UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

LARISSA SENE ARAÚJO

**COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A
PARTIR DE DIFERENTES MATRIZES PARA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR
DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2017

LARISSA SENE ARAÚJO

**COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A
PARTIR DE DIFERENTES MATRIZES PARA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR
DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO**

**Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de Mestre em Ciências: Engenharia
Hidráulica e Saneamento**

**Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes
Cunha**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S663c Araújo, Larissa Sene
Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento / Larissa Sene Araújo; orientador Davi Gasparini Fernandes Cunha. -- São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Carvão ativado. 2. Adsorção. 3. Microcistina. 4. Tratamento avançado. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **LARISSA SENE ARAÚJO**.

Título da dissertação: "Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento"

Data da defesa: 07.03.2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Davi Gasparini Fernandes Cunha**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EEESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Aparecido dos Reis Coutinho**
(Universidade Metodista de Piracicaba/UNIMEP)

Aprovada

Prof. Dr. **Rodrigo Braga Moruzzi**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

APROVADA

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Profa. Associada **Maria Bernadele A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico este trabalho aos meus familiares, amigos e ao namorado Taciano, sempre presentes, apoiando minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todas as portas abertas ao longo de minha vida, sempre me abençoando e dando forças para superar as dificuldades e crescer.

Aos meus pais, Maria Teresinha Araújo e Vainer Araújo, sou grata pela transmissão dos valores da responsabilidade, do caráter e do conhecimento, nunca deixando me faltar nada, sendo sempre o motivo de minha constante dedicação. Ao meu irmão, João Victor Araújo, fonte de orgulho e inspiração, agradeço os momentos de alegria.

Um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha, exemplo de pessoa e profissional admirável, que em meio a tantos afazeres sempre dedicou total atenção às minhas dúvidas, sempre bem humorado, compreensivo, paciente e amigo. Agradeço o acolhimento, os valiosos ensinamentos e por ter feito desses dois anos um período muito agradável!

Sobre a minha família de São Carlos. À amiga e ex-colega de quarto, Andreza Simões, de força e fé admiráveis, agradeço pela agradável companhia, os ensinamentos e as longas conversas sobre a pesquisa e a vida. À amiga Jéssica Lopes, sou grata pelos constantes conselhos, os favores e as conversas sempre regadas de muita alegria. À amiga Bárbara Freitas, agradeço os conselhos e auxílio no desenvolvimento da pesquisa, a companhia nos almoços no RU e as risadas do dia-a-dia.

Agradeço à técnica do Laboratório BIOTACE, Adriana Miwa, pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa, sempre pensando junto comigo na melhor maneira de desenvolver as análises. Agradeço também as dicas e os conselhos quando foram necessários, e os momentos de descontração. Aproveito para agradecer à professora Maria do Carmo Calijuri, por permitir usufruir da infraestrutura do BIOTACE para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos companheiros do BIOTACE, com os quais tive o prazer de conviver e aprender, Adilson Chaves, Amanda Néri, Carolina Ferreira, Gabriela Marafão, Paulo Pereira, Paulo Santos e Wesley Saltarelli, o meu muito obrigada! Agradecimento especial à companheira de pesquisa, Andréia Ortolan, por toda a atenção e o tempo dedicado em me ensinar as práticas de laboratório e pelos favores prestados. Aos “mais novos” no laboratório, Flávia Bottino, Henrique Sonobe, Janaína Fagundes, Munique Moraes, Murilo Ferreira, Nicolás Finkler e Raphaella Magalhães, sou grata pela ajuda na pesquisa, pelos deliciosos momentos de descontração e pelo companheirismo. Desejo sucesso na caminhada de todos vocês!

Ao namorado Taciano Nazareth, sou grata por ter sido minha força para tentar sempre fazer o melhor que posso, superando a distância e a saudade, sendo fonte de sabedoria admirável e amor. Agradeço toda a paciência e compreensão nos momentos que foram necessários, e o carinho e a confiança em mim depositada.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) a concessão da bolsa, e aos professores presentes na minha banca de qualificação, Prof.^a Dr.^a Lyda Sabogal Paz e Prof. Dr. Marco Antônio Reali, a atenção, disponibilidade e sugestões, fundamentais para a pesquisa.

À equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da UNIMEP, Prof. Dr. Aparecido Coutinho, Prof. Dr. Manoel Méndez, Prof.^a Dr.^a Carla Rombaldo e doutoranda Ana Carolina Plens, muito obrigada pelo fornecimento das amostras de carvão e pelas análises realizadas, essenciais para o trabalho, além do acolhimento, da paciência, da atenção e da ajuda constante.

Agradeço à CAQI/IQSC/USP pela disponibilidade de utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Aos membros da minha banca de defesa, Prof. Dr. Aparecido Coutinho e Prof. Dr. Rodrigo Moruzzi, agradeço pela participação neste dia importante, e por toda a atenção e as observações feitas no trabalho.

Aos funcionários do PPG SHS, Maria Auxiliadora Altieri (Sá), Priscila Toselli, Rosemeire de Jesus (Rose) e André Garcia, agradeço a atenção, as dúvidas sanadas e os serviços prestados.

Por fim, agradeço a todos que direta e indiretamente contribuíram para a conclusão da pesquisa. Graças a vocês, o mestrado sempre estará na minha memória como um período de grande aprendizado e amadurecimento pessoal e profissional.

“O conhecimento humanista produz ideias. As ideias produzem sonhos. Os sonhos transformam a sociedade.”

(Augusto Cury)

RESUMO

ARAÚJO, L. S. **Comparação do desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matrizes para remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento**. 2017. 117 f. Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

A expansão agrícola e a urbanização têm agravado a eutrofização artificial dos mananciais superficiais, devido ao aumento de seus níveis de nutrientes, como nitrogênio e fósforo. Nesses episódios, o crescimento excessivo de cianobactérias de elevada capacidade adaptativa e potencial de produção de cianotoxinas pode prejudicar homens e animais. As microcistinas estão entre as cianotoxinas mais encontradas em florações de cianobactérias tóxicas, de difícil remoção pelas tecnologias convencionais de Estações de Tratamento de Água (ETA). Como barreira adicional no tratamento avançado de águas de abastecimento, destaca-se o processo de adsorção com carvão ativado pulverizado (CAP) ou granular (CAG). Esta pesquisa avaliou a eficiência de remoção de microcistina-LR (MC-LR) por oito carvões ativados (7 CAGs e 1 CAP) produzidos a partir de matérias-primas diversificadas. Os carvões foram caracterizados quanto a umidade, teor de cinzas, pH, massa específica aparente, número de iodo, índice de azul de Metileno, coeficiente de desuniformidade, área superficial específica, volume de micro e mesoporos, análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva e fotomicrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura. Avaliou-se a capacidade adsorptiva dos carvões sobre a MC-LR por isotermas descritas pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. Para tais ensaios, foram utilizadas amostras trituradas de carvão. Além disso, foram operadas quatorze colunas CAG em escala de bancada, de modo intermitente, com concentração inicial (C_0) de MC-LR na faixa de 69 a 137 $\mu\text{g/L}$. A concentração de toxina foi estimada pelo método ELISA (Ensaio de Imunoabsorção Enzimática). Os resultados indicaram que as propriedades do CA são influenciadas por seu material de origem e também pelo seu modo de produção, e que tais propriedades têm reflexo direto sobre a eficiência de remoção de MC-LR. Nos ensaios de adsorção de MC-LR com as amostras trituradas, os dados se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. O carvão à base de linhito (CGLIN), em dosagem de 100,0 mg/L e com 4h de tempo de contato, apresentou a maior capacidade de remoção (97,2%) de MC-LR (C_0 : 115,1 $\mu\text{g/L}$), com $q_{e,\text{máx}}$ de 10,6 mg/g. O bom desempenho do CGLIN foi associado ao seu maior volume de mesoporos (0,53 cm^3/g). Correlação significativa foi observada entre volume de mesoporos e $q_{e,\text{máx}}$ ($r = 0,98$, Pearson), o que foi corroborado pela Análise de Componentes Principais. Nos ensaios nas colunas de CAG, o carvão de hulha, CGHU (C_0 : 85 $\mu\text{g/L}$) apresentou o melhor desempenho, seguido pelo carvão de casca de coco, CGCO4 (C_0 : 137 $\mu\text{g/L}$), ambos com remoção média de MC-LR de 99,5%. Nos ensaios com as amostras trituradas, nenhuma das dosagens removeu MC-LR a concentrações menores que 1,0 $\mu\text{g/L}$ – valor máximo permitido pela Portaria MS nº 2.914/11 para água potável – enquanto que no início do tratamento com as colunas de CAG, com exceção do carvão de coco CGCO1, o efluente das demais amostras foi compatível com este limite. A divergência de resultados entre os dois tipos de ensaios indica que os experimentos com amostras de CAG trituradas podem alterar sua capacidade adsorptiva e induzir a uma escolha incorreta do carvão mais adequado. Com isso, os resultados oferecem subsídios para o entendimento do desempenho das CAs sobre a remoção de cianotoxinas, amparando a aplicação do processo de adsorção em ETAs para minimização da incidência de intoxicações por água contaminada.

Palavras-chave: Carvão ativado. Adsorção. Microcistina. Tratamento avançado.

ABSTRACT

ARAÚJO, L. S. **Comparison of the performance of activated carbon produced from different raw materials for microcystin-LR removal from water supply.** 2017. 117 f. Dissertation (Master's Degree) – School of Engineering in São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2017.

The agricultural expansion and urbanization has aggravated the artificial eutrophication of surface water sources, due to the increase of nutrient levels, such as nitrogen and phosphorus. In these episodes, the excessive growth of cyanobacteria of high adaptive capacity and potential to produce cyanotoxins can harm humans and animals. Microcystins are among the cyanotoxins most found in toxic cyanobacteria blooms, difficult to remove by conventional technologies of Water Treatment Plants (WTP). As an additional barrier in the advanced water treatment, the adsorption process with pulverized (PAC) or granular activated carbon (GAC) is highlighted. This research evaluated the efficiency of microcystin-LR (MC-LR) removal by eight activated carbons (7 GACs and 1 PAC) produced from diversified raw materials. The carbons were characterized by moisture, ash content, pH, bulk density, iodine number, Methylene blue index, desuniformity coefficient, specific surface area, micro and mesopore volume, elemental analysis by Energy Dispersive X-Ray Detector and photomicrography by Scanning Electron Microscopy. The MC-LR adsorptive capacity of the carbons was evaluated by isotherms that follow the mathematical models of Langmuir and Freundlich. For these tests, carbon crushed samples were used. Besides that, fourteen GAC columns were operated on bench scale, intermittently, with initial concentration (C_0) of MC-LR in the range of 69 to 137 $\mu\text{g/L}$. The toxin concentration was measured by ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay). The results indicate that the AC properties are influenced by their source material and also by their production mode, and these properties have a direct effect on the efficiency of MC-LR removal. In the adsorption tests of MC-LR with the AC crushed samples, the data were better fitted to the Langmuir model. The lignite-based carbon (CGLIN), at a dosage of 100.0 mg/L and 4h of contact time, presented the highest MC-LR (C_0 : 115.1 $\mu\text{g/L}$) removal capacity (97.2%), with a $q_{e,\text{máx}}$ of 10.6 mg/g. The good performance of CGLIN was associated with its higher volume of mesopores (0.53 cm^3/g). Significant correlation was observed between volume of mesopores and $q_{e,\text{max}}$ ($r = 0.98$, Pearson), which was corroborated by Principal Component Analysis. In the GAC columns tests, the coal CGHU (C_0 : 85 $\mu\text{g/L}$) presented the best performance, followed by the coconut carbon CGCO4 (C_0 : 137 $\mu\text{g/L}$), both with MC-LR average removal from 99.5%. In the trials with the crushed samples, none of the dosages removed MC-LR at values less than 1.0 $\mu\text{g/L}$ – maximum permitted value by Portaria MS nº 2.914/11 for drinking water – while at the beginning of the treatment in the GAC columns, with the exception of the coconut carbon CGCO1, the effluent of the other samples was compatible with this limit. The divergence of results between these two types of assays indicates that the experiments with crushed samples may changes their adsorptive capacity and induce an incorrect choice of the most suitable AC. With this, the results provide support to understand the ACs performance on the cyanotoxins removal, supporting the application of the adsorption process in WTPs to minimize the incidence of poisoning by contaminated water.

Keywords: Activated Carbon. Adsorption. Microcystin. Advanced treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura geral de microcistinas e as principais variantes detectadas em florações tóxicas. [X] e [Z] representam os L-aminoácidos responsáveis pela nomenclatura das diferentes variantes de microcistinas	31
Figura 2 – Uso de carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG) no tratamento de ciclo completo de águas de abastecimento	42
Figura 3 – Curva de ruptura típica de colunas de CAG.....	43
Figura 4 – Seção transversal esquemática de um sólido poroso.....	45
Figura 5 – Diferentes tipos de isotermas de adsorção física de gases segundo a IUPAC	46
Figura 6 – Tipos de histereses observadas na adsorção física de gases segundo a IUPAC	48
Figura 7 – Fluxograma metodológico da pesquisa	52
Figura 8 – Extrato do cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> (a) bruto e (b) centrifugado	57
Figura 9 – Vista frontal e corte da estrutura das colunas de CAG utilizadas nos experimentos	61
Figura 10 – Estrutura da coluna de CAG utilizada nos experimentos.....	62
Figura 11 – Caracterização das amostras de CA quanto (a) umidade, (b) teor de cinzas e (c) MEA	65
Figura 12 – Caracterização das amostras de CA quanto (a) pH, (b) NI e (c) IAM.....	68
Figura 13 – Caracterização das amostras de CA quanto ao CD baseado no ensaio granulométrico.....	72
Figura 14 – Isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso (N ₂) a 77 K do Tipo (a) I e (b) IV...	74
Figura 15 – Distribuição do volume de poros dos CAs.....	77
Figura 16 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGLIN e (b) CGCO1.....	80
Figura 17 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGCO2 e (b) CGHU	81
Figura 18 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGCO3 e (b) CGMAC	82
Figura 19 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGCO4 e (b) CPPIN	83
Figura 20 – Resultados dos ensaios de determinação do TE em (a) 1h; (b) 2h e (c) 4h	85
Figura 21 – Ajuste dos dados de adsorção de MC-LR ao modelo de Langmuir.....	90
Figura 22 – Ajuste dos dados de adsorção de MC-LR ao modelo de Freundlich	91
Figura 23 – Ajuste do decaimento da MC-LR em função da dosagem dos CAs	92
Figura 24 – Diagrama de análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros de caracterização e as constantes da isoterma de adsorção de MC-LR pelos CAs estudados	96
Figura 25 – Desempenho das colunas de CAG	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação farmacológica das cianotoxinas.....	29
Tabela 2 – Formas da isoterma de adsorção segundo o parâmetro de equilíbrio (R).....	38
Tabela 3 – Estudos voltados à produção de carvão ativado a partir de materiais alternativos.....	41
Tabela 4 – Condições mínimas exigíveis para o fornecimento de CAP no tratamento de água para abastecimento público segundo a Norma EB-2133/91.....	50
Tabela 5 – Condições mínimas exigíveis para o fornecimento de CAP e CAG no tratamento de água para abastecimento público segundo as normas AWWA B600/2010 e B604/2012 ...	50
Tabela 6 – Estudos voltados ao uso de carvão ativado para remoção de microcistina da água.....	51
Tabela 7 – Características básicas dos carvões analisados.....	53
Tabela 8 – Dosagens de carvão fixas adotadas para determinação do tempo de equilíbrio.....	59
Tabela 9 – Massas de carvão ativado e volumes amostrais sugeridos pela norma ASTM D 3860/14.....	59
Tabela 10 – Variação das dosagens de carvão adotadas para confecção da isoterma de adsorção.....	59
Tabela 11 – Constantes e ajuste do processo de adsorção de azul de metileno ao modelo de Freundlich.....	71
Tabela 12 – Propriedades texturais das amostras de CA segundo o processo de adsorção de N ₂ a 77K	75
Tabela 13 – Elementos químicos presentes na superfície das amostras de CA	78
Tabela 14 – Resultados de determinação do TE de cada CA para adsorção de MC-LR	85
Tabela 15 – Ajuste do ensaio de adsorção de MC-LR pelos CAs aos modelos de Freundlich e Langmuir	86
Tabela 16 – Estudos de adsorção de MC-LR em CA.....	88
Tabela 17 – Ajuste dos dados aos modelos linear e exponencial para estimativa da dosagem de CA teórica para atingir o VMP de microcistina pela Portaria MS nº 2.914/11	93
Tabela 18 – Correlação linear de Pearson (r) entre os parâmetros de caracterização e as constante da isoterma de adsorção de MC-LR pelos CAs estudados.....	95
Tabela 19 – Parâmetros e resultados principais da operação das colunas de CAG.....	97
Tabela 20 – Ajuste dos dados aos modelos polinomial e exponencial para estimativa do número de alimentações para atingir a saturação do leito ($C_{efl} = 0,95.C_o$).....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ϕ_{int}	Diâmetro Interno
$\approx$	Aproximadamente
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AE	Água de Estudo
ASE	Área Superficial Específica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BIOTACE	Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó/Pulverizado
CAQI	Central de Análises Químicas Instrumentais
CD	Coeficiente de Desuniformidade
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CGCO	Carvão ativado granular de casca de coco
CGHU	Carvão ativado granular de hulha betuminosa
CGLIN	Carvão ativado granular de linhito
CGMAC	Carvão ativado granular de casca de macadâmia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPPIN	Carvão ativado em pó de madeira de pinus
EB	Especificação Brasileira
EBCT	<i>Empty Bed Contact Time</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ELISA	<i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
FCF	Faculdade de Ciências Farmacêuticas
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IAM	Índice de Azul de Metileno
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JIS	<i>Japanese Industrial Standards</i>

K	Kelvin
LA	Leucina-alanina
LC-MS	<i>Liquid Chromatography-Mass Spectrometry</i>
LMC	Laboratório de Materiais Carbonosos
LR	Leucina-arginina
LTPNA	Laboratório de Toxinas e Produtos Naturais de Algas
MB	Metodologia Brasileira
MC	Microcistina
MEA	Massa específica aparente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Ministério da Saúde
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NI	Número de Iodo
nLDFT	<i>non-Local Density Function Theory</i>
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Pureza Analítica
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
PP-2A	<i>Protein Phosphatase 2A</i>
r	Coeficiente de correlação de Pearson
r ²	Coeficiente de determinação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RR	Arginina-arginina
RSSCT	<i>Rapid Small-Scale Column Tests</i>
TE	Tempo de Equilíbrio
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UNIMEP	Universidade Metodista de Piracicaba
USP	Universidade de São Paulo
VMP	Valor Máximo Permitido
YR	Tirosina-arginina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	25
3 REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS EM ÁGUAS CONTINENTAIS.....	26
3.2 TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO	33
3.3 TRATAMENTO AVANÇADO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PARA REMOÇÃO DE CIANOXOTINAS.....	34
3.3.1 Adsorção	36
3.3.2 Carvão Ativado	39
4 METODOLOGIA.....	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	53
4.2 OBTENÇÃO DO EXTRATO DE MICROCISTINA-LR.....	57
4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR.....	58
4.4 ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR EM COLUNAS DE CAG EM ESCALA DE BANCADA	60
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	64
5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR.....	84
5.3 ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR EM COLUNAS DE CAG EM ESCALA DE BANCADA	97
6 CONCLUSÕES.....	102
REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

Embora os problemas ambientais variem de uma região para outra, a preocupação com a manutenção da qualidade e quantidade dos recursos hídricos merece destaque, haja vista que a água é um recurso essencial para a manutenção da vida. Os efeitos da urbanização (e.g., poluição da água e assoreamento) têm prejudicado a condição natural dos ecossistemas aquáticos. Algumas atividades agrícolas, por sua vez, adotam práticas que prejudicam as condições do solo e degradam os mananciais ao aumentarem os níveis de nutrientes com o uso de agroquímicos, o que pode comprometer o abastecimento público e outros usos da água. Além disso, o crescimento populacional aumenta a demanda por alimentos que dependem dessas atividades, ainda realizadas, por vezes, de forma inadequada do ponto de vista ambiental.

No Brasil, a baixa porcentagem¹ de cobertura do tratamento de esgoto sanitário e os inadequados despejos de efluentes industriais também prejudicam a manutenção da qualidade dos corpos d'água.

A eutrofização artificial resulta do aumento das concentrações de nutrientes em ecossistemas aquáticos, principalmente nitrogênio e fósforo, fundamentais para o metabolismo de organismos fotossintetizantes. Essa situação de enriquecimento, aliada a condições climáticas específicas (e.g., radiação solar, velocidade e direção dos ventos), pode levar ao desenvolvimento excessivo de organismos fitoplanctônicos (algas e cianobactérias) e plantas aquáticas.

As florações (*blooms*) tóxicas são resultado do desenvolvimento excessivo de certas espécies de cianobactérias capazes de produzir toxinas. Além de sua toxicidade, tais florações acarretam reduções na transparência da água e na concentração de oxigênio dissolvido, entre outros inconvenientes que impõem limitações aos usos múltiplos.

Em termos fisiológicos, as cianobactérias são classificadas como organismos fitoplanctônicos por sua capacidade de realizar fotossíntese, ainda que morfologicamente se aproximem das características das bactérias, por serem procariontes. Além da potencial liberação de toxinas (cianotoxinas) prejudiciais a seres humanos e animais, outro fator preocupante é a elevada capacidade adaptativa das cianobactérias a diferentes condições de um sistema aquático. Esses fatores geram preocupações sobre o uso de mananciais

¹ Até 2015, cerca de 43% do esgoto doméstico, comercial, público e industrial gerado no Brasil recebia tratamento (BRASIL, 2017).

eutrofizados para abastecimento público e representam um desafio para o saneamento, em especial para o fornecimento de água potável.

As cianotoxinas podem ser liberadas ao meio seja após a morte e senescência das células das cianobactérias (endotoxinas), seja ao longo do processo de crescimento desses organismos (exotoxinas). Podem causar danos ao fígado (hepatotoxinas), ao sistema nervoso central (neurotoxinas) e à pele (dermatotoxinas), provocando vômito, diarreia, hemorragia e, em casos extremos, a morte. A *Microcystis* sp. é uma cianobactéria que pode se agrupar em colônias, e algumas cepas detêm a capacidade de produzir cianotoxinas, como as microcistinas hepatotóxicas, mais comumente encontradas em suas florações (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

Carmichael et al. (2001) relataram um evento ocorrido em Caruaru (PE) em 1996, do falecimento de 54 pacientes de uma clínica de hemodiálise em decorrência da exposição à água contaminada por três variantes de microcistinas. Diante desse episódio, considerando a intensificação recente das atividades antrópicas que estimulam a produção e liberação de cianotoxinas em ambientes aquáticos, estas são vistas como poluentes emergentes. Tais poluentes, que também incluem fármacos e cosméticos, têm comportamento ainda pouco conhecido e podem estar associados à ocorrência de intoxicações em águas destinadas ao consumo. Além disso, frequentemente, os processos convencionais de tratamento de água não são suficientes para a remoção eficaz desses poluentes, podendo até mesmo provocar a lise das células, no caso das cianobactérias, e o consequente aumento da concentração de cianotoxinas na água tratada.

Com isso, além dos processos de tratamento convencionalmente empregados nas Estações de Tratamento de Água (ETA), faz-se necessária a adição de outras barreiras para a remoção de poluentes específicos, como as cianotoxinas, para garantia de segurança sanitária. Um exemplo de tratamento avançado em estudo envolve o processo de adsorção.

O princípio da adsorção se baseia na capacidade de um sólido (adsorvente) de reter e acumular líquidos e gases em sua superfície. A análise dessa capacidade se dá por meio de isothermas construídas por modelos matemáticos específicos e de outros experimentos em escalas laboratorial, piloto e real.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado nos estudos de remoção de microcistinas. Esse material é comercializado em diversas localidades do Brasil, além da possibilidade de ser produzido a partir de matrizes alternativas, como bagaço da cana-de-açúcar e cascas de macadâmia, evitando o descarte desses resíduos no ambiente. Considerando o risco do uso de mananciais eutrofizados para abastecimento público e a

necessidade de proteção da saúde pública, a presente pesquisa pretendeu contribuir para a avaliação da eficiência de remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento por carvões ativados produzidos a partir de diferentes matérias-primas.

2 OBJETIVOS

Comparar o desempenho de carvão ativado produzido a partir de diferentes matérias-primas na remoção de microcistina-LR de águas de abastecimento pelo processo de adsorção. Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- i. Determinar e comparar as características físicas e químicas de oito diferentes carvões, por meio de testes em laboratório;
- ii. Avaliar a capacidade dos carvões para adsorção do poluente-alvo em escala de bancada;
- iii. Analisar a eficiência de adsorção de microcistina-LR em sete colunas de carvão ativado granular (CAG) de pequena escala, de modo intermitente;
- iv. Comparar os resultados obtidos nos ensaios de adsorção em bancada com aqueles do estudo da adsorção em coluna de pequena escala;
- v. Relacionar o desempenho dos diferentes tipos de carvões as suas propriedades e ao modo de ensaio, indicando o mais adequado à remoção do poluente-alvo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Conforme instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei Federal nº 9.433/1997), a destinação da água para consumo humano é um dos usos prioritários desse recurso em situações de escassez frente a sua importância na manutenção da vida (BRASIL, 1997). Contudo, para estar adequada ao consumo, a água deve satisfazer condições mínimas de qualidade para garantir a saúde pública – seguindo o que estabelece a Portaria do Ministério da Saúde (MS) nº 2.914/2011 (BRASIL, 2011).

A degradação da qualidade dos mananciais associada ao crescimento demográfico e industrial é o principal fator que dificulta a manutenção de tais condições ao representar um desafio às técnicas de tratamento aplicadas atualmente. O lançamento de efluentes domésticos e industriais em cursos d'água propicia o aporte de compostos e substâncias, por vezes, desconhecidos e de difícil remoção. Além disso, as fontes pontuais e difusas de poluição aos ecossistemas aquáticos podem contribuir para a geração de subprodutos tóxicos decorrentes de reações físicas e químicas e de atividade biológica.

Dessa forma, como uma etapa anterior ao consumo de água pela população, é necessário diagnosticar a condição da fonte de captação e adotar medidas para sua conservação. Isso significa que, para se ter água adequada para o consumo, é fundamental conhecer as variações espaciais e temporais das características físicas, químicas e biológicas dos mananciais. Uma vez no processo de tratamento, para que sejam atendidos os requisitos de qualidade, as técnicas aplicadas em ETAs devem ser adequadamente operadas e aperfeiçoadas constantemente.

