



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

NATÁSSYA NYÚSKA CABRAL DE LIMA

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR ATRAVÉS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO
ATIVADO**

CAMPINA GRANDE

NOVEMBRO/2015

NATÁSSYA NYÚSKA CABRAL DE LIMA

**REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR ATRAVÉS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO
ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre.

ORIENTADOR: PROF. Dr. WILTON SILVA LOPES

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. JOSIVANDRO DO NASCIMENTO SILVA

CAMPINA GRANDE

NOVEMBRO/2015

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

L732r Lima, Natássya Nyuska Cabral de.
Remoção de Microcistina-Lr através de adsorção com carvão
ativado [manuscrito] / Natássya Nyuska Cabral de Lima. - 2015.
77 p.

Digitado.
Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia Ambiental) -
Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de
Engenharia Sanitária e Ambiental".

"Co-Orientação: Prof. Dr. Josivandro do Nascimento Silva".

1. Microcistina-LR. 2. Adsorção. 3. Tratamento de água. 4.
Isoterma. I. Título.

21. ed. CDD 363.739 4

NATÁSSYA NYUSKA CABRAL DE LIMA

REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR ATRAVÉS DE ADSORÇÃO COM
CARVÃO ATIVADO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 DE NOVEMBRO DE 2015

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de mestre.



Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES

(Orientador - Universidade Estadual da Paraíba)



Prof. Dr. JOSIVANDRO DO NASCIMENTO SILVA

(Co-Orientador - Universidade Estadual da Paraíba)



Prof. Dr. ISRAEL NUNES HENRIQUE

(Examinador Externo – Universidade Federal do Oeste do Pará)



Prof. Dr. VALDERI DUARTE LEITE

(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba)

*À minha família. Em especial, ao meu filho João Gabriel,
Dedico*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a vida e as oportunidades durante esta jornada.

Agradeço ao Prof. Dr. Wilton Silva Lopes a orientação, os ensinamentos, a compreensão e apoio oferecidos durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu Co-orientador Prof. Dr. Josivandro do Nascimento Silva pela paciência e incentivo oferecidos. E acima de tudo sua imprescindível contribuição na execução deste trabalho.

Agradeço, também, aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, pela cordialidade. E ao funcionário Josemberg Nascimento Moura por sua ajuda e atenção sempre que necessário.

Agradeço ao Laboratório de Química e Sanitária Ambiental (LAQUISA), e todos os seus representantes pelos equipamentos e oportunidade de realização deste trabalho.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A ocorrência de florações de cianobactérias, em mananciais utilizados para abastecimento público, é cada vez mais frequente. Alguns gêneros de cianobactérias possuem espécies potencialmente produtoras de cianotoxinas, que podem afetar a saúde humana pelo contato direto através da pele ou por ingestão de água ou alimento contaminado. Classificadas de acordo com sua ação farmacológica, as cianotoxinas, são conhecidas como hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas. Dentre as hepatotoxinas encontramos a microcistina, um heptapeptídeo cíclico que pode levar a morte em horas ou dias. Durante o tratamento de água para consumo humano é importante considerar uma técnica que remova células intactas de cianobactérias, pois o uso de agentes oxidantes promove a lise celular a qual pode causar a liberação de toxinas na água. O Carvão Ativado (CA) se apresenta como uma das melhores alternativas para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos devido a seu alto poder de adsorção. Visando o cumprimento da portaria de potabilidade vigente, quanto à concentração de cianotoxinas extracelulares o presente trabalho buscou avaliar em escala de bancada, a eficiência de remoção de microcistina-LR da água de estudo por meio de adsorção em Carvão Ativado (CA). A água de estudo foi preparada com adição de cultivo de células lisadas de *Microcystis aeruginosa*. Foram avaliados diferentes valores de pH e os resultados confirmaram que a adsorção de MC-LR se mostrou mais eficiente em pH ácido próximo a 5,0. Foram realizados estudos cinéticos de adsorção, analisados de acordo com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, obtendo-se melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, e isotermas de adsorção para determinar a capacidade adsorptiva do CA em relação às microcistinas. Os dados das isotermas foram modelados segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich, com melhor ajuste ao modelo de Langmuir. O método analítico utilizado durante a pesquisa para determinação da concentração de microcistina-LR, após a finalização dos experimentos de cinética e isoterma foi o Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência Acoplado a Espectrometria de Massas (CLAE-EM). A adsorção por CA de casca de coco de dendê se mostrou um processo eficiente para a remoção de MC-LR, visto que eficiências médias de remoção da toxina acima de 90% foram observadas.

Palavras chave: Florações, Microcistina-LR, Cinética, Isoterma, Adsorção.

ABSTRACT

The occurrence of cyanobacterial blooms in water sources used for public supply, is increasingly common. Some genera of cyanobacteria have species potentially producing cyanotoxins, which can affect human health by direct contact through the skin or by ingestion of contaminated water or food. Classified according to their pharmacological action, cyanotoxins, are known as hepatotoxins, neurotoxins and dermatotoxins. Among the hepatotoxins we found the microcystin, a cyclic heptapeptide which can lead to death in hours or days. During the treatment of water for human consumption it is important to consider a technique to remove intact cells of cyanobacteria, since the use of oxidizing agents promotes cell lysis which can cause the release of toxins into the water. The Activated Carbon (AC) is presented as one of the best alternatives to the removal of organic and inorganic compounds due to its high power of adsorption. Aimed the fulfillment the current drinkability ordinance, as the concentration of extracellular cyanotoxins the present study sought to evaluate on a bench scale, the microcystin-LR removal efficiency study of water by adsorption on Activated Carbon (AC). The water study of was prepared with addition of lysed cells *Microcystis aeruginosa* cultivation. Were evaluated different pH values and the results confirmed that MC-LR adsorption was more efficient at acidic pH close to 5,0. Kinetic studies of adsorption were performed, analyzed according to the models of pseudo-first and pseudo-second order, getting the best fit the model of pseudo-first order, and adsorption isotherms to determine the adsorptive capacity of CA in relation to microcystins. The data of the isotherms were modeled according to the Langmuir isotherm and Freundlich, with best fit to the Langmuir model. The analytical method used during research to determine the concentration of microcystin-LR, after completion of kinetic experiments and isotherm was the High Performance Liquid Chromatography Coupled with Mass Spectrometry (HPLC-MS). The adsorption by AC palm coconut shell proved to be an efficient process for the removal of MC-LR, since averages toxin removal efficiencies above 90% were observed.

Keywords: Blooms, Microcystin-LR, Kinetics, Isotherm, Adsorption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais espécies de cianobactérias potencialmente toxigênicas.....	10
Tabela 2. Classificação dos poros conforme seu tamanho.	19
Tabela 3. Soluções para o preparo de meio de cultura ASM-1	34
Tabela 4. Informações do CA fornecidas pelo fornecedor Carbonmar- Com. e Ind. de Carvão Ativado Ltda.	37
Tabela 5. Especificações do CLAE	42
Tabela 6. Parâmetros de otimização do Espectrômetro de Massas LCQ FLEET	43
Tabela 7. Valores de pH inicial e pH final (após 24hs) para determinação do PCZ do Carvão Ativado de casca de coco de dendê.	44
Tabela 8. Dados da Curva de Calibração	46
Tabela 9. Coeficientes da equação de pseudo primeira-ordem aplicada a	55
Tabela 10. Coeficientes da equação de pseudo segunda-ordem aplicada a.....	56
Tabela 11. Coeficientes da equação de pseudo primeira-ordem aplicada a	57
Tabela 12. Coeficientes da equação de pseudo segunda-ordem aplicada a.....	58
Tabela 13. Dados referentes à isoterma de adsorção.....	59
Tabela 14. Coeficientes referentes a Equação de Langmuir	61
Tabela 15. Coeficientes referentes à Equação de Freundlinch.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral das microcistinas.	13
Figura 2. Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos.....	26
Figura 3. Cultivo de MC-LR após repique	33
Figura 4. Cultivo de MC-LR após repique para o volume de 2.000 L.....	33
Figura 5. Manifold com cartuchos C18	36
Figura 6. Homogeneizador de Soluções com tubos tipo falcon.	39
Figura 7. PCZ determinado para o CA de casca de coco de dendê, após 24 horas.	45
Figura 8. Curva de Calibração para MC-LR	46
Figura 9. Teste com diferentes valores de pHs.....	47
Figura 10. Capacidade de adsorção com variadas massas de CAP, após 2 horas de contato. .	49
Figura 11. Capacidade de adsorção com variadas massas de CA, após 48 horas de contato...	50
Figura 12. Evolução cinética de adsorção da microcistina-LR pelo CA de casca de coco de dendê. $M_{ads}=5,0$ mg; Conc. microcistina-LR= $13,665 \mu\text{g/L}$; pH da solução $\approx 5,0$	52
Figura 13. Evolução cinética de adsorção da microcistina-LR pelo CA de casca de coco de dendê. Conc. microcistina-LR= $9,926 \mu\text{g/L}$; pH da solução $\approx 5,0$	53
Figura 14. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado à.....	55
Figura 15. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado à Cinética 1	56
Figura 16. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado à.....	57
Figura 17. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado à Cinética 2.....	58
Figura 18. Evolução da Isoterma em 24 horas de tempo de contato.	60
Figura 19. Modelo de Langmuir aplicado à Isoterma de Adsorção	60
Figura 20. Modelo de Freundlinch aplicado à Isoterma de Adsorção.....	61

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	5
2.OBJETIVOS.....	7
2.1 OBJETIVO GERAL.....	7
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1.1 EUTROFIZAÇÃO.....	8
3.1.2 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS.....	9
3.1.3 HEPATOTOXINA MICROCISTINA-LR.....	12
3.1.4 OCORRÊNCIAS DE CIANOBACTÉRIAS	14
3.1.5 LEGISLAÇÃO	15
3.1.6 TRATAMENTO DE ÁGUA CONTENDO CIANOBACTÉRIAS	16
3.1.7 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO (CA).....	17
3.1.8 ADSORÇÃO DE MICROCISTINAS EM CARVÃO ATIVADO.....	20
3.1.9 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	23
3.2.0 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	23
3.2.3 EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
3.2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE CIANOTOXINAS	28
3.2.6 DETERMINAÇÃO DE MICROCISTINAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CLAE-EM).....	29
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	32
4.1.2 CULTIVO MONOESPECÍFICO DE <i>Microcystis aeruginosa</i>	32
4.1.3 EXTRAÇÃO DA Microcistina-LR	35
4.1.4 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	37
4.1.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) PARA O CARVÃO ATIVADO	37
4.1.6 CURVA DE CALIBRAÇÃO	38
4.1.7 TESTES DE pH.....	38
4.1.8 TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.....	39
4.1.9 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	40

4.2.1 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	41
4.2.2 MÉTODO ANALÍTICO UTILIZADO NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) PARA O CARVÃO ATIVADO	44
5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO	45
5.3 TESTES DE Ph.....	47
5.4 TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO.....	48
5.4.1 1ª BATELADA DE TESTES.....	49
5.4.2 2ª BATELADA DE TESTES.....	50
5.5 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	52
5.5.1 CINÉTICA 1	52
5.5.2 CINÉTICA 2.....	53
5.6.1 MODELAGEM PARA A CINÉTICA 1	54
5.6.2 MODELAGEM PARA A CINÉTICA 2	56
5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	58
6. CONCLUSÕES	63
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
APÊNDICES.....	71

1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas geram impactos nos ecossistemas aquáticos e como consequência aceleram os processos de eutrofização (BOF, 2007). A proliferação de algas e cianobactérias acontece, na maioria dos casos, devido ao enriquecimento artificial por nutrientes, principalmente fosfatados e nitrogenados (VERART *et al.* 2008). Um dos eventos ocorrentes nos ecossistemas aquáticos mais comumente associados ao aumento da concentração de nutrientes são as florações ou “blooms”.

A ocorrência de florações de cianobactérias, em mananciais utilizados para abastecimento público, é cada vez mais frequente. Ambientes aquáticos lênticos continentais de clima tropical, onde as temperaturas são elevadas, parecem estimular seu desenvolvimento, embora ocorram nas mais diversas regiões do mundo, independente do clima (ESTEVES, 1998; HUSZAR *et al.*, 2000). Alguns gêneros de cianobactérias possuem espécies ou cepas potencialmente produtoras de toxinas, sendo *Anabaena*, *Microcystis*, *Cylindrospermopsis*, *Synechocystis*, *Aphanizomenum*, *Lingbya*, *Oscillatoria*, *Phormidium* *Schizothrix*, as principais (FUNASA, 2003; FUNARI e TESTAI, 2008).

As cianotoxinas podem afetar a saúde humana através de dois vetores principais: pelo contato direto através da pele ou por ingestão de água ou alimento contaminado. As intoxicações humanas por toxinas de cianobactérias podem ocasionar problemas hepáticos neurológicos, dermatites, reações citotóxicas e irritações ao contato (CHORUS & BARTRAM, 1999). As microcistinas são as cianotoxinas isoladas com maior frequência nas florações de cianobactérias ao redor do mundo e as que têm provocado maior número de intoxicações humanas, cuja ação se manifesta de forma mais lenta (comparado às neurotoxinas) (MERILUOTO e CODD, 2005).

O tratamento de água para consumo humano contendo cianobactérias requer cuidados especiais. O uso de agentes oxidantes, ao mesmo tempo em que melhora o tratamento facilitando a remoção de células de cianobactérias, promove a lise celular a qual pode causar a liberação de toxinas na água (NEWCOMBE e NICHOLSON, 2004). Diante disto, a remoção de células intactas de cianobactérias é uma importante técnica que precisa ser sempre considerada.

De acordo com os estudos de HIMBERG *et al.* (1989), LAMBERT, HOLMES e HRUDEY (1996), CHOW *et al.* (1999) e DRIKAS *et al.* (2001), em escala de bancada (jar-

teste) e em escala piloto, o tratamento convencional, compreendendo coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração, é eficiente na remoção das células intactas de cianobactérias e demais microalgas. Entretanto, quando há toxina dissolvida na água, esse tratamento mostra-se ineficiente.

Visando o cumprimento da portaria de potabilidade vigente quanto à concentração de cianotoxinas, o implemento de tecnologias mais complexas que as normalmente utilizadas para a potabilização das águas são necessárias. O Carvão Ativado (CA) se apresenta como uma das melhores alternativas para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas águas de abastecimento público devido a seu alto poder de adsorção.

Nesse sentido a presente pesquisa busca avaliar em escala de bancada, a eficiência de remoção de microcistina-LR da água de estudo por meio de adsorção em Carvão Ativado (CA), através de análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Espectrometria de Massas (CLAE-EM).

2.OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a eficiência de remoção de Microcistina-LR da água de estudo por meio de adsorção em carvão ativado (CA) em escala de bancada. Utilizando sistema de análises em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Espectrometria de Massas (CLAE-EM).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar os melhores tempos de contato em que ocorrem as maiores taxas de adsorção;
- Verificar o valor de pH_{PCZ} do Carvão Ativado de casca de coco de dendê e avaliar a influência do pH no processo de adsorção da toxina;
- Analisar a capacidade de adsorção do Carvão Ativado, mediante isotermas de adsorção e estudos cinéticos de adsorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1 EUTROFIZAÇÃO

Ambientes com elevada disponibilidade nutricional, especialmente nitratos e fosfatos são conhecidos como eutróficos, sendo a eutrofização um processo lento e gradual em um ecossistema aquático. Entretanto, o lançamento indiscriminado de efluentes domésticos e industriais nos corpos d'água acelera sua eutrofização, o que leva a um aumento na frequência de florações tóxicas nestes ambientes (APELDOORN et al., 2007).

É amplamente aceita a hipótese de que a expansão do processo de eutrofização tem aumentado globalmente a frequência e intensidade de florações de cianobactérias. Florações, também conhecidas por blooms, são eventos caracterizados pelo desenvolvimento massivo de cianobactérias, cuja super população provoca alterações que comprometem a qualidade da água e afetam o ecossistema.

Florações de cianobactérias potencialmente tóxicas constituem um fenômeno comum em ecossistemas de águas continentais em muitos países (CHORUS & BARTRAM, 1999). No Brasil, as cianobactérias potencialmente tóxicas são amplamente distribuídas, tanto na região tropical como na região subtropical do Brasil (SANT'ANNA & AZEVEDO 2000, SANT'ANNA et al. 2008).

As florações são consideradas um grave problema ambiental e de saúde pública, principalmente em reservatórios utilizados para o abastecimento humano. Elas provocam alteração da cor e sabor da água, conferindo aspecto desagradável ao manancial e à água tratada proveniente deste, além da possível produção de toxinas potentes que causam intoxicações agudas ou crônicas, as quais podem ter ação hepática ou neurológica com consequências nem sempre bem conhecidas (BRASIL, 2003; CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006)

O florescimento algal em um manancial usado para abastecimento além de alterar a qualidade da água tratada, pode causar problemas operacionais em várias etapas de tratamento, como por exemplo, queda de eficiência da operação de decantação, redução na duração das carreiras de filtração e consequente aumento no

consumo da água de lavagem dos filtros, diminuindo a produção efetiva da estação de tratamento de água (ETA). O aumento na biomassa de cianobactérias e fitoplâncton em geral, provoca aumento da turbidez e do material particulado, os quais podem flotar nos decantadores e serem carregados para os filtros, obstruindo-os depois de poucas horas de funcionamento (CODD, 2000).

3.1.2 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

Do ponto de vista morfológico, as cianobactérias podem se apresentar na forma de células isoladas entre 1 a 10 μm , em colônias ou filamentos multicelulares até 200 μm de tamanho. Muitas espécies possuem vesículas de gás – inclusões citoplasmáticas – que permitem a regulação da flutuabilidade. Essas estruturas são importantes ecologicamente para as espécies planctônicas, pois possibilitam ajustar sua posição vertical na coluna de água. (WALSBY, 1987).

A capacidade de crescimento nos mais diferentes meios é uma das características marcantes das cianobactérias. Várias espécies vivem em solos e rochas, onde desempenham um importante papel nos processos funcionais do ecossistema e na ciclagem de nutrientes. Também são encontradas em ambientes marinhos. Entretanto, os ambientes de água doce são os mais importantes para o crescimento de cianobactérias, visto que a maioria das espécies apresenta melhor crescimento em águas neutro-alcálicas, com pH entre 6 e 9, temperatura entre 15 e 30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente, nitrogênio e fósforo. Essas são algumas das razões que explicam o sucesso das florações de cianobactérias nos diferentes ambientes de água doce e marinho.

