

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR,
SELEÇÃO DE CARVÕES E ESTIMATIVA DE TEMPO DE
OPERAÇÃO DA COLUNA**

CAIO CÉSAR ANTONIETI

ORIENTADORA: YOVANKA PÉREZ GINORIS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

PUBLICAÇÃO: PTARH.DM – 244/22

BRASÍLIA/DF: MAIO – 2022

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

**REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO EM
CARVÃO ATIVADO GRANULAR, SELEÇÃO DE CARVÕES E
ESTIMATIVA DE TEMPO DE OPERAÇÃO DA COLUNA**

CAIO CÉSAR ANTONIETI

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS
HÍDRICOS.**

APROVADA POR:

**Prof^a Yovanka Pérez Ginoris, PhD (ENC-UnB)
(Orientadora)**

**Prof^a Raquel Moraes Soares, Doutora (ENC-UnB)
(Examinador Interno)**

**Prof. Sidney Seckler Ferreira Filho, Doutor (USP)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 27 DE MAIO DE 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

ANTONIETI, CAIO CÉSAR

Remoção de cilindropermopsina por adsorção em carvão ativado granular, seleção de carvões e estimativa de tempo de operação da coluna [Distrito Federal] 2022.

xvii, 90p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2022).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Adsorção

2. Cilindropermopsina

3. Carvão ativado granular

4. Modelo de Difusão de Superfície Homogênea

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANTONIETI, C. C. (2022). Remoção de cilindropermopsina por adsorção em carvão ativado granular, seleção de carvões e estimativa de tempo de operação da coluna. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM - 244/22, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 90p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Caio César Antonietti.

TÍTULO: Remoção de cilindropermopsina por adsorção em carvão ativado granular, seleção de carvões e estimativa de tempo de operação da coluna.

GRAU: Mestre

ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Caio César Antonietti

Av. José Munia nº 7475, Redentor, Bl. 01, Ap. 704.

15.085-350 São José do Rio Preto – SP – Brasil.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais José Carlos e Maria Marta, a minha irmã Walquiria e ao meu irmão Carlos Eduardo, pelo apoio, confiança e incentivo, além de serem o meu porto seguro para todas as ocasiões da vida.

A minha esposa Fernanda, por ter trilhado esse caminho diariamente comigo, com muito amor, carinho e compreensão, tornando essa jornada mais alegre e repleta de significado.

Ao meu sogro Fuad e a minha sogra Tânia Mara que sempre torceram para que esse trabalho fosse bem-sucedido.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, pelos conhecimentos passados. Aos técnicos do Laboratório de Saneamento Ambiental, em especial a técnica Carla Patrícia, pelo auxílio nas etapas experimentais.

Aos amigos do programa de Pós-graduação, pela realização das atividades conjuntas e pelas trocas de conhecimento e experiências.

A professora Raquel e ao professor Sidney pela generosidade de lerem, comentarem e apresentarem preciosas sugestões que enriqueceram esse trabalho.

Por fim, mas não por último, minha profunda gratidão a minha orientadora Yovanka, pelos conhecimentos passados, pelo direcionamento desse trabalho, pela paciência e conselhos nas diversas situações, pela amizade e compreensão. Sem você esse trabalho não seria possível, muito obrigado!