3.1 CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS EM ÁGUAS CONTINENTAIS

Estudos sobre a estrutura e o funcionamento dos ecossistemas aquáticos continentais (e.g., rios, lagos e reservatórios) têm relatado o aumento da vulnerabilidade desses ambientes diante de diversas atividades antrópicas que acarretam alterações em sua condição natural (PETERS; MEYBECK, 2000).

O uso indiscriminado de fertilizantes na agricultura, o despejo de esgotos domésticos e industriais sem tratamento, o aumento da taxa de urbanização, a deficiência das estruturas de saneamento, além da destruição da mata ciliar dos mananciais, têm gerado prejuízos ao equilíbrio ambiental e aos serviços ecossistêmicos (FOLEY et al., 2005). Esses fatores, associados a outros impactos, contribuem para a eutrofização artificial dos ecossistemas aquáticos devido ao aporte excessivo de nutrientes, sobretudo fósforo e nitrogênio, imprescindíveis ao metabolismo de organismos fotossintetizantes.

O excesso de nutrientes, quando combinado a condições adequadas de temperatura, disponibilidade de luz e regime dos ventos, acelera o crescimento de plantas aquáticas flutuantes ou enraizadas, algas e cianobactérias. Nesse último caso, elevadas densidades fitoplanctônicas podem gerar episódios conhecidos como florações, formando uma espessa camada de células na superfície (FUNASA, 2003; KURODA, 2006). Entre os principais efeitos ecológicos decorrentes desse fenômeno, incluem-se: (1) anaerobiose no corpo d'água

decorrente do aumento da concentração de bactérias heterotróficas que consomem oxigênio dissolvido (OD) para estabilização de matéria orgânica; (2) mortandade da fauna aquática devido à baixa concentração de OD; (3) comprometimento da qualidade da água diante da capacidade de liberação de compostos tóxicos por algumas cianobactérias; (4) desaparecimento gradual do ambiente aquático pelo acúmulo de sólidos que podem levar ao seu assoreamento (CARMICHAEL; BOYER, 2016; VON SPERLING, 2014). Esses efeitos são normalmente mais expressivos em lagos e reservatórios por se tratarem de ambientes lênticos, que favorecem o crescimento fitoplancctônico pelo reduzido fluxo de água, quando comparados aos ambientes lóticos (rios e córregos).

A magnitude da eutrofização é normalmente estimada de acordo com a produtividade dos ambientes, em diferentes graus de trofia, podendo ser oligotróficos (baixa produtividade) ou eutróficos (alta produtividade) (LAMPARELLI, 2004).

Entre os grupos fitoplancctônicos que podem se desenvolver em episódios de floração, destacam-se as cianobactérias, que marcaram um ponto importante na evolução da vida na Terra como pioneiras na realização da fotossíntese com liberação de oxigênio, há bilhões de anos (REYNOLDS, 2006). Além disso, alguns representantes desse grupo possuem a capacidade de produção de cianotoxinas que podem afetar outros seres vivos (FIGUEIRÊDO et al., 2007; HARKE et al., 2016).

As cianobactérias são organismos procariontes (não apresentam o núcleo delimitado por carioteca) com coloração azul-esverdeada² e que desempenham importante papel nos processos de ciclagem de nutrientes no meio aquático. Por meio da fotossíntese, produzem carbono e disponibilizam oxigênio para o meio, sendo algumas espécies capazes de fixar nitrogênio atmosférico por células diferenciadas (heterocistos) (CHORUS, 2001; WOOD, 2016). Dessa forma, possuem características tanto de algas como de bactérias (SOUZA, 2006). Mesmo estando presentes em *habitats* desde fontes termais e desertos até oceanos gelados e neve, em decorrência de sua capacidade adaptativa, a maioria das espécies de cianobactérias se desenvolve melhor em águas com pH entre 6 e 9 e temperaturas entre 15°C e 30°C, característicos de ecossistemas de água doce. Associado a essa elevada capacidade adaptativa, está o fato de algumas cianobactérias apresentarem vacúolos gasosos (pseudovacúolos ou vesículas de gás), que permitem controlar a sua flutuação na coluna de

² A coloração corresponde à presença na célula do pigmento proteico ficocianina que, durante a fotossíntese, auxilia na fixação da energia luminosa, conferindo à célula uma aparência verde-azulada, enquanto que a clorofila a confere à célula um aspecto esverdeado (YOO et al., 1995).

água em busca de gradientes favoráveis de luz e nutrientes (REYNOLDS, 2006; ZURAWELL et al., 2005).

Em termos morfológicos, as cianobactérias podem ser unicelulares com células cilíndricas, ovóides ou esféricas (e.g., *Sphaerocavum brasiliense*); filamentosas (*Anabaena* sp.) (CHORUS, 2001); ocorrendo individualmente (*Synechococcus* sp.) ou agrupadas em colônias mucilaginosas (*Microcystis* sp.). A reprodução se dá por fissão binária (uma célula origina outras duas) ou múltipla (uma célula origina mais de duas), brotamento ou fragmentação (CYBIS et al., 2006; REYNOLDS, 2006).

Em relação à capacidade tóxica das cianobactérias, a produção de cianotoxinas pode estar relacionada com a própria condição de crescimento desses organismos, à competição por recursos e à proteção contra seus predadores primários (zooplâncton) (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006). Além disso, existem alguns mecanismos externos que levam à ocorrência de florações tóxicas, mas que ainda precisam ser melhor elucidados.

Carmichael e Boyer (2016) observaram uma relação de aumento da ocorrência de florações, desde a década de 1990 até o momento, com os impactos humanos e as mudanças climáticas sobre o Lago Erie, na região dos Grandes Lagos da América do Norte. Isso sugere que as perturbações antrópicas ao meio aquático, além de acelerarem o processo de eutrofização, podem aumentar a produção natural das cianotoxinas.

As cianotoxinas, enquadradas como poluentes emergentes (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014), estão ligadas a registros de surtos de doenças e intoxicações relativamente recentes em água usadas para abastecimento (mesmo tratadas) em diferentes países, chamando a atenção de médicos, especialistas e epidemiologistas (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012; PÁDUA, 2009).

As cianotoxinas se dividem em dois grupos quanto a sua origem e forma de dispersão no ambiente: endotoxinas e exotoxinas. As endotoxinas constituem a parede celular de determinadas cianobactérias e são liberadas ao ambiente quando as células morrem e entram em senescência; já as exotoxinas são produzidas nos estágios de crescimento da célula e secretadas em baixas concentrações (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

Segundo a estrutura química, as endotoxinas são compostas por polissacarídeos e lipídeo A³ que lhe confere o caráter tóxico, de toxicidade fraca, mas fatal em altas doses. Em contrapartida, as exotoxinas são polipeptídeos com ação tóxica forte, enquadradas entre as mais poderosas toxinas conhecidas (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006). Com isso, a

³ Compõe a molécula de lipopolissacarídeo e é responsável pela atividade endotóxica (ZANCHETT; OLIVEIRA-FILHO, 2013).

característica química das cianotoxinas as distingue em três grupos: os peptídeos cíclicos, os alcalóides e os lipopolissacarídeos; em relação à sua ação farmacológica, estão associadas a três principais classes (Tabela 1): hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas (CYBIS et al., 2006; FUNASA, 2003).

Algumas neurotoxinas conseguem alterar o sistema nervoso mesmo em baixas concentrações, agindo de forma rápida, levando à morte de mamíferos após minutos ou horas de exposição (NAMIKOSHI et al., 2003). Mahmood e Carmichael (1986) observaram uma progressão rápida de sintomas como contrações musculares, incontinência urinária, dificuldade respiratória e convulsão que levaram à morte de animais de laboratório expostos a anatoxina-a (s).

As dermatotoxinas são agentes pirogênicos que, após contato com a pele, causam irritação e alergia, e quando ingeridas alteram os níveis de glicose, afetam a resistência do organismo a infecções e alteram a coagulação sanguínea (CAMPOS; DUARTE, 2011). Uma pesquisa realizada por Osborne, Shaw e Webb (2007) registrou pelo menos um sintoma de irritação da pele em 34% dos 1.053 usuários da Baía Deception (Queensland, Austrália) após constatação de proliferação da cianobactéria *Lyngbya majuscula*.

Tabela 1 – Classificação farmacológica das cianotoxinas

Classe	Ação farmacológica em mamíferos	Tipos de toxinas	Cianobactérias produtoras (Gêneros)
Hepatotoxina	Prejudica células funcionais do fígado	Microcistina, nodularinas, cilindrospermopsina	<i>Anabaena</i> sp., <i>Anabaenopsis</i> sp., <i>Cylindrospermopsis</i> sp., <i>Hapalosiphon</i> sp., <i>Microcystis</i> sp., <i>Planktothrix</i> sp., <i>Nodularia</i> sp., <i>Nostoc</i> sp., <i>Oscillatoria</i> sp., <i>Umezakia</i> sp.
Neurotoxina	Afeta a propagação de impulsos nervosos	Anatoxina-a, anatoxina-a (s), saxitoxina, neosaxitoxina,	<i>Anabaena</i> sp., <i>Aphanizomenon</i> sp., <i>Cylindrospermopsis</i> sp., <i>Lyngbya</i> sp., <i>Oscillatoria</i> sp., <i>Planktothrix</i> sp., <i>Trichodesmium</i> sp.,
Dermatotoxina	Irrita a pele após contato direto	Lipopolissacarídeos	Todos

Fonte: Adaptado de Zurawell et al. (2005) e Sivonen e Jones (1999).

As hepatotoxinas envolvem o tipo mais comum de cianotoxinas ligadas à intoxicação humana, agindo de forma mais lenta que as neurotoxinas (na faixa de horas a dias). Dentro da classe das hepatotoxinas cíclicas, destacam-se as microcistinas (MC), produzidas por cianobactérias dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Cylindrospermopsis* e *Aphanizomenon*, entre outros. O gênero *Microcystis* é o mais conhecido e globalmente

estudado quanto à produção de MC, ainda que existam poucos estudos relacionados à produção de outras cianotoxinas por este tipo de cianobactéria (HARKE et al., 2016).

As intoxicações por MC podem ser agudas ou crônicas e provocar sintomas de diarreia, vômito, fraqueza, palidez e até mesmo morte por choque hemorrágico. Isso ocorre porque a MC desregula o fluxo sanguíneo e inibe as proteínas fosfatases que controlam as atividades celulares do fígado (CARVALHO, 2006; MARTINS; VASCONCELOS, 2009). Chen et al. (2016) realizaram um levantamento de estudos que relatam também a lesão direta a órgãos sexuais e indireta a hormônios sexuais de mamíferos, peixes, anfíbios e aves, por exposição à MC. Al-layl e Mutwally (2015) avaliaram a reação de ratos de laboratórios à exposição a diferentes doses de MC: 21, 42 e 63 mg/rato. Após sete semanas, os animais que receberam a maior dosagem apresentaram maiores danos na estrutura e composição do fígado, o que afetou o seu correto funcionamento e a circulação sanguínea.

No Brasil, ocorreram dois principais eventos de intoxicação humana por toxinas de cianobactérias, um na área de influência da barragem de Itaparica (BA) em 1988 e outro em Caruaru (PE) em 1996. No primeiro caso, foram registrados 2.000 episódios de gastroenterite, com 88 óbitos em Paulo Afonso (BA), após consumo da água da barragem por moradores do município, que se apresentava contaminada por uma floração tóxica de *Microcystis* sp. e *Anabaena* sp. (TEIXEIRA et al., 1993). No segundo caso, de maior repercussão mundial, foram registrados 123 episódios de hepatotoxicose e 54 falecimentos de pacientes com insuficiência renal que foram submetidos à hemodiálise com água contaminada por MC (CARMICHAEL et al., 2001).

Em seres humanos, intoxicações agudas com cianotoxinas também foram relatadas em diversos países, como Estados Unidos, Austrália, Canadá, China, Suécia (CARMICHAEL, 2000) e Argentina (GIANNUZZI et al., 2011), entre os anos de 1931 e 2007. Outro registro do Brasil, de 2001, foi o da contaminação por MC nas águas do reservatório do Funil e do rio Guandu na cidade do Rio de Janeiro (RJ), captadas para hemodiálise, com 44 pacientes expostos (HILBORN et al., 2013).

A Portaria MS nº 2.914/2011 estabeleceu que o valor máximo permitido de MC é de 1,0 µg/L em águas destinadas ao consumo humano, conforme recomenda a Organização Mundial da Saúde (OMS). Essa concentração considera o somatório de todas as possíveis variantes presentes no meio, como, por exemplo, microcistina-LR (leucina-arginina)⁴, microcistina-RR (arginina-arginina), microcistina-YA (tirosina-alanina) e microcistina-LA

⁴ A microcistina-LR é geralmente considerada a mais tóxica entre as mais de 90 microcistinas conhecidas (U.S.EPA, 2014).

(leucina-alanina) (BRASIL, 2011; FUNASA, 2003; WHO, 2011). Tais variações são definidas conforme o grau de metilação, composição e isomeração dos aminoácidos da toxina (ROSET; AGUAYO; MUÑOZ, 2001). Com isso, na nomenclatura das microcistinas, são acrescentadas as iniciais dos dois L-aminoácidos da molécula (Figura 1).

As células de *Microcystis* sp. possuem tamanhos que vão de 1,0 a 10,0 µm (ŠEJNOHOVÁ, 2008), enquanto as moléculas das MCs apresentam dimensões na faixa de 1,5 a 2,5 nm. Estas dimensões variam conforme sua estrutura química (Figura 1) e massa molecular, de 900 a 1.100 Daltons (Da) (KAEBERNICK; NEILAN, 2001).

Figura 1 – Estrutura geral de microcistinas e as principais variantes detectadas em florações tóxicas. [X] e [Z] representam os L-aminoácidos responsáveis pela nomenclatura das diferentes variantes de microcistinas

Fonte: Cassini, Antunes e Keller (2013).

No estudo de Gurbuz et al. (2016), foi detectada a presença das variantes MC-LA e YR em tecidos de fígado e músculo de peixes do Lago Eğirdir, na Turquia, na faixa de 0,043 a 1,72 µg/g, enquanto outras análises reportaram concentrações de MC-LY e -YR de 2,9 a 13,5 µg/L em amostras de água e de MC-YR entre 7,0 e 17,6 µg/g em sedimentos. Isto é um problema grave para a região, uma vez que o peixe analisado é amplamente consumido pela população e economicamente importante.

Em um estudo no Qatar, Chatziefthimiou et al. (2016) constataram a presença de MC-LR em 83,3% das amostras de água de 12 represas rurais e em 100% das amostras de 10 tanques urbanos, todos utilizados para o armazenamento de água potável da região. Para os autores, isso está relacionado ao armazenamento inadequado da água e às condições de temperatura e luminosidade local, além do desconhecimento populacional dos riscos da toxina

à saúde e da falta de atenção governamental para o monitoramento da qualidade da água consumida.

Padisák et al. (2000) analisaram a presença de toxinas em amostras de seston⁵ liofilizados de quatro reservatórios brasileiros na região de São Paulo: Barra Bonita, Bariri, Ibitinga e Promissão. Foram detectadas concentrações de 0,2 mgMC-LR/g apenas nos reservatórios de Ibitinga e Promissão, enquanto que elevadas concentrações relativas de MC-RR (12,5-18,8 mg/g) foram registradas em todas as amostras. Em todos os reservatórios, também foi constatada a presença da variante MC-YR na faixa de 1,6 a 3,0 mg/g. Segundo os autores, estes valores podem estar ligados principalmente com as consideráveis cargas de esgoto sanitário e efluente industrial que os reservatórios recebem, que elevam os níveis de nutrientes.

Em dados recentes, a CETESB apresentou no seu relatório de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de São Paulo referente a 2015, a concentração máxima de microcistinas de 236,0 µg/L no Reservatório Billings em janeiro, entre todos os pontos de amostragem. Em outro ponto de monitoramento nesse mesmo reservatório, onde água é captada para abastecimento público por meio da transposição para o reservatório Guarapiranga, foram registradas concentrações de MC de 22,4 µg/L (janeiro), 18,8 µg/L (julho) e 3,7 µg/L (setembro). No reservatório Barra Bonita, foram registrados em janeiro, maio, julho e novembro de 2015, concentrações de 21,7; 0,4; 0,4 e 0,4 µg/L, respectivamente (CETESB, 2016).

Para a detecção e quantificação de MC em amostras ambientais, podem ser utilizados os métodos levantados por Anjos (2009) e Carvalho (2006), entre outros:

- ELISA (*Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay*), imunoensaio que embora não diferencie as variantes de toxina e seja de alto custo, é de fácil manuseio, alta sensibilidade (detecção de hepatotoxinas a partir de 0,1 µg/L) e permite a manipulação de várias amostras em um único teste;
- HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), método físico-químico que requer preparo prévio da amostra;
- TLC (*Thin Layer Chromatography*), técnica analítica de baixo custo, que utiliza sílica para detecção de até 1,0 µg/L de toxina;
- RMN (Ressonância Magnética Nuclear), de alto custo;

⁵Qualquer material particulado, orgânico ou inorgânico, suspenso na coluna d'água (COLLINS, 2008).

- PP-2A, ensaio que quantifica a inibição da proteína fosfatase 2A por cianotoxinas, e requer processos específicos para sua preparação;
- Bioensaio, método qualitativo que observa as reações de camundongos (de características padronizadas) após a injeção intraperitoneal de toxina;
- LC-MS (*Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*), método físico-químico de alta seletividade, que requer preparo prévio da amostra e resulta da combinação de duas técnicas que permitem a detecção das diferentes variantes de MC e a determinação de suas concentrações. A técnica que combina dois espectrofotômetros de massa (LC-MS/MS) também vem sendo aplicada para a detecção de toxinas. Com aumento da sensibilidade de até cinquenta vezes, essa configuração é capaz identificar e diferenciar traços de compostos complexos de igual peso molecular, até mesmo em amostras ambientais (KOHOUTEK et al., 2010; PIETSCH et al., 2001).

Quando detectada em mananciais destinados ao abastecimento público, a MC deve ser removida nas ETAs até que seja atendida a concentração permitida por imposições da legislação (ALBUQUERQUE JÚNIOR et al., 2008a). No entanto, estudos têm relatado que as técnicas convencionais possuem eficiência limitada em relação à remoção dessas toxinas em água, principalmente em decorrência de sua estrutura química, que confere a elas elevada resistência e persistência no meio. Esse fato pode elevar os custos do processo de tratamento de água devido à necessidade de aplicação de técnicas avançadas que removam tais toxinas (FUNASA, 2003; MINILLO et al., 2013a; VON SPERLING, 2014).

3.2 TRATAMENTO DE CICLO COMPLETO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, dentre outras providências, define o tratamento de água convencional (ciclo completo), como aquele que inclui os processos de coagulação e floculação da água para sua clarificação (sedimentação ou flotação), seguidos de desinfecção e correção de pH (BRASIL, 2005; DI BERNARDO; DANTAS, 2005a). No Brasil, segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), até 2008, 69,2% da água distribuída para abastecimento eram tratados pelo tratamento de ciclo completo (IBGE, 2010).

Em um cenário ideal, em que as atividades antrópicas não afetassem de forma intensa a qualidade dos corpos d'água superficiais, a aplicação das técnicas de tratamento para fins de abastecimento público ainda seriam necessárias frente aos fenômenos naturais que levam à

alteração da qualidade dos mananciais. Todavia, em condições reais, as atividades do Homem e a poluição da água impõem que as etapas do tratamento sejam cada vez mais eficazes com vistas à proteção da saúde pública.

Dependendo da qualidade da água bruta, as etapas do tratamento de ciclo completo podem ser insuficientes para produção de água conforme os padrões requeridos. O excesso de algas e cianobactérias em mananciais, por exemplo, pode prejudicar o processo de tratamento. Isso porque tais organismos podem conferir cor, sabor e odor à água mesmo ao final do tratamento e interferir na coagulação por tornarem mais estáveis as partículas em suspensão, levando à necessidade de maior dosagem de coagulantes (BROOKE et al., 2008; MARCHETTO; FERREIRA FILHO, 2005). Em estações onde existem tanques de decantação, essa interferência na formação de flocos pode até mesmo fazer com que as impurezas flitem e saiam junto à água clarificada, que vai direto aos filtros. Em poucas horas de funcionamento os filtros podem ficar obstruídos, o que diminui a carreira de filtração, prejudicando a qualidade da água de saída da estação e aumentando os custos do processo (DI BERNARDO; DANTAS, 2005a).

A presença de cianotoxinas dissolvidas na água bruta, como a microcistina, também é preocupante, visto que as técnicas convencionais podem não ser capazes de removê-las de maneira eficaz (KURODA et al., 2005; U.S.EPA, 2014). Isso ocorre principalmente pelo fato de possuírem uma estrutura química que as torna persistentes em água. Outro fator crítico para operadores de ETAs envolve a possibilidade de ruptura das células de cianobactérias durante os processos físicos (e.g., mistura rápida, sedimentação e filtração) e químicos (e.g., pré-oxidação e desinfecção), que podem provocar a liberação de toxinas (HE et al., 2016).

Em testes de laboratório realizados por Lam et al. (1995), foi observada lise das células de cianobactérias e consequente aumento da concentração de microcistina em uma floração que foi submetida a diferentes tratamentos com coagulante (sulfato de alumínio) e desinfetantes (cloro e permanganato de potássio).

3.3 TRATAMENTO AVANÇADO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PARA REMOÇÃO DE CIANOXOTINAS

Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008, em aproximadamente 40% dos municípios brasileiros ocorreram doenças decorrentes do déficit desse conjunto de serviços (IBGE, 2010). Dentro deste percentual se destacam aquelas doenças ligadas à ingestão de águas contaminadas por bactérias, toxinas, produtos químicos, agrotóxicos, entre

outros contaminantes, persistentes mesmo após os processos de tratamento de água (BVS, 2013).

Para diminuir esse índice, devem ser estudadas tecnologias complementares às aquelas convencionais para a efetiva remoção desses poluentes. Entre essas tecnologias, conhecidas como avançadas, destacam-se: oxidação, troca iônica, membranas e adsorção (REALI; SABOGAL-PAZ; DANIEL, 2013). Segundo a U.S.EPA (2014), todas essas tecnologias apresentam certa capacidade de remoção de cianobactérias e/ou cianotoxinas de águas de abastecimento.

Luca, S., Pegorer e Luca, M. (2010) avaliaram o poder de oxidação da MC-LR pelo composto ferrato (VI) de potássio. Segundo os autores, dependendo da dosagem do oxidante, os resultados mostraram uma remoção de MC-LR de 70 a 95% em tempos de contato de 30 minutos, com concentrações finais compatíveis com o padrão de potabilidade. No trabalho de Couto et al. (2013) foi analisada a remoção de MC-LR em água usando resinas poliméricas de troca iônica pré-tratadas quimicamente para aumento de sua capacidade de adsorção, registrando remoções de 87,6% a 99,7%.

Conforme a característica da membrana, os processos mais empregados são: microfiltração (MF); ultrafiltração (UF); nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), dispostas em ordem crescente de capacidade de retenção. A U.S.EPA (2014) aponta a NF e a OR como as técnicas de membrana mais indicadas para remoção de microcistinas. Camacho et al. (2015) observaram eficiências na faixa de 99,4% a 99,7% e 97,1% a 99,8% da nanofiltração para remoção de MC-LR e células da cianobactéria *Microcystis protocystis* da água, respectivamente.

A biodegradação por bactérias presentes em água também é um processo de destaque na remoção de cianotoxinas, elementos orgânicos e outros micropoluentes. É um método de relativo baixo custo que vem sendo estudado a partir do isolamento de bactérias de lagos naturais, biofilme e até mesmo de lagoas de estabilização (PANTELIC et al., 2013). Saitou et al. (2003) observaram a alta capacidade de bactérias do gênero *Sphingomonas* de degradar peptídeos cíclicos, como a microcistina, ao utilizar essa toxina como fonte de carbono.

Embora a maioria das tecnologias complementares descritas apresentem estudos que evidenciam a remoção de cianotoxinas de águas de abastecimento, aquela que tem como base o processo de adsorção é a mais conhecida e estudada. Isso porque o uso de materiais adsorventes em ETAs é vantajoso para operadores e demais responsáveis por ser de simples utilização e aplicação, e possuir efetiva ação de remoção de compostos específicos.

Keijola et al. (1988) observaram reduções de 100% e 94% de MC e anatoxina-a, respectivamente, no tratamento de ciclo completo (TCC) seguido da operação de colunas de material adsorvente, em pequena escala. Testes prévios, apenas aplicando o TCC, indicaram remoções na faixa de 11-16% para MC e 14-49% para anatoxina-a. Himberg et al. (1989) avaliaram em laboratório a remoção de hepatotoxinas (concentrações iniciais de 30 a 60 µg/L) por três processos: (1) TCC; (2) TCC + adsorção; (3) TCC + ozonização. Apenas as duas últimas configurações conseguiram remover as toxinas, ao passo que no TCC (1) foi observada menor redução na sua concentração. Em estudo mais recente, Guerra et al. (2015) constatarem estes mesmos resultados em ensaios de bancada, ao observar a remoção considerável de MC-LR (75 a 85%) na água do açude Acauã (Itatuba-PB), somente após a adição do processo de adsorção no sistema de TCC.

3.3.1 Adsorção

A adsorção é um processo resultante da retenção e acumulação de certas substâncias líquidas ou gasosas na superfície de um sólido. A molécula da substância que se adsorve e acumula é conhecida como adsorvato, enquanto que o adsorvente é o sólido no qual a acumulação ocorre (LETTERMAN, 1999; REYNOLDS; RICHARDS, 1995).

Quando adsorvente e adsorvato entram em contato, a sua diferença de concentração promove uma força de interação (física ou química) para o restabelecimento do equilíbrio da reação. Para uma reação reversível, como representado na Equação 1, as moléculas do adsorvato (A) vão se acumulando sobre a superfície do adsorvente (B) até que a taxa de reação da adsorção se iguale a reação inversa (dessorção) (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

A adsorção física ou fisissorção é reversível, rápida e exotérmica, ocorrendo por meio de forças fracas de atração como as de van der Waals e as interações eletrostáticas, que superam as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (MURANAKA, 2010; REYNOLDS; RICHARDS, 1995). Nesse tipo de adsorção, a estrutura química do adsorvato é mantida uma vez que nenhuma ligação é quebrada ou estabelecida (SILVA, 2012).

A adsorção química ou quimiossorção é um processo mais lento, irreversível e, na maioria das vezes, exotérmico, em que as ligações se dão pela mudança na distribuição das

cargas eletrônicas do adsorvato devido ao seu compartilhamento de elétrons com o adsorvente (LETTERMAN, 1999; MURANAKA, 2010; REYNOLDS; RICHARDS, 1995). Essa redistribuição de cargas faz com que o adsorvato seja fragmentado, formando uma nova estrutura química (SILVA, 2012). Ambas as interações promovem a remoção de determinado adsorvato (contaminante) da solução original, sendo de interesse no tratamento de água.