O grupo das cianobactérias está representado por cerca de 150 gêneros e mais de 2000 espécies identificadas. Cerca de 40 gêneros estão descritos como produtores de cianotoxinas (APELDOORN et al., 2007). As cianotoxinas representam um risco potencial para a saúde humana e para animais domésticos e silvestres. Quando a espécie de cianobactéria responsável pela floração é capaz de produzir cianotoxinas, estes compostos podem atingir elevadas concentrações no corpo d'água, representando risco à saúde (CODD 2000; CARMICHAEL 2001; SVRCEK & SMITH, 2004).

Uma mesma espécie de cianobactéria pode produzir diversas cianotoxinas simultaneamente, porém, algumas são dominantes e caracterizam cada cepa. A tabela 1 mostra as principais espécies produtoras de cianotoxinas.

Tabela 1. Principais espécies de cianobactérias potencialmente toxigênicas.

GRUPO DE TOXINAS	ÓRGÃOS AFETADOS	GÊNEROS DE CIANOBACTÉRIAS
Microcistinas	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularinas	Fígado	<i>Nodularina</i>
Anatoxina-a	Sinapse nervosa	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Planktothrix (Oscillatoria)</i>
Anatoxina-a (s)	Sinapse nervosa	<i>Anabaena</i>
Aplisiatoxinas	Pele	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (Oscillatoria)</i>
Cilindrospermopsina	Fígado	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
Lingbiatoxinas	Pele e trato gastro-intestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxinas	Axônio da célula nervosa	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>

Fonte: SIVONEN e JONES, 1999.

As toxinas são produzidas e armazenadas no interior das células em crescimento ativo das cianobactérias produtoras. A liberação para o ambiente, na forma

de toxina dissolvida, ocorre com a morte, lise ou senescência das células. A liberação contínua é menos frequente.

Estudos realizados em laboratório, onde foram feitas medidas das toxinas, tanto na fração intra como extracelular, mostraram que, nas culturas em fase de crescimento logarítmico, menos de 10 a 20 por cento do total de toxinas é extracelular. (SIVONEN, 1990; RAPALA et al., 1997). À medida que as células entram na fase estacionária, o aumento na taxa de morte celular pode levar a um aumento dessa fração dissolvida. A maioria dos estudos demonstram que as cianobactérias produzem mais toxinas sobre condições favoráveis ao seu desenvolvimento. (CHORUS & BARTRAM, 1999). Estudos também demonstraram que os fatores físicos e químicos podem provocar alterações na toxicidade ou na quantidade de toxina de uma determinada espécie.

A maior rota de exposição do homem às cianotoxinas é a ingestão de água. As toxinas extracelulares diluem-se rapidamente pela massa d'água, principalmente quando há mistura da água pela ação de ventos e correntes. Entretanto, a concentração de toxina pode ser muito alta, quando a floração já está na fase de senescência (SIVONEN; JONES, 1999).

Isso deve ser observado pelos operadores das estações de tratamento de água (ETA), uma vez que, devido ao risco para a saúde representado pelas toxinas, é fundamental que o processo de tratamento da água remova as células intactas das cianobactérias, removendo, conseqüentemente, as toxinas. O tratamento da água com elevada concentração de cianobactérias, quando realizado sem critérios, pode não ser eficiente na remoção dessas toxinas ou até mesmo promover a lise das cianobactérias propiciando a liberação das toxinas na água. Quando há toxina dissolvida na água a ser tratada, tecnologias específicas deverão ser aplicadas para removê-las. O desenvolvimento de novas tecnologias é essencial e muitos testes em diferentes países vêm mostrando que a adsorção em carvão ativado pode ser no momento, uma alternativa de amplo espectro de utilização para poluentes orgânicos e inorgânicos, (BANSAL e GOYAL, 2005).

Segundo Chorus e Bartran (1999) quanto a natureza química as cianotoxinas podem ser classificadas como:

- **Peptídeos cíclicos hepatotóxicos** – compreendem as famílias das microcistinas e nodularinas. São as cianotoxinas que ocorrem mais frequentemente no mundo, têm com órgão alvo o fígado, causando hemorragia hepática em casos de intoxicação aguda. Foram caracterizadas microcistinas a partir de espécies de *Anabaena planctônica* e gêneros de *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Plankthotrix*, *Nostoc* e *Anabaenopsis* e gêneros *Hapolasiphon* terrestres, já a nodularinas são desenvolvidas somente pela *Spumigena nodularia*.
- **Alcalóides neurotóxicos** – compreendem as famílias: anatoxina-a e homoanatoxina-a, anatoxina-a (s) e saxitoxinas. Ensaios laboratoriais com ratos ocasionaram morte por parada respiratória. Foi caracterizada anatoxina-a em espécies de *Anabaena*, *Oscillatoria* e *Aphanizomenon*; Homoanatoxina-a foi encontrada em espécies de *Oscillatoria*; anatoxina-a (s) em espécies de *Anabaena* e saxitoxinas em espécies de *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*;
- **Alcalóides citotóxicos** – inclui a cilindrospermopsina e suas variantes. Pode causar danos no fígado, rins, baço, timo e coração. A cilindrospermopsina é produzida pelas espécies *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Umezakia natans* e *Aphanizomenon ovalisporum*.;
- **Alcalóides dermatotóxicos** – produzidas pelos seguintes gêneros de cianobactérias: *Lyngbya*, *Oscillatoria* e *Schizothrix*, causam dermatites, inflamações orais e inflamações gastrointestinais;
- **Toxinas irritantes ou dermatotoxinas (lipossacarídeos)** – podem causar reações alérgicas em animais e seres humanos.

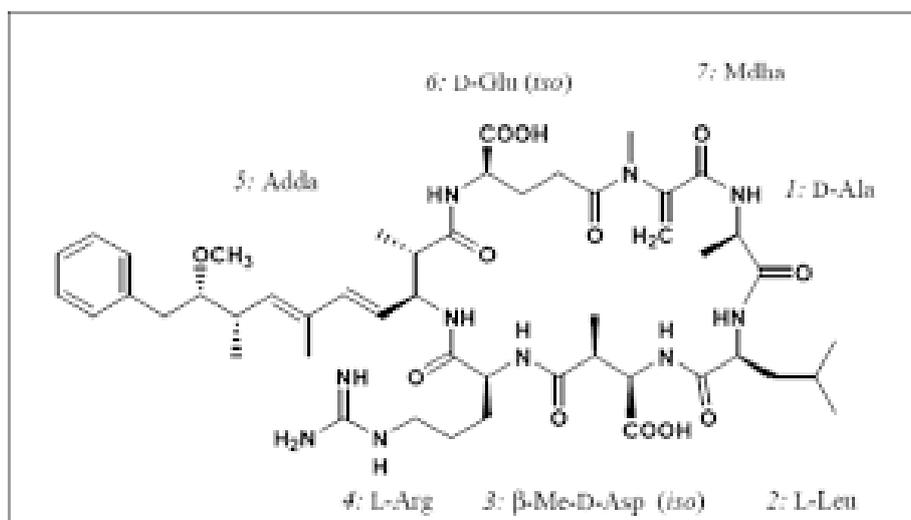
3.1.3 HEPATOTOXINA MICROCISTINA-LR

As microcistinas são heptapeptídios cíclicos e devido a sua estrutura, são muito estáveis e resistentes a hidrólise química e oxidação, em pH próximo da neutralidade. Possuem pequena massa molecular, (compreendido entre 800 e 1100 g.mol⁻¹) e foram

isoladas de *Microcystis sp*, e dos gêneros *Anabaena flos-aquae*, *Nostoc rivulare* e *Oscillatoria agardhii*.

A estrutura geral das microcistinas (Figura 1) é caracterizada por D-alanina₁-X₂-D-MeAsp₃-Z₄-Adda₅-D-glutamato₆-Mdha₇, em que X e Z representam dois L-aminoácidos variáveis (R¹ e R² na Figura 1), D-MeAsp corresponde a D-eritro-β-metil ácido aspártico e Mdha equivale a Nmetildehidroalanina (CARMICHAEL et al., 1988).

Figura 1. Estrutura geral das microcistinas.



Fonte: CARMICHAEL et al., (1988).

Essas toxinas são quimicamente caracterizadas por uma estrutura formada por sete aminoácidos (heptapeptídeos), com dois aminoácidos terminais do peptídeo linear que se ligam para formar este composto cíclico, sendo classificadas de acordo com o arranjo dos aminoácidos na molécula (Figura 1). As variações estruturais mais frequentes nas moléculas de microcistina ocorrem nas posições dois e quatro, resultados de substituições de L-aminoácidos e desmetilações de resíduos nas posições três e sete. A nomenclatura atual adotada foi proposta por (CARMICHAEL et al. 1988) e se baseia nas variações dos L-aminoácidos das moléculas.

É relatada a existência de mais de 60 tipos de microcistinas identificadas, entre as quais, as variantes LR (leucina-arginina), RR (arginina-arginina), YA (tirosina-alanina) e YR (tirosina-arginina) são as mais estudadas. Dentre as microcistinas, a mais recorrente no ambiente é a variante LR (SIVONEN e JONES, 1999; CARMICHAEL et al., 1988).

As microcistinas são solúveis em água, mas não são capazes de penetrar diretamente nas membranas lipídicas das células, exceto as poucas que são hidrofóbicas. Essas toxinas são inibidoras das proteínas fosfatases (PP1 e PP2A), provocando hiperfosforilação e leva a um total desacoplamento das atividades celulares. Este desacoplamento em mamíferos e peixes promove a necrose das células do fígado, além do aparecimento de tumores (CALIJURI et al., 2006; UENO et al., 1999; TAKENAKA, 2000; HUMPAGE e FALCONER, 1999). A toxicidade dessas microcistinas em animais de laboratório situa-se entre 50 e 1.200 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo e entre 5.000 e 10.900 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corpóreo por administração oral (CHORUS e BARTRAM 1999).

3.1.4 OCORRÊNCIAS DE CIANOBACTÉRIAS

No Brasil, o número de casos de florações de cianobactérias em reservatórios destinados a abastecimento público vem aumentando a cada ano (ANDRADE, 2005; AZEVEDO & VASCONCELOS, 2006; CHELLAPPA & COSTA, 2003; KOMAREK et al, 2002;. SANT'ANNA & AZEVEDO, 2000; TUCCI & SANT'ANNA, 2003; YUNES et al, 2003). *Microcystis aeruginosa* foi reconhecida como a principal espécie formadora de florações, dominando a maioria dos ambientes (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006; TUNDISI, 2006; FERRÃO-FILHO et al. 2009).

O primeiro caso confirmado e de maior repercussão de intoxicação por cianotoxinas , ocorreu na cidade de Caruaru no Estado de Pernambuco, onde cerca de 60 pacientes portadores de insuficiência renal, durante tratamento, vieram a falecer em razão da água contaminada utilizada nas sessões de hemodiálise. Estudos posteriores mostraram que o reservatório que fornecia água à clínica continha 99% da comunidade fitoplanctônica formada por cianofíceas, predominando as espécies dos gêneros *Anabaena*, *Microcystis* e *Cylindrospermopsis*. Nas amostras desse reservatório eutrofizado foram encontradas hepatotoxinas cilindrospermopsina e microcistina (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006; MOLICA e AZEVEDO, 2009; AZEVEDO et. al., 2002).

De acordo com CONTE, *et al.*, (2000); MOLICA e AZEVEDO, (2009) Dos 26 estados brasileiros, em 11 deles já foram identificadas espécies tóxicas produtoras de cianotoxinas. Dessas cepas, a espécie *Microcystis aeruginosa* apresenta distribuição

mais ampla no país e *Anabaena* é o gênero com o maior número de espécies potencialmente tóxicas (*A. circinalis*, *A. flos-aquae*, *A. planctonica*, *A. solitaria* e *A. spiroides*).

Na Região Nordeste, de acordo com estudos de COSTA, et al. (2009) há dominância de cianobactérias em oito reservatórios urbanos, incluindo quatro açudes do semi-árido pernambucano.

Na Paraíba em vários reservatórios, as cianobactérias também atingem elevadas densidades (DINIZ, 2005), densidades em torno de 250.000 cel/mL em florações da espécie de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii*, foram relatadas na bacia do médio Paraíba (BARBOSA E MENDES, 2005).

Estudos conduzidos por Macedo (2009) nos 20 principais açudes da Paraíba demonstraram a ocorrência de cianobactérias potencialmente toxigênicas em 18, com predomínio de *Microcystis aeruginosa*, *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Plankthotrix agardhii* em 16, especialmente no período seco. Considerando os mesmos 20 reservatórios, Vasconcelos et al. (2011) , observaram que em 2006 as florações de cianobactérias se apresentavam em 3% deles enquanto que em 2009 a porcentagem de açudes com florações aumentou para 62%. Os autores atribuem o aumento da eutrofização aos impactos antropogênicos crescentes nas bacias estaduais.

3.1.5 LEGISLAÇÃO

Em virtude do trágico incidente que ficou conhecido como a Síndrome de Caruaru no Estado de Pernambuco, onde mais de 60 pessoas sob tratamento de hemodiálise foram vitimadas pela utilização de água contaminada com a microcistina-LR, o Ministério da Saúde publicou a Portaria nº. 1469 de 2000, posteriormente substituída pela Portaria nº. 518, de 25 de março de 2004 e mais recentemente pela Portaria nº. 2.914 de 2011.

O caso ocorrido no ano de 1996 ressaltou à época, a importância do monitoramento de cianotoxinas nos reservatórios de água destinados ao consumo humano. A microcistina encontrada na água utilizada na hemodiálise possui uma ação

mais potente quando aplicada diretamente na corrente sanguínea, do que quando ingerida.

A portaria N° 2.914, do Ministério da Saúde, de 12 de dezembro de 2011 estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. De acordo com a mesma, para minimizar os riscos de contaminação da água para consumo humano com cianotoxinas deve ser realizado o monitoramento qualitativo e quantitativo de cianobactérias no ponto de captação do manancial superficial, com a finalidade de identificar o aparecimento dos principais gêneros potencialmente toxigênicos e acompanhar a variação do número de células por mL de água (ou densidade celular).

Entre outras exigências, a obrigatoriedade no controle de toxinas de cianobactérias foi reforçada. Ela estabelece o monitoramento mensal do reservatório quando o número de células for inferior ou igual a 10.000 cel/mL e monitoramento semanal quando este valor exceder 20.000 cel/mL. Atualmente as toxinas monitoradas devem ter os seguintes limites máximos: microcistinas (1,0 µg/L); cilindrospermopsinas (15,0µg/L); e saxitoxinas (3,0 µg/L).

A Portaria MS 2.914/2011 veta o uso de algicidas tais como sulfato de alumínio, sulfato de cobre, quelatos de cobre ou permanganato de potássio utilizado para controlar populações de cianobactérias em mananciais para abastecimento de água, bem como qualquer intervenção que provoque a lise celular, quando a densidade de cianobactérias exceder 20.000 cél/mL.

3.1.6 TRATAMENTO DE ÁGUA CONTENDO CIANOBACTÉRIAS

O objetivo das Estações de Tratamento de Águas - ETAs é produzir água de forma contínua e que atenda aos Padrões de Potabilidade, garantindo a manutenção da saúde pública. Isto é possível através da aplicação de tratamentos adequados sob os pontos de vista técnico, político, econômico, financeiro e social (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Entende-se por água potável aquela que atende as premissas estabelecidas pela Portaria N° 2.914 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011), que define os parâmetros

microbiológicos, físicos, químicos e radioativos para que a água distribuída aos consumidores não ofereça riscos à saúde, por conseguinte, pode ser consumida sem causar danos à saúde ou objeções de caráter organoléptico. A água deve estar isenta de determinadas substâncias químicas, radioativas e microrganismos patogênicos para ser considerada potável. E não deve trazer consigo substâncias capazes de adicionar-lhe cor, turbidez ou sabor desagradáveis, ainda que essas substâncias sejam inofensivas ao organismo humano.

O tratamento de água do tipo convencional, compreendendo coagulação, floculação, sedimentação, filtração e cloração, embora seja o mais difundido no País, apresenta limitações em relação à remoção de algas e cianobactérias. Mesmo diante dos diversos problemas operacionais, se otimizado, o tratamento convencional poderá ser eficiente na remoção de células de cianobactérias, sendo, entretanto, ineficiente na remoção de metabólitos secundários dissolvidos liberados durante a lise celular, tais como as cianotoxinas (DRIKAS et al., 2009).

O tratamento de água para consumo humano contendo cianobactérias requer cuidados especiais. O uso de agentes oxidantes, ao mesmo tempo em que melhora o tratamento facilitando a remoção de células de cianobactérias, promove a lise celular a qual pode causar a liberação de toxinas na água (NEWCOMBE e NICHOLSON, 2004). Diante disto, a remoção de células intactas de cianobactérias é uma importante técnica que precisa ser sempre considerada. Neste caso, outras tecnologias devem ser incorporadas ao processo de tratamento, como a adsorção em Carvão Ativado.

3.1.7 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO (CA)

O primeiro registro do uso de Carvão Ativado para fins de tratabilidade da água foi por volta de 1910 na Inglaterra, com a instalação de um filtro de Carvão Ativado a base de lignita visando remoção de subprodutos do cloro na água. Por volta do ano de 1960, países como Alemanha, Holanda, Dinamarca, Inglaterra e Estados Unidos utilizaram a filtração em Carvão Ativado em suas instalações de tratamento de água (MASSCHELEIN, 1992).

A adsorção em Carvão Ativado tem sido usada como uma etapa complementar ao tratamento de água convencional, com o intuito de remover substâncias causadoras

de cor, odor e gosto, como 2-metil-isoborneol (2-MIB), agrotóxicos e cianotoxinas, como também pode ser usado no tratamento de efluentes industriais (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2009).

A adsorção envolve a separação de uma substância de uma fase, acompanhada pelo seu acúmulo ou concentração na superfície de outra (CHEREMISINOFF e CHEREMISINOFF, 1993). Pode-se citar a adsorção física, na qual o composto fica aderido sobre a superfície do adsorvente e a adsorção química, na qual o adsorvente mostra uma forte interação com o adsorvato, similar àquela de reação química.

A adsorção física pode ocorrer através de interações eletrostáticas moleculares e de forças de van der Waals ou ainda pode depender da configuração física do adsorvente, tal como a estrutura dos poros do carvão ativado, (CHEREMISINOFF e CHEREMISINOFF, 1993; SUZUKI, 1989).

Quando se fala de adsorção química, moléculas de gases ou líquidos ficam aderidas sobre a superfície do adsorvente por meio de uma reação química. Os calores típicos de adsorção química são da ordem de 10 a 100 kcal/mol, que são muito maiores daqueles da adsorção física. Adsorção química que é a forma menos comum, ocorre às temperaturas maiores do que 200° Celsius, quando a energia de ativação está disponível para a quebra das ligações químicas, (CHEREMISINOFF e CHEREMISINOFF, 1993).

