step Approach to Process Evaluation and Application. **Chemie Ingenieur Technik**. New York, 1985.

SNOEYINK, V. Adsorption of organic compounds. In: HILL, M.G. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. Nova York, EUA, p. 781-867, 1990.

SNOEYINK, V. **Adsorption of organic compounds**. In: LETTERMAN, R. D. Water quality & treatment : a handbook of community water supplies. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill, p. 781-867, 1990.

STACHIW, R. **Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó**. 2008. 237 p. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

SU, YALING; DENG, YIRONG; ZHAO, LU; DU, YING XUN. Photocatalytic degradation of microcystin-LR using TiO₂ nanotubes under irradiation whit UV and natural sunlight. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, p. 1156-1161, 2013.

TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229-242, 2015.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Microcystins removal by nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 46, p. 192-201, 2005.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry, De Gruyter**, 2015, v. 87, p. 1051-1069.

TOLEDO, B. I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNÁNDEZ, F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry, **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6245, 2005.

TORRELLAS, S. A. **Eliminación de contaminantes emergentes presentes em aguas mediante adsorción em lecho fijo**. 2014. 347 p. Tese. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 2014.

TRAN, C. D.; DURİ, S.; DELNERI, A. FRANKO, M. Chitosan-cellulose composite materials: Preparation, Characterization and application for removal of microcystin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252-253, p. 355-366, 2013.

WANG, Z.; WANG, C.; WANG, P.; QIAN, J.; HOU, J.; AO, Y. Process Optimization for Microcystin-LR Adsorption onto Nano-sized Montmorillonite K10: Application of Response Surface Methodology. **Water Air Soil Pollut**, v. 225, p. 2124, 2014.

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

WESTRICK, J. et al. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 5, p. 1705-1714, 2010.

XIAO, H.; PENG, H.; DENG, S.; YANG, X.; ZHANG, Y.; LI, Y. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation - Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. **Bioresource Technology**, China, v. 111, p. 127-133, 2012.

XIONG, L.; YANG, Y.; MAI, J.; SUN, W.; ZHANG, C. WEI, D.; CHEN, Q.; NI, J. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 313-320, 2010.

YAGUB, M. T.; SEN, T.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Austrália, v. 209, p. 172-184, 2014.

YAN, H.; PAN, G.; ZOU, H.; LI, XL.; CHEN, H. Effective removal of microcystins using carbon nanotubes embedded with bacteria. **Chinese Science Bulletin**, v. 49, n. 16, p. 1694-1698, 2006.

ZHANG, M. M.; PAN, G.; YAN, H.; CHEN, H. A method to extract algae toxin of microcystin-LR. **Journal of Environmental Sciences**, v. 16, n. 4, p. 694-696, 2004.

ZAT, M.; BENETTI, A. D. Remoção dos compostos odoríferos geosmina e 2-metilisoborneol de águas de abastecimento através de processos de aeração em cascata, dessorção por ar e nanofiltração. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 353-360, 2011.