Em meio aquoso, a afinidade da molécula de adsorvato por água influencia fortemente na adsorção, pois quanto mais hidrofóbico o adsorvente, maior a sua tendência em adsorver no sólido devido a sua repulsão pela solução (NORDE; BUIJS; LYKLEMA, 2005).

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de adsorvato que ele pode acumular (LETTERMAN, 1999). Para estimar essa capacidade de acúmulo no equilíbrio, é necessária a análise gráfica de isotermas, que descrevem, por meio de modelos matemáticos, a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução, sob temperatura constante. Com isso, é possível determinar quando será atingida a concentração mínima da substância a ser removida da água pelo processo de adsorção. Os três modelos mais empregados para descrever a relação desejada são de Langmuir e Freundlich (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b; SILVA, 2005).

O modelo de Langmuir foi a primeira equação teórica desenvolvida para explicar a adsorção, baseado na premissa de formação de uma única camada uniforme (monocamada) de moléculas do adsorvato sobre a superfície do adsorvente, à medida que essas moléculas são retidas por colisões com os sítios vazios (MANGUEIRA, 2014; SILVA, 2005). Dessa forma, a taxa de adsorção é proporcional à área superficial do adsorvente disponível para a adsorção e à concentração do adsorvato em solução (MÜLLER, 2008).

A Equação 2 representa aquela proposta pelo modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

Em que:

q_e = massa de adsorvato por unidade de adsorvente (mg/g);

$q_{\text{máx}}$, b = coeficientes a serem determinados experimentalmente;

C_e = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg/L ou mol/L).

Simplificadamente, q_e representa a quantidade de substância adsorvida, $q_{\text{máx}}$ é uma constante referente à capacidade máxima de adsorção do adsorvente por determinado tipo de adsorvato e b é uma constante de equilíbrio de Langmuir relacionada à energia de adsorção, que cresce quanto maior for a força de adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b; PIZA,

2008). A partir desta constante (b) e da concentração inicial do adsorvato (C_0) é possível calcular um parâmetro de equilíbrio (R) pela Equação 3, que estima o comportamento da isoterma de adsorção (Tabela 2).

$$R = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3)$$

Tabela 2 – Formas da isoterma de adsorção segundo o parâmetro de equilíbrio (R)

Condição do parâmetro de equilíbrio: R	Forma da isoterma de adsorção
$R = 0$	Irreversível
$0 < R < 1$	Favorável
$R = 1$	Linear
$R > 1$	Desfavorável

Fonte: Hall et al. (1966).

O modelo de Freundlich foi proposto como uma expressão empírica, amplamente aplicada para análises de adsorção (CRUZ JÚNIOR, 2010; LETTERMAN, 1999). Este modelo considera que a adsorção é variável visto que a superfície do adsorvente não é homogênea (SILVA, 2005) e que há distribuição logarítmica dos sítios ativos quando não existe interação entre as moléculas do adsorvato (RUPP, 1996 *apud* MEZZARI, 2002). As Equações 4 e 5 descrevem esse modelo:

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Ou por sua forma linearizada:

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

As constantes K_{ad} e $1/n$ são dependentes da temperatura, sendo a primeira atribuída à capacidade da adsorção e a segunda, à intensidade da adsorção (CRUZ JÚNIOR, 2010). Quando a adsorção for fraca, a relação $1/n$ será maior. Para um valor $1/n$ muito pequeno, a adsorção será relativamente forte, representada por isoterma horizontal, irreversível e dependerá da concentração de adsorvato no equilíbrio (C_e), sendo q_e aproximadamente constante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b). A estrutura porosa do adsorvente será homogênea quando o valor de $1/n$ for igual a 1, ao passo que valores menores que 1 referem-se a um adsorvente heterogêneo, com ampla distribuição dos sítios de adsorção. Considerando valores fixos de C_e e $1/n$, a capacidade de adsorção será maior quanto maior for o valor de K_{ad} . Pela Equação 5, nota-se uma relação diretamente proporcional entre C_e e q_e ; no entanto, após atingida a condição de saturação da superfície ativa do adsorvente, q_e será constante independentemente de aumentos adicionais na C_e . O alcance rápido da saturação do material

adsorvente limita a aplicação do modelo de Freundlich para avaliação da sua capacidade adsorptiva (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

3.3.2 Carvão Ativado

Yang (2003) destacou quatro tipos de adsorventes mais comercializados: carvão ativado, zeólita, sílica em gel e alumina ativada. Entre eles, o carvão ativado (CA) é um adsorvente carbonáceo de maior interesse no tratamento de água, por adsorver fisicamente uma variedade de compostos que causam gosto, odor, cor, mutagenicidade e toxicidade à água de consumo (LETTERMAN, 1999; REYNOLDS; RICHARDS, 1995). A partir da Primeira Guerra Mundial, a aplicação de CAs em filtros para a remoção de agentes químicos do ar foi o ápice de seu uso como adsorvente (YANG, 2003). Entre outras vantagens, o CA possui baixa reatividade térmica, resistência a variações de pH no meio e baixa relação custo-benefício, atrativo até mesmo no tratamento de água de centros de hemodiálise e de efluentes industriais (ALBUQUERQUE JÚNIOR et al., 2008a, 2008b).

O CA comercial, comumente, é obtido a partir de cascas de coco, ossos, carvão betuminoso e madeira. Alternativamente, pode ser oriundo de materiais com elevado teor de carbono e baixo custo, como os resíduos agrícolas, bagaço de cana-de-açúcar, endocarpo de coco seco, resíduo da madeira de pinus, casca de macadâmia, casca de banana, semente de abacate e mesocarpo de coco verde, que são materiais naturais de origem lignocelulósica (ALBUQUERQUE JÚNIOR et al., 2008a, 2008b, 2008c; COSTA et al., 2012; MÉNDEZ et al., 2006; RODRIGUES et al., 2011). Assim, como vantagem adicional, a produção de CA com o uso desses materiais permite reduzir seu descarte no ambiente.

A produção de carvão é realizada através de dois processos principais para o desenvolvimento de vazios internos: carbonização (ou pirólise) e ativação (ou oxidação). Antes de passar por esses processos, a matéria-prima é triturada para a estruturação de uma granulometria inicial.

A carbonização é realizada em fornos na ausência de oxigênio, a temperaturas entre 500 e 800°C, com a finalidade de remover o material volátil da matéria-prima e criar uma estrutura porosa inicial. Dentro do forno é mantida uma atmosfera inerte – geralmente com fluxo de N₂ – para evitar a degradação da matéria-prima enquanto ela é aquecida até a temperatura de interesse, que permanece constante por um tempo fixo. Após esse tempo, o fornecimento de calor é interrompido e parte-se para a ativação.

A ativação (física, química ou assistida a plasma) é feita em fornos com gases oxidantes (vapor d'água, CO₂ ou O₂) a temperaturas ainda maiores, de 800 a 900°C. Nesta segunda etapa, a amostra carbonizada é novamente aquecida junto à aplicação do gás oxidante (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b).

Nos dois processos, tanto a taxa de aquecimento (°C/min) quanto o tempo de manutenção da temperatura (min ou h) interferem fortemente na formação dos poros. Na ativação, a vazão de aplicação do gás oxidante (mL/min) também influencia na formação da estrutura porosa final. Para taxas de aquecimento lentas, a reação do agente oxidante com a matéria carbonácea também é lenta, formando uma estrutura mais homogênea. Temperaturas de carbonização e ativação muito altas podem queimar o material em vez de formar uma superfície porosa e ativa, o que desfavorece o processo de adsorção (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b). A dependência da formação de poros ativos pelo processo produtivo pode fazer com que carvões de mesma matéria-prima possuam diferentes capacidades de adsorção se forem produzidos sob condições de ativação e carbonização distintas.

Após determinado período de uso do CAG para remoção de poluentes da água, seus sítios de adsorção podem atingir um ponto de saturação, a partir do qual a sua capacidade adsorviva é reduzida. Diante disso, o CAG deve passar por um processo de regeneração (DAVIS, 2010), funcionando como uma dessorção, já o CAP não é recuperável após o uso.

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005b), essa regeneração, quando física, busca basicamente aquecer o CAG e promover a evaporação ou decomposição de substâncias que permaneceram adsorvidas, a temperaturas de 200 a 500°C. Na sequência, o CAG passa também pela pirólise e reativação, aplicadas no seu processo produtivo, formando um carvão reativado. Reali, Sabogal-Paz e Daniel (2013) acrescentam que a regeneração também pode ser biológica por meio de bactérias que mineralizam o material adsorvido, ou química, relacionada à lavagem do carvão com soluções eluentes. Segundo Davis (2010), cada ciclo regenerativo leva a perda de 5 a 10% do material adsorvente.

Na Tabela 3, apresentam-se alguns estudos voltados à produção de CA a partir de materiais alternativos de baixo custo e fácil obtenção, além dos resultados principais e algumas aplicações dos produtos obtidos.

Tabela 3 – Estudos voltados à produção de carvão ativado a partir de materiais alternativos

Referência	Procedimento	Resultados principais
De Sales et al. (2015)	Produção CA a partir de sabugo de milho por ativação química com impregnação de cloreto de zinco (ZnCl_2).	Obtenção de um material com elevada micro e pequena mesoporosidade com área superficial de $501 \text{ m}^2/\text{g}$.
Rombaldo et al. (2014)	Produção de CA a partir da carbonização e ativação com vapor d'água da fibra de juta (uma fibra natural de celulose).	Obtenção de um material de estrutura micro e mesoporosa, com área superficial de $470 \text{ m}^2/\text{g}$.
Cruz Júnior (2010)	Produção de CA por pirólise da biomassa residual de frutos amazônicos: ouriço da Castanha-do-Brasil; casca do Cupuaçu e caroço de Açaí, e ativação química com ZnCl_2 .	Obtenção de um adsorvente de elevada microporosidade, favorável para adsorção de fenol e metais.
Rombaldo et al. (2008)	Produção de CA a partir da pirólise de pneus inservíveis.	Obtenção de um material com propriedades similares aos carvões comerciais, com área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, como uma solução alternativa à disposição desses resíduos (pneus) no meio ambiente.
Méndez et al. (2006)	Produção de CA a partir da ativação química com hidróxido de potássio (KOH) do coque de petróleo.	Obtenção de produtos de alta capacidade adsorativa, com área superficial de $2500 \text{ m}^2/\text{g}$.
Phan et al. (2006)	Produção CA a partir de fibras de juta e coco por ativação física com CO_2 e química com impregnação de ácido fosfórico (H_3PO_4).	Obtenção de um material mais poroso na ativação química com área superficial de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, adequado para a adsorção de fenol e outros micropoluentes.

O CA pode ser obtido em pó (CAP) de pequenos poros e grande superfície interna ou granular (CAG) de grandes poros e menor superfície interna. O CAP é normalmente aplicado para a solução de problemas sazonais ou esporádicos na água em tratamento, pelo seu baixo custo de capital e sua flexibilidade. Contudo, quando o problema é recorrente e altas doses de CAP são exigidas, o uso de colunas de CAG é mais viável. Nestas colunas, que exigem maior investimento de capital, ocorre tanto o processo de adsorção quanto de filtração (DAVIS, 2010), aumentando a eficiência do tratamento.

Em ETAs, o CAP pode ser dosado antes, junto ou após a adição de coagulantes, já o CAG é utilizado em colunas de leito fixo únicas ou seguidas de filtros de areia (Figura 2). Essa diferença de aplicação está relacionada à maior rapidez da adsorção no CAP, por envolver partículas de menor tamanho que as de CAG (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

Figura 2 – Uso de carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG) no tratamento de ciclo completo de águas de abastecimento

A dosagem mínima de CAP (D_{CAPmin}) aplicada em ETAs pode ser estimada (Equação 6) por meio da determinação da sua capacidade máxima de adsorção (q_e) a partir de isotermas. Tal dosagem deve ser suficiente para reduzir a concentração do adsorvato a um valor de interesse (C_{efl}), quando a sua concentração inicial (C_o) é conhecida (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b). Experimentos em jarreste também podem ser base para a determinação dessa dosagem ideal de CAP (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

$$D_{CAPmin} = \frac{C_o - C_{efl}}{q_e} \quad (6)$$

Para CAGs, a concepção de colunas utilizadas em ETAs depende principalmente de dois parâmetros de projeto: o tempo de contato de leito vazio (*Empty Bed Contact Time* – EBCT) e as curvas de ruptura (*breakthrough*). Além disso, de acordo com Kaczmariski et al. (1997), é importante considerar na modelagem de colunas de CAG, interferentes como a resistência a transferência de massa (difusão) entre a fase fluida e a fase sólida, competição por sítios de adsorção e a dispersão fluidodinâmica. Todos esses parâmetros podem ser previamente avaliados por meio de testes rápidos em colunas de pequena escala, para posterior adaptação em larga escala (ASTM, 2014a).

O EBCT é uma variável que afeta a curva de ruptura e representa o tempo de residência de uma parcela de fluido na coluna, sem material adsorvente. O valor de EBCT em ETAs varia de 20 a 60 min, e pode ser determinado pela relação entre a profundidade do leito e a velocidade do escoamento (ASTM, 2014a; DAVIS, 2010). As curvas de ruptura (Figura 3) relacionam a concentração do adsorvato na saída (C_{efl}) normalizada pela concentração de entrada (C_o), em função do tempo de operação ou volume de água tratada.

Ao iniciar a operação da coluna, a concentração do contaminante-alvo de saída do leito é menor que a concentração de entrada, uma vez que os sítios de adsorção vão sendo

ocupados. À medida que a adsorção ocorre, forma-se uma frente conhecida como zona de adsorção (Z_{ad}) que se distribui ao longo do leito, saturando-o (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012).

Figura 3 – Curva de ruptura típica de colunas de CAG

Fonte: Adaptado de Clark e Lykins (1991) e Droste (1997).

Quando a Z_{ad} alcança a parte inferior do leito, a concentração do contaminante aumenta sensivelmente, indicando que o sistema iniciou a ruptura, a partir da qual a concentração do contaminante na saída começa a aumentar mais rapidamente. Essa ruptura, em geral, inicia quando a concentração de saída (C_{eff}) é 5% da concentração de entrada (C_o) (REYNOLDS; RICHARDS, 1995), ou quando a concentração de saída excede a meta de tratamento preestabelecida (CLARK; LYKINS, 1991).

Reynolds e Richards (1995) consideram que a exaustão do carvão, isto é, a saturação de todos os sítios ativos, ocorre quando C_{eff} se iguala a 95% de C_o . O efeito conhecido como transpasse indica quando a saturação foi atingida, por estar ligado ao aumento da concentração do contaminante no efluente da coluna, ao longo do tempo ou volume tratado (DANTAS et al., 2009)

O tempo ou o volume tratado para chegar à ruptura (V_R), em geral, reduzem-se com a diminuição da altura do leito, com aumento do tamanho dos grãos, incremento da velocidade do fluido e aumento da concentração inicial do contaminante (NWABANNE; IGBOKWE, 2012). Conforme varia a capacidade do carvão, a característica da água afluyente e a concentração do contaminante-alvo, diferentes inclinações das curvas de ruptura são esperadas.

Wang et al. (2007) avaliaram a remoção de MC-LR e MC-LA (C_0 : 5µg/L) pela atuação conjunta e isolada dos processos de adsorção e biodegradação, utilizando duas colunas de CAG e um filtro de areia. O EBCT adotado nos três sistemas foi de 15 min, correspondente a uma velocidade de filtração de 0,6 m/h, em operação contínua por mais de sete meses. Durante este período, na coluna de CAG em que atuava apenas a adsorção, foi observada remoção de MC-LR de 70% e MC-LA de 40%, enquanto que no filtro de areia (apenas biodegradação) a remoção foi desprezível. Na coluna de CAG onde se formou um biofilme (adsorção e biodegradação), o tempo de ruptura foi o mais curto dos três sistemas, mas após esse tempo ainda houve elevada remoção das variantes de MC, indicando que a biodegradação foi atuante. Segundo os autores, a redução do tempo pode estar ligada ao crescimento do biofilme na superfície dos grãos, limitando a transferência de MC nos poros. A competição por sítios de adsorção entre as toxinas e a matéria orgânica natural presente na água de estudo levou a quedas na capacidade de adsorção de MC ao longo do período de operação.

Os CAs são classificados quanto a sua porosidade como: microporo (< 2 nm); mesoporo (2-50 nm) e macroporo (> 50 nm) (LAMBERT; HOLMES; HRUDEY, 1996). A distribuição de micro e mesoporos é determinada utilizando dados de adsorção gasosa, enquanto que a porosimetria por injeção de mercúrio em CAs é utilizada para o cálculo das distribuições dos macroporos (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

Muranaka (2010) afirmou que, dependendo da distribuição dos poros de um adsorvente, os macro e mesoporos podem funcionar apenas como vias de passagens do adsorvato entre os microporos no qual a adsorção realmente ocorre. Com isso, a adsorção se divide em três etapas que envolvem: o movimento do material nos macroporos (macro transporte); o movimento do material nos meso e microporos (micro transporte) e por fim o “confinamento” do material nos meso e microporos (sorção).

Segundo Summers, Knappe e Snoeyink (2011), todo esse processo de transporte de massa segue uma cinética que envolve os fenômenos de difusão molecular e turbulenta. A difusão molecular depende do movimento das próprias moléculas do adsorvato e da água quando interagem com o adsorvente, predominando em baixos níveis de mistura. Na difusão turbulenta, uma força externa (agitação mecânica) promove o movimento, como ocorre, por exemplo, durante um fluxo turbulento através de uma coluna de CAG ou quando CAP é adicionado em uma unidade de mistura-rápida.

Na Figura 4, são apresentados os diferentes tipos de poros descritos pela IUPAC (ROUQUEROL et al., 1994). A primeira categoria (a) refere-se aos poros inacessíveis ao

adsorvato, dito poros fechados, que não influenciam no processo de adsorção, apenas alteram a densidade, resistência mecânica e condutividade térmica dos carvões. Entre os demais poros que têm estrutura aberta, existem aqueles em formato de garrafa ou esféricos (b), cilíndricos regulares (c), afunilados (d), cilíndricos irregulares (f) e os abertos em duas extremidades (e).

Figura 4 – Seção transversal esquemática de um sólido poroso

Fonte: Rouquerol et al. (1994)

Segundo Masschelein (1992), os carvões obtidos a partir de casca de coco tendem a possuir poros cilíndricos, enquanto que carvões de origem mineral, formam, em geral, poros de estrutura afunilada. Estes poros em forma de funil costumam ser mais eficientes na adsorção por permitir a retenção de moléculas de diferentes tamanhos. Na superfície do poro (g) também são observadas irregularidades que podem até mesmo ser mais profundas que os poros. Essas irregularidades podem contribuir para o aprisionamento da molécula do adsorvato ao adsorvente. Ao colidir com a superfície irregular, a molécula perde energia e troca ligações com o adsorvente, permanecendo aderida (MASEL, 1996).

Huang, Cheng e Cheng (2007) testaram a capacidade de adsorção de MC-LR por três CAG com diferentes matérias-primas e distribuições de poros. O carvão à base de madeira com maior volume de mesoporos foi o que apresentou o melhor desempenho na adsorção, superior ao dos demais carvões de casca de coco e carvão betuminoso, ambos com maior fração de microporos.

Os carvões ativados comerciais são caracterizados por sua elevada área superficial específica (800 e 1500 m²/g) e significativos volumes de poro em sua matriz, com porosidade constituída principalmente de microporos (MÉNDEZ et al., 2006). Estas características texturais do material adsorvente podem ser determinadas pela interpretação da isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET), por meio do processo de adsorção gasosa de gás nitrogênio (N₂) ao carvão ativado a temperatura de 77 K (MÜLLER, 2008; ROMBALDO et al., 2014).

O modelo BET segue o mesmo conceito do modelo de Langmuir, para gases, mas considerando a possibilidade da camada de adsorvato também possuir sítios de adsorção de modo que ocorra a disposição de uma camada sobre a outra (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Com isso, segundo Loureiro (2012) e Mangueira (2014), o modelo não prevê o decaimento do potencial atrativo das camadas e propõe que cada uma possua o seu equilíbrio independente. Esse modelo considera a relação descrita pela Equação 7 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938):

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0} \right]} \quad (7)$$

Em que:

V_a = volume de gás adsorvido na pressão P (mL);

V_m = volume de gás adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular (mL);

C = constante relacionada com o calor de adsorção;

P = pressão de equilíbrio do gás adsorvido (Pa);

P_0 = pressão de saturação do gás (Pa).

Segundo a IUPAC (SING et al., 1985), os dados de equilíbrio da adsorção física de gases podem seguir seis diferentes tipos de isotermas (Figura 5), que variam com a estrutura porosa do adsorvente .

Figura 5 – Diferentes tipos de isotermas de adsorção física de gases segundo a IUPAC

Fonte: Adaptado de Sing et al. (1985)

As isotermas de Tipo I, II e III são reversíveis. A isoterma do Tipo I é normalmente associada ao modelo de Langmuir para adsorção aquosa. Nesta isoterma, a quantidade de gás

adsorvido aumenta com o aumento da pressão aplicada, até o ponto de saturação (patamar), que corresponde ao preenchimento de todos os microporos acessíveis. Esse comportamento indica reduzida formação de multicamadas, e é observado para adsorventes com elevado volume de microporos e baixa área superficial (MEZZARI, 2002; MURANAKA, 2010; SING et al., 1985). O elevado volume de microporos faz com que a energia de interação entre a superfície do adsorvente e o adsorvato seja elevada o suficiente para que haja alta adsorção em baixas pressões, levando a rápida saturação (BANSAL; GOYAL, 2005).

A isoterma do Tipo II representa o comportamento de materiais não-porosos ou macroporosos. Neste tipo de isoterma se evidencia a adsorção em mono e multicamadas, ao se observar um aumento da quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão até o ponto M, a partir do qual a curva tende a ficar linear. Este ponto indica o preenchimento da monocamada e início da adsorção em multicamada (BANSAL; GOYAL, 2005; MURANAKA, 2010; SING et al., 1985).

O comportamento da isoterma do Tipo III é pouco observado na prática. Esta isoterma sugere uma adsorção cooperativa, em que as moléculas do próprio adsorvato interagem umas com as outras. Isso porque a energia de interação entre adsorvente e adsorvato é fraca e resulta em uma pequena adsorção a baixas pressões. A necessidade de aplicação de elevadas pressões faz com que as moléculas do adsorvato também se adsorvam continuamente e a isoterma se torna convexa em relação ao eixo da pressão relativa (BANSAL; GOYAL, 2005; SING et al., 1985).

A isoterma do Tipo IV geralmente representa adsorventes com maior volume de mesoporos, onde a adsorção ocorre em mono e multicamadas, seguindo inicialmente o mesmo comportamento da isoterma Tipo II. Na Figura 5, os dois patamares da isoterma IV indicam a adsorção de camada a camada. A isoterma do Tipo V representa adsorventes microporosos e está relacionada com a do Tipo III, em que a interação entre as moléculas do adsorvente é maior que as interações adsorvato-adsorvente. São formadas multicamadas desde baixas concentrações (BANSAL; GOYAL, 2005; MURANAKA, 2010). A última isoterma, do Tipo VI, representa adsorventes de superfície porosa não uniforme e capacidade de adsorção fortemente influenciada pela temperatura, apresentando diferentes degraus de adsorção em multicamadas. A partir da elevação destes degraus, é estimada a capacidade de adsorção de cada camada (BANSAL; GOYAL, 2005).

Nas isotermas do Tipo IV e V, observa-se o fenômeno da histerese, que ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção seguem comportamentos diferentes. Isso acontece devido à ocorrência da condensação capilar, que faz com que a pressão necessária para a condensação

do vapor na adsorção seja diferente da pressão para evaporação dos líquidos nos poros, na dessorção (BANSAL; GOYAL, 2005; PLENS, 2014).

A IUPAC (SING et al., 1985) define quatro diferentes tipos de histerese (Figura 6), que variam em função do formato dos poros.

Figura 6 – Tipos de histereses observadas na adsorção física de gases segundo a IUPAC

Fonte: Adaptado de Sing et al. (1985)

A histerese do tipo H1 possui duas curvas praticamente paralelas na vertical em uma pequena faixa de variação de pressão. Esse comportamento geralmente representa materiais porosos constituídos de esferas uniformes aglomeradas ou compactadas, com pequena distribuição de tamanhos de poro. Na histerese do tipo H2 apenas a curva da dessorção é praticamente vertical, ligada a poros em formato de garrafa. A histerese tipo H3 não apresenta limite de adsorção para aumentos de pressão, que caracteriza adsorventes agregados em forma de placa, que dão origem a poros do tipo fenda, também associados a histerese do tipo H4. Esta apresenta curvas paralelas para uma ampla faixa de valores de pressão (ROMBALDO, 2015; SING et al., 1985).

Além das propriedades texturais do material adsorvente determinadas com auxílio do modelo BET, a caracterização do CA pode ser realizada através de índices, como (DI BERNARDO; DANTAS, 2005b):

- Número de Melaço ou Índice de Descoloração, relacionado com a capacidade do CA em adsorver moléculas de grande massa molar;
- Índice de Fenol, que informa a quantidade de CA necessária para reduzir a 10% a massa em mg de fenol, em um litro de solução aquosa;
- Índice de Azul de Metileno, que indica a capacidade do CA em adsorver moléculas com dimensões na faixa de mesoporos, similares às do azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$);

- Número de Iodo, ligado à adsorção de moléculas de pequena massa molecular, expressando a massa de iodo adsorvida pelo CA em condições específicas.

Outros parâmetros como a massa específica aparente, pH, teor de cinzas e umidade também auxiliam na caracterização de carvões ativados. A massa específica aparente equivale à massa de carvão seco e compactado, que ocupa determinado volume, incluindo o mínimo de vazios entre os grãos. Em colunas de CAG com tamanho definido, esse parâmetro auxilia na determinação da massa de carvão necessária para seu preenchimento. O pH do CA depende dos agrupamentos químicos da superfície dos poros, que em solução, podem afetar na adsorção ao alterar a condição de estabilidade do adsorvato. Quando o valor de pH estiver em uma faixa em que o adsorvato fica sob a forma neutra, a adsorção pode ocorrer. Contudo, quando a faixa do pH deixar o adsorvato na forma ionizada, a sua afinidade pela água aumenta, e consequentemente a capacidade de adsorção do CA diminui (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011).

O teor de cinzas do CA deriva da matéria-prima que o constitui, pois equivale ao resíduo oriundo do processo produtivo, que não possui propriedades adsorptivas (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2012; SOARES, 1998). Para Çeçen e Aktaş (2012), quanto mais cinzas contidas no CA, maior a sua atração por água. Isso significa que CAPs com maior teor de cinzas tendem a não aderir às paredes dos tanques onde são aplicados. A umidade do CA contribui no seu peso e está associada às condições de produção, armazenamento e transporte desse material. Abiko, Furuse e Takano (2010) avaliaram a influência da umidade do CA na adsorção de gases. Para tanto, as amostras de CA à base de casca de coco foram pré-condicionadas ao equilíbrio com diferentes umidades relativas e depois testadas quanto à adsorção de seis gases orgânicos. Os autores observaram uma redução nos tempos de ruptura dos carvões submetidos a maiores umidade relativas.