A reversibilidade da adsorção física depende das forças atrativas entre o adsorvato e o adsorvente. No caso de adsorção química, as ligações são mais fortes e energia seria necessária para reverter o processo. A reversibilidade da adsorção química é mais dificultosa, pois a energia necessária para a dessorção seria da ordem de energia de reação, e em alguns casos fica impossível de acontecer.

As propriedades dos materiais adsorvidos tais como tamanho molecular, ponto de ebulição, massa molecular, polaridade e propriedades da superfície do adsorvente, como polaridade, estrutura e distribuição porosa, área superficial, podem juntos determinar a qualidade da adsorção. Também a natureza da fase líquida como pH, viscosidade, temperatura, tempo de contato, podem afetar a adsorção de modo significativo.

O Carvão Ativado é caracterizado por possuir área superficial interna e porosidade altamente desenvolvida, permitindo a adsorção de moléculas em fase líquida e gasosa, tendo como importância principal, para o processo de adsorção, o

desenvolvimento de micro e mesoporos (KAWAHIGASHI, 2012). O tamanho do diâmetro dos poros são classificados, conforme a IUPAC (1985), (Tabela 2).

Tabela 2. Classificação dos poros conforme seu tamanho.

Tipo de poros	Diâmetro (nm)
Microporo primário	< 0,8
Microporo secundários	0,8 – 2
Mesoporo	2-50
Macroporo	> 50

Fonte: Newcombe, 2006.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), os parâmetros mais importantes para avaliar a capacidade adsorviva de um determinado tipo de carvão são: o número de iodo, o índice de azul de metileno e a distribuição do tamanho e área superficial dos poros.

Dentre os fatores que afetam a adsorção, levando-se em consideração o adsorvato, eles incluem concentração, massa molecular, tamanho molecular, estrutura molecular, polaridade molecular, forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos. Para o adsorvente o fator mais importante e determinante da capacidade no equilíbrio e da velocidade de se chegar a esta capacidade, inclui área superficial, natureza físico-química da superfície, disponibilidade da superfície para as moléculas ou íons do adsorvato, tamanho e forma das partículas do adsorvente. Os parâmetros do sistema, como temperatura, pH, também afetam a adsorção uma vez que eles afetam a carga de um ou mais parâmetros mencionados, (SLEJKO, 1985).

O Carvão Ativado pode ser preparado e utilizado de duas formas: em pó ou granular. E pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas. No Brasil, utilizam-se madeira, osso, casca de coco, antracito e carvão betuminoso e sub-betuminoso. Dependendo da matéria-prima, as características do CA são distintas.

Durante a preparação do Carvão Ativado, podem-se considerar duas etapas principais, sendo a primeira denominada de carbonização e realiza-se abaixo de 800 °C. Nesta etapa muitos elementos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio são eliminados e

saem como compostos denominados “voláteis” pela decomposição por pirólise do material. Os elementos que permanecem são arranjados em pilhas planas, em lâminas aromáticas agrupadas aleatoriamente, deixando entre si interstícios que formam os poros. Na etapa de ativação, geralmente se utilizam temperaturas de 800 a 900 °C em atmosfera de ar, CO₂ ou vapor, ocorre a oxidação de algumas áreas em relação a outras e a estrutura porosa aleatoriamente desenvolvida na carbonização é ampliada. Isto acaba gerando poros de variados tamanhos e formas, aumentando a área superficial (BANSAL e GOYAL, 2005; MATTSON e MARK, 1971; SUFFET e McGUIRE, 1980).

A eficiência do Carvão Ativado também está relacionada com os grupos funcionais envolvidos e da característica da água a ser tratada, como a condutividade, pH, temperatura, carbono orgânico dissolvido, turbidez, metais dissolvidos e clorofila-a. O pH muitas vezes tem um efeito significativo nas características da adsorção, pois para muitos poluentes da água, a capacidade adsorptiva aumenta com o decréscimo do pH (SNOEYINK, 1990; MASSCHELEIN, 1992).

3.1.8 ADSORÇÃO DE MICROCISTINAS EM CARVÃO ATIVADO

Diversos trabalhos relatam que a adsorção por Carvão Ativado sozinho ou combinado com o tratamento convencional é considerada efetiva na remoção de cianotoxinas. HIMBERG *et al.* (1989) testaram uma sequência de tratamento que compreendia floculação com sulfato de alumínio, filtração em filtros de areia, filtração em Carvão Ativado e cloração e obtiveram 100% de remoção para toxinas provenientes de uma floração composta principalmente por *Microcystis wesenbergii* e *M. viridis* e do cultivo de *Oscillatoria agardhii*.

Em estudos realizados por HO *et al.* (2011) utilizando Carvão Ativado na água bruta coletada no ponto de entrada de três ETAs, o CA foi considerado eficaz na remoção de cylindrospermopsina (CYN) e quatro variantes de microcistinas (MC-RR, MC-YR, MC-LR e MC-LA).

FERNANDES *et al.* (2009), estudaram a capacidade de um carvão ativado pulverizado em adsorver microcistinas. Foi observado 80% de remoção, em concentração de microcistina-LR inferior a 3 µg/L, quando a dosagem de CAP aplicada

foi de 20 mg/L, enquanto que para alcançar a remoção de 90% da toxicidade foi necessário aumentar a massa de CAP para 40 mg/L. Assim, os autores concluíram que esse tipo de carvão pode não ter sido o mais adequado para a remoção da microcistina-LR.

Outra pesquisa realizada no Brasil foi a de KURODA (2006), que avaliou 10 carvões ativados (quatro granulares e seis pulverizados). A autora constatou que o efeito da adsorção competitiva entre as microcistinas e os compostos orgânicos reduziu a capacidade de adsorção das microcistinas, levando a uma capacidade máxima de adsorção na ordem de 3 µg/mg para o carvão ativado granular e de 10 µg/mg para o carvão ativado pulverizado. Esse resultado foi atribuído ao fato dos carvões ativados serem microporosos, justificando que as microcistinas têm preferência por carvões mesoporosos (DONATI et al., 1994). Por outro lado, quando o CAG foi utilizado no pós tratamento, em unidade piloto, o resultado foi satisfatório, uma vez que se mostrou eficiente para assegurar a qualidade do efluente. KURODA (2006) salientou a importância da realização de outras análises, além das regulamentadas, para a caracterização dos carvões, devido às necessidades cada vez mais prementes de remoção de contaminantes específicos.

LAMBERT *et al.* (1996) avaliaram a remoção da microcistina-LR (MC-LR) em duas estações de tratamento de água, as quais empregam o sistema de coagulação-sedimentação, filtros com meios filtrantes compostos de dupla camada, além de cloração, combinadas com carvão ativado granular ou carvão ativado pulverizado. A influência de material orgânico natural na adsorção da MC-LR em laboratório, por meio de uma gama de concentrações tipicamente presentes nas duas estações de tratamento foi também monitorada. Foram utilizados três tipos de carvões comerciais disponíveis. Esses autores concluíram que o tratamento convencional seguido de adsorção em CAP ou CAG foi capaz de reduzir em mais de 80% a quantidade de MC-LR. Porém, relataram uma eficiência limitada na adsorção de microcistinas em carvão ativado, mencionando a competição com a matéria orgânica. O efeito competitivo da matéria orgânica natural no carvão ativado, como consequência, acarretou em uma redução na capacidade de adsorção do carvão pela MC-LR. Por outro lado, a remoção de toxinas em carvão ativado granular e pulverizado, isoladamente ou de forma combinada com o tratamento convencional, foi descrita com sucesso por FALCONER et al. (1989).

DONATI et al. (1994) estudaram a remoção da MC-LR utilizando oito tipos de carvão ativado pulverizados (CAP). Nesse estudo ficou claro que a adsorção de microcistinas depende do volume de mesoporos do carvão ativado. Constatou-se que para carvões menos mesoporosos a competição da toxina com a matéria orgânica foi maior, o que resultou em decréscimo acentuado na adsorção da MC-LR. Outro ponto que DONATI et al. (1994) ressaltaram, além da competição com a matéria orgânica, é que por mais que a caracterização do carvão tenha se baseado nos procedimentos analíticos mais utilizados (número de iodo, índice de fenol, área superficial BET), outros fatores influenciam na adsorção, tais como: carga e natureza dos grupos funcionais da superfície do carvão, bem como a natureza dos grupos funcionais do adsorvato.

KEIJOLA et al. (1988) relataram, em escala de laboratório, a completa remoção de toxinas produzidas por *Microcystis* e *Oscillatoria* e ainda, eficiências de remoção de anatoxina-a acima de 90% quando se utilizou leito de carvão ativado granular, porém, não foram verificados bons resultados quando se utilizou carvão ativado pulverizado, o que pode estar relacionado à baixa quantidade de carvão ativado pulverizado (5 mg/L) utilizada no experimento.

WARHURST et al. (1997) obtiveram bons resultados, 93 e 98% de eficiência de remoção de microcistina, com dosagens de 10 mg/L e 50 mg/L de carvão ativado, respectivamente, cuja matéria prima era proveniente de uma planta conhecida por *Moringa oleifera*, na adsorção de microcistina-LR. A dosagem de microcistina utilizada no experimento condiz com os valores normalmente encontrados em águas com incidência dessa toxina (20 µg/L). Apesar do cuidado quanto à concentração utilizada nos experimentos e elevada eficiência na adsorção, WARHURST et al. (1997) não tiveram a mesma preocupação quanto à realização de testes em águas naturais, tendo, dessa forma, somente realizado testes com água deionizada contaminada.

O trabalho de HUANG et al. (2007) apresentou uma pesquisa mais abrangente, estudando a adsorção de microcistinas-LR em três diferentes tipos de carvão ativado (dois vegetais e um mineral) envolvendo caracterizações como o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), além das tradicionalmente utilizadas. Os resultados do trabalho sugeriram que a quantidade de mesoporos foi determinante para o sucesso na adsorção de microcistinas, quando conduzidos com água deionizada contaminada. Além dessas

constatações, HUANG et al. (2007) afirmaram que a adsorção de microcistinas é dependente do valor do pH da solução, uma vez que, a valores baixos ocorre um aumento na adsorção de MC-LR, provavelmente devido a um decréscimo nas interações iônicas ou na estrutura da molécula da microcistina.

3.1.9 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

De acordo com ROBLES e REGALBUTO (2004), o ponto de carga zero (PCZ) é o primeiro passo para os ensaios de adsorção. É um parâmetro muito importante usado para determinar a faixa de pH em que a adsorção deverá ocorrer. Sendo definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra, ou seja, as cargas positivas e negativas do sistema estão em equilíbrio. Assim, a dinâmica de adsorção não será atrapalhada por influência de forças iônicas presentes no carvão e na solução que contém o adsorvato.

Em outras palavras, cada espécie de carvão tem um valor de pH onde, em sua superfície, o valor corresponde ao valor do pH_{PCZ} . Os carvões ácidos têm um valor de pH_{PCZ} menor que 7, enquanto que os básicos possuem um valor de pH_{PCZ} maior que 7.

3.2.0 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Para estudar os mecanismos de adsorção e sua etapa limitante em potencial, como por exemplo, a difusão de massa e a etapa de reação, utilizam-se modelos matemáticos cinéticos para ajustar os dados experimentais e determinar os parâmetros desejados (IP, BARFORD e McKAY, 2010).

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas.

1. Transporte no seio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente.

2. Transporte por difusão através da camada limite, corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa).
3. Transporte através dos poros, envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna).
4. Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

Os dados obtidos nos estudos cinéticos podem ser usados para determinar o tempo necessário para a adsorção atingir o equilíbrio (FERNANDES, 2008), bem como para observar se a adsorção é limitada pela difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963).

É compreensível que calcular e entender os parâmetros cinéticos seja importante em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido (HO e MACKAY, 1999; AZIZIAN, 2004, SCHEER, 2002).

Estudos cinéticos de adsorção podem ser analisados de acordo com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, sugeridos primeiramente por Lagergren (1898) e HO, WASE e FOSTER (1996), respectivamente.

Os modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio, é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo-segunda ordem (HO e MACKAY, 1998; FEBRIANTO 2009).

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e a avaliação dos dados, por análise do coeficiente de correlação da reta (R^2), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório.

3.2.3 EQUILÍBRIO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Quando um adsorvente está em contato com o meio que o rodeia de certa composição, a adsorção ocorre e, após tempo suficientemente longo, o adsorvente e sua vizinhança alcançam o equilíbrio. A relação entre a quantidade adsorvida, e a concentração da fase fluída em uma determinada temperatura, é chamada de isoterma de adsorção.

Segundo IP, BARFORD e MCKAY (2010), o método mais conveniente de se estudar a capacidade de adsorção de um adsorvente é conduzir estudos do equilíbrio de adsorção, através de isotermas de adsorção.

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente. A análise dos dados é bastante importante na predição da quantidade total de adsorvente necessária para um certo processo e conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorptivo, nesse sentido, um dos primeiros passos é verificar a viabilidade do processo de adsorção.

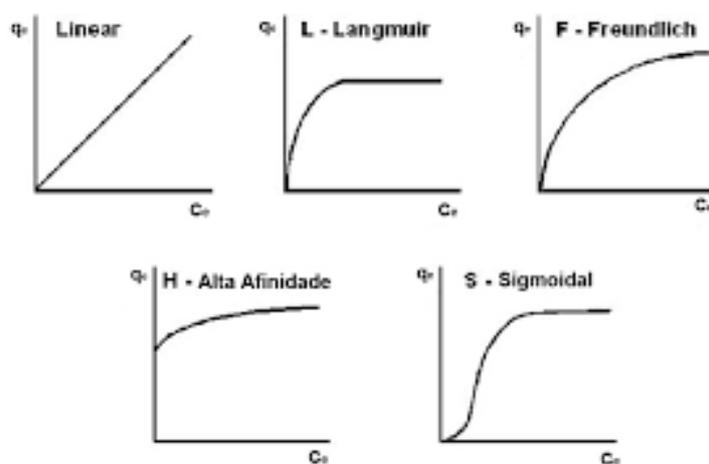
As isotermas de adsorção são descritas através de várias funções matemáticas, algumas das quais são baseadas na simplicidade da adsorção e dessorção e outras em modelos empíricos, (SUZUKI, 1989).

Uma isoterma de adsorção é um método simples e prático de determinar o uso de carvão ativado para uma determinada aplicação. Uma isoterma de fase líquida mostra a distribuição do adsorbato entre a fase adsorvente e a fase da solução no equilíbrio. É plotada a quantidade do adsorbato adsorvido por unidade de massa do carvão pela concentração do adsorbato remanescente na solução.

As isotermas fornecem informações importantes sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tais como a sua máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorbato, a estimar a dosagem mínima necessária para se obter o objetivo de tratamento. Também permite a comparação entre diferentes adsorventes, avaliar a influência de variáveis, como pH, temperatura, tempo de contato. É um excelente recurso para se definir condições ideais para uma operação em escala real a ser usada posteriormente.

Há muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água. Segundo MORENO-CASTILLA (2004), existem diferentes tipos de isotermas, das quais mais comumente encontradas para materiais carbonosos são as cinco descritas na Figura 2.

Figura 2. Isotermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos.



Fonte: Modificado de MORENO-CASTILLA (2004).

A isoterma linear é uma característica de superfícies homogêneas e, por isso, menos comum na adsorção com carvão. As equações das isotermas de Langmuir e Freundlich são os dois modelos mais usados.

A isoterma de Freundlich é a mais comumente usada para descrever características de adsorção de carvão ativado em fase líquida. É a mais utilizada, pois, mesmo sendo empírica, descreve com precisão os dados de ensaios de adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Está baseada na distribuição do adsorvato entre a fase sólida (adsorvente) e a fase líquida (água) no equilíbrio (NG et al, 2002; KURODA et al, 2005).

LEAL JÚLIO (2011) relata que a isoterma de Freundlich é amplamente utilizada devido a sua acurácia em descrever a maioria dos processos adsorptivos, principalmente em adsorventes porosos.

Sendo a adsorção um processo essencialmente de superfície, quanto maior a área superficial do adsorvente, maior será a eficiência da adsorção. Por esse motivo, para que um adsorvente tenha uma boa capacidade adsortiva, este deve apresentar uma grande área superficial por unidade de massa, o que implica em sólidos com partículas porosas, como por exemplo, carvão ativado, zeólitas e algumas cerâmicas (FERNANDES, 2008).

A isoterma de Langmuir é a primeira isoterma de adsorção desenvolvida teoricamente. Muitas outras equações foram propostas mais tarde onde os ajustes dos resultados experimentais foram baseados nesta equação ou estas equações foram desenvolvidas usando o conceito de Langmuir. Na verdade a equação de Langmuir ainda tem um importante papel nas teorias de adsorção física tanto quanto nas teorias de adsorção química. A equação também tem sido obtida usando conceitos estatísticos de termodinâmica, além do estudo cinético, (BANSAL e GOYAL, 2005).

É aplicável à adsorção sobre superfícies homogêneas sem interação intermolecular (atração/repulsão) das moléculas do adsorbato. Diz-se da isoterma de Langmuir que esta é uma aproximação monotônica de uma quantidade máxima que se admite corresponder a uma monocamada, ou seja, formação de uma única camada de adsorbato na superfície, que é o comportamento esperado para a quimiossorção (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida assumindo que:

- As moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente em um número fixo de sítios (ou centros ativos) acessíveis, com localização bem definida,
- Todos os centros ativos têm energia equivalente,
- A adsorção é reversível,
- Cada centro ativo pode adsorver apenas uma molécula,
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas e os centros ativos de sua vizinhança. (RUTHVEN,1984; HUMPHREY e KELLER,1997; BANSAL e GOYAL, 2005).

Quando a velocidade de adsorção das moléculas sobre a superfície do adsorvente é a mesma da velocidade de dessorção das moléculas da superfície obtém-se o equilíbrio. Pode-se dizer que a velocidade na qual a adsorção ocorre é proporcional às forças na sua direção, que é a diferença entre a quantidade adsorvida numa dada

concentração e a quantidade que pode ser adsorvida naquela concentração. Na concentração de equilíbrio esta diferença é zero, (METCALF e EDDY, 2003).

3.2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE CIANOTOXINAS

Existem diversos métodos para detectar e quantificar as cianotoxinas, porém esses métodos apresentam diferenças entre si, tanto no grau de sofisticação quanto com relação ao tipo de informação que fornecem.

Os métodos de análise para detecção, identificação e quantificação variam muito de acordo com o tipo de informações que proporcionam. Para análises de campo, testes rápidos e de baixo custo são os mais indicados para avaliar o grau de risco de uma floração e poder direcionar as medidas corretas a serem tomadas. Para uma análise mais detalhada, convém utilizar-se de técnicas analíticas com maior poder de descrição qualitativa e quantitativa das cianotoxinas (CARNEIRO & LEITE, 2008).