RESUMO

REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR, SELEÇÃO DE CARVÕES E ESTIMATIVA DE TEMPO DE OPERAÇÃO DA COLUNA

As mudanças climáticas e o aumento da disponibilidade de nutrientes em ambientes aquáticos têm aumentado a ocorrência de florações de cianobactérias que podem produzir cianotoxinas como a cilindropermopsina. A adsorção em carvão ativado têm se mostrado eficientes na remoção de cianotoxinas. No presente estudo, dois carvões ativados granulares de diferentes matérias primas de origem foram avaliados e selecionou-se o carvão com maior capacidade de adsorção à cilindropermopsina. Para esse carvão foi estimado o tempo de operação de uma coluna de carvão ativado granular em escala real sob diferentes tempos de contato de leito vazio e concentração afluyente da toxina. O tempo de operação da coluna foi estimado usando o Modelo de Difusão de Superfície Homogênea (HSDM). Os parâmetros para aplicação do modelo foram obtidos por meio de ensaios de equilíbrio de adsorção e por ensaios de coluna de leito reduzido. O carvão cuja matéria prima de origem é a madeira foi o adsorvente que apresentou maior capacidade de remover a cilindropermopsina. Ao ser estudada a cinética de adsorção verificou-se, para ambos os carvões, que o processo adsorptivo atinge o equilíbrio após 12 horas, também foi obtido o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo segunda ordem, em que a constante da taxa de pseudo segunda ordem, para o carvão de madeira, foi de 0,3478 g/(mg.min). Os dados experimentais dos ensaios de equilíbrio apresentaram melhor ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir, no qual o carvão da madeira teve uma capacidade máxima de adsorção de 3,67 µg/mg e constante de adsorção de Langmuir de 0,2791 L/ µg. A metodologia produziu resultados satisfatórios em que o HSDM simulou os dados experimentais com um coeficiente de determinação de 0,89 aplicando o coeficiente de difusão no filme (K_f) de 9×10^{-6} m/s e o coeficiente de difusão superficial (D_s) de 3×10^{-16} m²/s. Observou-se que o aumento no tempo de contato de leito vazio promove uma redução na taxa de uso de carvão. Ao serem avaliados os cenários com ocorrências da cilindropermopsina em concentrações com maior registro de ocorrência nos mananciais de abastecimento (até 15µg/L), foi observado que as alterações na concentração afluyente da toxina apresentam grande impacto no tempo de operação da coluna. Foi verificado que o carvão de madeira possibilita que a coluna seja operada por um período superior a seis meses até que seja necessária à sua substituição ou

regeneração, o que indica a viabilidade do uso de colunas absorvedoras de carvão ativado granular para tratamento de água contendo cilindropermopsina dissolvida.

Palavras-chave: Adsorção, Carvão ativado granular (CAG), Cilindropermopsina (CYN), Modelo de Difusão de Superfície Homogênea (HSDM), Colunas de leito reduzido, Curvas de ruptura

ABSTRACT

REMOVAL OF CYLINDROSPERMOPSIN BY ADSORPTION ON GRANULAR ACTIVATED CARBON, SELECTION OF CARBONS AND ESTIMATED FIXED-BED BREAKTHROUGH

Climate change and the increase in the availability of nutrients in aquatic environments have increased the occurrence of cyanobacterial blooms which can produce cyanotoxins such as cylindrospermopsin (CYN). Carbon adsorption have been proved to be efficient for cyanotoxins removal. In the present study, two granular activated carbons from different raw materials of origin were evaluated and the carbon with the highest adsorption capacity to cylindrospermop. For this carbon was estimated the operating time of a full-scale granular activated carbon column under different empty bed contact times and influent concentration of the toxin. The fixed-bed breakthrough was estimated using the Homogeneous Surface Diffusion Model. The parameters for applying the model were obtained through adsorption equilibrium tests and short bed adsorber tests. Wood carbon showed greater capacity to remove cylindrospermopsin. When the adsorption kinetics was studied, for both carbons, it was verified that the adsorptive process reaches equilibrium after 12 hours, the best fit of the experimental data to the pseudo second order model was also obtained, where the pseudo second order rate constant for wood charcoal was 0.3478 g/(mg.min). The experimental equilibrium data best fitted Langmuir isotherm model, in which wood carbon had a maximum adsorption capacity of 3.67 µg/mg and Langmuir adsorption constant of 0.2791 L/µg. The methodology produced satisfactory results where the HSDM simulated the fixed-bed breakthrough with a coefficient of determination of 0.89, to the film diffusion coefficient (K_f) of 9×10^{-6} m/s and surface diffusion coefficient (D_s) of 3×10^{-16} m²/s. It was observed that the increase in empty bed contact time promotes a reduction in the carbon use rate. When evaluating the scenarios with occurrences of cylinsropermopsin in concentrations with the highest occurrence in the supply sources (up to 15µg/L), it was observed that changes in the influent concentration of the toxin have a great impact on the column's operating time. It was verified that wood carbon allows the column to be operated for a period longer than six months until it is necessary to replace or regenerate it, which indicates the feasibility of using granular activated carbon adsorber columns for water treatment containing cylindrospermopsin dissolved.