Para CAGs, o tamanho e a distribuição dos grãos são parâmetros importantes que influenciam a cinética da adsorção e o desempenho da filtração ao longo das colunas. O ensaio de distribuição granulométrica com peneiras padronizadas é base para a determinação dessas características de uma amostra. Os diâmetros aparentes mais comuns de CAGs são de 1,68-0,42 mm (12x40 mesh) e 2,38-0,59 mm (8x30 mesh) (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011). A partir das curvas de distribuição granulométrica, é possível calcular (Equação 8) o coeficiente de desuniformidade (CD) da amostra. Segundo Di Bernardo e Sabogal-Paz (2008), quanto menor o valor desse coeficiente, mais uniforme será o material granular. Di Bernardo e Dantas (2005a) descreveram valores de CD na faixa de 1,5 a 2,0 para CAGs comercializados.

$$CD = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (8)$$

Em que:

D_{60} = tamanho de grão equivalente a 60% (em peso) do material passante no ensaio de distribuição granulométrica;

D_{10} = tamanho efetivo de grão, equivalente a 10% (em peso) do material passante no ensaio de distribuição granulométrica.

No Brasil, a determinação do número de iodo, da massa específica aparente e da umidade do CA seguem os Métodos Brasileiros de 1991 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) nº 3410 (NBR 12.073), 3413 (NBR 12.076) e 3414 (NBR 12.077), respectivamente. Esses parâmetros auxiliam na caracterização dos CAPs, para atender as condições mínimas exigíveis ao seu fornecimento no tratamento de águas de abastecimento público do país (Tabela 4), estabelecidas pela norma EB 2133/1991 (NBR 11.834).

A *American Water Works Association* (AWWA) também detalha, em suas normas B600/2010 para CAP e B604/2012 para CAG, parâmetros adequados a sua aplicabilidade no tratamento de água (Tabela 5).

Tabela 4 – Condições mínimas exigíveis para o fornecimento de CAP no tratamento de água para abastecimento público segundo a Norma EB-2133/91

Características	Limites
Número de Iodo (mg de I_2/g)	≥ 600
Umidade (% em massa)	$\leq 8,0$
Massa específica aparente (g/cm^3)	0,20 a 0,75

Fonte: Adaptado da Norma EB-2133 (1991).

Tabela 5 – Condições mínimas exigíveis para o fornecimento de CAP e CAG no tratamento de água para abastecimento público segundo as normas AWWA B600/2010 e B604/2012

Parâmetro	Limites	
	CAP	CAG
Área superficial total (m^2/g)	500 a 1.500	500 a 1.500
Massa específica aparente (g/cm^3)	0,20 a 0,75	$\geq 0,20$
Tamanho efetivo do poro (mm)	0,044	0,3 a 2,0
Número de Iodo (mg de I_2/g)	≥ 500	≥ 500
Coefficiente de uniformidade	-	$\leq 2,1$
Umidade (%)	≤ 8	≤ 8
Teor de cinzas (%)	-	≤ 8

Fonte: Adaptado de Brady e Moran (2012).

As características do contaminante específico (adsorvato), como sua massa molecular e os grupos funcionais de sua molécula, também influenciam a eficiência da adsorção.

Igualmente importantes são as condições experimentais, que incluem pH, temperatura, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, agitação e a presença de compostos em água que podem competir pelos mesmos sítios de adsorção que o poluente (KURODA et al., 2005; REALI; SABOGAL-PAZ; DANIEL, 2013).

Diante desses conceitos, o uso de resíduos para a produção de CA e a possibilidade de seu reaproveitamento, tem feito com que diversos pesquisadores avaliem a sua aplicabilidade no tratamento avançado de água (Tabela 6). Nestas avaliações, destaca-se o bom desempenho dos CAs principalmente na remoção de micropoluentes emergentes, como a MC, em escala laboratorial e piloto.

Tabela 6 – Estudos voltados ao uso de carvão ativado para remoção de microcistina da água

Referência	Metodologia	Resultados principais
Drogui et al. (2012)	Avaliação da adsorção de MC-LR em dois sistemas: escala piloto de CAG e aplicação de diferentes dosagens de CAP.	A planta piloto em operação contínua e tempo de contato de 7,5 min, removeu até 99% da toxina, e a aplicação de 100 mg/L de CAP removeu 86%.
Ho et al. (2011)	Avaliação da adsorção de 4 variantes de microcistina a 22 µg/L: RR (4 µg/L), YR (4 µg/L), LR (10 µg/L) e LA (4 µg/L), por dois CAPs comerciais.	Observação de uma adsorção progressiva das variantes: MC-LA < MC-LR < MC-YR < MC-RR.
Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009)	Avaliação da adsorção de MC em concentração inicial na faixa de 100 µg/L por 5 CAPs de: madeira, casca de coco, osso e antracito.	Os CAPs de madeira com maior adsorção por iodo e maior volume de micro e mesoporos, apresentaram maior capacidade máxima adsortiva ($q_{e,máx}$) de MC.
Albuquerque Júnior et al. (2008b)	Avaliação da capacidade adsortiva de carvões a base bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco seco para remoção de MC-LR.	Remoção de MC-LR na faixa de 61,3 a 98,7%.
Albuquerque Júnior et al. (2006)	Uso de CA a partir de resíduos de madeira de pinus para remoção de MC-LR.	Valores de remoção próximos a 99,3%.
Pyo e Moon (2005)	Avaliação da adsorção de MC-LR por CA a partir de fibras sintéticas.	Para um tempo de contato de 5 min, foi observada remoção de 95% de MC-LR.
Warhurst et al. (1997)	Uso 10 e 50 mg de CA produzido a partir da casca da semente de <i>Moringa Oleifera</i> para remoção de 20 µg/L de MC-LR.	Remoções de MC-LR na faixa de 93,8 a 99,6% após 24h de tempo de contato.

Continuação da Tabela 6

Lambert, Holmes e Hrudey (1996)	Estudo da eficiência de remoção de MC-LR em um sistema de tratamento de água de ciclo completo combinado com a adsorção utilizando CAP e CAG comerciais.	Valores de remoção na faixa de 80%, deixando uma concentração residual de 0,1-0,5 µg/L de MC-LR.
Donati et al. (1994)	Avaliação da adsorção de MC-LR por 8 diferentes CAPs.	Os CAPs à base de madeira apresentaram o melhor desempenho, enquanto que aqueles à base de casca de coco e turfa apresenta fraca capacidade de adsorção.

Com isso, verifica-se que o CA tanto comercial quanto à base de materiais alternativos tem se mostrado eficiente na remoção de microcistinas, ressalvada a necessidade de ponderação dos resultados com as condições experimentais em que foram desenvolvidos e os compostos presentes em água que podem competir pelos sítios de adsorção. Além disso, é importante que os estudos da capacidade adsorptiva dos carvões sobre cianotoxinas não se limitem àqueles realizados em laboratório e busquem parâmetros que permitam a sua reprodução em escala aplicável a ETAs reais, para atuar efetivamente na minimização da incidência de intoxicações por água contaminada.

4 METODOLOGIA

Essa pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE) do Departamento de Hidráulica e Saneamento – USP/São Carlos, seguindo as etapas da Figura 7. As análises em retângulos pontilhados foram realizadas por laboratórios externos que possuíam os equipamentos necessários.

Figura 7 – Fluxograma metodológico da pesquisa

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Foram selecionados oito carvões ativados, sendo seis disponíveis comercialmente por fabricantes com unidades no Brasil e os outros dois produzidos e fornecidos pela equipe do Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP) *campus* Santa Bárbara d'Oeste-SP, coordenado pelo Prof. Manoel Orlando Alvarez Méndez.

Segundo os fornecedores, todos os carvões (Tabela 7) passaram por ativação física com vapor de água, ressaltando que o carvão do Fabricante A foi produzido em Marshall, Texas, EUA, e após ativação passou por uma lavagem ácida.

Tabela 7 – Características básicas dos carvões analisados

Fabricante	Estrutura	Matéria-prima	Granulometria*		Nomenclatura
			mesh	mm	
A	granular	linhito	8x30	2,38x0,595	CGLIN
B	granular	casca de coco	6x10	3,36x2,00	CGCO1
C	granular	casca de coco	12x25	1,68x0,707	CGCO2
	granular	hulha betuminosa			CGHU
LMC	granular	casca de coco	>8 ¹	>2,38 ¹	CGCO3
	granular	casca de macadâmia			CGMAC
D	granular	casca de coco	12x40 < 325	1,68x0,420 < 0,044	CGCO4
	pulverizado	pinus			CPPIN

¹Limite superior de distribuição granulométrica não informado

*Valores fornecidos pelos fabricantes

Para caracterizar os carvões e estimar a sua capacidade adsortiva na fase líquida, foram realizados, em triplicata, ensaios de determinação dos parâmetros: umidade, teor de cinzas, pH, massa específica aparente (MEA), Número de Iodo (NI), Índice de Azul de Metileno (IAM) e coeficiente de desuniformidade (CD) associado a curva de distribuição granulométrica.

Segundo procedimentos da Norma MB-3.414/91 (NBR 12.077), o teor de umidade (%) foi quantificado pela estimativa da água evaporada de uma massa úmida fixa (5,0 g) de carvão após secagem em estufa a $130 \pm 5^\circ\text{C}$ por 3h.

O teor de cinzas (%) foi determinado com base na Norma *Japanese Industrial Standard* (JIS) K 1.474/2014 com adaptações, e representa a fração de carvão resultante da calcinação de 1,0 g em mufla a 900°C por 1 h. Conforme esta mesma norma, o valor de pH foi medido na suspensão aquosa resultante do contato de água deionizada com carvão, depois de fervidos por 5 min.

A MEA representa a massa de amostra compactada (g) por unidade de volume (cm³), determinada com auxílio da Norma MB-3.413 (NBR 12.076).

Para estimar os quatro parâmetros mencionados, os carvões foram utilizados conforme fornecidos pelos fabricantes, enquanto que para a determinação do NI e IAM, os CAGs foram moídos em Moinho de Facas Solab tipo Willey (SL-31) e peneirados no Agitador de Peneiras Eletromecânico Solotest. Utilizou-se o material moído passante pela peneira ABNT 48, de abertura de 300 µm. A moagem teve o intuito de auxiliar na adsorção por facilitar o processo de transferência de massa para dentro dos poros com a redução da área superficial específica dos carvões. Embora o tamanho dos grãos tenha sido alterado, a estrutura dos poros foi mantida, considerando que estes se encontram na faixa de nanômetros.

A determinação do NI seguiu, com adaptações, o procedimento descrito na norma MB 3.410/1991 (NBR 12.073), que estima a massa de iodo (mg I₂) adsorvida por grama de carvão, quando a concentração do filtrado residual é de 0,02 N. No desenvolvimento do método, utilizou-se ácido clorídrico (HCl) 1:5 (v/v) para umidificação do carvão, solução indicadora de amido 0,5% e solução de tiosulfato de sódio 0,1 N para titulação. Cerca de 100,0 mL da solução de iodo 0,1 N foram mantidos em contato com uma massa conhecida de carvão por 30s, filtrando-se a mistura por gravidade com papel filtro qualitativo Nalgon (80 g/m², porosidade: 3 µm). O NI foi calculado a partir do volume total de tiosulfato gasto na titulação do iodo.

De acordo com a norma JIS K 1.474/2014, o IAM foi determinado a partir da isoterma que avalia o desempenho de diferentes massas de carvão em adsorver o corante azul de metileno (AM). Foram adotadas massas de 5,0 a 250,0 mg, conforme testes prévios e recomendações da norma, mantidas em contato com 25,0 mL da solução de trabalho de AM (1,2 g/L). O tempo de contato foi de 30 min, sob agitação de 160 rpm em Mesa Agitadora de Frascos 109-3, movimento orbital, Ethik Technology. Após esse período, a mistura foi filtrada por gravidade com papel filtro qualitativo Nalgon (80 g/m², porosidade: 3 µm).

Para o preparo da solução de trabalho, a massa a ser pesada foi inicialmente corrigida determinando-se, em duplicata, seu teor de umidade (Equação 9) após secagem de 1,0 g de AM em estufa a 105 ± 5°C por 4h. Este procedimento é importante, uma vez que o corante não pode ser utilizado seco por ter suas propriedades alteradas.

$$S' = S \cdot \left(\frac{1}{1000 \cdot W} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

Em que:

S' = massa inicial de azul de metileno;

S = massa de azul de metileno após a secagem;

W = teor de umidade em base seca (%).

Determinada a umidade, foram pesados 1,2 g corrigidos de AM para cada litro de solução tampão de Fosfato de Potássio Monobásico anidro P.A. (KH_2PO_4 , 9,08 g/L) e Fosfato de Sódio Bibásico Dodecahidratado P.A. ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 23,88 g/L), na proporção de 4:6. Esta solução tampão foi utilizada, conforme destacado por Kuroda (2006), para manter o pH constante em 7,0, o que minimiza interferências negativas sobre a adsorção do AM decorrentes das variações de pH. Para remover impurezas que eventualmente interferissem na leitura das concentrações de AM, a solução tampão foi filtrada a vácuo com membrana de nitrato de celulose (0,45 μm).

O comprimento de onda (λ) de 665 nm foi utilizado para a leitura das concentrações residuais de AM no espectrofotômetro Hach DR/4000V a partir de uma curva de calibração.

A massa de AM adsorvida por massa de carvão foi calculada conforme a Equação 10, e o IAM determinado pela Equação 11 para uma concentração do filtrado residual de 0,24 mg/L.

$$A_M = \frac{(C_o - C) \cdot \frac{25}{1000}}{S} \quad (10)$$

Em que:

A_M = massa de azul de metileno adsorvida por massa de carvão (mg/g);

C_o = concentração inicial de azul de metileno ($\sim 1,2$ g/L);

C = concentração final de azul de metileno (mg/L);

S = massa de carvão (g);

25/1000 = volume de azul de metileno (mL)/fator de conversão

$$M = \frac{Q}{1,2} \quad (11)$$

Em que:

M = desempenho da adsorção de azul de metileno (mL/g);

Q = massa de azul de metileno adsorvida para uma concentração residual de 0,24 mg/L (mg/g);

1,2 = concentração de solução inicial de azul de metileno (g/L) - massa úmida

A distribuição granulométrica dos CAGs foi determinada seguindo as instruções da norma JIS K 1.474/2014, adotando uma massa de 130,0 g de amostra seca em estufa a $115 \pm$

5°C por 3 h. Foram selecionadas seis peneiras com aberturas de 0,15; 0,30; 0,425; 0,60; 1,18 e 2,00 mm. O conjunto (peneiras + carvão ativado) foi mantido sob vibração por 10 min no Agitador de Peneiras Eletromecânico Solotest. Pesou-se a quantidade de carvão retida em cada peneira para a montagem da curva de distribuição granulométrica e cálculo do CD (Equação 8).

A capacidade de adsorção dos carvões em fase gasosa foi avaliada no LMC da UNIMEP no equipamento Autosorb-1 (Quantachrome Corporation), fornecendo valores de área superficial específica (ASE) por meio da análise da adsorção de gás nitrogênio (N₂) a temperatura de 77 K. A isoterma do modelo BET (Equação 7) foi utilizada para a interpretação dos resultados. O equipamento também forneceu valores de distribuição e tamanho dos poros pelo método nLDFT (*non-Local Density Function Theory*) e volume de microporos pelo método *t-plot*.

A quantificação dos elementos químicos presentes na superfície de cada carvão foi realizada por meio de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP-SC) no equipamento EDX LINK ANALYTICAL (*Isis System Series 300*), em área amostral de 320x320 µm. Este equipamento possui detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (*Atmosphere Thin Window*), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm², acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Para a análise, utilizou-se padrão de cobalto para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A partir desse procedimento, foi possível quantificar principalmente o teor de carbono (%) de cada amostra e inferir sobre a relação desse parâmetro com a capacidade de adsorção dos carvões.

Na CAQI, também foram registradas fotomicrografias dos carvões ativados a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e I probe de 200 pA. As amostras foram previamente recobertas com 6 nm de ouro em um metalizador *Coating System* BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. As condições de metalização foram: pressão na câmara = $2,00 \cdot 10^{-2}$ mbar; corrente = 60 mA; taxa de deposição 0,60 nm/s. As imagens foram obtidas a partir das amostras de CAG trituradas, permitindo uma análise da estrutura e da distribuição dos poros, para avaliação da influência desses fatores na capacidade de adsorção da toxina estudada.

4.2 OBTENÇÃO DO EXTRATO DE MICROCISTINA-LR

O extrato de microcistina-LR (MC-LR) utilizado na pesquisa foi preparado por meio do cultivo de cepa tóxica de *Microcystis aeruginosa* (código BB005) por Ortolan (2016). Tal linhagem foi isolada a partir do reservatório de Barra Bonita (22°31'15"S e 48°31'43"O), São Paulo, e depositada na Coleção de Cultura de Microalgas (WDCM835) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), coordenada pelo professor Armando Augusto Henriques Vieira.

O cultivo da cianobactéria foi realizado em meio WC, mantido em fotoperíodo de 12 h, temperatura de $24 \pm 1^\circ\text{C}$, sob aeração e intensidade luminosa de $60 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, em fotobiorreator aeróbio de aproximadamente 160 L, sem condições de assepsia. Decorridos 30 dias de crescimento, em que a fase estacionária foi atingida, a cultura foi transferida para garrafas PET de 2 L. As garrafas passaram pelo processo de congelamento e descongelamento (quatro vezes) para promover a lise celular das cianobactérias e liberação da microcistina intracelular no meio (ORTOLAN, 2016).

Para retirar o material suspenso resultante da quebra das células das cianobactérias, a solução foi centrifugada por 10 min, a 11.000 rpm e 4°C em Centrífuga 5804 R Eppendorf. Na Figura 8, tem-se o extrato de toxina (a) antes e (b) depois da centrifugação.

Figura 8 – Extrato do cultivo de *Microcystis aeruginosa* (a) bruto e (b) centrifugado

A concentração de microcistina da amostra centrifugada foi estimada por ELISA utilizando a Lavadora de Frascos série Atlantis, a Leitora de Microplacas série Expert Plus e o

kit de microcistinas em placa Beacon. Esta amostra foi utilizada nos ensaios de adsorção com os oito carvões.

A variante MC-LR, predominante no extrato, foi determinada pelo método químico *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry* (LC-MS/MS) no Laboratório de Toxinas e Produtos Naturais de Algas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas (LTPNA/FCF) da USP-SP.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR

A avaliação da capacidade adsorptiva dos carvões (Tabela 7) foi realizada conforme recomendações da norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D 3860/2014. A norma ampara a determinação da quantidade removida de certos compostos por adsorção, e permite esitmar a capacidade do carvão ativado a partir de uma isoterma que segue o modelo de Freundlich (Equação 4).

Para os ensaios, os CAGs foram triturados e peneirados nas mesmas condições estabelecidas para quantificação dos parâmetros NI e IAM. Antes da pesagem, todos os carvões foram secos em estufa a 150 ± 5 °C por 3 h.

O extrato concentrado com cerca de 400,0 µg/L de microcistina, obtido após centrifugação, foi diluído com água deionizada para preparar a água de estudo (AE) com concentração próxima a 100,0 µg/L – valor determinado para minimizar erros e permitir a confiável quantificação dos resultados pelo método ELISA.

Inicialmente, foi determinado o tempo de contato ideal (tempo de equilíbrio – TE) entre as amostras de carvão e a AE por meio de teste com 1, 2, 4, 8 e 24 h. A definição desses valores-teste considera o tempo de duas horas recomendado pela norma ASTM D 3860/2014 e a observação de Zago (2010) sobre carvões que podem levar cerca de dias para atingir o equilíbrio. Os testes foram realizados em duplicata, a temperatura ambiente de $24,5 \pm 0,4$ °C, adotando-se uma massa fixa para cada carvão (Tabela 8). As massas foram estabelecidas a partir dos resultados da caracterização indireta de micro e mesoporosidade dos carvões: NI e IAM, ponderando com os valores sugeridos pela norma (Tabela 9).

O volume total da mistura foi de 100,0 mL, trabalhando em erlenmeyers de 250 mL fechados e mantidos sob agitação de 200 rpm. Após a agitação, as misturas foram imediatamente filtradas a vácuo em membranas de nylon (0,45 µm). O filtrado foi acondicionado em tubos do tipo Falcon (50,0 mL) para quantificação da microcistina por ELISA.

Tabela 8 – Dosagens de carvão fixas adotadas para determinação do tempo de equilíbrio

Carvão	Dosagem de carvão ativado (mg/L)
CGLIN	20,0
CGCO1	50,0
CGCO2 CGHU	20,0
CGCO3	10,0
CGMAC	50,0
CGCO4 CPPIN	10,0

Tabela 9 – Massas de carvão ativado e volumes amostrais sugeridos pela norma ASTM D 3860/14

Concentração do adsorvato (mg/L)	Volume da solução (mL)	Massa de carvão ativado sugerida (g)
≤ 10	500	0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,025 e 0,050
> 10 - 100	100	0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 2,0 e 4,0
> 100	100	0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0

Fonte: ASTM (2014b)

Fixado o TE, novos experimentos foram realizados, a temperatura ambiente de $27,1 \pm 0,9$ °C, variando-se a massa de carvão. As dosagens adotadas variaram de 5,0 a 375,0 mg/L (Tabela 10) em um volume total de mistura de 200,0 mL. Foram seguidas as mesmas condições de água de estudo, agitação, filtração da mistura, armazenamento de amostra e quantificação da toxina, daquelas adotadas para determinação do TE.

Tabela 10 – Variação das dosagens de carvão adotadas para confecção da isoterma de adsorção

Carvão	Dosagem de carvão ativado (mg/L)
CGLIN	5; 20; 40; 60; 80; 100
CGCO1 CGCO2 CGHU	5; 25; 75; 125; 250; 375
CGCO3	5; 25; 50; 75; 100; 125
CGMAC	5; 25; 75; 125; 250; 375
CGCO4	5; 25; 50; 75; 100; 125
CPPIN	5; 25; 75; 125; 250; 375

A capacidade adsorptiva dos carvões foi interpretada pela plotagem dos dados em isotermas baseadas nos modelos de Langmuir e Freundlich, apontando aquele em que os dados apresentaram um melhor coeficiente de determinação (r^2), destacando os carvões de melhor desempenho. Além disso, o processo de decaimento da concentração de toxina devido ao aumento das dosagens de carvão foi avaliado pelas regressões linear e exponencial.

4.4 ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR EM COLUNAS DE CAG EM ESCALA DE BANCADA

Estes experimentos buscaram verificar a capacidade de adsorção dos CAG na forma como são comercializados, confrontando com os resultados dos ensaios de adsorção dos carvões triturados.

A avaliação do desempenho das colunas seguiu a norma ASTM D 6586/2014, que abrange a prática de adsorção em CAG de contaminantes solúveis em água em um sistema de *Rapid Small-Scale Column Tests* (RSSCT) – base para o dimensionamento de sistemas de CAG em escala real.

- **Montagem das colunas de CAG**

Foram montadas 14 colunas de iguais características estruturais (Figuras 9 e 10) considerando a realização de testes em duplicata com os sete diferentes CAGs. As colunas foram confeccionadas com tubos de PVC de 40,0 mm de diâmetro externo, 2,5 mm de espessura e 50,0 cm de altura. O fundo da estrutura foi composto por um adaptador soldável curto com bolsa e rosca para registro conectado a um cap soldável, ambos de PVC com 40,0 mm de diâmetro interno. No cap, encaixou-se um espigão de aço inox 316 ¼" para a saída e coleta do efluente com auxílio de mangueiras de silicone ($\phi_{\text{int}} = 6,9$ mm) e poliuretano ($\phi_{\text{int}} = 3,7$ mm) ligadas a uma conexão pneumática tipo “T” união ¼". As conexões entre os materiais de PVC foram vedadas com cola silicone e fita veda rosca.

Em cada coluna, entre o encaixe do adaptador e o cap, foi fixada horizontalmente, por pressão, uma tela de nylon com abertura de 400 μm a fim de sustentar o leito de carvão. Com isso, os carvões foram peneirados com a peneira ABNT 40, de abertura de 425 μm , utilizando-se o material retido. Adotou-se uma coluna com altura de leito de 30,0 cm para a devida observação do processo de adsorção, considerando uma borda livre no tubo de 20,0 cm para a alimentação do leito.

A mangueira de silicone encaixada ao espigão foi cortada em 60,0 cm de extensão e a de poliuretano para coleta do efluente em 6,0 cm. O conjunto de mangueiras e conexão pneumática funcionou como um dispositivo “quebra-sifão”, para manter o nível da água dentro da coluna logo cima do topo do leito, uma vez que o CAG deve permanecer sempre submerso.

Figura 9 – Vista frontal e corte da estrutura das colunas de CAG utilizadas nos experimentos

Figura 10 – Estrutura da coluna de CAG utilizada nos experimentos

- **Preparação do material adsorvente**

O material adsorvente foi previamente lavado em água deionizada corrente e seco a $150 \pm 5^\circ\text{C}$ em estufa por 4h, passando por novas lavagens com doses de água deionizada, assim como realizado por Touma (2013). A remoção das partículas finas por meio desse processo buscou reduzir a perda de carga da coluna e minimizar a formação de caminhos preferenciais.

Após a lavagem, o carvão foi mantido em repouso em água deionizada por cerca de 24h, sendo em seguida submetido à fervura por 10 min para a introdução de água nos vazios dos grãos. Esse tempo foi estabelecido pela Norma ASTM D 6586/2014. Segundo Touma (2013), o repouso em água junto ao processo de desaeração do carvão facilita a adsorção ao abrir passagem sobre a superfície de poros ativos.

O material adsorvente foi disposto nas colunas já preenchidas com água deionizada, mantido sempre submerso.

- **Operação das colunas de CAG**

As colunas foram operadas de forma intermitente, padronizando em todos os experimentos a coleta de efluentes de 19 alimentações em cada leito de CAG ao longo de 9h30, com intervalos de 30 min entre uma alimentação e outra. As alimentações foram feitas a partir de uma única solução de toxina (aproximadamente 100 µg/L) para cada duplicata de coluna de carvão.

Simplificadamente, a água com concentração conhecida de toxina foi adicionada manualmente ao leito e mantida em contato com o carvão por 30 min para a ocorrência da adsorção. Após o tempo estipulado, nova alimentação foi feita, coletando-se, ao mesmo tempo, o fluido de saída para posterior quantificação da toxina por ELISA.