Os métodos analíticos se baseiam em propriedades como o peso molecular, cromóforos e reatividade devido à presença de certos grupos funcionais nas moléculas. (CUNHA, 2004). Além disso, a seletividade e a sensibilidade são parâmetros importantes que devem ser levados em consideração na escolha de métodos para análise de cianotoxinas. (HARADA et al., 1999).

Os métodos analíticos de maior poder hoje, se dividem em físico-químicos (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção no Ultravioleta- CLAE/UV; Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a detector com arranjos de fotodiodos- CLAE/PDA; Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas- CLAE/EM; eletroforese capilar); bioquímicos (ensaio de inibição de fosfatase; ensaio de inibição de acetilcolinesterase; ELISA- Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay) ou biológicos (bioensaios; testes de toxicidade) (CARNEIRO & LEITE, 2008).

Na detecção e identificação de cianobactérias hepatotóxicas, métodos baseados em bioensaios e métodos físico-químicos, são os mais aplicados. Esses dois tipos de métodos, diferem no princípio utilizado para detecção, na informação que eles vão fornecer e na complexidade/simplicidade de cada um. A seleção da técnica que se vai

utilizar na análise muitas vezes depende da disponibilidade e conhecimento, e do tipo de informação que se busca. No entanto, a seletividade e a sensibilidade são os critérios mais importantes para obtenção de informações com maior grau de confiabilidade.

Os bioensaios são testes diagnósticos, que determinam a presença ou ausência da substância. Normalmente esses testes fornecem resultados rápidos, baratos e reprodutíveis (MSAGATI, et al. 2006). No entanto, em especial os kits ELISA não permitem a discriminação entre os diferentes compostos, eles apenas confirmam a presença da toxina, mas não identificam qual toxina está presente na amostra. De acordo com YOO *et al* (1995), o resultado final não discrimina variantes de microcistina presentes na amostra, indicando apenas o total de toxina detectado. Ainda, pode haver interferências nos resultados, se na composição da amostra existir constituintes de afinidade, ou seja, compostos com semelhanças significativas com as microcistinas. Neste caso, pode apresentar resultado falso-positivo.

Os métodos físico-químicos possuem como desvantagem, em relação aos bioensaios, a necessidade de tratamento prévio das amostras, entretanto, apresentam maior especificidade, são capazes de identificar e quantificar congêneres individuais e proporcionarem resultados mais confiáveis. Segundo PÉREZ et al. (2005), dentre as técnicas físico-químicas que têm sido relatadas, os métodos de separação por Cromatografia Líquida e detecção por luz ultra violeta-visível (UV-vis) e Espectrometria de Massas (EM), são os principais métodos utilizados.

3.2.6 DETERMINAÇÃO DE MICROCISTINAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CLAE-EM)

Entre os métodos modernos de análise, a Cromatografia ocupa um lugar de destaque devido a sua facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas (COLLINS et al., 1997).

A Cromatografia é um método físico e químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes, entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra move-se através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os

componentes são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes (COLLINS et al.,1997).

Esta técnica é a mais utilizada para a detecção de microcistinas, pois possui grande capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade. Diferentes colunas são utilizadas para a separação das microcistinas, tais como a coluna de fase reversa C18 (octadecilcilano) e coluna de amido C16 (LAWTON et al.,1998). As fases móveis aquosas mais utilizadas para a extração das microcistinas são o metanol e a acetonitrila; porém, combinações similares de fases móveis podem ser necessárias para separar os componentes para evitar uma identificação equivocada. O principal detector utilizado para a determinação da microcistina é o de UV/ Vis, visto que a microcistina possui em sua estrutura grupos cromóforos, grupos capazes de absorver a luz visível.

Os compostos eletricamente carregados, ou íons, são selecionados e medidos de acordo com a razão massa/carga (m/z), resultados da ação de campos elétricos ou magnéticos gerados na região do analisador do equipamento que, comumente, pode estar disposto em diferentes configurações.

Com o avanço da tecnologia, surgiram novas técnicas que permitem o esclarecimento de estruturas desconhecidas, com alta capacidade de seletividade e confiabilidade dos resultados obtidos. A Espectrometria de Massas (EM) é um exemplo dessa evolução. A EM é uma técnica capaz de identificar, de forma simultânea, os análogos da microcistina em amostras de água (KONDO et al., 1992).

De acordo com SKOOG et al. (2002) a Espectrometria de Massas, dentre todas as ferramentas analíticas disponíveis, é talvez a de mais ampla aplicabilidade no sentido que a técnica é capaz de fornecer informação sobre: A composição elementar de amostras; As estruturas de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas; A composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas; A estrutura e a composição de superfícies sólidas; E sobre razões isotópicas de átomos nas amostras.

Para a análise de amostras, em condições ideais de separação, no Espectrômetro de Massas, foi desenvolvida a Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de

Massas, denominada CLAE/EM. Este acoplamento tornou-se uma técnica analítica robusta, versátil e com boa sensibilidade.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

A pesquisa foi desenvolvida em escala de bancada no Laboratório de Química e Sanitária Ambiental (LAQUISA) localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), na cidade de Campina Grande, Paraíba (latitude 7° 13' 11" Sul e longitude 35° 52' 31" Oeste, com uma altitude média de 550 m acima do nível do mar), situada à 120 km da cidade de João Pessoa, capital do estado.

4.1.2 CULTIVO MONOESPECÍFICO DE *Microcystis aeruginosa*

A cepa *Microcystis aeruginosa*, produtora de microcistina-LR foi fornecida pelo Prof. Dr. Armando Augusto Henriques Vieira - Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos – São Paulo, a partir do isolamento de células coletadas no Reservatório do Rio Tietê-SP.

As células de microcistina -LR foram cultivadas e mantidas na Sala de Culturas de Algas e Cianobactérias do LAQUISA. O cultivo de cianobactérias foi realizado com meio ASM-1, que fornece os nutrientes necessários para o crescimento microbiano. Mantido sob condições de assepsia, temperatura controlada de 24 °C ± 1, fotoperíodo de 12 horas sob intensidade luminosa em torno de 1200 LUX, fornecidos por lâmpadas tubulares fluorescentes de 40W e 12 horas sem iluminação.

Após 15 a 18 dias de cultivo aproximadamente, quando alcançada a fase exponencial de crescimento foram realizados repiques – transferência de uma pequena quantidade de uma cultura antiga de MC-LR para um meio de cultura novo - da cultura para volumes maiores. As células foram inicialmente repicadas em volumes pequenos de 10 mL em tubos de ensaios e posteriormente em volumes maiores de 1000 mL até atingir um volume de 2000 mL. O Repique foi realizado em câmara de fluxo laminar equipada com o bico de Bunsen.

A partir desse momento, a aeração passou a ser contínua, sendo realizada com auxílio de compressor de ar para aeração em aquário- Inalar Compact-NS. Para evitar contaminação do cultivo pelo ar, foram conectadas pipetas Pasteur com algodão,

previamente autoclavadas. Colocadas entre o compressor de ar e os frascos de cultivo das células. O cultivo após repique pode ser observado nas Figuras 3 e 4.

Figura 3. Cultivo de MC-LR após repique



Fonte: Autor

Figura 4. Cultivo de MC-LR após repique para o volume de 2.000 L



Fonte: Autor

O cultivo realizado foi baseado no método Estático ou Batch caracterizado pela transferência de células que ainda não atingiram a fase de crescimento estacionário sendo realizado a cada 15 dias quando o cultivo apresentava o crescimento exponencial, na ordem de 10^6 cel.mL⁻¹. A densidade celular foi quantificada através da contagem de células utilizando microscópio invertido e aplicando-se o método de sedimentação de UTHERMÖHL (1958).

O Meio de Cultura ASM-1 foi preparado com as soluções denominadas A, B, C e D (apresentadas na Tabela 3), que foram diluídas em 1.000 mL de água deionizada. Em seguida, foi feita com correção do pH para 7.4 e a solução foi esterilizada durante 20 minutos em autoclave vertical- modelo CS- PRISMATEC, à 121°C e pressão de 1 atm.

Toda a vidraria utilizada foi previamente limpa em solução de ácido clorídrico (5%) durante 24 horas, seca em estufa à temperatura de 70 °C, autoclavada à 121°C e submetida a radiação UV durante 30 minutos.

Tabela 3. Soluções para o preparo de meio de cultura ASM-1

Soluções Estoque	Nutrientes	Quantidade (g)
Sol. A	NaNO ₃	8,5000
	MgSO ₄ + 7H ₂ O	2,4500
	MgCl ₂ + 6H ₂ O	2,0500
	CaCl ₂ + 2H ₂ O	1,4500
Sol. B	KH ₂ PO ₄	8,7000
	Na ₂ HPO ₄ + 12H ₂ O	17,8000
Sol. C	H ₃ BO ₃	28,4000
	MnCl ₂ + 4H ₂ O	13,9000
	FeCl ₂ + 6H ₂ O	10,8000
	ZnCl ₂	3,3500
	CoCl ₂ + 6H ₂ O	0,1900
	CuCl ₂ + 2H ₂ O	0,0140
Sol. D	EDTA titriplex	18,6000

4.1.3 EXTRAÇÃO DA Microcistina-LR

Ao atingir a fase exponencial de crescimento, após a contagem de células (concentração de 10^6 células.mL⁻¹), o cultivo foi lisado, através do processo de congelamento e descongelamento, por 3 vezes consecutivas, para promover a ruptura celular e liberação da toxina para o meio líquido.

Após a lise, o cultivo foi submetido ao processo de extração da microcistina-LR, a partir de sucessivas etapas de centrifugação a 3.600 rpm em Centrífuga Baby 206-Fanem, por períodos equivalentes a 10 minutos. A centrifugação foi feita em tubos tipo falcon e imediatamente após cada etapa de centrifugação o sobrenadante clarificado foi mantido, para posterior concentração da toxina.

Posteriormente, foi empregada a extração em fase sólida (EFS). A EFS utilizada neste trabalho foi adaptada de alguns procedimentos descritos na literatura, com o intuito de concentrar o analito de interesse, bem como separá-lo de possíveis interferentes, em uma única etapa de extração. De acordo com RIVASSEAU, MARTINS e HENNION (1998), mesmo usando técnicas de alto poder de resolução e seletividade, as concentrações que se deseja quantificar são inferiores ao limite de detecção da maioria dos equipamentos utilizados, sendo necessária a concentração do analito, antes da análise por CLAE, o que comumente é feito através da extração em fase sólida (EFS), empregando cartuchos de octadecilsilano (C18).

Na extração do cultivo lisado de MC-LR foi empregado um dispositivo específico para EFS, denominado “Vacuum Manifold” com cartuchos de octadecilsilano tipo C18 como mostrado na Figura. 5.

Figura 5. Manifold com cartuchos C18



Fonte: Autor.

Antes do início da concentração de toxina, os cartuchos C18 foram condicionados com a passagem de 5ml de metanol 100% -Vetec Química Fina- seguido da passagem de 5ml de água ultrapura- Ultrapurificador Master System MS - GEHACA. Este condicionamento foi realizado com a vazão de 5 mL/min. O vácuo utilizado permitiu a passagem do cultivo com um gotejamento contínuo na vazão de 5 mL/min, recomendada para que não ocorra perda dos analitos por carreamento. Com o término da passagem das amostras de água pelos cartuchos deixou-se o vácuo ainda ligado por cerca de 20 minutos para a secagem destes.

Logo após o condicionamento, o cultivo lisado e centrifugado foi passado em pequenos volumes nos cartuchos C18. Em seguida, o analito concentrado no cartucho C18 foi eluído em 5mL de metanol e acidificado com 0,1% de ácido fórmico-Neon-, sob fluxo contínuo de aproximadamente 0,3mL/min. Após a eluição com metanol, o eluato (extrato concentrado) foi recolhido em frascos de vidro âmbar e armazenados.

O eluato coletado nos frascos âmbar de 50mL foi seco em estufa de secagem e a esterilização SL-100- Solab Científica à 70 °C e em seguida, ressuspendido em solução de metanol. Do volume final, foi então recolhida uma alíquota, para determinação de microcistina-LR a partir da análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Espectrometria de Massas (CLAE-EM). O extrato concentrado foi conservado em freezer até o momento de sua utilização nos ensaios experimentais.

4.1.4 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O Carvão Ativado (CA) utilizado nesta investigação experimental foi doado pela empresa Carbonmar- Indústria de Carvão Ativado LTDA. Foi utilizado o Carvão de casca de coco do dendê de granulometria (1,40 a 0,42 mm.). O Carvão foi caracterizado no Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Os resultados da caracterização são mostrados na (Tabela 4) onde apresenta as especificações de acordo com o fabricante do carvão.

Tabela 4. Informações do CA fornecidas pelo fornecedor Carbonmar- Com. e Ind. de Carvão Ativado Ltda.

ESPECIFICAÇÃO	VALOR
Número de iodo	Min. 900 mg.g ⁻¹
Massa Específica	Min. 0,45 - 0,55 ± 0,05 g.cm ⁻³
Dureza	Min. 95 %
Abrasão	Min. 85 %
Cinzas	Max. 10 %
Granulometria	12x40 mesh
Umidade ao embalar	Max. 3 %

Antes de ser utilizado, o Carvão foi lavado repetidas vezes com água deionizada até se obter água o mais límpida possível, em seguida foi seco em estufa a 110°C e deixado esfriar. Após esfriar uma quantidade de massa suficiente, o carvão foi submetido às pesagens estabelecidas para cada ensaio experimental, identificado e armazenado em tubos do tipo falcon para uso posterior.

4.1.5 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) PARA O CARVÃO ATIVADO

De acordo com o trabalho desenvolvido no LAQUISA a metodologia empregada para a determinação do ponto de carga zero, foi uma adaptação do método descrito por REGALBUTO *et al.*,(2004) denominado “experimento dos 11 pontos”.

Neste caso, foram feitos 12 valores de pH. O procedimento consistiu em fazer a mistura de 1,336 mg de Carvão Ativado com 50 mL de água deionizada, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. As modificações do método permitiram um melhor ajuste da curva bem como um melhor tempo de estabilização. Ao final do experimento foram comparados os valores de pH final e pH inicial e determinado o valor do PCZ.

4.1.6 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para realizar a curva de calibração foi necessário o preparo de uma solução padrão de microcistina-LR, obtida da National Research Council, Canadá, onde foram utilizados uma ampola da solução padrão estoque de microcistina-LR, Água Ultrapura e Metanol para diluição e conservação da cianotoxina em solução. Para isso, trabalhou-se com solução-padrão em metanol/água (50:50v/v) de microcistina LR.

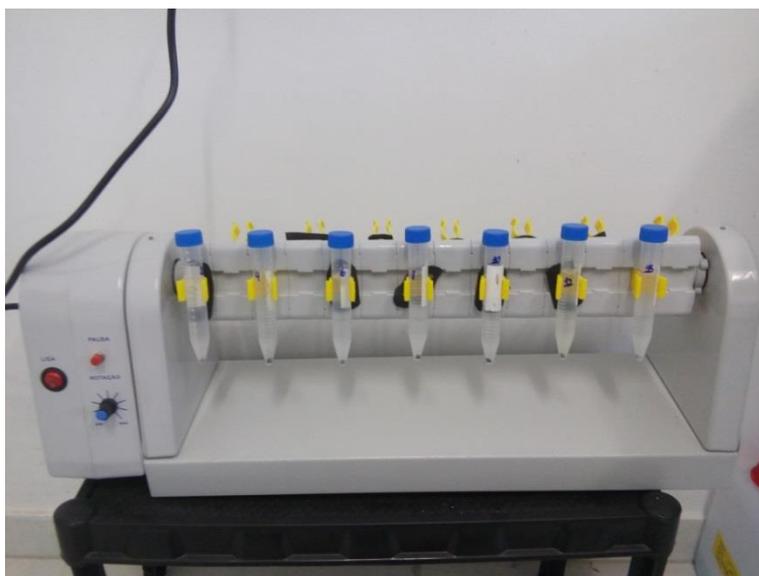
A partir da solução padrão foram definidos 9 pontos com as diferentes concentrações: 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 30,0 e 50,0 $\mu\text{g/L}$ para a construção da curva de calibração em um gráfico representativo. Todas as medidas foram realizadas em balança analítica de precisão, onde foram adicionadas a vials – frascos de vidro para análise em Cromatografia Líquida - com capacidade de 1,5mL, os volumes calculados para os 9 pontos estabelecidos. Em seguida, os vials foram completados com água ultrapura até atingir o volume de 1,5mL e injetados em um Cromatográfico Líquido (Dionix-UHPLC-Ultimate 3000) acoplado a Espectrometria de Massas (LCQ FLEET-Thermo Scientific).

4.1.7 TESTES DE pH

Para determinar o valor de pH em que ocorre a melhor adsorção da microcistina foram realizados testes com os seguintes valores de pH: 2,5; 5,0 e 8,0. Os tempos de contato foram: 1, 2, 16, 19, 22, 24 e 29 horas e temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$. Os testes foram feitos em três tubos tipo falcon, cada um com seu respectivo valor de pH 2,5; 5,0 e 8,0 e a partir do mesmo volume de água de estudo: 1,5ml de microcistina e 8,5 de água ultrapura para cada tubo. O Carvão Ativado foi previamente pesado em 5,0 mg e

adicionado à água de estudo contida nos tubos. Em seguida, os tubos foram colocados em rotação no homogeneizador de soluções- KACIL, que pode ser visualizado na figura 6. Ao atingir cada um dos pontos estabelecidos como tempos de contato foi retirada uma fração de 1ml de cada um dos tubos identificados com seu respectivo pH, para análise no CLAE-EM.

Figura 6. Homogeneizador de Soluções com tubos tipo falcon.



Fonte: Autor

4.1.8 TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Durante a realização dos testes cinéticos de adsorção de microcistina-LR pelo CA de casca de coco de dendê foram realizados inicialmente testes com diferentes massas do carvão. Assim, foi analisado o comportamento cinético da adsorção do CA com massas que variaram de 1,0 mg a 30,0 mg de CA para se determinar a massa com maior representatividade para a realização dos experimentos cinéticos.

Os testes foram feitos em tubos tipo falcon com capacidade de 15ml. O volume de microcistina-LR utilizado foi de 1,5ml para cada tubo. Os tubos foram completados com aproximadamente 8,5ml de água ultrapura, até atingirem o volume total de 10ml. Em seguida, foram colocados em rotação no homogeneizador de soluções para constante movimento e maior contato entre adsorvente e adsorvato.