Keywords: Adsorption, Granular activated carbon (GAC), Cyindrospermopsin (CYN), Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM), Short Bed Adsorber, Breakthrough Curves

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 CIANOBACTÉRIAS E CILINDROSPERMOPSINA	5
3.2 – FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO	9
3.2.1 – Fatores que influenciam o processo de adsorção	10
3.2.2 – Equilíbrio de adsorção.....	11
3.2.2.1 - Isoterma de Langmuir	12
3.2.2.2 - Isoterma de Freundlich.....	14
3.2.2.3 - Isoterma de Redlich-Peterson	15
3.2.3 – Cinética de adsorção.....	15
3.2.3.1 - Modelo de Pseudo-primeira ordem.....	17
3.2.3.2 - Modelo de Pseudo-segunda ordem	18
3.2.3.3 – Modelo de difusão intrapartícula.....	19
3.2.3.4 – Modelo de Boyd.....	19
3.2.4 - Adsorção em carvão ativado e sua aplicação no tratamento de água potável.....	21
3.2.5 – Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado	24
3.2.6 – Sistemas de adsorção em leito fixo	30
3.2.7– Modelagem matemática para predição do funcionamento de um sistema de adsorção em leito fixo	34
4 - METODOLOGIA	43
4.1 - CULTIVO DE CEPA DE <i>RAPHIDIOPSIS RACIBORSKII</i> E OBTENÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA.....	43
4.2 – ÁGUA DE ESTUDO.....	44

4.3 – ETAPA 1 – CARACTERÍSTICAS DOS CARVÕES ATIVADOS E ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	44
4.4 - ETAPA 2 – ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO REDUZIDO (<i>Short Bed Adsorber</i> - SBA).....	47
4.5 – MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	50
4.6 – TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	51
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES	52
5.2 – TEMPO DE EQUILÍBRIO	53
5.3 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	59
5.4 – ENSAIOS SBA	67
6 - CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: VANTAGENS E LIMITAÇÕES DAS DISTINTAS FORMAS DE CARVÃO ATIVADO APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUA	23
TABELA 3.2: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS QUATRO CARVÕES ESTUDADOS.....	27
TABELA 3.3: EQUAÇÕES BÁSICAS PARA O HSDM.....	35
TABELA 4.1: PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO SBA	48
TABELA 4.2: TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NO TRABALHO EXPERIMENTAL	51
TABELA 4.3: LIMITES DE DETECÇÃO E PRECISÃO DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ESTUDADOS	51
TABELA 5.1: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS CARVÕES ESTUDADOS.....	53
TABELA 5.2: AJUSTE DOS DADOS CINÉTICOS EXPERIMENTAIS AOS MODELOS CINÉTICOS	55
TABELA 5.3: AJUSTE DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO AOS MODELOS DE ISOTERMAS.....	60
TABELA 5.4: PARÂMETROS DE FREUNDLICH PARA REMOÇÃO DE CYN EM CARVÃO ATIVADO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
TABELA 5.5: PARÂMETROS DE LANGMUIR PARA REMOÇÃO DE CYN EM CARVÃO ATIVADO – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
TABELA 5.6: TAXA DE USO DO CARVÃO PARA DIFERENTES VALORES TEMPO DE CONTATO EM LEITO VAZIO	73