O volume das alimentações (Equação 12) foi estimado individualmente, a partir da medição do volume de vazios do leito somado ao volume ocupado pelo fundo de cada coluna e pelas mangueiras de silicone e poliuretano.

$$V_{\text{alim}} = V_{\text{vazios}} + V_{\text{fundo}} + V_{\text{mang}} \quad (12)$$

Em que:

V_{alim} = volume de cada alimentação de determinada coluna de CAG (mL);

V_{vazios} = volume de água ocupado ao longo do leito de CAG (mL);

V_{fundo} = volume de água contido no fundo da estrutura da coluna de CAG (mL);

V_{mang} = volume de água contido nas mangueiras de silicone de poliuretano (mL).

É importante destacar que apenas o volume de vazios (V_{vazios}) foi aquele que permaneceu em contato com o leito durante o tempo estipulado, a partir do qual foi coletada amostra em tubos tipo Falcon (50,0 mL). Com isso, no momento de coleta do efluente, descartava-se a primeira porção de volume de saída ($V_{\text{fundo}} + V_{\text{mang}}$), cuidadosamente medido antes dos ensaios.

A eficiência do processo de adsorção (%) foi analisada por meio das concentrações de microcistina na água de entrada e saída de cada coluna ao longo das alimentações, com atenção para o limite de 1,0 µg/L de MC, estabelecido Portaria MS nº 2.914/2011 para água potável. Além disso, a estimativa do processo de saturação do leito foi avaliada pelo ajuste dos dados aos modelos polinomial e exponencial, que relacionaram a concentração de toxina efluente e o número de alimentações no decorrer do experimento.

A massa de carvão (g) constituinte em cada coluna foi determinada ao final dos experimentos.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para auxiliar a discussão sobre a inter-relação das características dos CAs entre si e sua capacidade de adsorção de MC-LR, utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson (r). Trata-se de um índice adimensional, que varia entre -1,0 e 1,0, e reflete a extensão de uma relação linear entre dois conjuntos de dados (FIGUEIREDO-FILHO; SILVA JÚNIOR, 2009). Para $r \geq 0,7$, foi considerado que a correlação existe e é positiva, para $r \leq -0,7$, a correlação foi considerada inversa, quando um parâmetro aumentou o outro diminuiu. Valores de r próximos a zero indicaram que não existe correlação linear entre determinados dados. Além disso, os resultados obtidos nos testes de caracterização e nos ensaios de adsorção em escala de bancada foram tratados estatisticamente pela Análise de Componentes Principais (PCA) no *software Statistica 13.0*[®]. Por meio da técnica PCA, as variáveis em estudo foram linearizadas e hierarquizadas em fatores, para descrição da sua importância para explicação da variabilidade dos dados (DUTEMAN, 1989).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Na etapa de caracterização dos oito carvões ativados (Tabela 7) realizada no Laboratório BIOTACE, foram determinados valores de umidade, teor de cinzas, massa específica aparente (MEA), pH, Número de Iodo (NI), Índice de Azul de Metileno (IAM) e coeficiente de desuniformidade (CD) associado a curva de distribuição granulométrica. Os resultados apresentados nas Figuras 11, 12 e 13 representam a média da triplicata de valores de cada parâmetro com a respectiva barra de erros (em vermelho) referente ao desvio padrão.

Todos os carvões à base de casca de coco, ainda que sejam de diferentes fabricantes, apresentaram teor de umidade (%) acima do limite máximo estabelecido pela AWWA B604/2012 (em vermelho) para CAGs, de 8% (Figura 11a). Essa mesma condição foi observada para o CAP à base de madeira de pinus (CPPIN) segundo as normas AWWA B600/2010 e ABNT EB2133/1991 (em azul) para carvões pulverizados. A semelhança de resultados dos carvões de casca de coco (de 8,2 a 12,7%) indica que a matéria-prima pode influenciar na capacidade de impregnação de vapor d'água no material ativado.

Figura 11 – Caracterização das amostras de CA quanto (a) umidade, (b) teor de cinzas e (c) MEA

A elevada umidade natural da madeira de pinus (ALMEIDA et al., 2014) pode ter resultado no maior teor de umidade observado para o CPPIN de 15,5%, em relação as demais amostras. Rengaraj et al. (2002) observaram teor de umidade na faixa de 18% em amostra de CA obtida a partir da fibra de tronco de palma. Para CA de babaçu, Martinez et al. (2011) relataram umidades de 3,6 e 6,4%.

Zago (2010) destacou que as variações nos valores de umidade não dependem apenas da característica do carvão, mas também da forma como são fabricados, armazenados e transportados. O clima também pode ser um fator interferente, pois o CGLIN foi o único produzido fora do país e que apresentou o menor valor de umidade (abaixo de 2%). Segundo Bansal e Goyal (2005), no geral, a umidade das amostras de carvão ativado interfere na impregnação dos contaminantes gasosos, o que indica pouca interferência dessa propriedade nos processos de adsorção aquosa. Contudo, considerando que existe um limite de umidade estabelecido em norma, neste caso, seriam satisfatórios no tratamento de água, apenas os dois carvões de origem mineral CGLIN e CGHU, e o carvão de casca de macadâmia (CGMAC).

Para o teor de cinzas, a norma AWWA B604/2012 também estabelece um limite máximo de 8%, que foi satisfeito por quatro das sete amostras de CAG (Figura 11b). Com isso, segundo este parâmetro, apenas as carvões CGCO2, CGCO3, CGMAC e CGCO4 estariam adequados para o uso no tratamento de água. Elevado teor de cinzas (15%) foi observado para o CGLIN em relação aos carvões estudados, indicando maior porcentagem de resíduos em sua amostra. Estes resíduos incluem impurezas inorgânicas resultantes da ignição do material ativado (ZAGO, 2010), que reduzem sua capacidade adsorptiva. O CGHU também apresentou elevado valor de cinzas (14%). Ambos os resultados indicam que os carvões de origem mineral (CGLIN e CGHU) apresentam maior proporção de inorgânicos que os demais carvões de origem vegetal estudados. Ainda que as normas de CAP não estabeleçam um limite de cinzas, é possível notar que o CPPIN apresentou um teor (5,7%) dentro do limite estabelecido para os CAGs.

Rengaraj et al. (2002) encontraram valores de cinzas ainda menores (na faixa de 1,2%) para CA produzido a partir de madeira. Três dos quatro carvões à base de coco apresentaram cinzas dentro do valor considerado satisfatório para o uso no tratamento de água. Os baixos valores de cinzas dos dois carvões produzidos no LMC (CGCO3 e CGMAC) podem indicar que o processo de fabricação interfere na sua porcentagem de resíduos. Isso porque, na carbonização e ativação, as taxas de aquecimento regulam a velocidade de “queima” do material, podendo produzir resíduos que não possuem característica ativa para a adsorção. O processo produtivo dos carvões do Fabricante D (CGC4 e CPPIN) também levaram a teores

de cinzas semelhantes, ainda que estes carvões não possuam a mesma forma estrutural. Já o carvão CGHU apresentou o dobro de cinzas do carvão CGCO₂, ambos produzidos pelo mesmo fabricante. Essa diferença possivelmente se deve às diferentes proporções de inorgânicos entre o carvão de origem vegetal (coco) e o mineral (hulha betuminosa).

Em relação ao parâmetro MEA, todas as amostras de CAG se encontraram satisfatoriamente acima do limite mínimo de 0,2 g/cm³ estabelecido em norma (Figura 11c). O carvão em pó CPPIN também apresentou MEA dentro do intervalo (0,2 a 0,75 g/cm³) fixado pelas normas AWWA B600/2010 e EB2133/1991 para o uso desse tipo de carvão no tratamento de água. Em geral, todos os valores de MEA variaram entre 0,4 e aproximadamente 0,7 g/cm³, próximo ao intervalo típico de CAGs produzidos a partir de hulha betuminosa, linhito e casca de coco: 0,35 a 0,65 g/cm³ (SUMMERS; KNAPPE; SNOEYINK, 2011). Neste caso, não foram observados valores semelhantes para carvões de mesma origem, uma vez que a MEA representa a densidade das amostras ligada à estrutura dos grãos, isto é, sua granulometria. O carvão à base de linhito (CGLIN) foi aquele que apresentou o menor valor de MEA (0,41 g/cm³), seguido pelo CAP de pinus (0,43 g/cm³).

Valores de MEA na faixa de 0,2 a 0,3 g/cm³ foram encontrados por Peláez-Cid et al. (2016) para carvões produzidos a partir de casca de pera espinhosa, hastes de brócolis e sementes de sapoti branco, ativados a 400°C com H₃PO₄. Rengaraj et al. (2002) encontraram MEA de 0,34 g/cm³ para CA de tronco de palma. Ahmedna, Marshall e Rao (2000) submeteram amostras de casca de noz-pecã a diferentes condições de ativação física (com CO₂) e química (com H₃PO₄), variando temperatura (450 e 800°C) e tempo de ativação (1, 2, 4, 6 e 8h). Os resultados retornaram valores de MEA pouco variáveis, de 0,32 a 0,45 g/cm³, indicando que o processo produtivo interferiu pouco na formação dos grãos da amostra. Possivelmente, a MEA depende principalmente da etapa de preparação da matéria-prima, que consiste no seu tritramento para ser inserida nos fornos para carbonização e ativação.

Metade das amostras apresentaram valores de pH (Figura 12a) próximos a neutralidade (6,1 a 7,7). Entre os CAGs avaliados, o menor valor de pH (5,6) referente ao CGLIN possivelmente se deve à lavagem ácida feita neste carvão ao final do processo produtivo, conforme informado pelo fabricante. Os carvões produzidos no LMC (CGCO₃ e CGMAC) apresentaram valores semelhantes de pH (9,4 e 9,5), indicando que o processo produtivo do laboratório induziu a formação de grupamentos químicos de natureza básica na superfície de seus poros. Valores de pH semelhantes não foram observados para os carvões do Fabricante D (CGCO₄ e CPPIN). Em geral, o valor de pH não foi semelhante para carvões de mesma matéria-prima.

Figura 12 – Caracterização das amostras de CA quanto (a) pH, (b) NI e (c) IAM

Martinez et al. (2011) também encontraram valores de pH na faixa alcalina (9,6) para CAP e CAG de babaçu, e ressaltaram a importância da determinação deste parâmetro por estar relacionado às interações eletrostáticas que regem o processo de adsorção. No estudo de Ahmedna, Marshall e Rao (2000), foram observados valores de pH para CA na faixa de 6 a 8, sendo o menor valor referente a amostra ativada quimicamente. Huang, Cheng e Cheng (2007) observaram que a adsorção de MC-LR aumentou com diminuição do pH de 8 para 3, por três carvões comerciais.

Analisando a capacidade adsorptiva dos carvões pelo NI, apenas o CGCO1 não apresentou resultado dentro do limite de 500 mgI₂/g fixado pela norma da AWWA para CAG (Figura 12b). Sob este parâmetro e as condições experimentais realizadas, o carvão do Fabricante B não é indicado para aplicação no sistema de tratamento de água por possuir baixa capacidade adsorptiva de moléculas com dimensões semelhantes às do iodo. O elevado NI do CGCO3 (990,0 mgI₂/g) pode indicar que este carvão possui elevado volume microporoso em sua estrutura, seguido pelo CGCO4 (813,9 mgI₂/g). Segundo Baçaoui et al. (2001), existe essa relação indireta entre o volume microporoso do CA e a molécula de iodo devido ao seu pequeno tamanho – aproximadamente 0,27 nm (GÁLVEZ et al., 2013) – que permite sua penetração nos microporos. Em relação aos limites fixados para o CAP, observa-se na Figura 12b a representação de dois valores de referência. A norma da AWWA B600/2010 estabelece NI acima de 500 mgI₂/g, já a norma brasileira EB 2133/1991 fixa o valor mínimo de 600 mgI₂/g. Ainda que haja maior rigor pela norma brasileira, o CPPIN apresentou um elevado NI (845,75 mgI₂/g), respeitando os dois limites estabelecidos.

Em seu estudo, Kuroda et al. (2005) caracterizaram dez carvões ativados, dentre eles, os CAGs de endocarpo de coco apresentaram NI de 844,8 a 936,3 mgI₂/g, próximos aos valores encontrados para os CGCO3 e CGCO4. Quanto aos CAPs à base de madeira, os autores encontraram valores muito variáveis (465,1 a 1019,0 mgI₂/g), intervalo no qual se enquadra o CPPIN com NI de 842,8 mgI₂/g. Valores maiores de NI (953 e 964 mgI₂/g) para dois CAPs de madeira foram determinados por Donati et al. (1994), enquanto que Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009) encontraram NI de 832 e 863 mgI₂/g, também estudando dois CAPs de madeira. Estes resultados sugerem que o material de origem do CA não é o único determinante do volume microporoso da amostra. Diante disso, Saka (2012) analisou a interferência do processo de ativação química com ZnCl₂ da casca de noz variando parâmetros, como: porcentagem e tempo de impregnação do composto; temperatura e tempo de ativação. Os resultados apontaram uma significativa redução no NI (de 1209 mgI₂/g para 37 mgI₂/g) das amostras devido, principalmente, à redução da temperatura de ativação (de 600

para 300°C). O autor também constatou que a duplicação do tempo de ativação na temperatura de 600°C reduziu o NI à metade, ou seja, ao submeter a casca de noz a altas temperaturas por muito tempo, a sua capacidade adsortiva foi reduzida pela formação de cinzas (resultante da queima de parte do material).

O IAM (Figura 12c), em mg de azul de metileno (AM) por grama de amostra de carvão, não possui regulamentação que estabeleça um limite adequado, contudo, são esperados valores elevados referentes a alta capacidade adsortiva. Entre todos os carvões analisados, dois à base de casca de coco, CGCO3 e CGCO4, apresentaram os maiores IAM de 209,3 mg/g e 193,9 mg/g, respectivamente. Estes valores apontam que ambos os carvões possuem maior volume de mesoporos que os demais, uma vez que as dimensões da molécula do AM, de aproximadamente $1,7 \times 0,8 \times 0,3 \text{ nm}^3$ (UMEMURA; SHINOHARA; SCHOONHEYDT, 2009), estão próximas à faixa de classificação de mesoporos da IUPAC (ROUQUEROL et al., 1994). Em relação aos demais CAs de casca de coco, foram observados IAM variáveis (1,4 a 209,3 mg/g) indicando que a matéria-prima influencia pouco na formação de seus mesoporos. Outros estudos encontraram IAM variáveis, de 66,6 a 170,9 mg/g para CAPs de madeira (KURODA et al., 2005) e de 40,7 a 104,5 mg/g para CAGs de endocarpo de coco (ALBUQUERQUE JÚNIOR et al., 2008a). Estas variações reforçam a ideia de que a forma dos carvões (granular e pulverizada) e a matéria-prima não são decisivas para a determinação do IAM.

Quanto à influência do processo produtivo, apenas os carvões do Fabricante C (CGCO2 e CGHU) apresentaram IAM próximos; o CGCO3 retornou IAM cerca de 9 vezes maior que o índice do CGMAC, ambos produzidos no LMC. Em testes com CAs produzidos a partir da biomassa de *Glebionis coronaria* L. (crisântemo comestível), Tounsadi et al. (2016) observaram diminuição do IAM com o aumento na temperatura de carbonização, e aumento do IAM junto ao aumento da temperatura de ativação química. Geçgel, Özcan e Gürpnar (2013) e Senthilkumaar et al. (2005) observaram experimentalmente que a concentração inicial de azul de metileno, o tempo de contato, o pH e a temperatura da mistura são os fatores que mais influenciam no processo de adsorção desse composto em CAs. Isto indica que o processo produtivo pode modificar o volume e a estrutura dos poros formados no CA, mas que existem outros fatores experimentais intervenientes.

Na Tabela 11 encontram-se os valores das constantes empíricas da isoterma de Freundlich obtidas a partir do ensaio de adsorção do azul de metileno para determinação do IAM.

Tabela 11 – Constantes e ajuste do processo de adsorção de azul de metileno ao modelo de Freundlich

Carvão	IAM (mg/g)	K_{ad} (L/g)	1/n	r²
CGLIN	64,28	86,77	0,21	0,931
CGCO1	1,36	2,46	0,41	0,806
CGCO2	30,51	41,52	0,22	0,910
CGHU	35,45	46,14	0,18	0,807
CGCO3	209,27	236,36	0,09	0,708
CGMAC	22,52	27,05	0,13	0,890
CGCO4	193,94	207,10	0,05	0,941
CPPIN	168,33	771,98	1,07	0,956

Os dois carvões com maiores IAM (CGCO3 e CGCO4) foram aqueles com valores de $1/n$ abaixo de 0,1 e K_{ad} acima de 200. Segundo Cruz Júnior (2010), a constante $1/n$ está relacionada à intensidade de adsorção, que, na presente pesquisa, apresentou maior influência sobre a capacidade adsorptiva. Isto porque, ainda que o CPPIN tenha apresentado um K_{ad} acima de 700, a constante $1/n$ foi maior que 1,0, o que resultou em um IAM abaixo daqueles dos carvões CGCO3 e CGCO4. Em termos de ajuste, os dados apresentaram valores do coeficiente de determinação (r^2) pouco variáveis ao modelo de Freundlich, de 0,71 a 0,96.

Albuquerque Júnior et al. (2008a) realizaram ajustes ao modelo de Freundlich para sete CAGs à base de madeira de coqueiro, endocarpo de coco, babaçu e bagaço de cana-de-açúcar. Os autores encontraram relação positiva entre IAM e K_{ad} , mas não observaram significativa dependência pela constante $1/n$. Estas mesmas observações foram feitas por Kuroda et al. (2005) para CAPs de endocarpo de coco e madeira.

Após o ensaio granulométrico com as seis amostras de CAG, a partir da curva de distribuição granulométrica e a Equação 8, foram determinados os respectivos CDs. Pela Figura 13 nota-se que o CD variou pouco (1,7 a 2,0), assim como os valores de MEA, ambos dependentes da estrutura dos grãos.

Todos os CDs se encontram satisfatoriamente abaixo do limite máximo estabelecido pela norma AWWA B604/12 de 2,1, e dentro da faixa de 1,5 a 2,0 descrita por Di Bernardo e Dantas (2005a) para CAs comerciais. O valor mais elevado de CD (2,0) refere-se ao CGCO1, que possuía os grãos mais irregulares e de maior tamanho, sendo, portanto, a amostra mais desuniforme. CAGs mais desuniformes tendem a dificultar a penetração das impurezas e consequentemente, a ocorrência da adsorção.

Figura 13 – Caracterização das amostras de CA quanto ao CD baseado no ensaio granulométrico

Na Figura 14 se encontram as isotermas de adsorção do gás nitrogênio (N_2) a temperatura de 77 K das oito amostras de CA, segundo o modelo BET (Equação 7). Os resultados de interpretação dessas isotermas e a quantificação dos parâmetros texturais das amostras estão resumidos na Tabela 12.

Como observado na Figura 14a e na Tabela 12, os carvões CGCO2, CGHU, CGCO3, CGMAC e CGCO4 apresentaram isoterma do Tipo I segundo a classificação da IUPAC (SING et al., 1985), característica de materiais microporosos. Neste caso, a quantidade de N_2 adsorvida aumenta com a pressão parcial (P/P_0) até a saturação (patamar). Isso significa que todos os microporos acessíveis das amostras foram preenchidos. Já os carvões CGLIN, CGCO1 e CPPIN apresentaram isoterma de Tipo IV (Figura 14b), característica de materiais mesoporosos de superfície desuniforme, mas que possivelmente contenham micro e macroporos em sua estrutura.

Nas isotermas dos carvões CGLIN e CPPIN, foi constatada a ocorrência do fenômeno da histerese do Tipo H4, segundo a classificação da IUPAC (SING et al., 1985), em que não há sobreposição das curvas de adsorção e dessorção. Esta histerese indica que os poros presentes nas duas amostras possuem geometria semelhante à forma cilíndrica. Leve histerese também do Tipo H4 foi observada nas curvas referentes aos carvões CGHU, CGMAC e

CGCO4, indicando que a geometria dos poros se assemelha a uma mistura de poros cilíndricos e do tipo fenda. Nos demais casos (CGCO1, CGCO2, CGCO3), a ausência da histerese sugere que a geometria dos poros seja predominantemente do tipo fenda.

O CGCO4 apresentou a ASE BET_{total} ($2010 \text{ m}^2/\text{g}$) mais elevada, seguido do CGCO3 ($1184 \text{ m}^2/\text{g}$), ambos essencialmente microporosos. Observa-se que apenas o CGLIN apresentou baixa porcentagem de ASE BET (32,5%) formada por microporos, enquanto as demais amostras apresentaram superfície predominantemente microporosa (78,4 a 96,4%). Em termos volumétricos, 65% e 57% do volume total de poros é composto por microporos nos carvões CGCO1 e CPPIN, respectivamente, enquanto que pequena porcentagem de volume microporos (12,5%) compõe o carvão CGLIN. As demais amostras apresentaram elevado volume de microporos em sua estrutura (acima de 85%). Donati et al. (1994) reforçaram que é raro encontrar CAs com elevado volume de mesoporos, pois estes materiais são, no geral, essencialmente microporosos.

Segundo o intervalo de ASE total estabelecido pelas normas AWWA B600/2010 e B604/2012 de 500 a $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, os carvões CGCO1 e CGCO4 estariam inadequados para a aplicação no tratamento de água.

Albuquerque Júnior et al. (2008a) reportaram valores de ASE BET (de 789,5 a $1079,5 \text{ m}^2/\text{g}$) e mesoporos (de $0,03$ a $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$) variáveis para quatro CAGs de endocarpo de coco, mas com volumes de microporos semelhantes ($0,37$ a $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$). Dentre estes carvões, aquele com o maior valor de ASE e menor volume de microporos (maior volume de mesoporo) apresentou a maior capacidade de remoção de MC-LR. Os autores também observaram relação positiva entre elevada ASE ($1174,3 \text{ m}^2/\text{g}$) e volume de mesoporo (51% do volume total) com a elevada remoção de MC-LR (98,7%) por carvões à base de bagaço de cana-de-açúcar, em 30 min de tempo de contato.

Em seu estudo com 10 carvões de diferentes origens e formas, Kuroda et al. (2005) encontraram valores de ASE de $821,3 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de microporos de $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ (89% do volume total) para CAP de madeira associado aos maiores valores de NI, IAM e $q_{e,m\acute{a}x}$ – constante da isoterma de Langmuir que indica capacidade máxima de remoção de MC-LR, no caso. Comparando com as características do CAP de madeira (CPPIN) estudado, apresentadas na Tabela 12, nota-se maior valor de ASE ($985,9 \text{ m}^2/\text{g}$) e menor volume de microporos ($0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$) que representam cerca de 57% do volume total de poros da amostra.

Figura 14 – Isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso (N₂) a 77 K do Tipo (a) I e (b) IV

Huang, Cheng e Cheng (2007) analisaram a adsorção de MC-LR por três carvões comerciais de: casca de coco, hulha betuminosa e madeira, com volume de mesoporos de 0,09, 0,18 e 0,76 cm³/g e ASE de 950, 950 e 1050 m²/g, respectivamente. Os resultados indicaram que o carvão de madeira com maiores volume de mesoporos e ASE, apresentou

elevada capacidade de adsorção da toxina. Já Guerra et al. (2015) observaram maior capacidade de remoção MR-LR em colunas de CAG de casca de coco com menor ASE. Outro trabalho, realizado por Donati et al. (1994), relatou o bom desempenho para adsorção de MC-LR por carvões à base de madeira com características de ASE maiores que 1100 m²/g, NI acima de 950 mgI₂/g, volume de microporos entre 0,60 e 0,72 cm³/g, e mesoporos entre 0,3 e 0,5 cm³/g. O CGCO3 apresentou estas mesmas características de ASE e NI, mas com volumes de micro (0,45 cm³/g) e mesoporos (0,08 cm³/g) menores.

Tabela 12 – Propriedades texturais das amostras de CA segundo o processo de adsorção de N₂ a 77K

Carvão	CGLIN	CGCO1	CGCO2	CGHU	CGCO3	CGMAC	CGCO4	CPPIN
ASE BET _{total} (m ² /g)	503,5	224,8	938,0	881,4	1184,0	646,5	2010,0	985,9
ASE BET _{micro} (m ² /g)	163,8	180,7	904,0	835,7	1113,0	603,4	1933,0	773,4
%ASE _{micro}	32,5	80,4	96,4	94,8	94,0	93,3	96,2	78,4
V _{TP} (cm ³ /g)	0,60	0,11	0,41	0,43	0,53	0,28	0,90	0,59
V _{micro} (cm ³ /g)	0,08	0,07	0,36	0,37	0,45	0,24	0,78	0,34
V _{meso} (cm ³ /g)	0,53	0,04	0,05	0,06	0,08	0,05	0,12	0,26
%vol _{micro}	12,5	65,1	88,3	85,9	84,9	83,5	86,3	56,7
Formato do poro	cilíndrico	fenda	fenda	cilíndrico e fenda	fenda	cilíndrico e fenda	cilíndrico e fenda	cilíndrico
T _{modal} (nm)	1,69	1,61	1,23	1,23	1,3	1,18	1,23	1,23
T _{médio} (nm)	4,80	1,98	1,73	1,96	1,78	1,76	1,80	2,41
Isoterma	IV	IV	I	I	I	I	I	IV
Histerese	Sim	Não	Não	Leve	Não	Leve	Leve	Sim

ASE BET_{total}: área superficial específica BET total

ASE BET_{micro}: área superficial específica BET formada por microporos

%ASE_{micro}: porcentagem de área superficial específica BET formada por microporos

V_{TP}: volume total de poros

V_{micro}: volume de microporos

V_{meso}: volume de mesoporo = V_{TP} - V_{micro}

%vol_{micro}: porcentagem de volume formado por microporos

T_{modal}: tamanho de poro predominante

T_{médio}: tamanho de poro médio

Nas curvas de adsorção e dessorção das amostras de CGLIN (Figura 14b), observa-se aumento exponencial de volume adsorvido na proximidade da saturação ($P/P_o \approx 1,0$), indicando a ocorrência da condensação capilar no interior dos poros associada à existência de macroporos. Já nas curvas do CGCO4, nota-se aumento significativo de volume adsorvido na saturação, que além de indicar a ocorrência de condensação capilar no interior dos poros, sugere que o material contém macro e/ou mesoporos de elevadas dimensões. Nas isotermas das demais amostras (CGCO1, CGCO2, CGHU, CGCO3, CGMAC e CPPIN), não foi

observado aumento exponencial de volume adsorvido próximo à saturação, indicando baixa ocorrência de condensação capilar e, assim, poucos macroporos.