Para a realização do primeiro teste para medir a capacidade de adsorção, foram utilizadas diferentes massas de Carvão Ativado: 1, 2, 5, 10 e 15mg, totalizando 5

quantidades distintas de massas, em cinco tubos tipo falcon , que foram adicionadas aos 10ml da solução de água ultrapura contendo a microcistina-LR com concentração aproximada de 11µg/ L. As amostras foram postas em rotação no homogeneizador de soluções e transcorrido um período de 2 horas de tempo de contato, foram filtradas por meio de filtros de seringas de 0,22 µm. Após filtração, foram retiradas alíquotas de 1ml de cada um dos tubos e transferidas para vials, para análise imediata em CLAE-EM.

No segundo teste, as massas de Carvão Ativado utilizadas foram as seguintes: 2, 5, 10, 15, 20 e 30 mg, totalizando 6 quantidades de massas de Carvão Ativado e 4 tempos de contato: 2, 18, 32, e 48 horas . As massas de CA foram adicionadas à solução aquosa de água ultrapura e microcistina-LR, com concentração aproximada de 11µg/ L. Em seguida, as amostras contidas nos tubos tipo falcon foram colocadas em rotação no homogeneizador de soluções. Depois de transcorrido o intervalo de tempo pré-definido, para cada amostra, 1ml de cada tubo foi coletado e filtrado em filtros de seringas de 0,22 µm, transferidos para vials e quantificados no CLAE-EM.

4.1.9 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Foram realizadas duas Cinéticas de Adsorção, com valor de pH em torno de 5,0 e temperatura controlada de 23 °C ± 1.

Em função das análises de capacidade de adsorção foi determinada a massa de Carvão Ativado para execução da primeira Cinética. Foi utilizado um volume de 10 ml de solução da água de estudo contendo 1,5ml de microcistina-LR e 8,5 de água ultrapura para cada um dos 11 tubos. A massa de Carvão Ativado utilizada foi de 5,0 mg e os tempos de contato foram: 0,50 min.; 1h; 1h50; 2h; 3h; 5h; 8h; 12h; 24h; 36h; 48h e 108 horas. Foi feito um tubo controle coletado no último ponto de 108 horas não contendo o adsorvente, para verificar se houve a degradação da toxina. Logo após, as amostras foram colocadas no homogeneizador de soluções, para constante agitação. Ao atingir cada um dos 11 pontos, o tubo equivalente ao tempo transcorrido foi recolhido e em seguida seu conteúdo foi filtrado em seringas com filtros de 0,22 µm, para retirada de todo o adsorvente. Em seguida, alíquotas de 1 ml de todas as amostras foram coletadas e transferidas para vials para análise no CLAE-EM.

Para a realização da segunda Cinética de Adsorção foram estabelecidos 11 tempos de contato: 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24, 36, 48 e 60 horas. Foi utilizado um único tubo tipo falcon com capacidade de 50 ml. Ao tubo foram adicionados 42ml do extrato de microcistina com concentração de 9,926 µg/L, 8ml de água ultrapura e 50,0 mg de Carvão Ativado previamente pesado. Também foi feito um tubo controle sem carvão ativado coletado no tempo 48 horas, para verificar se houve a degradação da toxina.

O tubo com a amostra foi submetido a agitação contínua no homogeneizador de soluções e alíquotas de 500 µL foram sendo coletadas no decorrer do tempo de cada um dos 11 pontos estabelecidos e em seguida transferidas para os vials até a sua injeção no CLAE-EM para análise.

4.2.1 PROCEDIMENTOS PARA A REALIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados das isotermas foram modelados segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich, uma vez que permitem que seus parâmetros sejam determinados através de regressão linear simples.

Diferentemente da cinética, a isoterma foi feita com diversos pontos de concentração de toxina. As isotermas de adsorção foram realizadas para determinar a capacidade adsorptiva do CA em relação às microcistinas.

As concentrações de microcistina-LR utilizadas foram: 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 15 µg/L. Feitos os cálculos foram determinadas as quantidades de MC-LR e água a serem utilizadas. Em tubos falcon com capacidade para 15 ml, foram colocadas as 7 respectivas concentrações de microcistina-LR e completados com água ultrapura até atingir o volume total de 10 ml. Foi feita uma amostra controle, denominada como Branco para cada um dos 7 tubos, onde foi coletado 1 ml de cada amostra, para análise. Em seguida, 5,0mg de Carvão Ativado foi adicionado e os tubos foram colocados em rotação contínua à temperatura controlada de 23 °C ± 1, até atingir o tempo de 24 horas. Foi definido como tempo de contato 24 horas e as amostras foram analisadas após transcorrido esse período no CLAE-EM.

A eficiência de adsorção e a concentração de equilíbrio das soluções foram calculadas usando-se os seguintes parâmetros: Concentração inicial e concentração final de MC-LR.

4.2.2 MÉTODO ANALÍTICO UTILIZADO NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método analítico utilizado durante a pesquisa para determinação da concentração de microcistina-LR, após a finalização dos experimentos de cinética e isoterma foi um Cromatógrafo Líquido (Dionix-UHPLC-Ultimate 3000) acoplado a Espectrometria de Massas (LCQ FLEET-Thermo Scientific).

No CLAE a fase móvel é composta por H₂O- água (A) e CH₃CN- acetonitrila (B), ambas contendo 0,1% de CH₂O₂- ácido fórmico. A tabela 5 mostra algumas especificações do Cromatógrafo Líquido. Sendo esses dois solventes orgânicos (metanol e acetonitrila) os mais empregados em Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas.

Tabela 5. Especificações do CLAE

ESPECIFICAÇÕES DO CLAE	
Fluxo utilizado	100 µL/min
Volume injetado	100 µL
Temperatura do amostrador	30°C
Temperatura do forno da coluna	50 °C

Em relação a Espectrometria de Massas, as condições no LCQ FLEET- Thermo Scientific, foram otimizadas fazendo uma infusão do padrão de Microcistina-LR (100 µg/L) com fluxo de 10 µL/min. Os parâmetros de otimização são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de otimização do Espectrômetro de Massas LCQ FLEET

PARÂMETROS	
Temperatura do capilar	350 °C
Gás de arraste	30
Gás auxiliar	10
Voltagem do capilar	35 V
Tube Lens	110 V

Para a realização das análises o modo de aquisição de dados escolhidos foi o modo SIM em 995m/z, no modo isocrático com 50% de (A) + 50% de (B).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) PARA O CARVÃO ATIVADO

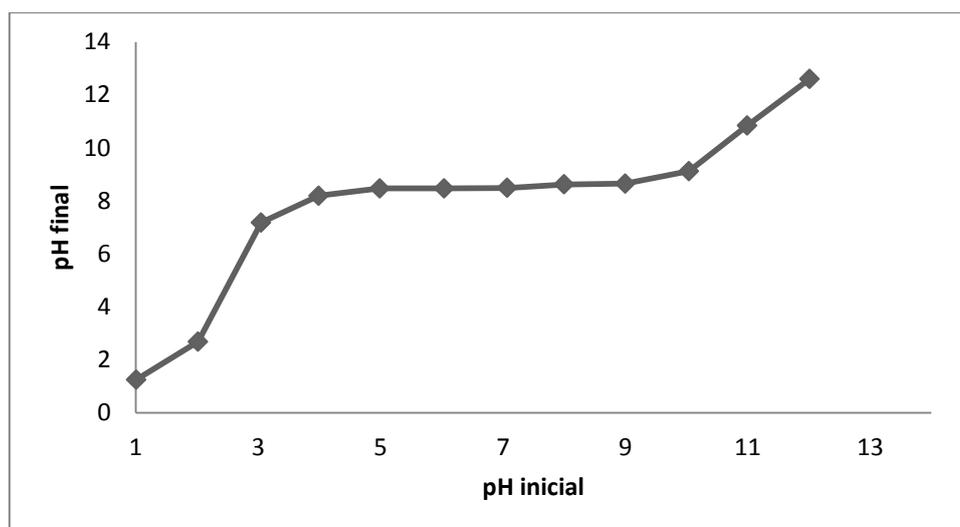
Uma caracterização extremamente importante para materiais adsorventes é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Tal parâmetro indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. Segundo SILVA et al., (2010), este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro.

A partir dos dados obtidos no trabalho de PCZ desenvolvido no LAQUISA, foi feito um gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ correspondeu à faixa onde o pH final se manteve constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comportou-se como um tampão. Os valores de pH inicial e pH final encontrados são apresentados na (Tabela 7) e representados na (Figura 7).

Tabela 7. Valores de pH inicial e pH final (após 24hs) para determinação do PCZ do Carvão Ativado de casca de coco de dendê.

pH inicial	pH final (após 24h)
1,01	1,25
2,02	2,68
3,05	7,18
3,99	8,19
4,99	8,47
6,04	8,47
7,07	8,49
8	8,62
9	8,65
10,04	9,12
10,99	10,84
12,01	12,6

Figura 7. PCZ determinado para o CA de casca de coco de dendê, após 24 horas.



Os valores obtidos mostraram que a faixa onde se encontrou o Ponto de Carga Zero do Carvão Ativado foi do pH 8,19 ao pH 8,65, correspondente ao ponto Y em continuidade do gráfico. Concluindo que o PCZ para este Carvão Ativado foi estabelecido em pH 8,54.

5.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

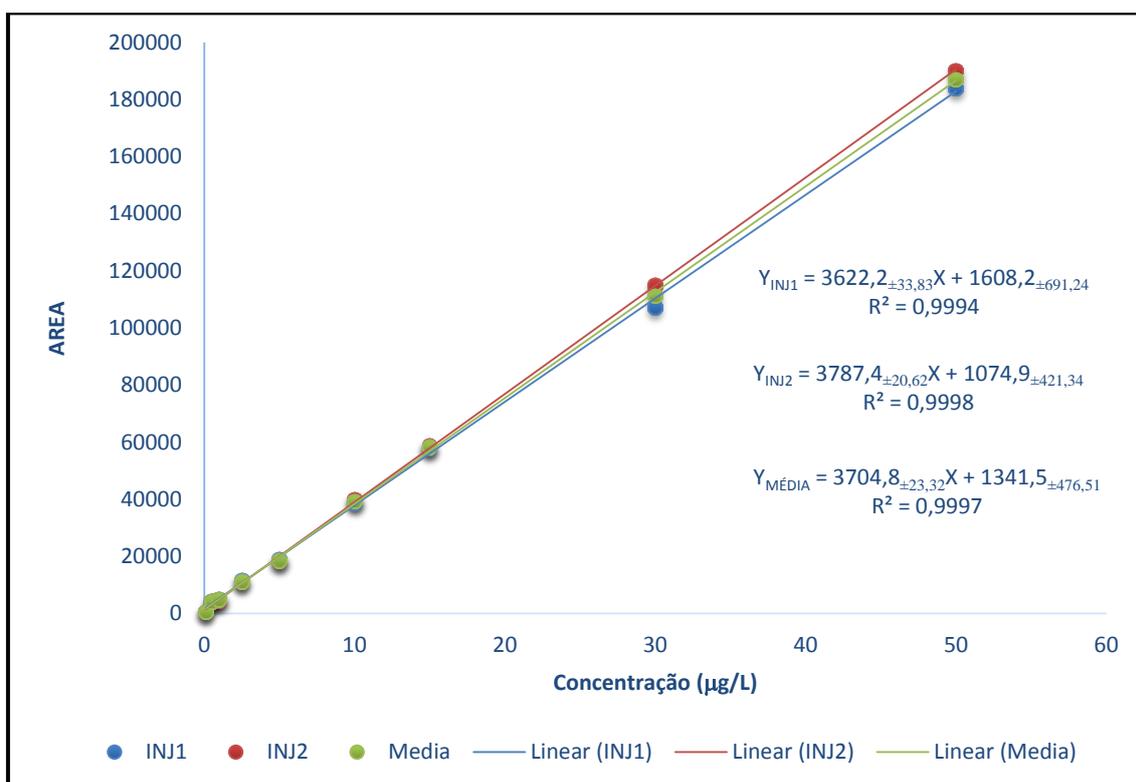
A curva de calibração foi feita a partir de uma solução-padrão em metanol/água (50:50v/v) de microcistina-LR. Onde foram definidos pontos, com 9 volumes distintos de microcistina-LR, sendo eles: 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 30,0 e 50,0 $\mu\text{g/L}$. Os respectivos volumes desta solução foram injetados duas vezes no CLAE-EM e a partir daí foram obtidos valores de média, desvio padrão e coeficiente de variação, apresentados na Tabela 8. Após a análise cromatográfica, a curva analítica foi construída em um gráfico representativo (Figura 8).

Tabela 8. Dados da Curva de Calibração

Concentração (µg/L)	INJ1	INJ2	Media	S	CV (%)
0,1	502	513	507,5	7,77817	1,532644
0,5	4223	4138	4180,5	60,10408	1,437725
1	5016	4672	4844	243,2447	5,021568
2,5	11502	10952	11227	388,9087	3,464049
5	18896	18227	18561,5	473,0544	2,548579
10	38849	39690	39269,5	594,6768	1,514348
15	57671	58579	58125	642,053	1,104607
30	107274	114970	111122	5441,894	4,897224
50	183838	190080	186959	4413,761	2,360817

S=desvio padrão; CV= coeficiente de variação; INJ= Injeção.

Figura 8. Curva de Calibração para MC-LR

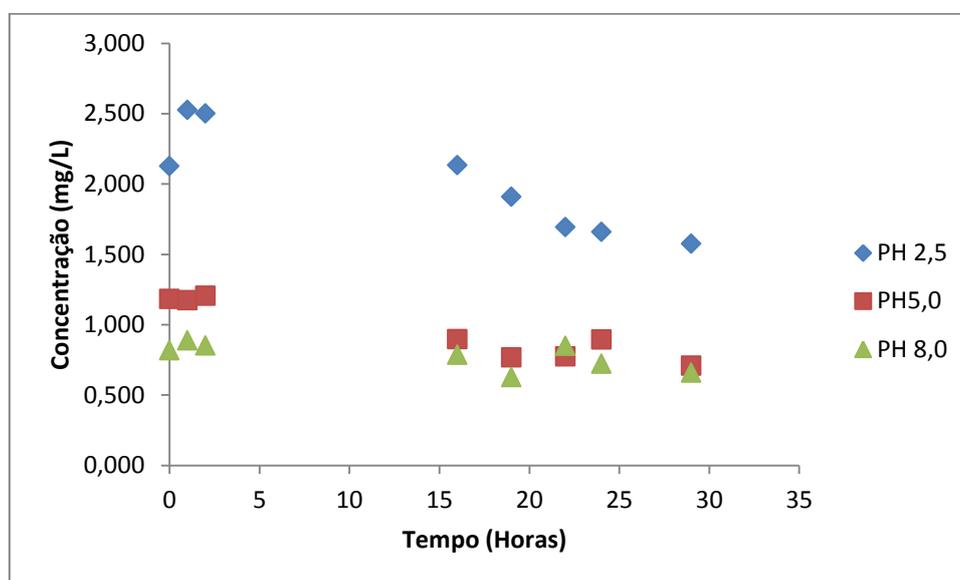


Os resultados apresentados indicam que existe uma boa resposta linear do método CLAE-EM para a microcistina-LR, com coeficientes de correlação (R^2) de 0,9994; 0,9998 e 0,9997. Desta forma, pode-se dizer que a curva de calibração descreveu com grande precisão os dados experimentais.

5.3 TESTES DE Ph

A fim de se determinar o melhor pH para a adsorção da microcistina-LR, foram realizados testes com valores de pH ácido, próximo a neutralidade e básico. Para tanto, as amostras foram corrigidas com NaOH à 0,1N e com HCl à 0,1N até atingir valores de pH aproximados a 2,5; 5,0 e 8,0. Os tempos de contato foram de 1, 2, 16, 19, 22, 24 e 29 horas. Estes dados são apresentados na Figura 9.

Figura 9. Teste com diferentes valores de pH



Com a figura 11, foi possível observar taxas de remoção de Microcistina-LR de 26%; 40% e 19% , para os valores de pH 2,5; 5,0 e 8,0, respectivamente. Ou seja, a melhor adsorção se deu em função do pH 5,0. Sendo assim, esse foi o valor de pH escolhido para a realização das cinéticas de adsorção.

O pH foi um fator que influenciou diretamente na adsorção de MC-LR. Os resultados obtidos a partir dos testes realizados no laboratório com diferentes pHs estão de acordo com a literatura que indica que, o valor do pH da solução é um dos fatores chave do controle da adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, uma vez que designa as interações eletrostáticas. O valor do pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito, exercendo influência direta na adsorção (MORENO-CASTILLA, 2004).

De acordo com SATHISHKUMAR *et al.* (2010), para MC-LR, a melhor eficiência de adsorção da molécula em carvões ativados é observada em pH ácido da solução. A adsorção de MC-LR se mostra mais eficiente em pH ácido pois, a repulsão eletrostática entre sítios de adsorção vizinhos de carga negativa, provocam a diminuição do estiramento da molécula de MC-LR com a diminuição do pH (HUANG *et al.*, 2007). Como resultado, as moléculas de MC-LR podem se tornar menores em tamanho devido ao efeito bobina, que reduz as dimensões moleculares, facilitando a adsorção da molécula. Além disso, pontes de hidrogênio também podem ser formadas entre as moléculas e a superfície do carvão em pH baixo, levando ao aumento da adsorção de MC-LR (SATHISHKUMAR *et al.*, 2010).

PENDLETON *et al.* (2001) sugeriram que o pH é um fator importante no processo de adsorção de microcistina-LR na superfície do carvão. Ao fazerem observações com diferentes valores de pH da solução estes autores verificaram que faixas de pH mais baixos elevaram a capacidade adsorptiva do CA. Segundo estes, com o decréscimo do pH vários fatores podem ter influenciado positivamente aumentando esta afinidade adsorptiva, tais como: a diminuição das forças intramoleculares no interior da molécula da, microcistina-LR reduzindo o seu tamanho e aumentando a afinidade entre os poros do CA, a redução da solubilidade da microcistina-LR em água aumentando a afinidade na superfície do carvão e a adsorção da microcistina-LR não apenas em função do volume de mesoporos, mas também por microporos secundários em função do aumento da afinidade adsorptiva por causa do pH mais baixo.

O pHPCZ do CA foi 8,54, ou seja, básico e maior que os valores de pH das águas de estudo (água ultrapura acrescida do extrato de MC-LR) que foram determinados em volta de 5,0. Este fato favoreceu a adsorção de MC-LR, pois, carvões ativados com elevados valores de pHPCZ, tipicamente exibem uma carga neutra ou positiva em sua superfície, promovendo o aumento da adsorção de MC-LR que é uma molécula carregada negativamente, na superfície do carvão (BANSAL e GOYAL, 2005; MORENO-CASTILLA, 2004; HUANG *et al.* 2007).