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: ESTRUTURA MOLECULAR DA TOXINA CYN E SEUS ANÁLOGOS DE ORIGEM NATURAL.....	6
FIGURA 3.2: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	16
FIGURA 3.3: REMOÇÃO DE MICROCISTINA EM DIFERENTES TEMPOS DE CONTATO: (A) CAP-A, (B) CAP-B	26
FIGURA 3.4:REMOÇÃO SIMULTÂNEA (%) DE MICROCISTINA-LR E SAXITOXINA-STX EM CAG	29
FIGURA 3.5: SISTEMA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	31
FIGURA 3.6: CURVA DE RUPTURA DURANTE A OPERAÇÃO DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	31
FIGURA 3.7: DESLOCAMENTO DA ZTM AO LONGO DO TEMPO.....	33
FIGURA 3.8: CURVAS DE RUPTURA EXPERIMENTAIS E ESTIMADAS PELO MODELO HSDM.....	39
FIGURA 3.9: SIMULAÇÕES COM HSDM APLICANDO DIFERENTES D_s E K_F	40
FIGURA 4.1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ENSAIO DE TEMPO DE EQUILÍBRIO	46
FIGURA 4.2: ARRANJO EXPERIMENTAL DO ENSAIO SBA	49
FIGURA 5.1: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N_2 PARA OS CARVÕES ESTUDADOS.	52
FIGURA 5.2: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TEMPO DE EQUILÍBRIO REALIZADOS COM O CAG BETUMINOSO. C_0 = CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CYN; C = CONCENTRAÇÃO DE CYN NA ÁGUA APÓS O TEMPO CONTATO; pH INICIAL DA ÁGUA DE ESTUDO = 6,5; DOSE DE CARVÃO APLICADA = 80 MG/L.....	54
FIGURA 5.3: RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TEMPO DE EQUILÍBRIO REALIZADOS COM O CAG DE MADEIRA. C_0 = CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CYN; C = CONCENTRAÇÃO DE CYN NA ÁGUA APÓS O TEMPO CONTATO; pH INICIAL DA ÁGUA DE ESTUDO = 6,5; DOSE DE CARVÃO APLICADA = 80 MG/L.....	54
FIGURA 5.4: (A) CAG BETUMINOSO, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO LINEAR; (B) CAG DE MADEIRA, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO LINEAR; (C) CAG BETUMINOSO, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO NÃO LINEAR; (D) CAG DE MADEIRA, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO NÃO LINEAR	57
FIGURA 5.5: REMOÇÃO DE CYN EM FUNÇÃO DA DOSE DE CARVÃO APLICADA (C_0 - CARVÃO BETUMINOSO = 102,23 μ G/L; C_0 - CARVÃO DE MADEIRA = 89,24 μ G/L); pH INICIAL DA ÁGUA DE ESTUDO = 6,5.	59
FIGURA 5.6: (A) CARVÃO BETUMINOSO, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO LINEAR; (B) CARVÃO DE MADEIRA, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO LINEAR; (C) CARVÃO BETUMINOSO, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO NÃO LINEAR; (D) CARVÃO DE MADEIRA, AJUSTE AOS MODELOS POR REGRESSÃO.....	62

FIGURA 5.7: CURVA DE RUPTURA DA CYN OBTIDA NOS ENSAIOS SBA - VALORES MÉDIOS DA FRAÇÃO REMANESCENTE DE CYN NO EFLUENTE E DESVIOS PADRÕES. 68

FIGURA 5.8: VALORES MÉDIOS DO RESIDUAL DE CYN (C/C0 MÉDIA) NO EFLUENTE DA COLUNA SBA E VALORES PREVISTOS PELO MODELO HSDM. PARÂMETROS DE ENTRADA UTILIZADOS NO MODELO: MASSA DE CAG = 1,1296 g; DENSIDADE APARENTE DO LEITO = 0,476 g/cm³; DENSIDADE DOS GRÃOS = 0,850 g/cm³; DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS = 0,855 mm; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CYN = 95,5 mg/L; TAXA DE APLICAÇÃO = 200 m³/(m².DIA); COEFICIENTES DE EQUILÍBRIO (ISOTERMA DE LANGMUIR) Q_{MAX} = 3667 mg/g, K_L = 0,2791 L/mg; COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA D_s = 3x10⁻¹⁶ m²/s E K_F = 9x10⁻⁶ m/s. 69

FIGURA 5.9: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO FRENTE A ALTERAÇÕES NO VALOR DO COEFICIENTE CINÉTICO K_F. VALORES DE ENTRADA UTILIZADOS NO MODELO: TCLV=10 min; DENSIDADE APARENTE DO LEITO = 0,476 g/cm³; DENSIDADE DOS GRÃOS = 0,850 g/cm³; DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS = 0,855 mm; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CYN = 100 mg/L; VAZÃO = 700 L/s; COEFICIENTES DE EQUILÍBRIO (ISOTERMA DE LANGMUIR) Q_{MAX} = 3667 mg/g, K_L = 0,2791 L/mg; COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA D_s = 3x10⁻¹⁶ m²/s..... 70