Analisando a Tabela 12 e o gráfico de distribuição dos poros (Figura 15), foram levantadas as seguintes observações:

- CGLIN: diâmetro médio de $\approx 4,8$ nm (mesoporo); pico na região de 4,7 nm.
- CGCO1: diâmetro médio de $\approx 2,0$ nm (transição entre micro e mesoporo); pico na região de 1,6 nm.
- CGCO2: diâmetro médio de $\approx 1,7$ nm (microporo); pico na região de 1,6 nm.
- CGHU: diâmetro médio de $\approx 1,96$ nm (microporo); três picos, o maior na região de 1,61 nm (microporo), o segundo na região de 1,84 nm (microporo) e o último na região de 2,31 nm (mesoporo). Esta distribuição em duas regiões de poros originou a histerese, com mesoporos cilíndricos e microporos do tipo fenda.
- CGCO3: diâmetro médio de $\approx 1,78$ nm (microporo); três picos, o maior na região de 0,9 nm (microporo), o segundo na região 1,2 nm (microporo) e o menor na região entre 1,5 a 2,0 nm (microporo).
- CGMAC: diâmetro médio de $\approx 1,76$ nm (microporo); três picos, o primeiro na região de 1,2 nm (microporo), o maior na região de 1,6 nm (microporo) e o terceiro na região entre 3,6 nm e 4 nm (mesoporo).
- CGCO4: diâmetro médio de $\approx 1,8$ nm (microporo); três picos, o maior na região de 1,47 nm (microporo), o segundo na região de 1,93 nm (microporo) e o último na região de 3,8 nm (mesoporo). Esta distribuição em duas regiões originou a histerese, com mesoporos cilíndricos e microporos do tipo fenda.
- CPPIN: diâmetro médio de $\approx 2,4$ nm (mesoporo); três picos, o maior na região de 1,47 nm (microporo), o segundo na região de 1,84 nm (microporo), e o último pico com dispersão maior abordando faixa desde 2,5 nm a 3,8 nm (mesoporo). Embora o material tenha apresentado distribuição de poros multimodal, devido ao formato da histerese, os poros apresentam geometria cilíndrica.

Para Pendleton, Schumann e Wong (2001) estas características de porosidade são os fatores de maior importância na avaliação no processo de adsorção de MC-LR por CA. Devem-se considerar principalmente as faixas de poros que abrangem as dimensões moleculares da toxina: microporos secundários (0,8 a 2,0 nm) e mesoporos (2,0 a 50,0 nm).

Figura 15 – Distribuição do volume de poros dos CAs

A partir da quantificação dos elementos químicos superficiais dos CA pelo método de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), foram encontradas as porcentagens apresentadas na Tabela 13. Como esta análise toma pequenos pontos amostrais dispersos na

superfície de cada CA, algumas quantificações elementares apresentaram elevado desvio padrão decorrente da heterogeneidade superficial.

Tabela 13 – Elementos químicos presentes na superfície das amostras de CA

Carvão:	CGLIN	CGCO1	CGCO2	CGHU
Elemento (%)				
Alumínio (Al)	0,44 ± 0,21*	0,63 ± 0,04	0,16 ± 0,08*	1,36 ± 0,28
Cálcio (Ca)	0,13 ± 0,02	0,27 ± 0,04	0,10 ± 0,04*	0,77 ± 0,16
Carbono (C)	74,29 ± 2,64	76,09 ± 0,62	76,19 ± 1,61	74,84 ± 1,46
Cloro (Cl)	ND	ND	ND	0,16 ± 0,02
Enxofre (S)	0,67 ± 0,07	0,037 ± 0,01	0,02 ± 0,01*	0,33 ± 0,04
Ferro (Fe)	0,18 ± 0,02	0,62 ± 0,15	0,09 ± 0,02	0,98 ± 0,31*
Fósforo (P)	ND	ND	0,87 ± 0,04	0,087 ± 0,02*
Magnésio (Mg)	ND	ND	0,17 ± 0,02	0,11 ± 0,05*
Oxigênio (O)	20,49 ± 1,70	19,36 ± 0,26	19,31 ± 1,19	19,23 ± 0,64
Potássio (K)	0,04 ± 0,03*	0,61 ± 0,15	1,34 ± 0,14	0,13 ± 0,02
Silício (Si)	3,52 ± 1,00	1,91 ± 0,36	1,73 ± 0,42	1,82 ± 0,50
Titânio (Ti)	0,12 ± 0,07*	0,047 ± 0,01	ND	0,16 ± 0,12*
Carvão:	CGCO3	CGMAC	CGCO4	CPPIN
Elemento (%)				
Alumínio (Al)	0,53 ± 0,02	0,28 ± 0,10*	0,46 ± 0,05	0,13 ± 0,02
Cálcio (Ca)	0,12 ± 0,04*	ND	0,06 ± 0,01	0,50 ± 0,22*
Carbono (C)	78,86 ± 0,62	78,60 ± 1,52	77,76 ± 0,34	76,52 ± 0,60
Cloro (Cl)	ND	ND	ND	ND
Enxofre (S)	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,04*	0,08 ± 0,01
Ferro (Fe)	0,07 ± 0,04*	0,04 ± 0,04*	0,03 ± 0,01*	0,10 ± 0,06*
Fósforo (P)	0,02 ± 0,01*	0,04 ± 0,03*	0,51 ± 0,19*	1,39 ± 0,34
Magnésio (Mg)	ND	ND	0,09 ± 0,02	0,15 ± 0,02
Oxigênio (O)	19,39 ± 0,81	19,73 ± 1,72	18,75 ± 0,97	20,61 ± 1,03
Potássio (K)	0,73 ± 0,12	0,04 ± 0,01	1,23 ± 0,46*	0,35 ± 0,07
Silício (Si)	0,19 ± 0,08*	0,08 ± 0,00	1,0 ± 0,05	0,17 ± 0,07*
Titânio (Ti)	ND	ND	ND	ND

*Amostras com desvio padrão elevado (Desvio/média > 30%); ND: Não Detectado.

CAs são normalmente produzidos a partir de materiais com elevado teor de C, conforme comprovado pelos resultados apresentados na Tabela 13. Nota-se que o C representou cerca de 74 a 79% da superfície das amostras analisadas, seguido do O com 19 a 21% de composição. Segundo Boehm (2002), algumas características dos materiais carbonosos, como a umidade e a capacidade adsorptiva, podem ser influenciadas pela presença de oxigênio quimiossorvido. Para o autor, o oxigênio dos óxidos presentes na superfície do material ativado participa das forças eletrostáticas do processo de adsorção.

Além do C e O, os elementos Al, S, Fe, K e Si foram comuns a todas as amostras. Estes resultados indicam que não há relação significativa entre a matéria-prima e a

composição superficial do CA. Donati et al. (1994) chegaram a esta mesma conclusão, acrescentando que os elementos-traço representam as impurezas dos carvões e podem ter relação com a sua origem. Assim como observado pelos autores, carvões de madeira (CPPIN) apresentaram maiores valores de P.

Os dois carvões de origem mineral (CGLIN e CGHU) mostraram as menores frações de C. Estas porcentagens foram “compensadas” por outros elementos como o Cl, que apareceu apenas na superfície do CGHU, que também apresentou os maiores teores de Al, Ca, Fe e Ti. No CGLIN se destacaram as frações de S e Si. Segundo Branco (2013), na formação geológica de carvões minerais (e.g, hulha e linhito), acumulações lentas de material vegetal podem favorecer a acumulação de material silicoso que gera um alto teor de cinzas. Logo, esta relação pode ser confirmada já que a amostra de CGLIN apresentou o maior teor de cinzas e Si.

As amostras da CAG à base de casca de coco apresentaram os menores teores de O, assim como observado por Pendleton, Schumann e Wong (2001). Estes autores também constataram maior teor de O para carvões de madeira, cuja capacidade de adsorção de MC-LR foi maior em relação aos carvões de coco testados no estudo.

As fotomicrografias dos carvões ativados a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) se encontram nas Figuras 16 a 19. Todas as amostras apresentaram superfícies irregulares e porosas, em profundidades que possivelmente permitem o transporte, a entrada e a sorção das moléculas de MC-LR. Entretanto, o carvão CGHU não apresentou poros em sua superfície visíveis na aproximação utilizada. Nas imagens dos carvões CGMAC e CPPIN, é possível notar a profundidade dos poros em formato cilíndrico regulares e irregulares, conforme também indicado pela análise de adsorção gasosa. Entre todas as amostras, observa-se que os carvões CGCO4 e CPPIN apresentam os poros mais uniformes.

Figura 16 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGLIN e (b) CGCO1

Figura 17 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGCO2 e (b) CGHU

Figura 18 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGCO3 e (b) CGMAC

Figura 19 – Fotomicrografia obtida por MEV dos carvões (a) CGCO4 e (b) CPPIN

Nas análises feitas no LTPNA/FCF da USP-SP, por LC-MS/MS, constatou-se que o extrato de cepa tóxica de *M. aeruginosa* (BB005) era composto apenas pela variante MC-LR. Para Huang, Cheng e Cheng (2007) é importante saber que a molécula de MC-LR é composta por uma cadeia de aminoácidos que lhe conferem complexidade e caráter hidrofóbico em solução aquosa. Logo, antes de quaisquer testes de adsorção, para a remoção de MC-LR é necessária uma análise de suas propriedades junto ao conhecimento das propriedades físico-químicas do adsorvente. Da mesma forma, Brandão e Silva (2006) recomendam que a determinação do CA mais adequado para um tipo de tratamento considere principalmente a variante da toxina presente na água a ser tratada. Essa observação concorda com os resultados dos trabalhos de Cook e Newcombe (2002) e Ho et al. (2011), que observaram diferença na adsorção das variantes de MC-RR, YR, LR e LA em carvão ativado.

5.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR

Na primeira etapa dos ensaios de adsorção de MC-LR, determinou-se o tempo de equilíbrio (TE) de cada amostra de CA pela relação entre a concentração remanescente de toxina ($\mu\text{g/L}$) em solução e os tempos de contato testados (h), como apresentado na Figura 20.

Todos os carvões apresentaram maior adsorção de MC-LR nas primeiras horas testadas (1, 2 e 4h), próximas ao tempo de 2h recomendado pela norma ASTM D 3860/2014 como suficiente para atingir o estado de equilíbrio.

Na Figura 20 estão destacados (em vermelho) os TEs escolhidos. Considerou-se equilíbrio da adsorção o ponto a partir do qual foi observada constância ou aumento da concentração de MC-LR remanescente, indicando a saturação dos sítios de adsorção. Observa-se na Figura 20c que o CGHU foi o único carvão que apresentou diminuição de MC-LR remanescente do TE adotado (4h) para o tempo subsequente de 8h. Para este caso, considerou-se que a redução (de 8,7%) não foi significativa, e que o tempo de 4h é mais próximo ao valor de 2h recomendado (ASTM, 2014b).

Os resultados apresentados na Tabela 14 mostram que os carvões ativados CPPIN e CGCO3 atingiram a saturação no menor intervalo de tempo (1h), e removeram entre 27 e 30% de MC-LR na dose mínima adotada (10 mg/L). Por outro lado, o CGCO1 com uma dosagem cinco vezes maior removeu apenas 32% da toxina no dobro do tempo (2h). Ainda que os carvões CGLIN e CGHU, ambos de origem mineral, tenham atingido a saturação em mesmo TE (4h), observa-se acentuada diferença na capacidade adsortiva de MC-LR (87,1 e 30,4%), para uma mesma dosagem. Isso reforça que carvões produzidos a partir de matérias-

primas semelhantes podem apresentar diferentes disponibilidades dos sítios de adsorção compatíveis com as dimensões da toxina.

Figura 20 – Resultados dos ensaios de determinação do TE em (a) 1h; (b) 2h e (c) 4h

*Destaques em vermelho: tempos de equilíbrio adotados.

Tabela 14 – Resultados de determinação do TE de cada CA para adsorção de MC-LR

Carvão	Dosagem de CA (mg/L)	TE (h)	C ₀ (µg/L)	Remoção (%)
CGLIN	20,0	4	108,8	87,1
CGCO1	50,0	2	108,8	31,7
CGCO2	20,0	2	108,8	15,3
CGHU	20,0	4	168,2	30,4
CGCO3	10,0	1	197,4	30,0
CGMAC	50,0	2	197,4	22,2
CGCO4	10,0	2	168,2	35,8
CPPIN	10,0	1	168,2	26,7

TE: tempo de equilíbrio

C₀: concentração inicial de MC-LR

Nestes testes, o CGLIN foi o CA que apresentou a maior capacidade de remoção (87,1%) de MC-LR (dosagem de 20 mg/L). Já o CGMAC apresentou a menor capacidade de

remoção (22,2%) da toxina, considerando que foi utilizado com a maior dosagem, de 50 mg/L. É importante ressaltar que as diferentes concentrações iniciais (C_0) de MC-LR apresentadas na Tabela 14 podem ter influenciado na variação da capacidade de remoção dos CAs. Cook e Newcombe (2002) não observaram diferença no comportamento da remoção de MC-LR por adsorção utilizando dois CAPs (madeira e hulha) sob diferentes concentrações iniciais (17,3 a 108,0 $\mu\text{g/L}$). Entretanto, em um estudo mais recente de Hena et al. (2014) com CA de madeira, foi concluído que a porcentagem de remoção depende da concentração inicial da toxina.

Os TEs foram fixados para os posteriores ensaios de adsorção da toxina com variação das doses de carvão.

Nos ensaios com variação de massa de carvão, os resultados de remoção e do respectivo ajuste dos dados às isotermas de Freundlich e Langmuir são apresentados na Tabela 15. Os valores do coeficiente de determinação (r^2) mostram que a maioria dos dados se ajustou melhor ao modelo de Langmuir, assim como observado por Hena et al. (2014). Esse comportamento pode indicar que os carvões possuem reduzida formação de multicamadas e elevado volume de microporos (SING et al., 1985). Isso porque, segundo Zhu et al. (2016), o modelo de Langmuir assume que a energia de adsorção se distribui uniformemente na superfície do adsorvente, baseando-se em uma adsorção em monocamada. O CGCO1 foi o único carvão que apresentou melhor ajuste ao modelo de Freundlich, possivelmente por possuir uma superfície mais irregular entre as outras amostras, como observado em sua fotomicrografia por MEV (Figura 16b).

Tabela 15 – Ajuste do ensaio de adsorção de MC-LR pelos CAs aos modelos de Freundlich e Langmuir

Carvão	C_0 ($\mu\text{g/L}$)	Dosagem máxima (mg/L)	$C_{e,\text{mín}}$ ($\mu\text{g/L}$)	Remoção (%)	Freundlich			Langmuir			
					K_{ad} (L/g)	1/n	r^2	$q_{e,\text{máx}}$ (mg/g)	b (L/mg)	r^2	R
CGLIN	115,1	100,0	3,2	97,2	702,75	0,59	0,968	10,56	41,17	0,981	0,17
CGCO1	137,7	375,0	33,3	75,8	1,14	1,51	0,856	0,93	11,76	0,817	0,38
CGCO2	137,7	375,0	9,5	92,7	29,4	0,93	0,742	0,60	85,15	0,882	0,08
CGHU	154,9	375,0	5,7	96,3	289,8	0,23	0,926	0,86	148,83	0,997	0,04
CGCO3	154,9	125,0	7,0	95,5	902,2	0,17	0,923	1,89	240,73	0,999	0,03
CGMAC	81,9	375,0	3,3	96,0	176,2	0,15	0,664	0,24	385,67	0,995	0,03
CGCO4	81,9	125,0	1,9	97,7	645,5	0,07	0,818	0,66	1519,00	0,999	0,01
CPPIN	115,1	375,0	2,2	97,5	185,7	0,77	0,974	4,15	39,54	0,987	0,18

$C_{e,\text{mín}}$: concentração mínima encontrada após uso da dosagem máxima de CA

Seguindo o modelo de Langmuir, o carvão granular comercial à base de linhito (CGLIN) apresentou a maior capacidade adsorptiva de MC-LR em relação aos demais, devido ao maior valor de $q_{e,máx}$ (10,56 mg/g). Contudo, o carvão granular comercial à base de casca de coco (CGCO4) apresentou maior energia de adsorção ligada à constante de Langmuir - b (1519,0 L/mg), notadamente maior que as demais, mas com $q_{e,máx}$ abaixo de 1,0 mg/g. Utilizando tempo de contato de 24h, Huang, Cheng e Cheng (2007) descreveram valores de $q_{e,máx}$ maiores para CAGs de origem mineral e de casca de coco de 17,5 e 16,1 mg/g, respectivamente. Campinas e Rosa (2006), ao estudarem CAP comercial com 4h de tempo de contato e C_0 : 26 µgMC-LR/L, também encontraram maiores valores de $q_{e,máx}$ e b : 13,0 mg/g e 1800 L/mg, respectivamente.

Donati et al. (1994) encontraram valores de $q_{e,máx}$ muito variáveis (20 a 280 mg/g) após testes com oito carvões de diferentes origens (hulha, coco, turfa e madeira), a maioria consideravelmente maior do que aqueles apresentados na Tabela 15. Essa diferença de capacidade deve considerar que nos estudos de Donati et al. (1994), Campinas e Rosa (2006) e Huang, Cheng e Cheng (2007), foram realizados testes com extrato purificado de MC-LR e em água Milli-Q. Com isso, possivelmente os menores valores de capacidade máxima apresentados na Tabela 15 se devem aos compostos orgânicos de origem intracelular presentes no extrato de toxina utilizado nos experimentos. Para Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009), o uso de extrato não purificado em experimentos representa uma condição mais próxima às que ocorrem nos mananciais onde há captação de água para abastecimento.

Ainda que os CAGs de coco, linhito, macadâmia e hulha analisados no presente estudo tenham sido triturados e utilizados em granulometria maior do que a dos estudos apresentados na Tabela 16, foram verificados valores de $q_{e,máx}$ semelhantes.

Em todos os estudos mostrados na Tabela 16, o CAP à base de madeira apresentou a maior $q_{e,máx}$, variando de 2,75 a 11,37 mg/g, intervalo no qual se enquadra a $q_{e,máx}$ do CPPIN (4,15 mg/g). Nos estudos de Donati et al. (1994), Mohamed et al. (1999) e Pendleton, Schumann e Wong (2001), os carvões à base de madeira também apresentaram melhores resultados para a adsorção de MC-LR quando comparados a carvões de coco, hulha e turfa. Entretanto, Cook e Newcombe (2002) e Albuquerque Júnior et al. (2008a) observaram melhores resultados para carvões de hulha e bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente, em relação a carvões de madeira.

Pela Tabela 16, nos experimentos de Zhu et al. (2016), Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009) e Kuroda et al. (2005) estes maiores valores de $q_{e,máx}$ estão ligados a carvões de madeira de maior ASE e, quando fornecidos, maiores volumes de mesoporos. Logo, o maior volume de mesoporos do CGLIN ($0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$) possivelmente justifica a sua maior $q_{e,máx}$. Reforçando a ideia de Donati et al. (1994), Pendleton, Schumann e Wong (2001) afirmam que a análise dos mesoporos e microporos secundários são os principais critérios na escolha de um CA para remoção de MC-LR.

Tabela 16 – Estudos de adsorção de MC-LR em CA

Referência	Carvão - origem	Características texturais			MC-LR C_o ($\mu\text{g/L}$)	Freundlich			Langmuir		
		ASE (m^2/g)	Microporos (cm^3/g)	Mesoporos (cm^3/g)		K_{ad} (L/g)	$1/n$	r^2	$q_{e,máx}$ (mg/g)	b (L/mg)	r^2
Zhu et al. (2016)	CAP - Madeira	1050,0	-	-	622	6970	0,91	0,98	5,00	0,60	0,96
	CAP - Origem vegetal	100,0	-	-		6330	1,11	0,99	4,42	0,40	0,80
	CAP - Hulha	900,0	-	-		6130	0,53	0,96	3,19	0,20	0,70
Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009)	CAP - Madeira 1	792,3	1,44	0,21	100	1320	0,29	0,87	5,82	-	-
	CAP - Madeira 2	862,0	1,15	0,28		580	0,59	0,80	11,37	-	-
	CAP - Casca de coco	857,4	1,29	0,14		340	0,61	0,90	6,74	-	-
	CAP - Osso	126,4	0,09	0,18		430	0,53	0,99	3,31	-	-
	CAP - Antracito	611,2	0,75	0,10		280	0,40	0,68	2,66	-	-
Brasil e Brandão (2005)	CAP - Casca de coco	-	-	-	50	950	0,27	-	2,73	-	-
	CAP - Madeira 1	-	-	-		910	0,29	-	2,75	-	-
	CAP - Madeira 2	-	-	-		70	0,76	-	1,62	-	-
	CAP - Origem animal	-	-	-		700	0,09	-	0,98	-	-
Kuroda et al. (2005)	CAG - Endocarpo de coco	789,6	0,44	0,04	747	1193	0,15	0,83	3,20	-	-
	CAP - Madeira	821,3	0,46	0,09		803	0,38	0,83	10,10	-	-
	CAG - Endocarpo de coco	789,6	0,44	0,04	1129	766	0,18	0,84	2,80	-	-
	CAP - Madeira	821,3	0,46	0,09	1208	1066	0,33	0,92	10,70	-	-

Interpretando os resultados da Tabela 15 segundo as constantes do modelo de Freundlich, observa-se que o CGCO4 foi o único em que a relação $1/n$ foi $< 0,1$. Segundo Zhu et al. (2016), pequenos valores de $1/n$ são favoráveis para a adsorção, uma vez que n retrata diretamente a força de ligação entre os agentes da adsorção; e pequenas variações dessa relação são significativas (BRASIL; BRANDÃO, 2005; MÜLLER; RAYA-RODRIGUEZ; CYBIS, 2009). A relação $1/n$ para os carvões de coco estudados variou de 0,07 a 1,51, como observado na Tabela 15, e foi de 0,27 e 0,61 para os CAs de casca de coco dos estudos de Brasil e Brandão (2005) e Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009), respectivamente. Valores de $1/n$ para os CAPs de madeira reportados por Zhu et al. (2016), Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009), Brasil e Brandão (2005) e Kuroda et al. (2005) foram de 0,29 a 0,81, intervalo no qual se enquadra o CPPIN ($1/n = 0,77$). O carvão de hulha do estudo de Zhu et al. (2016) mostrou $1/n$ igual a 0,53, enquanto esta variável foi de 0,23 para o CGHU (Tabela 15). Esses resultados variáveis indicam que a origem dos carvões não determina a sua força de ligação com a toxina. As três maiores forças de ligação foram observadas em ordem decrescente em: CGCO4 > CGMAC > CGCO3.

Segundo Brasil e Brandão (2005), a constante K_{ad} é a mais indicada para comparação entre os CAs. Para esta variável, os três maiores valores foram observados em: CGCO3 > CGLIN > CGCO4. Os resultados de K_{ad} mostrados na Tabela 15 foram próximos aos encontrados por Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009), Brasil e Brandão (2005) e Kuroda et al. (2005) (Tabela 16). Dentre os carvões de coco, o CGCO1 apresentou a menor capacidade de adsorção ($K_{ad} = 1,14$ L/g), cerca de 26 vezes menor que a capacidade do CGCO2 ($K_{ad} = 29,4$ L/g), que foi o segundo menor valor observado.

A remoção (%) apresentada na Tabela 15 refere-se à maior dosagem utilizada que resultou na concentração residual mínima ($C_{e,min}$) observada experimentalmente em cada caso. A partir desse parâmetro, o carvão CGLIN foi o que apresentou maior capacidade de remoção (97,2%) de MC-LR – assim como nos testes de TE – considerando que para atingir esse valor foi utilizado em menor dosagem que os demais (100 mg/L). Phan et al. (2006) observaram que a criação de uma superfície ácida na CA aumenta a formação de sítios ativos, o que pode justificar o aumento da capacidade de adsorção do CGLIN, que após ativação foi lavado com solução ácida.

Diversos estudos como os de Pendleton, Schumann e Wong (2001), Hena et al. (2014) e Zhu et al. (2016), observaram melhora na capacidade de adsorção de MC-LR por CAs com a diminuição do pH da solução para valores abaixo da neutralidade. Este fato pode também justificar a melhor capacidade adsorptiva do CGLIN, que apresentou em solução aquosa o

menor valor de pH dentre as amostras, de 5,6. O carvão comercial CGCO4 também apresentou boa remoção de MC-LR (97,7%) para uma menor dosagem relativa (125,0 mg/L).

Os valores do parâmetro de equilíbrio (R) apresentados na Tabela 15 mostram que todas as isotermas são favoráveis, por se encontrarem na faixa entre zero e um. Com valores de R próximos a zero, as isotermas dos carvões CGCO3, CGCO4, CGMAC e CGHU tendem à irreversibilidade.

O ajuste gráfico dos dados ao modelo de Langmuir (Figura 21) junto às interpretações feitas a partir da Tabela 15, indicam que a capacidade adsortiva é maior quanto mais próxima da horizontal e do eixo das abscissas for a isoterma. Isso acontece diante da relação apresentada na Equação 2, em que a $q_{e,máx}$ é inversamente proporcional ao coeficiente angular da reta, ou seja, quanto menor o valor deste coeficiente e, consequentemente, mais horizontal a reta, maior o valor da $q_{e,máx}$.

Diante das diferentes capacidades de adsorção observadas para CA de mesma matéria-prima, infere-se que este fator pode não influenciar na característica adsorvente do material. Essa diferença de capacidade pode estar associada ao processo de produção dos CAs que envolve as etapas de carbonização e ativação, responsáveis pela formação e distribuição dos poros. No processo de ativação física a formação dos poros está ligada à taxa de aquecimento

adotada ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e ao fluxo do gás oxidante (mL/min) aplicado. Para taxas de aquecimento lentas, a reação do agente oxidante com a matéria carbonácea também é lenta, formando uma estrutura de poros mais homogênea. Temperaturas muito altas podem resultar na combustão da matéria prima, dificultando a formação de poros e diminuindo sua capacidade adsortiva (DI BERNARDO; DANTAS, 2005a).

No ajuste dos dados ao modelo de Freundlich, observa-se na Figura 22 que os CAs com os menores valores de $1/n$, apresentam as isotermas em alinhamento mais próximo ao eixo horizontal, já que esta variável representa o coeficiente angular das Equações 4 e 5. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005a), isso acontece porque para valores de $1/n$ muito pequenos, a capacidade de adsorção independe da concentração no equilíbrio (C_e). A reta referente ao CGCO1, que mostrou o maior valor de $1/n$, apresenta tendência vertical, indicando que a ligação na adsorção é fraca, em que q_e varia significativamente com pequenas variações de C_e .

Nestas condições de ensaio, nenhuma das doses de CA utilizada foi suficiente para reduzir a MC-LR abaixo ou igual ao VMP em águas potáveis, de $1,0 \mu\text{g}/\text{L}$. Assim como concluíram Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009), este resultado era esperado já que a concentração inicial de toxina nos experimentos ($\approx 100 \mu\text{g}/\text{L}$) é elevada em comparação com

os valores típicos de florações ($< 50 \mu\text{g/L}$). No entanto, a relação entre o decaimento de MC-LR e o aumento de carvão em solução (Figura 23) pode auxiliar na determinação teórica da dosagem de CA necessária para atingir o VMP da Portaria MS nº 2.914/11.