5.4 TESTES DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

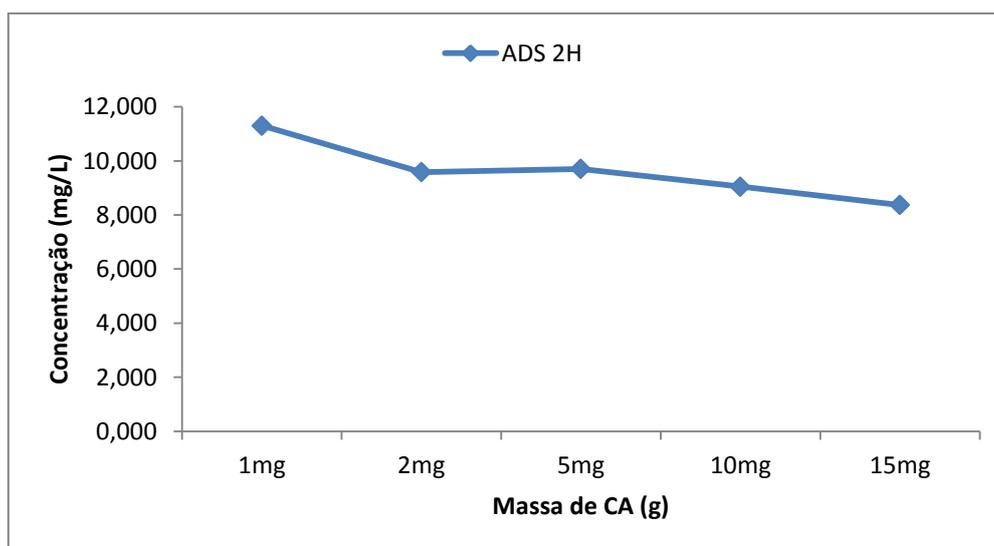
Antes da realização das cinéticas de adsorção de microcistina-LR pelo CA de casca de coco de dendê foram realizados inicialmente testes com diferentes massas do

Carvão Ativado. Assim, foi analisado o comportamento cinético da adsorção do CA com massas que variaram de 1,0 mg a 30,0 mg de CA para se determinar a massa com maior representatividade para a realização dos experimentos cinéticos. Os próximos tópicos contêm os gráficos referentes aos dados obtidos por meio dos testes de capacidade de adsorção.

5.4.1 1ª BATELADA DE TESTES

Na 1ª batelada de testes foram realizados testes de capacidade de adsorção com 5 massas de Carvão Ativado: 1, 2, 5, 10 e 15mg, após 2 horas de contato, representados pela Figura 10.

Figura 10. Capacidade de adsorção com variadas massas de CAP, após 2 horas de contato.

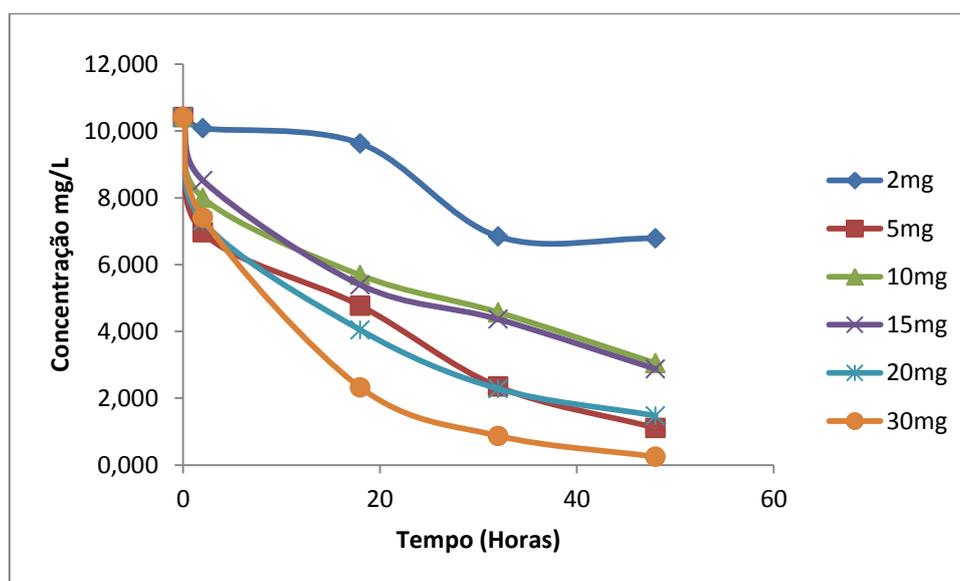


A Figura 10 apresenta o teste de capacidade de adsorção com 5 massas distintas de Carvão Ativado em 2 horas de tempo de contato, onde foi possível observar uma pequena taxa de remoção de 25% de microcistina-LR. Esse resultado demonstra que a adsorção não é favorável em tempos de contato muito curtos, ou seja, quanto maior o tempo de contato, maior será a adsorção. Apesar de diversificar as massas de CA, observou-se que a eficiência de remoção de microcistina-LR não variou significativamente após as 2 horas de contato entre o adsorvente e adsorvato.

5.4.2 2ª BATELADA DE TESTES

Na 2ª batelada de testes foram realizados testes de capacidade de adsorção com 6 massas distintas de Carvão Ativado, correspondentes às massas de 2mg, 5mg, 10mg, 15mg, 20mg e 30mg. As análises foram realizadas após 2, 18, 32 e 48 horas de contato, e estão representadas na Figura 11.

Figura 11. Capacidade de adsorção com variadas massas de CA, após 48 horas de contato



Ao plotar o gráfico dos pHs apresentado na (Figura 11) foi possível observar que para a amostra 1 com 2mg de Carvão Ativado, houve uma taxa de remoção de 34%, onde a concentração inicial de microcistina-LR de aproximadamente 10,423 $\mu\text{g/L}$ decaiu para 6,787 $\mu\text{g/L}$. Sendo assim, foi possível constatar que 48 horas é um tempo de contato considerável, entretanto, uma massa maior de Carvão Ativado, deve ser utilizada.

Com a amostra 2 contendo 5mg de Carvão Ativado, verificou-se uma remoção de 89%, onde a concentração inicial de microcistina-LR de aproximadamente 10,423 $\mu\text{g/L}$ decaiu para 1,111 $\mu\text{g/L}$, ou seja, uma taxa de remoção bastante favorável em relação a massa de CA utilizada, levando em consideração o uso de dosagens mínimas de Carvão Ativado em Sistemas de Tratamento de Água.

Na amostra 3 contendo 10mg de Carvão Ativado, houve uma remoção de 70%, onde a concentração inicial de microcistina-LR de aproximadamente 10,423 $\mu\text{g/L}$ decaiu para 3,047 $\mu\text{g/L}$. Dessa forma, foi constatado que o aumento na massa de CA, não elevou substancialmente a taxa de remoção da MC-LR.

Ao fazer a análise da amostra 4 com 15mg de Carvão Ativado, foi possível observar uma remoção de 72%, onde a concentração inicial de microcistina-LR de aproximadamente 10,423 $\mu\text{g/L}$ decaiu para 2,876 $\mu\text{g/L}$. Assim como a amostra 3, referente a massa de 10mg, a referida amostra de 15mg não apresentou um grande aumento na taxa de remoção da MC-LR, tendo em vista o aumento da quantidade de CA.

Na amostra 5 representada pela massa de 20 mg de Carvão Ativado, a taxa de remoção de foi de aproximadamente 85%, onde a concentração inicial de microcistina-LR de aproximadamente 10,423 $\mu\text{g/L}$ decaiu para 1,475 $\mu\text{g/L}$. Analisando as amostras anteriores também foi verificado um decréscimo na adsorção em função do aumento da massa de Carvão Ativado, entretanto, ao fazer uma média das quantidades removidas, esse valor foi desproporcional a quantidade de CA utilizado, já que o esperado era um aumento de remoção, em função do aumento da massa de Carvão.

A amostra 6 contendo 30mg de Carvão Ativado, apresentou uma taxa de remoção de 97%, onde a concentração inicial de microcistina-LR de aproximadamente 10,423 $\mu\text{g/L}$ decaiu para 0,246 $\mu\text{g/L}$, ou seja, o melhor resultado de remoção de MC-LR dentre as seis massas de CA utilizadas, visto que essa foi a maior massa utilizada.

De modo geral os resultados obtidos demonstraram ser melhores para a amostra 6 com 30 mg de Carvão Ativado com uma remoção de 97%, após 48 horas de tempo de contato. Este resultado já era esperado e está relacionado ao fato de que quanto maior for à massa de adsorvente maior será a disponibilidade para a adsorção de microcistina-LR. No entanto, o teste foi desenvolvido com o objetivo de determinar uma relação proporcional em que se obtivesse uma taxa razoável de remoção de microcistina-LR com a menor massa possível de CA. Sendo assim, a amostra 2 com 5mg de CA foi a que se mostrou mais favorável para a construção das cinéticas de adsorção, devido a taxa de remoção de 89% em 5 mg de Carvão Ativado.

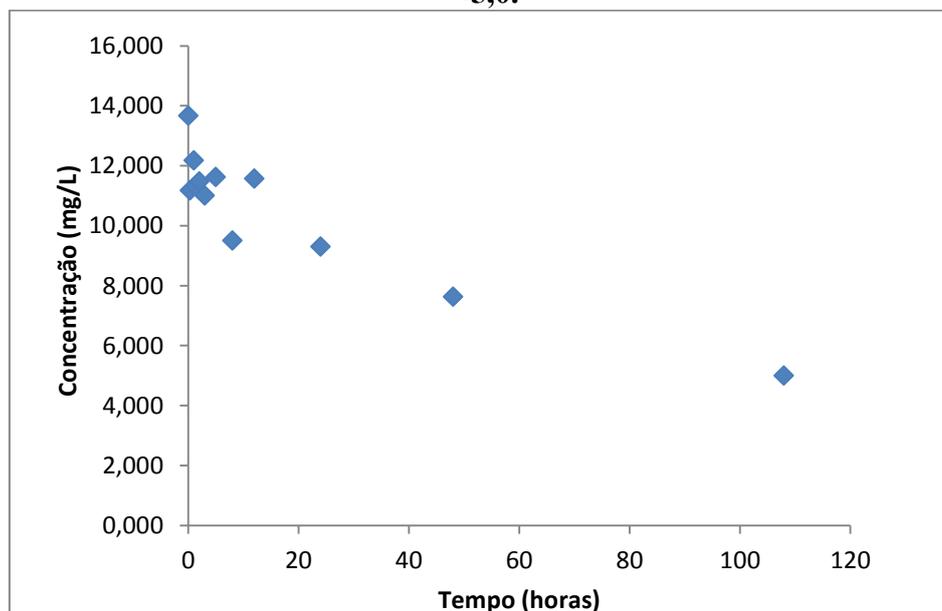
Visto que, em condições reais, se torna inviável o uso de quantidades de Carvão Ativado muito acima das usualmente utilizadas para sistemas de Tratamento de Água contendo cianotoxinas, este resultado também se mostrou como um importante indicador da possibilidade de economia no uso de Carvão Ativado.

5.5 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

5.5.1 CINÉTICA 1

Em função dos resultados dos testes de capacidade de adsorção, optou-se pela realização dos experimentos cinéticos com a massa de 5,0 mg de CA devido a sua maior representatividade. A cinética 1 foi realizada com tempos de contato de até 108 horas, temperatura aproximada de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$. e em pH 5,0, visto que a adsorção de MC-LR se mostrou mais eficiente em pH ácido. A Cinética 1 é demonstrada abaixo na Figura 12.

Figura 12. Evolução cinética de adsorção da microcistina-LR pelo CA de casca de coco de dendê. $M_{\text{ads}}=5,0$ mg; Conc. microcistina-LR=13,665 $\mu\text{g/L}$; pH da solução $\approx 5,0$.



Ao construir o gráfico da Figura 13, foi possível observar uma remoção de 63%, onde a concentração inicial de microcistina-LR de aproximadamente 13,665 $\mu\text{g/L}$ decaiu para 5,000 $\mu\text{g/L}$. Com base no exposto, pode-se concluir que o processo de remoção desta toxina foi satisfatório.

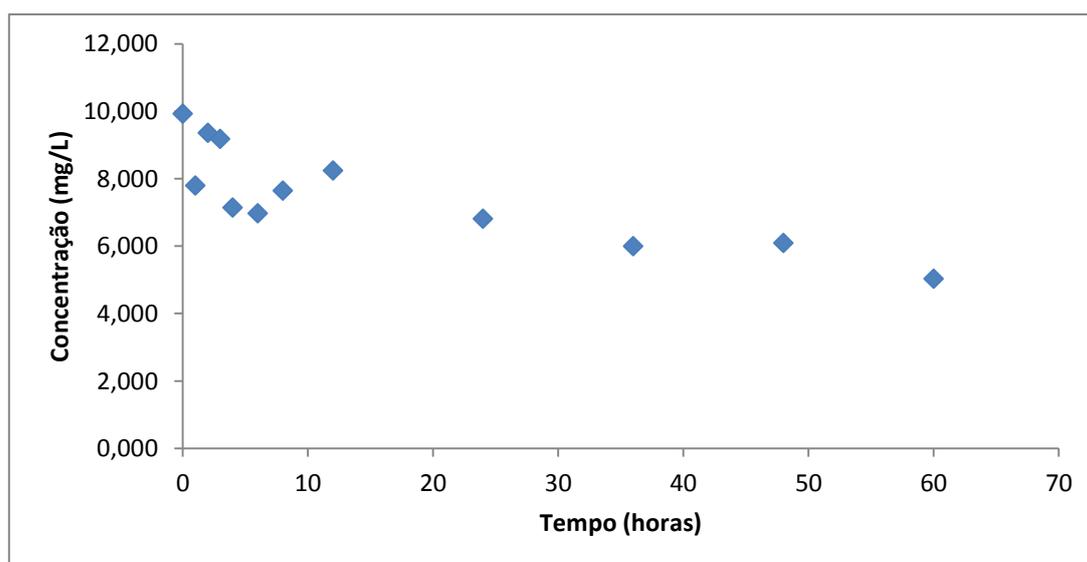
A análise da solução de controle de microcistina-LR removida após 108 horas de contato, mostrou que a concentração inicial de 13,665 $\mu\text{g/L}$ não apresentou variação, observando-se a mesma concentração ao final do tempo de contato, mostrando que a redução na concentração da solução de microcistina-LR ocorreu através do processo de adsorção pelo CA de casca de coco de dendê.

5.5.2 CINÉTICA 2

A fim de comparar os resultados já adquiridos foi realizada mais uma Cinética de Adsorção da microcistina-LR em CA produzido a partir da casca de coco de dendê.

A avaliação da cinética 2 foi feita com tempo de contato de até 60 horas, massa de CA de equivalente a 5,0mg, temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ e pH 5,0 conforme os testes realizados, o de melhor eficiência de adsorção para Carvões Ativados. Os dados da Cinética 2 estão apresentados na Figura 13.

Figura 13. Evolução cinética de adsorção da microcistina-LR pelo CA de casca de coco de dendê. Conc. microcistina-LR= 9,926 $\mu\text{g/L}$; pH da solução $\approx 5,0$.



A partir dos dados da Cinética 2, construiu-se um gráfico que demonstra a evolução na adsorção de microcistina-LR pelo Carvão Ativado, com concentração inicial de microcistina-LR de 9,926 µg/L e concentração final de 5,034 µg/L. Neste teste foi observado uma taxa de remoção referente a 50%, uma pequena diferença na quantidade adsorvida, em relação a Cinética 1 que foi realizada com um maior tempo de contato. Dessa forma, foi possível confirmar que a quantidade de massa de 5,0 mg de CA, realmente foi a mais compatível com a adsorção, em relação ao volume da solução, tanto para os testes de capacidade de adsorção, quanto para os estudos cinéticos.

A análise da solução de controle de microcistina-LR coletada após 60 horas de contato, mostrou que a concentração inicial de 9,926 µg/L também não apresentou variação, observando-se a mesma concentração ao final do tempo de contato, mostrando que a redução na concentração da solução de microcistina-LR ocorreu através do processo de adsorção pelo CA, assim como aconteceu na Cinética 1.

5.6 MODELAGEM DOS DADOS

5.6.1 MODELAGEM PARA A CINÉTICA 1

Foram aplicados dois diferentes modelos cinéticos para investigar os mecanismos da adsorção de MC-LR no Carvão Ativado: pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Ao aplicar o modelo de pseudo-primeira ordem, foi construído o gráfico de $\text{Log}(Q_e - Q) \times \text{Tempo}$ apresentado na Figura 14. Os dados relativos ao gráfico se encontram na Tabela 9.

Figura 14. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado à Cinética 1

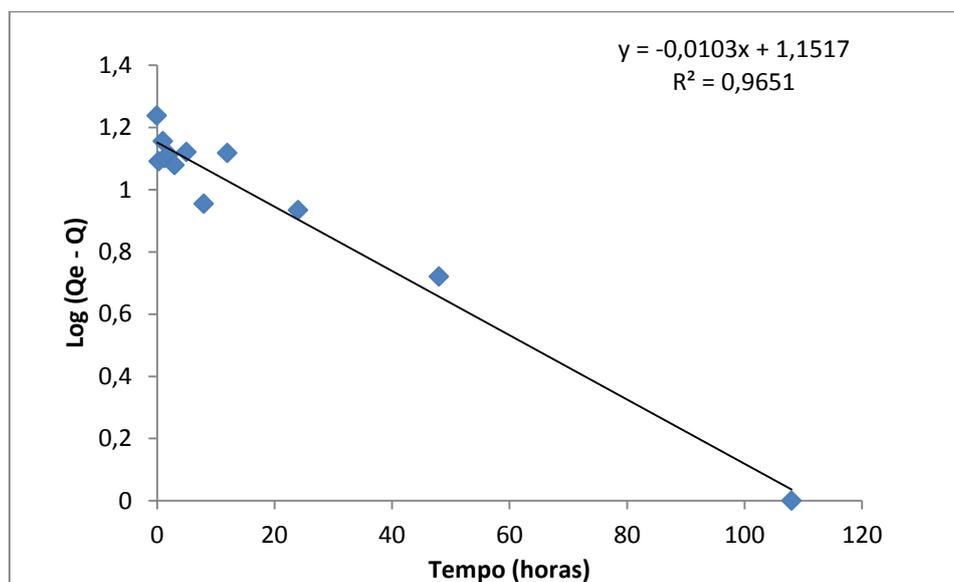


Tabela 9. Coeficientes da equação de pseudo primeira-ordem aplicada a

Cinética 1

Coeficientes					
angular	linear	R ²	K1	Qe (Calculado)	Qe (Real)
-0,0103	1,1517	0,9651	-5.066	14.180	17.33

À Cinética 1 também foi aplicado o modelo de pseudo-segunda ordem, A partir dessa equação foi construído o gráfico de $t/Q \times$ Tempo, apresentado na Figura 15. Os coeficientes encontrados são apresentados na Tabela 10.