FIGURA 5.10: ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO FRENTE A ALTERAÇÕES NOS VALORES DO COEFICIENTE CINÉTICO D_s. VALORES DE ENTRADA UTILIZADOS NO MODELO: TCLV = 10 min; DENSIDADE APARENTE DO LEITO = 0,476 g/cm³; DENSIDADE DOS GRÃOS = 0,850 g/cm³; DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS = 0,855 mm; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CYN = 100 mg/L; VAZÃO = 700 L/s; COEFICIENTES DE EQUILÍBRIO (ISOTERMA DE LANGMUIR) Q_{MAX} = 3667 mg/g, K_L = 0,2791 L/mg; COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA K_F = 9x10⁻⁶ m/s..... 71

FIGURA 5.11: SIMULAÇÃO DA COLUNA ADSORVEDORA DE CAG EM ESCALA REAL OPERANDO COM DIFERENTES TCLV. VALORES DE ENTRADA UTILIZADOS NO MODELO: DENSIDADE APARENTE DO LEITO = 0,476 g/cm³; DENSIDADE DOS GRÃOS = 0,850 g/cm³; DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS = 0,855 mm; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CYN = 100 mg/L; VAZÃO = 700 L/s; COEFICIENTES DE EQUILÍBRIO (ISOTERMA DE LANGMUIR) Q_{MAX} = 3667 mg/g, K_L = 0,2791 L/mg; COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA D_s = 3x10⁻¹⁶ m²/s E K_F = 9x10⁻⁶ m/s..... 72

FIGURA 5.12: SIMULAÇÃO DA COLUNA ADSORVEDORA DE CAG EM ESCALA REAL OPERANDO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE CYN. VALORES DE ENTRADA UTILIZADOS NO MODELO: DENSIDADE APARENTE DO LEITO = 0,476 g/cm³; DENSIDADE DOS GRÃOS = 0,850 g/cm³; DIÂMETRO MÉDIO DOS GRÃOS = 0,855 mm; TCLV = 10 minutos; VAZÃO = 700 L/s; COEFICIENTES DE EQUILÍBRIO (ISOTERMA DE LANGMUIR) Q_{MAX} = 3667 mg/g, K_L = 0,2791 L/mg; COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA D_s = 3x10⁻¹⁶ m²/s E K_F = 9x10⁻⁶ m/s..... 74

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 3.1.....	11
EQUAÇÃO 3.2.....	13
EQUAÇÃO 3.3.....	14
EQUAÇÃO 3.4.....	14
EQUAÇÃO 3.5.....	15
EQUAÇÃO 3.6.....	17
EQUAÇÃO 3.7.....	18
EQUAÇÃO 3.8.....	18
EQUAÇÃO 3.9.....	18
EQUAÇÃO 3.10.....	18
EQUAÇÃO 3.11.....	19
EQUAÇÃO 3.12.....	20
EQUAÇÃO 3.13.....	20
EQUAÇÃO 3.14.....	20
EQUAÇÃO 3.15.....	20
EQUAÇÃO 4.1.....	47
EQUAÇÃO 5.1.....	63