Figura 23 – Ajuste do decaimento da MC-LR em função da dosagem dos CAs

Na Figura 23 nota-se que existe um padrão no decaimento da concentração de toxina com o aumento da dosagem de CA, que em alguns casos se ajustou melhor ao modelo linear e em outros, ao modelo exponencial (Tabela 17). A partir das equações de regressão foi possível estimar as dosagens em que a concentração possivelmente atingiria a meta de MC-LR conhecida (1,0 µg/L). No trabalho de Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009), foi observado um decaimento logarítmico entre os residuais de MC-LR e o aumento da dosagem de CAPs.

Pela Figura 23 também nota-se que ao longo de todos os experimentos o pH foi pouco variável, próximo a neutralidade, mostrando um leve aumento nas maiores dosagens de CA.

Tabela 17 – Ajuste dos dados aos modelos linear e exponencial para estimativa da dosagem de CA teórica para atingir o VMP de microcistina pela Portaria MS nº 2.914/11

Carvão	Linear			Exponencial		
	Equação	r ²	D* (mg/L)	Equação	r ²	D* (mg/L)
CGLIN	-	-	-	$y = 65,48.e^{-0,037x}$	0,877	113,0
CGCO1	-	-	-	$y = 113,95.e^{-0,003x}$	0,950	1578,3
CGCO2	-	-	-	$y = 137,86.e^{-0,006x}$	0,950	821,1
CGHU	-	-	-	$y = 169,48.e^{-0,009x}$	0,976	570,3
CGCO3	-	-	-	$y = 177,61.e^{-0,025x}$	0,967	207,2
CGMAC	$y = -0,218.x + 77,89$	0,968	352,8	$y = 97,07.e^{-0,008x}$	0,964	572,0
CGCO4	$y = -0,674.x + 77,79$	0,975	113,9	$y = 113,87.e^{-0,03x}$	0,923	157,8
CPPIN	-	-	-	$y = 55,05.e^{-0,001x}$	0,828	400,9

y: concentração de microcistina residual (µg/L)

x: dosagem de carvão ativado (mg/L)

D*: dosagens de carvão ativado estimadas pelas equações de regressão para se atingir concentração residual de 1,0 µgMC-LR/L.

Analisando as dosagens de CA teóricas necessárias para atingir 1,0 µg/L de MC-LR (Tabela 17), observa-se que o CGLIN apresenta o menor valor (113,0 mg/L), seguido do CGCO4 (153,8 mg/L) no ajuste exponencial. Já o CGCO1, destaca-se por apresentar o pior desempenho na adsorção de MC-LR, necessitando de uma dosagem impraticável, maior que 1,5 g/L, para atingir a meta estabelecida. Com isso, para as condições experimentais desenvolvidas e considerando que o CGLIN mostrou o maior valor de $q_{e,máx}$ do modelo de Langmuir, maiores porcentagens de remoção e o maior volume de mesoporos, indica-se este carvão como o mais adequado para a remoção de MC-LR, entre os carvões estudados. Com base nas mesmas ressalvas experimentais, o CGCO4 é apontado como o segundo melhor carvão adequado para a remoção de MC-LR, apresentando o maior valor da constante de Langmuir (b), o segundo maior volume de mesoporos e IAM.

Pelo coeficiente de Pearson (r), a análise comparativa dos dados de caracterização entre si e com as constantes de Langmuir e Freundlich que definiram o processo de adsorção de MC-LR (Tabela 18), permitiram observar seis correlações positivas ($r \geq 0,7$), três correlações negativas ($r \leq -0,7$) e a ausência de correlação em dois casos ($r \approx 0$).

Assim como relatado no trabalho de Donati et al. (1994), nota-se na Tabela 18 uma correlação forte positiva ($r = 0,98$) entre $q_{e,m\acute{a}x}$ e o V_{meso} . Isto indica que, neste experimento, a adsorção das moléculas de MC-LR dependeu da predominância de poros na faixa da mesoporosidade. Pendleton, Schumann e Wong (2001) verificaram uma correlação linear de 0,93 entre V_{meso} e a capacidade de adsorção de MC-LR, estudando carvões de madeira e casca de coco. Estes autores também observaram uma correlação linear de 0,54 entre o V_{micro} e a capacidade de adsorção da toxina. Comparando estes mesmos parâmetros pela Tabela 18, nota-se uma correlação linear negativa e pouco significativa ($r = -0,442$), mas observa-se que existe correlação positiva entre V_{micro} e a ASE ($r = 0,983$) e a constante de Langmuir (b) ($r = 0,826$). Diante disso, as variáveis ASE e b também apresentaram uma correlação positiva ($r = 0,839$) entre si. Estas correlações indicam que a microporosidade do carvão influencia na energia da adsorção segundo o modelo de Langmuir, e contribui predominantemente para a formação da ASE do material ativado.

Apesar do NI indicar de forma indireta o volume de microporos, não foi observada uma correlação linear significativa ($r = 0,616$) entre este parâmetro e o V_{micro} . Não houve correlação significativa ($r = 0,150$) entre V_{meso} e o IAM, que é usualmente utilizado para estimar indiretamente o volume de mesoporos de CAs. Contudo, observou-se uma correlação positiva ($r = 0,816$) entre NI e IAM. O IAM, por sua vez, mostrou correlação positiva com a ASE ($r = 0,760$). Este resultado indica que o IAM também possui relação indireta com a microporosidade do CA.

Entre as correlações negativas (Tabela 18), tem-se o pH e o teor de cinzas (TC) ($r = -0,707$). Isso indica que os carvões que apresentaram o menor valor de pH, tenderam a possuir o maior TC, ou seja, a maior quantidade de impurezas na amostra de CA tornou o meio aquoso mais ácido. A MEA também apresentou correlação negativa com dois parâmetros: V_{meso} ($r = -0,797$) e $q_{e,m\acute{a}x}$ ($r = -0,758$). Possivelmente, isto indica que quanto maior o volume de mesoporos que levaram a uma melhor capacidade adsortiva de MC-LR, menor a massa ocupada pelo CA em um volume fixo. Pode-se dizer que com poros maiores (na faixa de mesoporos), dentro dos grãos existem maior quantidade de vazios ocupados por ar, tornando-os menos densos.

Os coeficientes de Freundlich (K_{ad} e $1/n$) se destacaram por não apresentarem correlação linear com variáveis como, umidade e volume mesoporos. O K_{ad} mostrou independência pelas variações de umidade (U) ($r = 0,001$), enquanto que a força da ligação entre adsorvato-adsorvente ($1/n$) não dependeu de variações no V_{meso} ($r = 0,004$).

Tabela 18 – Correlação linear de Pearson (r) entre os parâmetros de caracterização e as constante da isoterma de adsorção de MC-LR pelos CAs estudados

Parâmetros	U (%)	TC (%)	MEA (g/cm ³)	pH	NI (mgI ₂ /g)	IAM (mg/g)	CD	ASE BET (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	q _{e,máx} (mg/g)	b (L/mg)	K _{ad} (L/g)	1/n
U (%)		-0,420	-0,129	-0,059	0,270	0,651	0,130	0,462	0,470	-0,251	-0,305	0,254	0,001	0,214
TC (%)	-0,420		-0,054	-0,707	-0,507	-0,491	0,197	-0,463	-0,484	0,443	0,499	-0,392	-0,115	0,406
MEA (g/cm ³)	-0,129	-0,054		0,501	-0,401	-0,318	0,630	-0,021	0,142	-0,797	-0,758	0,160	-0,216	-0,157
pH	-0,059	-0,707	0,501		0,243	0,224	0,065	0,249	0,303	-0,497	-0,479	0,371	0,360	-0,580
NI (mgI ₂ /g)	0,270	-0,507	-0,401	0,243		0,816	-0,665	0,686	0,616	0,191	0,130	0,297	0,647	-0,675
IAM (mg/g)	0,651	-0,491	-0,318	0,224	0,816		-0,406	0,760	0,689	0,150	0,073	0,487	0,693	-0,477
CD	0,130	0,197	0,630	0,065	-0,665	-0,406		-0,623	-0,518	-0,416	-0,284	-0,524	-0,398	0,522
ASE BET (m ² /g)	0,462	-0,463	-0,021	0,249	0,686	0,760	-0,623		0,983	-0,143	-0,282	0,839	0,472	-0,623
V _{micro} (cm ³ /g)	0,470	-0,484	0,142	0,303	0,616	0,689	-0,518	0,983		-0,312	-0,442	0,826	0,375	-0,608
V _{meso} (cm ³ /g)	-0,251	0,443	-0,797	-0,497	0,191	0,150	-0,416	-0,143	-0,312		0,980	-0,158	0,409	0,004
q _{e,máx} (mg/g)	-0,305	0,499	-0,758	-0,479	0,130	0,073	-0,284	-0,282	-0,442	0,980		-0,309	0,405	0,082
b (L/mg)	0,254	-0,392	0,160	0,371	0,297	0,487	-0,524	0,839	0,826	-0,158	-0,309		0,370	-0,551
K _{ad} (L/g)	0,001	-0,115	-0,216	0,360	0,647	0,693	-0,398	0,472	0,375	0,409	0,405	0,370		-0,627
1/n	0,214	0,406	-0,157	-0,580	-0,675	-0,477	0,522	-0,623	-0,608	0,004	0,082	-0,551	-0,627	

Azul: $r \geq 0,7$ – correlação linear positiva ; **Vermelho:** $r \leq -0,7$ – correlação linear negativa; **Negrito:** $r \approx 0$ – não existe correlação linear

U (%): umidade; TC (%): teor de cinzas

Na análise de PCA (Figura 24), 65,9% da variância foram explicados pelas variáveis estudadas, considerando dois fatores. Essa elevada porcentagem indica que as variáveis são importantes e adequadas para explicar a variância dos dados.

Figura 24 – Diagrama de análise dos componentes principais (PCA) dos parâmetros de caracterização e as constantes da isoterma de adsorção de MC-LR pelos CAs estudados

O Fator 1 (39,9%) relacionou com *scores* positivos as variáveis: teor de cinzas, V_{meso}, q_{e,máx} e 1/n; e com *scores* negativos: umidade, MEA, pH, NI, IAM, CD, ASE BET, V_{micro}, b e K_{ad}. O Fator 2 (26,1%) relacionou com *scores* positivos as variáveis: umidade, teor de cinzas, NI, IAM, CD, ASE BET, V_{meso}, q_{e,máx}, K_{ad}; e com *scores* negativos: MEA, pH, V_{micro}, b e 1/n. Nota-se pela Figura 24b que o primeiro fator mostra melhor associação às variáveis do processo de adsorção de MC-LR: q_{e,máx}, b, K_{ad} e 1/n, enquanto o segundo fator associa-se melhor às variáveis de caracterização dos carvões ativados, como MEA e V_{meso}.

O diagrama da PCA (Figura 24a) reforça que V_{meso} e q_{e,máx} estiveram correlacionados, assim como NI e IAM, e V_{micro} e b, concordando com as correlações encontradas pelo coeficiente de Pearson (r). Os menores componentes das variáveis umidade e CD indicam sua menor influência sobre a variabilidade dos dados. Já o elevado peso das componentes ASE BET e V_{micro}, segundo o Fator 1, e MEA e V_{meso}, segundo o Fator 2, sugerem que as características texturais dos CAs regulam a variabilidade dos dados e, conseqüentemente, o processo de adsorção.

5.3 ADSORÇÃO DE MICROCISTINA-LR EM COLUNAS DE CAG EM ESCALA DE BANCADA

Os parâmetros principais da operação das colunas em batelada se encontram na Tabela 19. Nota-se pequena variação dos volumes de alimentação, assim como dos volumes de vazios de cada leito, uma vez que as amostras apresentaram CDs próximos. As amostras que apresentaram os menores valores de MEA na etapa de caracterização necessitaram de menor massa para preencher as colunas, a qual variou de aproximadamente 113 a 181 g.

Tabela 19 – Parâmetros e resultados principais da operação das colunas de CAG

Carvão	CGLIN	CGCO1	CGCO2	CGHU	CGCO3	CGMAC	CGCO4
T_{amb} (°C)	21,5	20,0	21,8	21,8	20,5	24,1	24,5
pH_{médio}	6,6	8,1	7,5	8,9	10,4	10,6	9,3
V_{alim} (mL)	134,0	153,0	143,0	139,0	127,0	130,0	120,0
V_{vazios} (mL)	78,0	93,0	83,0	84,0	77,0	75,0	60,0
V_{trat} (L)	1,48	1,77	1,58	1,60	1,46	1,43	1,14
M_{média} (g)	112,8	168,2	153,9	180,8	160,1	166,1	151,2
pH_{MC-LR}	7,1	7,1	7,2	7,2	7,0	7,3	7,2
C_o (µg/L)	94,2	110,8	68,7	85,0	95,5	99,2	136,9
R_{máx} (%)	99,6	98,1	99,9	99,9	99,9	99,8	99,9
R_{mín} (%)	95,5	76,9	98,5	99,0	97,6	98,0	98,7

T_{amb}: temperatura ambiente

pH_{médio}: pH médio dos efluentes coletados

V_{alim}: volume de alimentação

V_{vazios}: volume de vazios das colunas preenchidas com CA

V_{trat}: volume estimado de água tratada após as 19 alimentações, baseado no V_{vazios} de cada coluna

M_{média}: massa média de carvão em cada coluna, seco e pesado após a operação

pH_{MC-LR}: pH da solução inicial de MC-LR

C_o: concentração inicial de MC-LR

R_{máx} e R_{mín}: remoções máxima e mínima observadas ao longo das 19 alimentações

Nota-se que o carvão de melhor desempenho nestas condições experimentais foi o CGHU, seguido pelo carvão CGCO4. Isso porque ambos apresentaram uma elevada remoção inicial de MC-LR de 99,9%, e após todas as 19 alimentações do experimento mantiveram a eficiência de remoção na faixa próxima a 99%. Este resultado não apresenta uma relação positiva entre mesoporosidade e adsorção de MC-LR observada por Donati et al. (1994), já que o CGHU possui estrutura predominantemente microporosa (85,9% do volume total). Guerra et al. (2015) também observaram bom desempenho para a remoção de MC-LR em duas colunas de CAG de casca de coco microporosas. Com concentração afluyente de 18 µgMC-LR/L, os autores registraram remoções de 75 a 85% da toxina ao longo de 72h de operação contínua, em amostras coletadas a cada 2h. As colunas também foram montadas

com tubos de PVC com 21 mm de diâmetro interno, 15 cm de altura do leito e 26 mL de volume de vazios, operando com tempo de contato teórico de 45s (vazão de 2,0 L/h). Os autores observaram concentrações acima do VMP logo nas duas primeiras horas de operação da coluna no carvão de maior granulometria (0,6-2,36 mm), enquanto a outra coluna (0,42-1,4 mm) apresentou esse resultado após 10h. Segundo Drogui et al. (2012), quanto menor o diâmetro do tamanho de partícula e quanto maior a superfície específica, mais eficaz é a adsorção no GAC para remoção de micropoluentes.

O CGCO2 também apresentou bom desempenho no processo de adsorção, acrescentando que sua concentração inicial de toxina foi a menor entre todas as apresentadas na Tabela 19. Villar (2012), após 15h de operação contínua de colunas de CAG de casca de coco de dendê, observou maior eficiência da adsorção (97%) nos casos em que a concentração inicial de MC-LR era menor.

Após o tempo de contato de 30 min em cada alimentação, a Figura 25 mostra o desempenho das colunas que relaciona a concentração de MC-LR efluente (C_{efl}) normalizada pela concentração inicial (C_o) *versus* o número de alimentações realizadas. Os valores de pH foram pouco variáveis ao longo das alimentações, a maioria acima da neutralidade. Meio mais alcalino foi observado nas colunas do CGHU, CGCO3, CGMAC e CGCO4, e levemente ácido no CGLIN, assim como medido na etapa de caracterização dessas amostras. Nas outras duas colunas (CGCO1 e CGCO2), foi observado pH médio próximo a 7.

Observa-se em todos os casos que nas primeiras alimentações, a concentração de MC-LR foi consideravelmente menor que a concentração de entrada, comprovando a ocorrência do processo de adsorção. Essa concentração efluente apresentou aumento à medida que ocorreram novas entradas (alimentações) de elevada concentração de toxina.

Segundo Reynolds e Richards (1995), a concentração de um contaminante aumenta sensivelmente no início da operação das colunas até iniciar a ruptura, marcada por uma relação de C_{efl}/C_o igual a 0,05. Pela Figura 25a observa-se que apenas a partir da 6ª alimentação o CGLIN apresentou relação $C_{efl}/C_o \geq 0,01$, aproximando-se do início da ruptura na última alimentação feita (19ª). Logo, até a 6ª alimentação, a concentração de toxina na saída foi abaixo do VMP pela Portaria MS nº 2.914/11 de 1,0 µg/L.

Figura 25 – Desempenho das colunas de CAG

Os carvões CGCO3 e CGMAC também iniciaram o processo de adsorção de forma semelhante, em que o efluente do primeiro mostrou concentração cerca de 2,5% da inicial na 19ª alimentação, e o segundo, cerca de 2%. O efluente das colunas destes dois carvões foi maior ou igual do VMP apenas após a 12ª alimentação.

Na coluna do CGCO4, o VMP não foi excedido até a 14^a alimentação, e a concentração do efluente na última alimentação foi 33% maior que a respectiva concentração do CGMAC. Contudo, o CGCO1 (Figura 25b) já na 1^a alimentação ultrapassou o VMP e na 3^a atingiu valores de C_{eff}/C_o acima de 0,06, passando do início da ruptura, eliminando efluente com 21% da concentração inicial na última alimentação. Neste caso foi possível observar que após a ruptura ($C_{\text{eff}} = 0,05.C_o$) a concentração do contaminante na saída começou a aumentar mais rapidamente. Assim, considerando que o início da ruptura ocorreu já na primeira alimentação do CGCO1, o volume tratado para chegar à ruptura (V_R) seria de aproximadamente 93 mL. Segundo Nwabanne e Igbokwe (2012), este volume depende principalmente do tamanho do leito e dos grãos, e da concentração inicial do contaminante. Por essa relação, possivelmente os maiores grãos observados no ensaio granulométrico do CGCO1, que foi a amostra mais desuniforme ($CD = 2$), dificultaram a penetração de impurezas ao longo do leito, e consequentemente, prejudicaram o processo de adsorção.

Em todos os casos apresentados na Figura 25 não foi observada saturação dos carvões, assim como no trabalho de Oliveira e Azevedo (2004) em coluna de CAG de origem animal (osso bovino) com diâmetro médio na faixa de mesoporos. Embora os autores tenham utilizado uma concentração inicial de MC-LR 10 vezes menor ($10 \mu\text{g/L}$), as colunas possuíam dimensões de apenas 2,5 cm de diâmetro interno, altura de CAG de 4,5 cm e tempo de contato curto (9s). Por 11 dias de tratamento, a remoção média foi 97,8%, com valores abaixo do VMP pela Portaria MS nº 2.914/11. Em operação contínua, Wang et al. (2007) observaram a remoção completa de MC-LR (C_o : $5 \mu\text{g/L}$) em coluna de CAG estéril no início do tratamento, e remoções de até 70% mesmo após seis meses. O tempo de contato adotado foi de 15 min (velocidade de filtração de 0,6 m/h), em coluna de vidro com 2,5 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura de leito.

Utilizando tempo de detenção de 13 min (vazão de 0,3 mL/min), Minillo et al. (2013b) avaliaram a remoção de MC-LR em quatro colunas de vidro de 12 mm de diâmetro interno, contendo 3,5 g CAG de casca de coco. Os resultados mostraram 92% de remoção da toxina, com concentração de entrada de aproximadamente $20 \mu\text{g/L}$, diluída em água de reservatório filtrada e esterilizada. Ao final de três meses de operação, a eficiência de remoção estava em torno de 45%.

Comparando os resultados desta etapa do trabalho com os da isoterma de adsorção, nota-se que o CGCO4 se destacou em ambos os casos e o CGCO1, que apresentou valores insatisfatórios na etapa de caracterização e nos ensaios de bancada, também mostrou o pior desempenho na adsorção de MC-LR em leito fixo. Ainda que o CGHU não tenha apresentado

os melhores resultados na etapa de caracterização e nos ensaios de bancada (quando triturado), em leito fixo este CA foi considerado o de melhor desempenho. Ao contrário do que se esperava, o CGLIN em leito fixo ficou entre os CAGs de pior desempenho, para as condições experimentais adotadas. Estes resultados indicam que há mudança na capacidade adsorptiva dos carvões quando estão em diferentes formas (granular e pulverizada). Embora os poros dos carvões sejam na faixa de nanômetros, essa divergência de resultados também pode indicar que a mudança na estrutura do carvão após seu trituração, para os testes de caracterização e isothermas, altera sua capacidade de adsorção da MC-LR. Isso poderia induzir a conclusões incorretas sobre a escolha de um carvão a ser aplicado no tratamento de água com base exclusivamente em testes com isothermas. Estes resultados mostram que é necessário fazer testes com os carvões conforme são fornecidos pelos fabricantes e serão aplicados no tratamento de água em escala real, para a devida escolha daquele com melhor desempenho na remoção do poluente-alvo.

Reynolds e Richards (1995) consideram que a saturação de todos os sítios ativos, ocorre quando C_{efl} se iguala a $0,95.C_0$. Com base nisso, fazendo-se a regressão dos dados apresentados na Figura 25 segundo modelo polinomial e exponencial, estimou-se em qual faixa de alimentação tal saturação seria atingida (Tabela 20). Esta estimativa vale para as condições experimentais desenvolvidas e desconsidera que após a ruptura a curva pode modificar seu comportamento ao longo da operação.

Tabela 20 – Ajuste dos dados aos modelos polinomial e exponencial para estimativa do número de alimentações para atingir a saturação do leito ($C_{efl} = 0,95.C_0$)

Carvão	Polinomial			Exponencial		
	Equação	r^2	N_{sat}^*	Equação	r^2	N_{sat}^*
CGLIN	$y = 1.10^{-4}.x^2 - 7.10^{-4}.x + 0,008$	0,955	101	$y = 0,0049.e^{0,1107.x}$	0,947	48
CGCO1	$y = 9.10^{-5}.x^2 + 0,0133.x + 0,01$	0,957	53	$y = 0,0255.e^{0,1707.x}$	0,832	22
CGCO2	$y = 4.10^{-5}.x^2 + 5.10^{-5}.x + 0,001$	0,992	154	$y = 0,0007.e^{0,1656.x}$	0,963	44
CGHU	$y = 3.10^{-5}.x^2 + 2.10^{-5}.x + 0,001$	0,949	179	$y = 0,0009.e^{0,1337.x}$	0,883	53
CGCO3	$y = 9.10^{-5}.x^2 + 6.10^{-4}.x + 0,002$	0,989	107	$y = 0,0006.e^{0,1864.x}$	0,955	40
CGMAC	$y = 5.10^{-5}.x^2 + 7.10^{-4}.x + 0,002$	0,971	137	$y = 0,0022.e^{0,1203.x}$	0,953	51
CGCO4	$y = 3.10^{-5}.x^2 + 3.10^{-5}.x + 0,001$	0,940	178	$y = 0,0007.e^{0,1585.x}$	0,916	46

N_{sat}^* : número teórico de alimentações necessárias para a saturação do leito de CAG, em que $C_{efl} = 0,95.C_0$

A estimativa do número de alimentações para saturação (N_{sat}) reforçam que o CGHU apresentou o melhor desempenho para a adsorção de MC-LR em coluna nos dois ajustes realizados, já que necessitaria de um maior N_{sat} (53-179) que os demais, para alcançar a saturação. Considerando apenas o ajuste polinomial, para o CGCO4 também foi confirmado o seu bom desempenho, com número de alimentações para a saturação bem próximo ao CGHU.

Já considerando apenas o ajuste exponencial, nota-se um bom resultado para o CGMAC. Nos dois ajustes o CGCO1 novamente se destacou por sua baixa capacidade adsorptiva de MC-LR, que rapidamente atingiria saturação.

Testes utilizando tempos de contato e concentrações iniciais de MC-LR menores do que os aplicados no presente estudo, possivelmente possibilitariam a visualização do processo de transpasse. Buriti (2012) conseguiu observar a saturação do leito de CAG por MC-LR (C_0 : 8 µg/L) em duas colunas com tempos de contato teóricos de 41 e 52s. Na coluna de 41s, a saturação ocorreu após 2h de operação contínua, já na outra coluna com maior tempo de contato, a saturação ocorreu após 6h. Essa diferença de tempos decorreu não apenas dos diferentes tempos de contato, mas também das configurações das colunas. A coluna com maior tempo de contato continha 40,9 g de CAG, em altura de 20 cm e volume de vazios de 29 mL, já na outra coluna estes valores foram menores: 30,5 g, 15 cm e 23 mL, respectivamente. Em ambas, nas primeiras horas de funcionamento, as remoções foram de 98 a 100%, mas após 72h já não foi observada remoção da toxina.

6 CONCLUSÕES

A caracterização de oito carvões ativados (CAs) e a avaliação, em escala de bancada, de sua capacidade de adsorção de microcistina-LR (MC-LR) com foco no tratamento avançado de água de abastecimento, permitiram que fossem estabelecidas as seguintes conclusões:

- Na fase de caracterização dos CAs, apenas os valores de umidade foram influenciados pela matéria-prima do CA e pelo clima da região onde os carvões foram produzidos. A análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) mostrou pouca variação das participações relativas de carbono e oxigênio de uma amostra para outra, indicando que apenas os elementos-traço apresentaram maior relação com a matéria-prima. Para os parâmetros teor de cinzas, massa específica aparente (MEA) e pH as variações possivelmente foram também influenciadas pelo processo produtivo das amostras, além da matéria-prima. As análises de adsorção aquosa e gasosa para determinação de número de iodo (NI), índice de azul de metileno (IAM), área superficial específica (ASE) e volume de micro e mesoporos, não mostraram valores semelhantes para carvões de mesma matéria-prima e mesmo fabricante. A maioria das amostras se apresentaram essencialmente microporosas, confirmando o que é apresentado na literatura.

- Apenas o carvão a base de casca de macadâmia (CGMAC) satisfaz a todos os critérios de umidade, teor de cinzas, MEA, NI, coeficiente de desuniformidade (CD) e ASE total estabelecidos pela norma AWWA B 604/12 para a aplicação de CAG no tratamento de água para abastecimento. Contudo, este carvão apresentou desempenho insatisfatório na adsorção de MC-LR quando triturado e um desempenho mediano nos ensaios em coluna. Um dos carvões à base de casca de coco (CGCO1) respeitou apenas os critérios de MEA e CD listados pela norma, e apresentou o pior desempenho no processo de adsorção da toxina. Diante disso, embora uma amostra de CA seja dada como adequada ou não ao tratamento segundo suas características e os limites estabelecidos em norma, testes de adsorção com o poluente-alvo são imprescindíveis.