Figura 15. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado à Cinética 1

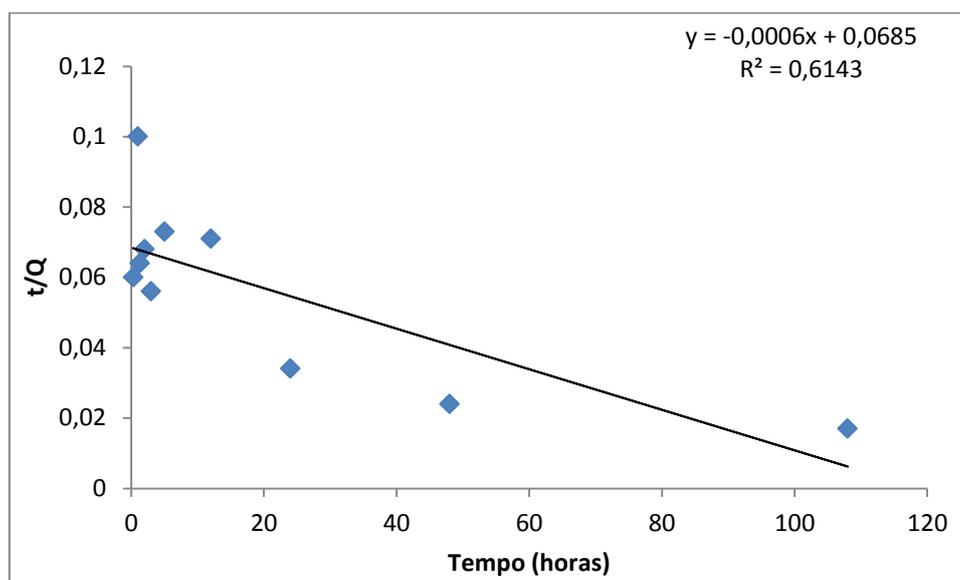


Tabela 10. Coeficientes da equação de pseudo segunda-ordem aplicada a Cinética 1

Coeficientes				
angular	linear	R ²	K2	Qe (Calculado)
-0,0006	0,0638	0,6143	-9,433	-1,666

Fazendo-se os procedimentos propostos pelas equações de pseudo- primeira e segunda ordem respectivamente, obtiveram-se os coeficientes de correlação, onde foi possível observar melhor ajuste da Cinética 1 ao modelo de pseudo-primeira ordem. Sugerindo como melhor resultado o $R^2=0,9651$, quanto mais próximo de 1, maior sua linearidade.

5.6.2 MODELAGEM PARA A CINÉTICA 2

Para a Cinética 2 também foram aplicados os dois modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Aplicando a equação de pseudo-primeira ordem, foi construído o gráfico de Log (Qe - Q) x Tempo apresentado na Figura 16. Os dados relativos ao gráfico se encontram na Tabela 11.

Figura 16. Modelo de pseudo-primeira ordem aplicado à Cinética 2

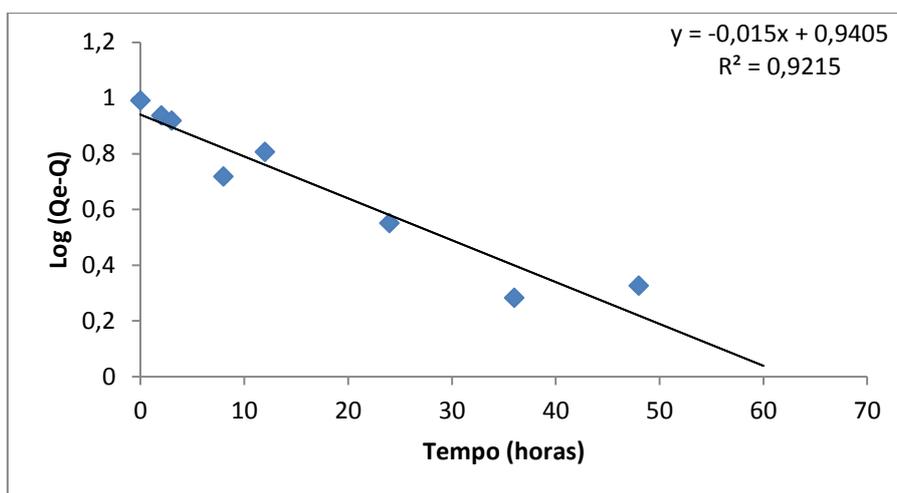


Tabela 11. Coeficientes da equação de pseudo primeira-ordem aplicada a Cinética 2

Coeficientes					
angular	linear	R ²	K1	Qe (Calculado)	Qe (Real)
-0,015	0,9405	0,9215	7,378	8,719	9.784

Ao aplicar a equação de pseudo-segunda ordem à Cinética 2 plotou-se o gráfico de $t/Q \times$ Tempo, apresentado na Figura 17 e a partir desses dados foram definidos os coeficientes, apresentados na Tabela 12.

Figura 17. Modelo de pseudo-segunda ordem aplicado à Cinética 2

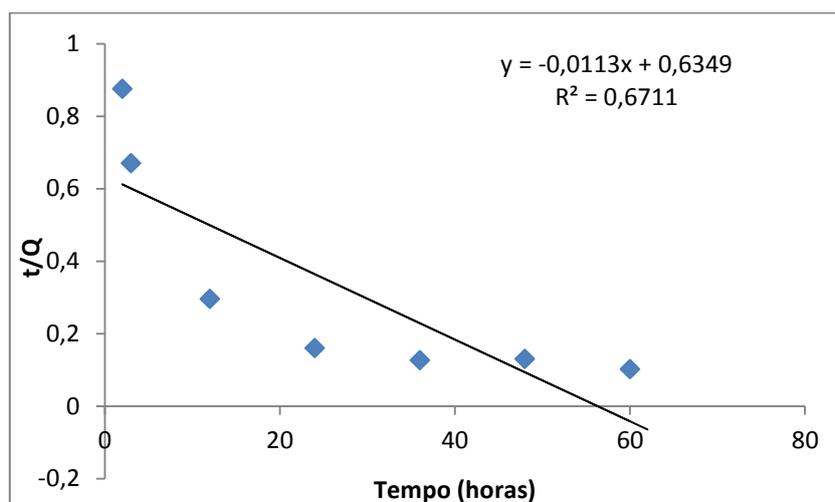


Tabela 12. Coeficientes da equação de pseudo segunda-ordem aplicada a Cinética 2

Coeficientes				
angular	linear	R ²	K2	Qe (Calculado)
-0,0113	0,6349	0,6711	-0,017	-88,49

A partir dos resultados encontrados com os ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aplicados à Cinética 2, constatou-se que essa Cinética também teve um melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, assim como a Cinética 1.

Obtendo-se os coeficientes de correlação, para as equações de pseudo- primeira e segunda ordem respectivamente, foi possível observar como melhor resultado o valor de $R^2=0,9215$ o mais próximo a 1, portanto, de maior linearidade.

Os resultados mostraram que os dados experimentais de ambas as Cinéticas foram melhores ajustados à cinética de pseudo-primeira ordem.

5.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção foi realizada com o objetivo de conhecer a natureza físico-química do processo, bem como a capacidade máxima de adsorção da

microcistina-LR sobre o CA por meio do ajuste dos dados obtidos experimentalmente a modelos pré-estabelecidos.

A isoterma foi feita com diversos pontos de concentração de microcistina-LR: 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 15 µg/L e para cada um dos pontos foi feito um tubo controle, denominado de branco, sem a adição de Carvão Ativado para determinar a concentração final da microcistina-LR. Transcorrido o período de 24 horas, as amostras foram filtradas e em seguida foram medidas as concentrações remanescentes de microcistina-LR do filtrado no CLAE-EM.

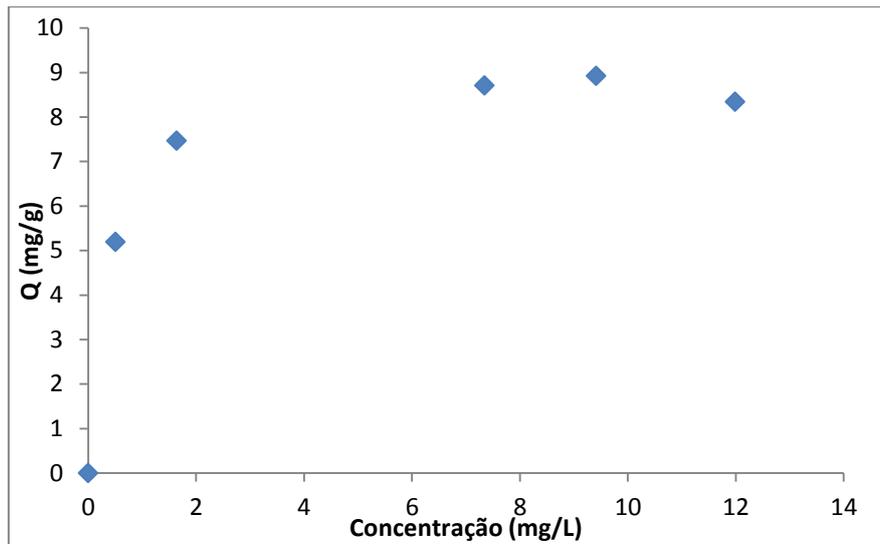
A diferença entre a concentração inicial e final determina a massa adsorvida. A capacidade de adsorção do carvão foi obtida dividindo-se a massa adsorvida pela massa de carvão, para cada ensaio. A isoterma de adsorção foi então construída, usando-se os dados de capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio. Os dados experimentais obtidos nos ensaios das isotermas de adsorção são apresentados na Tabela 13, que mostra as concentrações iniciais (C_0) de MC-LR, as concentrações finais (C_f) de MC-LR após 24 horas de contato, as concentrações de equilíbrio (C_e) representadas pelas concentrações iniciais subtraídas das concentrações finais e por fim, as quantidades adsorvidas no equilíbrio (Q) representadas por valores de concentração inicial, subtraído da concentração final, multiplicado pelo Volume (V) e dividido pela massa (M).

Tabela 13. Dados referentes à isoterma de adsorção

CONCENTRAÇÃO DE MC-LR	BRANCO (CONCENTRAÇÃO INICIAL)	ADSORÇÃO APÓS 24 HORAS (CONCENTRAÇÃO FINAL)	CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO (C_e)	QUANTIDADE ADSORVIDA NO EQUILÍBRIO (Q)
2 µg/L	3,109	0,505	2,595	5,19
4 µg/L	5,371	1,636	3,734	7,468
6 µg/L	6,855	4,093	2,757	5,514
8 µg/L	9,513	6,54	2,96	5,92
10 µg/L	11,7	7,346	4,354	8,708
12µg/L	13,872	9,41	4,46	8,92
15µg/L	16,165	11,989	4,171	8,342

A partir dos dados da Tabela 13 contendo as concentrações de MC-LR obtidas, plotou-se um gráfico que representa a Isoterma de adsorção (Figura 18).

Figura 18. Evolução da Isoterma em 24 horas de tempo de contato.



Os dados experimentais obtidos nos ensaios da isoterma de adsorção foram então comparados com os modelos de Langmuir e Freundlich, usando suas respectivas Equações.

Adequando os dados à equação de Langmuir, foi plotado um gráfico representado pela Figura 19. Os coeficientes referentes a equação são apresentados na Tabela 14.

Figura 19. Modelo de Langmuir aplicado à Isoterma de Adsorção

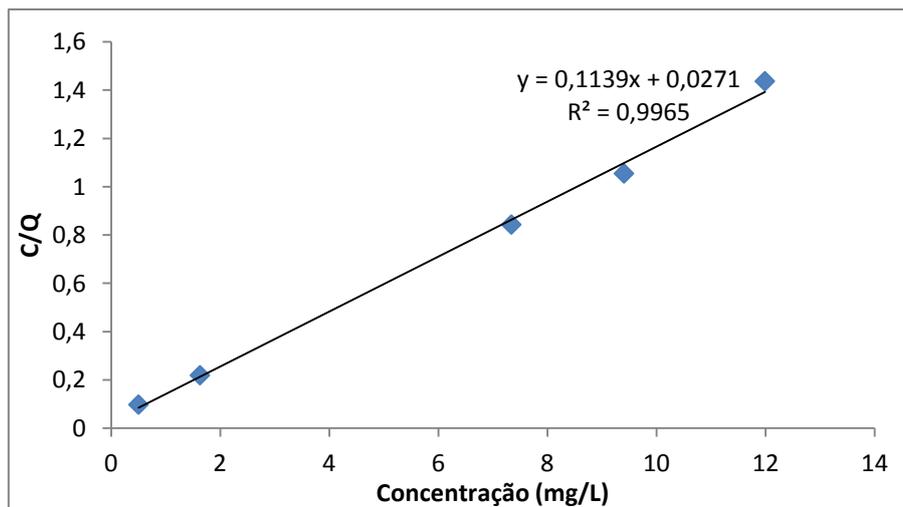


Tabela 14. Coeficientes referentes a Equação de Langmuir

Coeficientes				
angular	linear	R ²	Qmax	KI
0,1139	0,0271	0,9965	8,779	4,219

Os mesmos dados da Isoterma foram aplicados à equação de Freundlich, na qual a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. A partir desta equação construiu-se um gráfico apresentado na Figura 20. Os coeficientes referentes a equação são apresentados na Tabela 15.

Figura 20. Modelo de Freundlich aplicado à Isoterma de Adsorção

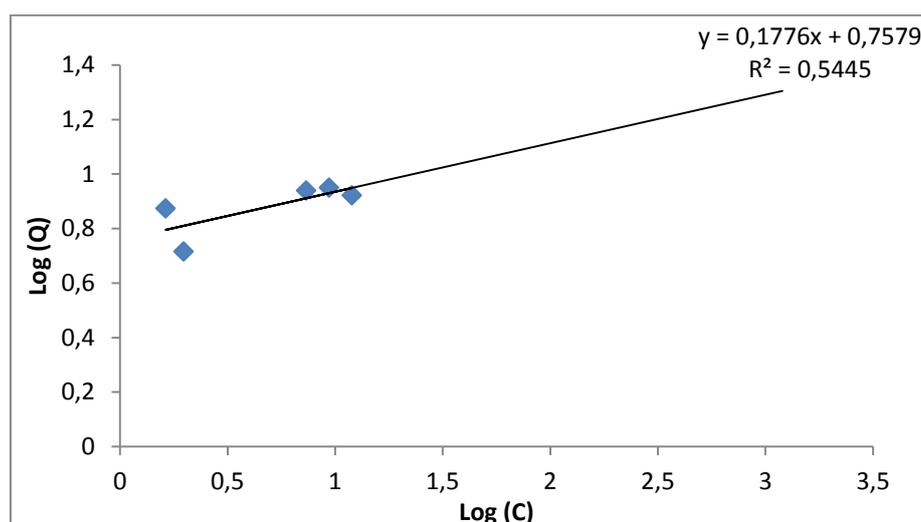


Tabela 15. Coeficientes referentes à Equação de Freundlich

Coeficientes				
angular	linear	R ²	Kf	N
0,1776	0,7579	0,5445	5,726	5,63

Fazendo-se as devidas análises propostas por cada um dos modelos de isotermas, as Figuras 19 e 20 mostram os parâmetros resultantes dos ajustes às isotermas de Langmuir e Freundlich.

Como pode ser visto, a isoterma apresentou boa correlação com o modelo de Langmuir que apresentou o maior valor, quanto à observância dos coeficientes de correlação, acima de 0,99. Indicando melhor estimativa da isoterma em relação a este modelo, ou seja, o modelo de Langmuir estimou maiores quantidades adsorvidas do que o de Freundlich.

De acordo com SPOSITO (1982) o ajuste dos resultados experimentais de adsorção à equação de Langmuir não dá informações sobre o mecanismo químico da reação além de constituir um procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos apenas são válidos para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido assim, ela tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos.

Segundo HEUMANN (1997), SLEJKO (1985), McCABE et al. (1993) e outros autores, diversos modelos de isotermas de adsorção têm sido desenvolvidos, entretanto nenhum deles tem apresentado resultado satisfatório quando aplicado de forma geral. Um modelo de uma dada isoterma pode ajustar com precisão um conjunto de dados, mas falhar totalmente com outro. Isto é compreensivo, pois os sistemas de adsorção são muito diferentes entre si, com características bem particulares e uma generalização é muito difícil.

6. CONCLUSÕES

- A adsorção por Carvão Ativado de casca de coco de dendê se mostrou um processo eficiente para a remoção de MC-LR, visto que eficiências médias de remoção da toxina acima de 90% foram observadas.
- O Carvão Ativado utilizado apresentou valor de pH_{pcz} favorável à adsorção de MC-LR nas condições dos experimentos. Esse fator pode ter sido fundamental para a remoção da toxina.
- O valor de pH influenciou diretamente na adsorção de MC-LR. Os resultados obtidos a partir dos testes realizados no laboratório com diferentes pHs confirmaram que a adsorção de MC-LR se mostrou mais eficiente em pH ácido próximo a 5,0.
- A partir dos resultados, foi verificado que o tempo de contato foi o fator que mais influenciou isoladamente no processo de adsorção de MC-LR. A taxa de maior remoção ocorreu no maior tempo de contato, equivalente a 108 horas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANDRADE, A. A. S. **Análise da eficiência da várzea do Ribeirão Parelheiros na melhoria de qualidade das águas que aluem a represa do Uarapiranga**. São Paulo. 2005. 91 pp. Tese (Doutorado), EESC. Universidade de São Paulo. 2005.

APELDOORN, M. E.; EGMOND, H. P.; SPEIJERS G. J.; BAKKER, G. J. I. Toxins of cyanobacteria: Review. **Molecular Nutritional Food and Research**, vol. 51, p 7-60, 2007.

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**, n. 181, p. 441-446, 2002.

AZEVEDO, S.M.F.O.; MAGALHÃES, V. Metodologia para quantificação de cianotoxinas. In: PÁDUA, V.L. (Org.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: **ABES**, 2006. p. 467-503.

AZIZIAN, Saeid. Kinetic Models of Sorption: a Theoretical Analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004.

BANSAL, R. C. e GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 497p. 2005.

BARBOSA, J.E. & MENDES, J. *Estrutura da comunidade fitoplanctônica e aspectos físicos e químicos das águas do reservatório Acauã, semi-árido*. **Anais da Reunião Brasileira de Ficologia**, Rio de Janeiro, Museu Nacional, 2005. p.339-390.

BOF, J.G. **Remoção de turbidez e de fitoplâncton por meio da sedimentação e da flotação, com base no diagrama de coagulação do sulfato de alumínio: avaliação em escala de bancada**. 138p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória (2007).