- Nos ensaios de adsorção de MC-LR com as amostras trituradas, os dados de sete dos oito carvões se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, indicando um processo de adsorção em monocamada. Segundo esse modelo, o melhor resultado de adsorção da toxina foi apresentado pelo carvão de linhito (CGLIN), de maior capacidade máxima de adsorção ($q_{e,máx}$), seguido pelo CGCO4, de casca de coco, que apresentou maior energia de adsorção (b). Entre todas as amostras, a melhor capacidade adsortiva do CGLIN foi associada ao seu menor valor de pH em solução aquosa e maior volume de mesoporos segundo a análise de adsorção gasosa de N_2 a 77K. Com uma dosagem de 100 mg/L, esta amostra de CAG removeu cerca de 97% de MC-LR (C_o : 115,1 $\mu\text{g/L}$) em 4h de tempo de contato. A boa capacidade adsortiva do CGCO4 foi associada aos elevados valores de NI, IAM e ASE. Em uma dosagem de 125 mg/L e 2h de tempo de contato, a amostra de CGCO4 removeu cerca de 98% de MC-LR (C_o : 81,9 $\mu\text{g/L}$).

- O CGCO1, que apresentou estrutura mais amorfa na análise por MEV e não respeitou a maioria dos critérios de caracterização estabelecidos em norma, se ajustou melhor o modelo de Freundlich e mostrou a menor capacidade de adsorção de MC-LR. Este mesmo carvão apresentou o pior desempenho nos ensaios em coluna, que foi associado o seu maior CD, que possivelmente prejudicou a penetração das impurezas no leito para a ocorrência da adsorção.

- Em geral, os resultados sugeriram que as propriedades do CA não são influenciadas exclusivamente por seu material de origem, mas também pelo modo de produção das amostras que altera suas características texturais (ASE e volume de micro e mesoporos). Com isso, tais propriedades têm reflexo direto sobre a eficiência de remoção de MC-LR. Correlação linear significativa foi observada entre volume de mesoporos e $q_{e,máx}$ pelo

coeficiente de correlação de Pearson (r), corroborada pela Análise de Componentes Principais.

- Nos ensaios em colunas de CAG de pequena escala, o CGHU (C_0 : 85 $\mu\text{gMC-LR/L}$) apresentou o melhor desempenho, seguido pelo CGCO4 (C_0 : 137 $\mu\text{gMC-LR/L}$), ambos com remoção média de MC-LR de aproximadamente 99,5%, para as condições experimentais adotadas. Diferente do que era esperado, em coluna, o CGLIN ficou entre as amostras de pior desempenho. O CGHU, que não havia mostrado resultados satisfatórios de adsorção da toxina quando triturado, foi destaque nestes experimentos em coluna. Essa divergência de resultados indica que os experimentos com amostras trituradas, para redução de escala, alteram sua capacidade adsorptiva e podem induzir a uma escolha incorreta do carvão mais adequado ao tratamento. Isto reforça a ideia de que testes de análise da remoção do poluente-alvo são fundamentais, utilizando as amostras conforme serão aplicadas no processo de tratamento em escala real.

- Nos ensaios com as amostras trituradas, nenhuma das dosagens testadas removeu a MC-LR a concentrações menores ou iguais ao valor máximo permitido (VMP) pela Portaria MS nº 2.914/11 para águas potáveis, diante da elevada concentração inicial de toxina utilizada ($\approx 100 \mu\text{g/L}$). Já nos testes com as colunas de CAG, para as condições experimentais estabelecidas, com exceção do CGCO1, todas as demais amostras de CAG produziram efluente com toxina em concentração abaixo do VMP (1,0 $\mu\text{g/L}$), no início do tratamento.

- Recomendam-se, nos ensaios de adsorção de MC-LR, testes com as amostras trituradas e peneiradas em diferentes granulometrias, para verificar o quão este processo altera sua capacidade adsorptiva. Além disso, recomenda-se confrontar a dosagem teórica encontrada por estimativa, com a dosagem real encontrada por testes em laboratório, necessária para atingir o VMP de MC pela Portaria MS nº 2.914/11.

- Recomendam-se testes de adsorção com água de estudo contendo diferentes cianotoxinas e matéria orgânica natural, para simular as condições de ambientes aquáticos eutrofizados.

- Recomenda-se, para estudos futuros nas colunas de CAG, a realização de alimentações até o alcance da saturação do leito, para visualização e interpretação completa da curva de ruptura do processo de adsorção de MC-LR. Recomenda-se, ainda, a realização de outros testes com diferentes tempos de contato e concentrações iniciais de toxina, e em modo contínuo, para fins comparativos.

REFERÊNCIAS

- ABIKO, H.; FURUSE, M.; TAKANO, T. Reduction of adsorption capacity of coconut shell activated carbon for organic vapors due to moisture contents. **Industrial Health**, v. 48, p. 427–437, 2010.
- ABNT. **EB 2133 (NBR 11.834)**: carvão ativado pulverizado. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **MB 3410 (NBR 12.073)**: carvão ativado pulverizado: determinação no número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **MB 3413 (NBR 12.076)**: carvão ativado pulverizado: determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **MB 3414 (NBR 12.077)**: carvão ativado pulverizado: determinação da umidade. Rio de Janeiro, 1991.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. .; RAO, R. . Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 113–123, 2000.
- AL-LAYL, K.; MUTWALLY, H. Chemical and quantitative study of hepatotoxins from fresh water cyanobacteria on vertebrate animals. **African Journal of Biotechnology**, v. 14, n. 29, p. 2314–2320, 2015.
- ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C. et al. Efeito da estrutura porosa de carvões ativados sob a cinética de adsorção de microcistinas em processo batelada. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, 2008b, Belém do Pará. **Anais...Belém do Pará: ABES**, 2008a
- _____. Equilíbrio Termodinâmico e cinético de adsorção da [D-Leucina¹] microcistina-LR por carvão ativado. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 32, 2006, Maringá. **Anais... Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá: ENEMP**, 2006.
- _____. Remoção de contaminantes orgânicos tóxicos presentes em água por meio de adsorção em carvão ativado. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, 2008a, Belém do Pará. **Anais...Belém do Pará: ABES**, 2008b
- _____. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 371–380, 2008c.
- ALMEIDA, D. H. de et al. Determinação do teor de umidade e densidade básica para espécies de pinus e eucalipto. **Revista Científica Eletrônica de Ciências Aplicadas da FAIT**, n. 4, 7 p., 2014.
- ANJOS, F. M. dos. **Desenvolvimento de técnicas de imunoensaio para a detecção de microcistina em amostras ambientais**. 2009. 225 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Análises Clínicas e Toxicológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ASTM. **D 3860**: Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique. West Conshohocken, 2014b.

_____. **D 6586**: Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. West Conshohocken, 2014a.

BAÇAOUI, A. et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. **Carbon**, v. 39, n. 3, p. 425–432, 2001.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.

BRADY, R.; MORAN, M. Activated Carbon Adsorption. In: STEPHEN, J. R.; HORSLEY, M. B. (Ed.). **Water Treatment Plant Design**. 5 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2012.

BRANCO, P. de M. **Carvão Mineral**. Canal escola. Serviço Geológico do Brasil (CPRM). 2013. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>>. Acesso em: 23 nov. 2017.

BRANDÃO, C. C. S.; SILVA, A. S. da. Remoção de Cianotoxinas por Adsorção em Carvão Ativado. In: PÁDUA, V. L. de (Coord). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 10.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 9 jan. 1997.

_____. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

_____. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 dez. 2011.

_____. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento**: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2015. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA, Ministério das Cidades. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2017. 212 p. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2015/Diagnostico_AE2015.zip>. Acesso em: 09 mar. 2017.

BRASIL, C. P.; BRANDÃO, C. C. S. Avaliação Da Remoção De Microcistina Em Água De Abastecimento Público Por Diferentes Carvões Ativados Em Pó Produzidos No Brasil. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, n. 1, p. 1–9, 2005.

BROOKE, D. et al. **Algas e seus impactos em sistemas de tratamento de águas para abastecimento: estudo de caso Sistema Guarapiranga**. Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, jul. 2008. Disponível em: <<http://www.brookepeig.com/downloads/Algas.pdf>>. Acesso em: 3 jun. 2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BURITI, J. da S. **Remoção de microcistina-LR de água utilizando coagulação com reagente de fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, Campo Grande, 2012.

BVS. **Doenças transmitidas por alimentos e água**. Divisão de doenças de transmissão hídrica e alimentar, Centro de Vigilância Epidemiológica, Secretaria do Estado de São Paulo. 2013. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/%0Adicas/257_doencas_alimentos_agua.html%0A>. Acesso em: 5 jun. 2015.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. dos. **Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais**. São Carlos: RiMa, 2006. 118 p.

CAMACHO, F. P. et al. Processos avançados de remoção de cianobactéria e cianotoxina no tratamento de água de abastecimento. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20, 2014, Florianópolis. **Anais...**, São Paulo: Blucher, 2015, v. 1, n.2, p. 7175-7182.

CAMPINAS, M.; ROSA, M. J. The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 520–529, 2006.

CAMPOS, F. de M.; DUARTE, L. M. **Cianobactérias: um panorama geral**. Ecodebate. Cidadania e Meio Ambiente. 2011. Disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/2011/10/28/cianobacterias-um-panorama-geral-artigo-de-fernanda-de-matos-campos-e-lourdes-maria-duarte/>>. Acesso em: 8 set. 2016.

CARMICHAEL, W. W. **Assessment of blue-green algal toxins in raw and finished drinking water**. Dayton: AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 2000.

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.

CARMICHAEL, W. W.; BOYER, G. L. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: Implications for the North American Great Lakes. **Harmful Algae**, v. 54, p. 194–212, 2016.

CARVALHO, L. R. Cianotoxinas. In: SANT'ANNA, C. L. et al. (Ed.). **Manual Ilustrado para Identificação e Contagem de Cianobactérias Planctônicas de Águas Continentais Brasileiras**. Rio de Janeiro: Interciência; São Paulo: Sociedade Brasileira de Ficologia (SBFic), 2006. cap. 3.

CASSINI, S. T. A.; ANTUNES, P. W. P. A.; KELLER, R. Validação de método analítico livre de Acetonitrila para análise de microcistinas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1208–1213, 2013.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. **Activated Carbon for Water and Wasterwater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo – 2015**. Parte 1: águas doces. São Paulo: CETESB, 2016. 562 p. Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/32/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSuperficiais2015_ParteI_25-07.pdf>. Acesso em: 19 out. 2016.

CHATZIEFTHIMIOU, A. D. et al. Cyanobacteria and cyanotoxins are present in drinking water impoundments and groundwater wells in desert environments. **Toxicon**, v. 114, n. 10, p. 75–84, 2016.

CHEN, L. et al. A review of reproductive toxicity of microcystins. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 301, n.10, p. 381–399, 2016.

CHORUS, I. Introduction: Cyanotoxins - Research for Enviromental Safety and Human Health. In: CHORUS, I. (Ed.). **Cyanotoxins: occurence, causes and consequences**. 1 ed. Berlim: Springer, 2001. cap. 1.

CLARK, R. M.; LYKINS, B. W. J. **Granular activated carbon: design, operation and cost**. Michigan: Lewis Publishers, 1991.

COLLINS, H. **Collins English Dictionary online**. 2008. Disponível em: <<https://www.collinsdictionary.com/dictionary/english/seston>>. Acesso em: 5 set. 2016.

COOK, D.; NEWCOMBE, G. Removal of microcystin variants with powdered activated carbon. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 2, n. 5/6, p. 201–207, 2002.

COSTA, F. O. et al. Uso da casca da banana como bioadsorvente em leito diferencial na adsorção de compostos orgânicos. In: Encontro Nacional de Ciência, Educação e Tecnologia, 2012, Campina Grande. **Anais...**, Campina Grande: UEPB, 2012, v. 1, n. 1.

COUTO, R. S. P. et al. Application of Clay Minerals and Polymeric Resins to Remove Dissolved Microcystin-LR from Water. **Int. J. Environ. Res.**, v. 7, n. 2, p. 435-442, 2013.

CRUZ JÚNIOR, F. O. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da Região Amazônica**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, 2010.

CYBIS, L. F. et al. **Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba de Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB). Rio de Janeiro: ABES, 2006. 64 p.

DANTAS, A. D. B. et al. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular para remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona de água subterrânea. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 373–380, 2009.

DAVIS, M. L. **Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2010.

DE SALES, P. F. et al. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1174–1188, 2015.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005a, v.1, 782 p.

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

DI BERNARDO, L.; SABOGAL-PAZ, L. P. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. São Carlos: Editora LDIBE, 2008, v.2, 682 p.

DONATI, C. et al. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1735–1742, 1994.

DROGUI, P. et al. Removal of microcystin-LR from spiked water using either activated carbon or anthracite as filter material. **Environmental Technology**, v. 33, n. 4, p. 381–391, 2012.

DROSTE, R. L. **Theory and practice of water and wastewater treatment**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1997.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012.

DUTEMAN, G. H. **Principal Components Analysis**. 69 ed. Series: Quantitative Applications in the Social Sciences. Newbury Park: Sage, 1989.

FIGUEIREDO-FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR., J. A. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). **Revista Política Hoje**, v. 18, n. 1, p. 115–146, 2009.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. de et al. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 399–409, 2007.

FOLEY, J. A. et al. Global Consequences of Land Use. **Science**, v. 309, p. 570–574, 2005.

FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2003. 56 p. Disponível em: <<http://www.cvs.saude.sp.gov.br/pdf/cianobacterias.pdf>>. Acesso em: 7 jun. 2014.

GÁLVEZ, O. et al. A theoretical study on the formation of iodine oxide aggregates and monohydrates. **Physical chemistry chemical physics**, v. 15, n. 37, p. 15572–15583, 2013.

GEÇGEL, Ü.; ÖZCAN, G.; GÜRPNAR, G. Ç. Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from pea shells (*Pisum sativum*). **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2013.

GIANNUZZI, L. et al. An acute case of intoxication with cyanobacteria and cyanotoxins in recreational water in Salto Grande Dam, Argentina. **Marine Drugs**, v. 9, n. 11, p. 2164–2175, 2011.

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

GURBUZ, F. et al. Occurrence of microcystins in water, bloom, sediment and fish from a public water supply. **Science of the Total Environment**, v. 562, n. 10, p. 860–868, 2016.

HALL, K. R. et al. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions. **I&EC Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.

HARKE, M. J. et al. A review of the global ecology, genomics, and biogeography of the toxic cyanobacterium, *Microcystis* spp. **Harmful Algae**, v. 54, p. 4–20, 2016.

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

HENA, S. et al. Removal of microcystin-LR from aqueous solutions using % burn-off activated carbon of waste wood material. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 63, n. 5, p. 332–341, 2014.

HILBORN, E. D. et al. Sublethal Microcystin Exposure and Biochemical Outcomes among Hemodialysis Patients. **PLoS ONE**, v. 8, n. 7, p. 1–9, 2013.

HIMBERG, K. et al. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study. **Water Research**, v. 23, n. 8, p. 979–984, 1989.

HO, L. et al. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**, v. 45, n. 9, 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**, v. 141, n. 1, p. 115–122, 2007.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – Ano de referência: 2008**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicao_devida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 2 jun. 2015.

JIS. **K 1474**: Test methods for activated carbon. Tóquio, 2014.

KACZMARSKI, K. et al. Modeling fixed-bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers & Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 641–660, 1997.

KAEBERNICK, M.; NEILAN, B. A. Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 35, n. 1, p. 1–9, 2001.

KEIJOLA, A. M. et al. Removal of Cyanobacterial Toxins in Water Treatment Processes: Laboratory and Pilot-Scale Experiments. **Toxicity Assessment**, v. 3, p. 643–656, 1988.

KOHOUTEK, J. et al. LC-MS analyses of microcystins in fish tissues overestimate toxin levels-critical comparison with LC-MS/MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 3, p. 1231–1237, 2010.

KURODA, E. K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23, 2005, Campo Grande. **Anais...**, Rio de Janeiro: ABES, 2005.

KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de *Microcystis* spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção**. 2006. 267 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LAM, A. K. Y. et al. Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: Implications for human health. **Water Research**, v. 29, n. 8, p. 1845–1854, 1995.

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

LAMPARELLI, M. C. **Graus de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de monitoramento**. 2004. 238 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LETTERMAN, R. D. (Ed.). **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. American Water Works Association (AWWA). 5 ed. USA: McGraw-Hill, 1999.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da Adsorção do Herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 129 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

LUCA, S. J.; PEGORER, M. G.; LUCA, M. A. Oxidação de microcistinas-LR em águas pelo íon ferrato (VI). **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 15, n. 1, p. 5-10, 2010.

MAHMOOD, N. A.; CARMICHAEL, W. W. The pharmacology of anatoxin-a(s), a neurotoxin produced by the freshwater cyanobacterium *Anabaena flos-aquae* NRC 525-17. **Toxicon**, v. 24, n. 5, p. 425–434, 1986.

MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (*Cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida Metribuzin**. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

MARCHETTO, M.; FERREIRA FILHO, S. S. Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 243–252, 2005.

MARTINEZ, M. S. et al. Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água por adsorção em carvão ativado. **Revista DAE**, v. 59, p. 35-39, 2011

MARTINS, J. C.; VASCONCELOS, V. M. Microcystin dynamics in aquatic organisms. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 12, n. 1, p. 65–82, 2009.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. Urbana: John Wiley & Sons, 1996.

MASSCHELEIN, W. J. **Unit processes in drinking water treatment**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1992.

MÉNDEZ, M. O. A. et al. Activated petroleum coke for natural gas storage. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 6, p. 1144–1150, 2006.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MINILLO, A. et al. Biodegradação da hepatotoxina (D-Leu¹)-microcistina-LR por bactérias presentes em filtros biológicos de carvão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 205–214, 2013a.

_____. Remoção da hepatotoxina (D-Leu¹)-microcistina-LR por filtros de carvão com atividade biológica em escala de bancada. **Revista DAE**, n. 180, p. 12–19, 2013b.

MOHAMED, Z. A. et al. Activated carbon removal efficiency of microcystins in an aqueous cell extract of *Microcystis aeruginosa* and *Oscillatoria tenuis* strains isolated from Egyptian freshwaters. **Environmental Toxicology**, v. 14, n. 1, p. 197–201, 1999.

MÜLLER, C. C. **Avaliação da utilização do carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. 2008. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

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

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol**. 2010. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NAMIKOSHI, M. et al. Simultaneous production of homoanatoxin-a, anatoxin-a, and a new non-toxic 4-hydroxyhomoanatoxin-a by the cyanobacterium *Raphidiopsis mediterranea* Skuja. **Toxicon**, v. 42, p. 533–538, 2003.

NORDE, W.; BUIJS, J.; LYKLEMA, H. Adsorption of globular proteins. In: LYKLEMA, H. (Ed.). **Fundamentals of Interface and Colloid Science**. Londres: Elsevier, 2005, v. 5. cap. 3.

NWABANNE, J. T.; IGBOKWE, P. K. Adsorption Performance of Packed Bed Column for the removal of Lead (ii) using oil Palm Fibre. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 2, n. 5, p. 106–115, 2012.

OLIVEIRA, A. C. P. de; AZEVEDO, S. M. F. de O. Avaliação da capacidade de adsorção e saturação de microcistinas por carvão ativado granular utilizados em Sistema de Purificação de Água de Centro de Diálise. **J Bras Nefrol**, v. 26, n. 3, p. 121–128, 2004.

ORTOLAN, A. V. S. **Adsorção com carvão ativado granular e degradação biológica para o tratamento avançado de águas de abastecimento: remoção de microcistina em escala laboratorial**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

OSBORNE, N. J.; SHAW, G. R.; WEBB, P. M. Health effects of recreational exposure to Moreton Bay, Australia waters during a *Lyngbya majuscula* bloom. **Environment International**, v. 33, p. 309–314, 2007.

PADISÁK, J. et al. Phytoplankton composition, biodiversity and a pilot survey of toxic cyanoprokaryotes in a large cascading reservoir system (Tietê basin, Brazil). **Verh. Internat. Verein. Limnol.**, v. 27, p. 2734–2742, 2000.

PÁDUA, V. L. (Coord.). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (PROSAB). Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392 p.

PANTELIĆ, D. et al. Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. **Chemosphere**, v. 91, p. 421–441, 2013.

PELÁEZ-CID, A.-A. et al. Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 269–278, 2016.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S. H. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 240, n. 1, p. 1–8, 2001.

PETERS, N. E.; MEYBECK, M. Water Quality Degradation Effects on Freshwater Availability: Impacts of Human Activities. **Water International**, v. 25, n. 2, p. 185–193, 2000.

PHAN, N. H. et al. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, n. 12, p. 2569–2577, 2006.

PIETSCH, J. et al. Simultaneous determination of cyanobacterial hepato- and neurotoxins in water samples by ion-pair supported enrichment and HPLC-ESI-MS-MS. **Chromatographia**, v. 54, n. 5/6, p. 339–344, 2001.

PIZA, A. V. de T. **A Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão ativado para remoção de Diuron e Hexazinona**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

PLENS, A. C. de O. **Produção mais limpa na indústria têxtil: preparação e aplicação de fibras de viscose ativadas para remoção de corantes**. 2014. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'Oeste, 2014.

PYO, D.; MOON, D. Adsorption of microcystin LR by activated carbon fibers. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2089–2092, 2005.

REALI, M. A. P.; SABOGAL-PAZ, L. P.; DANIEL, L. A. Tratamento de água para consumo humano. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Coord.). **Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. cap. 17.

RENGARAJ, S. et al. Agricultural solid waste for the removal of organics: Adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. **Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 543–548, 2002.

REYNOLDS, C. S. **The Ecology of Phytoplankton**. Nova Iorque: Cambridge University Press, 2006.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Process in Environmental Engineering**. 2. ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

RODRIGUES, L. A. et al. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 49–57, 2011.

ROMBALDO, C. F. S. et al. Effect of operating conditions on scrap tire pyrolysis. **Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 359–363, 2008.

_____. Brazilian natural fiber (jute) as raw material for activated carbon production. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 86, n. 4, p. 2137–2144, 2014.

ROMBALDO, C. F. S. **Fibras naturais como matéria-prima para a produção de carvão ativado**. 2015. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

ROSET, J.; AGUAYO, S.; MUÑOZ, M. Detección de cianobacterias y sus toxinas. Una revisión. **Rev. Toxicol**, v. 18, p. 65–71, 2001.

ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. Commission on Colloid and Surface Chemistry. Subcommittee on Characterization of Porous Solids, Physical Chemistry Division, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Pure & Appl. Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739–1758, 1994.

RUPP, M. T. C. **Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos**. 1996. Tese (Doutorado). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

SAITOU, T. et al. Degradation characteristics of microcystins by isolated bacteria from Lake Kasumigaura. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 53, n. 1, p. 13-18, 2003.

SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl_2 . **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 21–24, 2012.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central journal**, v. 8, n. 15, p. 1–7, 2014.

ŠEJNOHOVÁ, L. **Microcystis. New findings in peptide production, taxonomy and autecology by cyanobacterium Microcystis**. 2008. 178 f. Tese – Institute of Botany, Czech Academy of Sciences, 2008. Disponível em: <http://is.muni.cz/th/108414/prif_d_b1/Sejnov_a_PhD_tisk080709.pdf>. Acesso em: 26 maio 2015.

SENTHILKUMAAR, S. et al. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 78–82, 2005.

SILVA, A. S. da. **Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil**. 2005. 134 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVA, M. V. R. da. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granuloso comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/soils systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis, Physical Chemistry Division, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Pure Appl. Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial Toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.). **Toxic Cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. Londres: St Edmundsbury Press, 1999. 400 p.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado Com Alto Teor de Cinzas**. 1998. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOUZA, R. C. R. Introdução. In: SANT'ANNA, C. L. et al. **Manual ilustrado para identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras**. Rio de Janeiro: Interciência; São Paulo: Sociedade Brasileira de Ficologia (SCFic), 2006. cap. 1.

SUMMERS, R. S.; KNAPPE, D. R. U.; SNOEYINK, V. L. Adsorption of Organic Compounds by Activated Carbon. In: EDZWALD, J. K. (Ed.). **Water Quality & Treatment: a Handbook on Drinking Water**. 6 ed. American Water Works Association. Denver: McGraw-Hill, 2011. cap. 14.

TEIXEIRA, M. da G. L. C. et al. Epidemia de gastroenterite na área da Barragem de Itaparica, Bahia. **Boletín de la Oficina Sanitaria Panamericana**, v. 114, n. 6, p. 502–512, 1993.

TOUMA, S. L. **Testes acelerados em colunas de pequena escala: o uso de carvão ativado granular em projetos de reúso de efluentes de refinarias de petróleo**. 2013. 227 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de química, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

TOUNSADI, H. et al. Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4549–4564, 2016.

U.S.EPA. **Cyanobacteria and Cyanotoxins**: Information for Drinking Water Systems. 2014. Disponível em: <http://www2.epa.gov/sites/production/files/201408/documents/cyanobacteria_factsheet.pdf>. Acesso em: 25 set. 2015.

UMEMURA, Y.; SHINOHARA, E.; SCHOONHEYDT, R. A. Preparation of Langmuir-Blodgett films of aligned sepiolite fibers and orientation of methylene blue molecules adsorbed on the film. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 42, p. 9804–9810, 2009.

VILLAR, S. B. de B. L. **Avaliação da remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular**. 2012. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. 472 p.

WANG, H. et al. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4262–4270, 2007.

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*. **Science of The Total Environment**, v. 207, p. 207–211, 1997.

WHO. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4. ed. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2011.

WOOD, R. Acute animal and human poisonings from cyanotoxin exposure: a review of the literature. **Environment International**, v. 91, n. 10, p. 276–282, 2016.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. Canadá: John Wiley & Sons, 2003.

YOO, R. S. et al. **Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins: A Resource Guide**. Denver: AWWA Research Foundation e American Water Works Association, 1995. 229 p.

ZAGO, J. F. **Influência das características físico-químicas de carvões ativadas na adsorção de saxitoxinas**. 2010. 202 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

ZANCHETT, G.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Cyanobacteria and cyanotoxins: From impacts on aquatic ecosystems and human health to anticarcinogenic effects. **Toxins**, v. 5, n. 10, p. 1896–1917, 2013.

ZHU, S. et al. Adsorption of two microcystins onto activated carbon: equilibrium, kinetic, and influential factors. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 17, p. 1–9, 2016.

ZURAWELL, R. W. et al. Hepatotoxic Cyanobacteria: A Review of the Biological Importance of Microcystins in Freshwater Environments. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 8, p. 1–37, 2005.