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE/FUNDAÇÃO NACIONAL DA SAÚDE. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano**. D. F: Funasa/M.S., 2003.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro do Ministério da Saúde**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo

humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União; Poder executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, Seção 1, p.39-46, 2011.

CARMICHAEL, W. W. Health effects of toxin-producing cyanobacteria: The Cyano HABs. Human and Ecological. **Risk Assessment**, v. 75, p. 1393 – 1407, 2001.

CARMICHAEL, W.W. et al. Human fatalities from Cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**.v. 109, n. 7, p. 663-668, 2001.

CARNEIRO, T.G.; LEITE, F. Cianobactérias e suas toxinas. **Revista Analytica**, nº 32, 2008.

CHELLAPPA, N.T.; COSTA, M.A.M. (Dominant and co-existing species of cyanobacteria from a eutrophicated reservoir of Rio Grande do Norte State. International Journal of Ecology. **Acta Oecol.** vol. 24, no 1, p. 3-10, 2003.

CHEREMISINOFF, NICHOLAS P.; CHEREMISINOFF, PAUL N. – **Process and Pollution Control Equipment** – PTR Prentice Hall, Inc, New Jersey, 1993.

CEBALLOS, B.S.O.; AZEVEDO, S.M.F.O.; BENDATE, M.M.A. Fundamentos biológicos e ecológicos relacionados as cianobactérias. In: PÁDUA, V.L. (Org.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 23-81.

CHORUS, I. & BARTRAM, J. **Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health, consequences, monitoring and management**. World Health Organization. London. 416p. 1999.

CHOW, C.W.K. The impact of conventional water treatment processes on cell of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33, n. 15, p. 3253-3262, 1999.

CODD, G.A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritation of eutrophication control. **Ecological Engineering**, 16: 51-60, 2000.

COSTA, I. A. S.; CUNHA, S. R. S.; PANOSSO, R.; ARAÚJO, M. F. F.; MELO, J. L. S.; ESKINAZI-SANT'ANNA, E. M. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semiárido do Rio Grande do Norte. **Oecologia Brasiliensis**. v. 13, p. 382-401, 2009.

COLLINS, C.H. **Princípios básicos de cromatografia. In: Introdução a métodos cromatográficos**. 7 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997. p.11-27.

CONTE, S. M; RABELO I. M. M.; GIORDANI, A. T.; DEWES, W. Ocorrência de *cylindrospermopsis raciborskii* nas bacias hidrográficas dos rios dos Sinos e Caí, RS-Brasil. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais**. Porto Alegre: AIDI, 2000.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. ed 2ª. São Carlos: Rima, p. 792, 2005.

DINIZ, R. **Ritmos nictemerais e distribuição espaço-temporal de variáveis limnológicas e sanitárias em dois açudes do Semi-árido (PB)**. 2005. 194 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

DONATI C.; DRIKAS M.; HAYCS R. AND NEWCOMBE G. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Res.**, 28:1735-1142, 1994.

DRIKAS, M.; CHOW, C.W.K.; HOUSE, J.; BURCH, M.D. Using coagulation, flocculation, and settling to remove toxic cyanobacteria. **Journal AWWA**, v.93, ed.2, p.100-111, 2001.

DRIKAS, M., DIXON, M.; MORRAM, J. Removal of MIB and gosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. **Water Research**. v. 43, p. 5151- 5159, 2009.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamento de Limnologia**, 2ª edição, Rio de Janeiro: Interciência. 1998.

FEBRIANTO J., KOSASIH A. N., SUNARSO J., JU Y. H., INDRASWATI N., ISMADJ 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.

FERRÃO-FILHO, A. S.; SOARES, M. C.; ROCHA, M. I. de A.; MAGALHÃES, V. de F., AZEVEDO, S. M. F. de O. &. Florações de Cianobactérias tóxicas no Reservatório do Funil: dinâmica sazonal e consequências para o zooplâncton. **Oecol. Bras.**, V.13. n 2, p. 346-365, 2009.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente por vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íons cloreto**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. p. 116. 2008.

FERNANDES, A. N., JUNIOR, E. P., FERREIRA FILHO, S. S. “Remoção de microcistina LR no tratamento de águas de abastecimento por processos de oxidação química e adsorção”. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **ABES**, 2009.

FUNASA. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE/MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano. Impactos na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano**. Brasília: Ministério da Saúde: Fundação Nacional de Saúde, 2003. 56 p.

FUNARI, E.; TESTAI, E. Human health risk assessment related to cyanotoxins exposure. *Crit Rev Toxicol*, 38, 97-125, 2008.

HARADA KI, KONDO, F. LAWTON, L. “Laboratory analysis of cyanotoxins”. In: **Chorus, I. e Bartram, J. (eds) Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management.** E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 369-405, 1999.

HEUMANN, W.L. **Industrial air pollution control systems.** McGraw- Hill, 620 p, 1997.

HIMBERG K, KEIJOLA AM, HIISVIRTA L, PYYSALO H, SIVONEN K. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. **Water Research**, 23(8), 979-984, 1984.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FOSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**. n.17, p. 71-77. 1996.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999a.

HO. Y. S.; MCKAY, G. The Sorption of Lead (II) Ions on Peat. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999b.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, p. 2954 - 2964, 2011.

HUANG, W.J; CHENG, B.L.; CHENG, Y.L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. n.141, p. 115–122, 2007.

HUMPAGE, A.R.; FALCONER, I.R. Microcystin-LR and liver tumor promotion: effects on cytokinesis, ploidy, and apoptosis in cultured hepatocytes. **Environ. Toxicol.** v. 14 n. 1 p. 61- 75. 1999.

HUMPHREY, J.; KELLER, G. E. Separation Process Technology. Informativos Técnicos: Indústrias Químicas Carbomafra S/A, 1997.

HUSZAR, V.L.M; SILVA, L.H.S; MARINHO, M; DOMINGOS, P; SANT’ANNA C.L. Cyanoprokaryote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters. *Hydrobiologia*, 424:67-77, 2000.

IP, A. W. M.; BARFORD J. P.; McKAY, G. A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char. **Chemical Engineering Journal**. p. 434-442. 2010.

IUPAC Recommendations. Pure and Applied Chemistry.v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KAWAHIGASHI, F. **Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica**. 2012. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KEIJOLA, A. M., HIMBERG, K, ESALA, A. L., SIVONEN, K., HIISVIRTAI, L. "Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot scale experiments". **Toxicity Assessment International Journal**; 3, 643-656, 1988.

KONDO, F; ITO, Y; OKA, H; YAMADA, S; TSUJI, K; IMOKAWA, M; NIIMI, Y; HARADA, K; UENO, Y; MIYAZAKI, Y. Determination of microcystins in lake water using reusable immunoaffinity column. **Toxicon**, v.40, p.893, 2002.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR, C. E.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, C. J. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: 23° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Campo Grande. **Anais eletrônicos I-072**, p.1 - 9, 2005.

KURODA, E. K. **Remoção de células e de subprodutos de *Microcystis spp.* por dupla filtração, oxidação e adsorção**. 2006. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, SP, 233p, 2006.

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

LAMBERT, T.W.; HOLMES, C.F.B.; HRUDEY, S.E. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. **WaterResearch**, v. 30, n. 6, p. 1411-1422, 1996.

LEAL JULIO, M. F. **Carbon key-properties for microcystin adsorption in drinking water treatment: Structure or surface chemistry?**. 2001 Dissertação (Mestrado) Universidade Nova de Lisboa. p. 120. 2011.

MACEDO, D.R.G. **Microcistina na água e biomagnificação em peixes de reservatórios de abastecimento público do Estado da Paraíba**. 103 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba- Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa- PB, 2009.

MASSCHELEIN, W. J. "Adsorption." In: **Unit Processes in Drinking Water Treatment**, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363, 1992.

- MATTSON, J. S; MARK, H. B. **Activated Carbon** –Maecell Decker INC, New York, 1971.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5a Edition, New York: McGraw-Hill International Editions, 1130 p., 1993.
- METCALFe EDDY – **Wastewaree Treatment and Reuse** – 4Ed – New York – Mc Graw Hill, 2003.
- MERILUOTO, J.; CODD, G. **Cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis**. Abo Akademi Univerity Press. p.149, 2005.
- MOLICA, R.; AZEVEDO, S. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. **Oecologia Brasiliensis**, v. 13, p. 229-246, 2009.
- MORENO-CASTILLA, C. “Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón”. In: **Rodríguez-Reinoso, F. (ed). Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Madrid, Espana, 53-77p, 2004.
- MSAGATI, T.A.M, SIAME, B.A, SHUSHU, D.D. Evaluation of methods for the isolation, detection and quantification of cyanobacterial hepatotoxins. **Aquatic Toxicology**, v. 78, p.382–397, 2006.
- NEWCOMBE, G; NICHOLSON, B. Water treatment options for dissolved cyanotoxins. **Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua**, v. 53, p.227-239, 2004.
- NG, C. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 131-135, 2002.
- PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S.H. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 240, n. 1, p.1-8, 2001.
- RAPALA J, SIVONEN K, LYRA C, NIEMELÄ S.I. Variation of microcystins, cyanobacterial hepatotoxins, in *Anabaena* spp. as a function of growth stimuli. **App. Environ. Microbiol.**,64, 2206-2212, 1997.
- REGALBUTO, J.R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**, University of Illionis: Chicago, 2004.
- RIVASSEAU C., MARTINS S., HENNION M.C. Determination of some physicochemical parameters of microcystins (cyanobacterial toxins) and trace level analysis in environmental samples using liquid chromatography. **Journal Chromatography A**, v.799, p.155-169, 1998.

RUTHVEN, DOUGLAS M.-**Principles of Adsorption and Adsorption Processes**- John Wiley e Sons – New York, 1984.

SANT'ANNA, C. L., AZEVEDO, M. T. P. Contribution to the knowledge of potentially toxic cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**, v. 71, p. 359 – 385, 2000.

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

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.; **Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaulis da Bananeira (Musa sp)** Cad. Pesq., São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SIVONEN, K. Effects of light, temperature, nitrate, orthophosphate, and bacteria on growth of and hepatotoxin production by *Oscillatoria agardhii* strains. **App. Environ. Microbiol.**, 56, 2658-2666, 1990.

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

SKOOG, A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman. 936p, 2002.

SLEJKO, F.L. **Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application**. New York: Marcel Dekker Inc., 223 p., 1985.

SPOSITO, G. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "two-surface" Langmuir equation. **Soil Science Society of America Journal**, v.46, p.1144-1152, 1982.

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.

SVRCEK, C.; SMITH, D. W. Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.3, n.3, p.155-185, 2004.

SUZUKI, M; **Adsorption Engineering**, Kodansha, Japan, 1989.

SUFFET, IRWIN H.; MCGUIRE, MICHAEL J.-Activated Carbon Adsorption of organics from Aqueous Phase – V.1 – **Ann Arbor Science** – USA-1980.

TAKENAKA, S. Effects of Lcysteine and reduced glutathione on the toxicities of microcystin-LR: the effect for acute liver failure and inhibition of protein phosphatase 2A activity. **Aquat. Toxicol.** v. 48. n. 1. p. 65-68, 2000.

TUCCI, A. & SANT'ANNA, C.L. *Cylindrospermopsis raciborskii* (Woloszynska) Seenayya & Subba Raju (Cyanobacteria): variação semanal e relações com fatores ambientais em um reservatório eutrófico, São Paulo, SP, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**. 26: 97-112. 2003.

TUNDISI, J.G. **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. Editora Rima, São Carlos. 248p, 2003.

TUNDISI, J. G. **Bridging water research, innovation and management: enhancing global water management capacity**. In: **proceedings of the vi regional workshop Water Resources and Water use Problems in Central Asia and Caucasus**. IAP, IWEF, Russian Academy of Sciences, p.86-94, 2008.

UENO, Y.; MAKITA, Y.; NAGATA, S.; TSUTSUMI, T.; YOSHIDA, F.; TAMURA, S.I.; SEKIJIMA, M.; TASHIRO, F.; HARADA, T.; YOSHIDA, T. No chronic oral toxicity of a low dose of microcystin-LR, a cyanobacterial hepatotoxin, in female BALB/c mice. **Environ. Toxicol.** v. 14. n. 1. p. 45-55, 1999.

YOO, R.S.; CARMICHAEL, W.W.; HOEHN, R.C.; HRUDEY, S.E. Cyanobacterial (blue-green algal) toxins: A resoucer guide Denver: AWWA Foundation and the American Water Works Association. 229p. 1995.

YUNES J. S.; CUNHA N. T.; BARROS L. P.; PROENÇA L. A. O.; MONSERRAT J. M. Cyanobacterial Neurotoxins from Southern Brazilian Freshwaters. **Comments on Toxicology**, v.9, p.103-115, 2003.

VASCONCELOS et al., Cianobactérias em reservatórios do Estado da Paraíba: ocorrência, toxicidade e fatores reguladores. **Boletim Ablimno**, nº 39, 2011.

VERAART, A.J., ROMANÍ, A.M., TORNE'S, E. & Sabater, S. Algal response to nutrient enrichment in forested oligotrophic stream. **Journal of Phycology** 44:564-572, 2008.

WALSBY, A.E. Mechanisms of buoyancy regulation by planktonic cyanobacteria with gas vesicles. In: Fay P, Van Baalen C (ed.), *The Cyanobacteria*. **Elsevier**, Amsterdam, pp. 377-414, 1987.

WARHURST, A.M. *et al.* 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, n. 2-3, p. 207-211, 1997.

WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

APÊNDICES

MODELO DE PSEUDO PRIMEIRA-ORDEM

A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas e foi representada da seguinte maneira:

$$\frac{dt}{dx} = K (X - x) \quad (\text{Equação 1})$$

X e x (mg.g^{-1}) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e num tempo t respectivamente.

k (min^{-1}) é a constante de taxa da adsorção de pseudo-primeira ordem.

A equação (1) foi integrada com as condições de contorno de $t=0$ a $t=t$ e $x=0$ a $x=x$,

$$\ln \left(\frac{X}{X-x} \right) = kt \quad (\text{Equação 2})$$

$$e \quad x = X (1 - e^{-kt}) \quad (\text{Equação 3})$$

A equação (2) pode ser expressa na sua forma linear:

$$\log (X - x) = \log (X) - \left(\frac{K}{2.303} \right) t \quad (\text{Equação 4})$$

A forma mais usada é:

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \left(\frac{K}{2.303} \right) t \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

X : Capacidade de adsorção em equilíbrio (mg.g^{-1});

x : Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1});

k : Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t : tempo de reação (min);

q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g^{-1}).

MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Geralmente é descrito como a seguir:

$$\frac{dq}{dt} = k (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

k é a constante de taxa de adsorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);

q_e é a concentração de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_t é a concentração de íons metálicos na superfície do adsorvente em um tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Separando as variáveis da equação (6):

$$\frac{dq}{(q_e - q)^2} = k dt \quad (\text{Equação 7})$$

Integrando a equação para as condições de contorno $t=0$ a $t=t$ e $q=0$ a $q=q_t$, temos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (\text{Equação 8})$$

Esta equação da lei de taxa é integrada para uma equação de segunda ordem. A equação (8) poder ser reordenada como a seguir:

$$q_t = \frac{1}{1/kq_2e + 1/qe} \quad (\text{Equação 9})$$

Logo podemos expressar a equação na sua forma linear, como a seguir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_2e} + \frac{1}{qe} t \quad (\text{Equação 10})$$

Se a taxa de sorção inicial é:

$$h = kq_e^2 \quad (\text{Equação 11})$$

Então as equações (10) e (11) podem ser expressadas como:

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{1}{qe}} \quad (\text{Equação 12})$$

e

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{h} + \frac{1}{qe} t \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

k: constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹)

qe : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹)

qt : Capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g⁻¹)

t : tempo de reação (min)

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A relação entre a quantidade adsorvida, e a concentração da fase fluída, c_e , na temperatura T , é chamada de isoterma de adsorção em T (Equação 14).

$$q = q(c_e) \text{ em } T \quad (\text{Equação 14})$$

A quantidade adsorvida foi calculada utilizando-se a Equação 15, em que Q_e é a concentração de equilíbrio da solução, C_o é a concentração inicial de adsorvato, C_f (mg L⁻¹) é a concentração final de adsorvato, M (g) é a massa de adsorvente e V é o volume da solução.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (\text{Equação 15})$$

A eficiência de adsorção (ou remoção) foi calculada usando-se a equação 16, onde R é a eficiência de adsorção (%); C_o é a concentração inicial (mg L⁻¹); C_f é a concentração final (mg L⁻¹).

$$R = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (\text{Equação 16})$$

ISOTERMA DE FREUNDLICH

A Equação 17 representa a equação da isoterma de Freundlich.

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 17})$$

Que pode ser linearizada para determinação dos parâmetros, obtendo-se:

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{log } C_e \quad (\text{Equação 18})$$

Onde:

Q_e (mg.g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;

C_e (mg.L⁻¹) é a concentração do adsorvato no meio líquido no equilíbrio;

K_F e $1/n$ são parâmetros da isoterma de Langmuir;

K_F (mg.g⁻¹) está relacionado à capacidade do adsorvente, sendo que, para valores fixados de C_e e $1/n$, quanto maior o valor de K_F , maior será o valor da capacidade Q_e ;

O parâmetro $1/n$ (sem dimensão) está ligado à força da adsorção, sendo que, fixados C_e e K_F , quanto maior o valor de $1/n$, menor será a força da ligação adsorvato/adsorvente.

EQUAÇÃO DE LANGMUIR

A equação de Langmuir é representada pela Equação 19, e sua forma linearizada, pela Equação 20.

$$Q_e = \frac{Q_{max}KL C_e}{1+KL C_e} \quad (\text{Equação 19})$$

$$C_e \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{KL Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (\text{Equação 20})$$

Onde:

Q_e (mg.g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio,

C_e (mg.L⁻¹) é a concentração do adsorvato no meio líquido no equilíbrio,

KL e $Q_{máx}$ são parâmetros da isoterma de Langmuir,

$Q_{máx}$ (mg.g⁻¹) representa a quantidade teórica máxima de adsorvato que pode ser adsorvida em uma monocamada,

KL (L.mg⁻¹) é um parâmetro que está relacionado à energia da ligação da adsorção sendo que quanto maior for a força da ligação, maior será o valor de KL .

MODELAGEM

Os estudos cinéticos de adsorção foram analisados de acordo com os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem sugeridos por Lagergren (1898) e Ho, Wase e Foster (1996), respectivamente.

A forma linear da equação de pseudo-primeira ordem é dada pela equação:

$$\log (Q_e - q) = \log Q_e - \left(\frac{K}{2,303}\right)t \quad (\text{Equação 21})$$

O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado por:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{(kQ_e)} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Equação 22})$$