LISTA DE ABREVIACÕES

AWWA: Associação Americana de Obras Hídricas

C. raciborskii: *Cylindrospermopsis raciborskii*

CAG: Carvão ativado granular

CAP: Carvão ativado em pó

COT: Carbono orgânico total

CYN: Cilindrospermopsina

DC: Difusividade constante

D_s : Coeficiente de difusividade superficial

Dc-STX: Decarbamoil Saxitoxina

DP: Difusividade Proporcional

EPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

ERCER: Ensaio rápido em coluna de escala reduzida

ETA: Estação de tratamento de água

HSDM: Modelo de Difusão de Superfície Homogênea

K_f : Coeficiente de transferência de massa no filme líquido

LSA: Laboratório de saneamento ambiental

MC-LR: Microcistina-LR

MTBE: Éter Metil Terciário Butílico

NBR: Norma Brasileira

NOAEL: Não observado nível de efeito adverso

PDM: Modelo de Difusão de Poros

PFAS: Per e Polifluoroalquiladas

pHpcz: Ponto de Carga Zero

PSDM: Modelo de Difusão de Superfície de Poros

PTFE: Politetrafluoretileno

qmax: capacidade máxima de adsorção

SBA: Ensaio em Coluna de Leito Reduzido

SMLN: Setor de mansões Lago Norte

STX: Carbamato Saxitoxina

T.U.C: Taxa de utilização do carvão

TCLV: Tempo de Contato em Leito Vazio

UNB: Universidade de Brasília

UV: Ultravioleta

WHO: Organização Mundial da Saúde

ZTM: Zona de transferência de massa

1 - INTRODUÇÃO

O despejo de esgoto doméstico e industrial dos centros urbanos e a poluição difusa oriunda das regiões agricultáveis impactam o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos causando sua eutrofização, processo caracterizado pelo aumento da disponibilidade de nutriente no ambiente aquático. Em ambientes eutrofizados, é comum o intenso crescimento de cianobactérias. Uma das principais preocupações geradas pela ocorrência do crescimento excessivo de cianobactérias está relacionada com a possibilidade desses organismos produzirem metabólitos tóxicos denominados cianotoxinas.

As cianotoxinas provocam efeitos deletérios em animais e humanos que tem contato com a água contaminada. Essas toxinas podem atingir seres humanos e provocar diarreia, náuseas, irritações na pele, câncer, convulsões e até mesmo a morte, dependendo do tipo da toxina, da concentração e da via de contato.

Entre as cianotoxinas já identificadas em ambientes aquáticos no Brasil e no mundo tem-se a cilindrospermopsina. A cilindrospermopsina pode causar diversos efeitos no organismo humano como: necrose de células do fígado, danos aos rins, timo, pulmão e coração. Estudos indicam que a cilindrospermopsina além de tóxica também é carcinogênica e genotóxica (Shen *et al.*, 2002).

A legislação Brasileira estabelece que quando for detectada a presença de gêneros potencialmente produtores de cilindrospermopsina no monitoramento de cianobactérias realizado nos mananciais de abastecimento, recomenda-se a análise dessa cianotoxina, observando o valor máximo aceitável de 1,0 µg/L.

Os gêneros produtores de cilindrospermopsina podem produzi-la mantendo-a dentro da célula ou secretando-a. As espécies produtoras de cilindrospermopsina estão amplamente distribuídas em todo o mundo, sendo identificada a ocorrência dessa cianotoxina em países da Europa, América do Norte, América do Sul, América Central, Ásia, África, Austrália e Nova Zelândia (Scarlett *et al.*, 2020). No Brasil, o primeiro registro documental de

cilindrospermopsina em ambientes aquáticos ocorreu no ano de 2011 por meio de monitoramento realizado em reservatórios no estado de Pernambuco (Oliveira *et al.*, 2011).

As ocorrências de gêneros potencialmente produtores de cianotoxinas nos mananciais superficiais brasileiros causam especial preocupação uma vez que dos 5568 municípios brasileiros, 3060 utilizam os mananciais superficiais como fonte de abastecimento de água para sua população (IBGE, 2017). Ademais, já é reconhecido que a tecnologia convencional de tratamento de água envolvendo as etapas de coagulação, floculação, sedimentação/flotação, filtração e desinfecção, majoritariamente empregada no País, não é plenamente efetiva na remoção de cianotoxinas dissolvidas (fração extracelular).

A remoção de cianotoxinas dissolvidas tem sido estudada aplicando diferentes tecnologias avançadas de tratamento, dentre elas tem-se a adsorção em carvão ativado. Estudos envolvendo carvão ativado, tanto pulverizado quanto na forma granular, indicam que esse processo aplicado ao tratamento de águas com cianotoxinas dissolvidas é promissor. Em geral, os resultados dos estudos apontam para elevados níveis de remoção e até mesmo remoção total de cianotoxinas dissolvidas.

A aplicação do carvão ativado na forma pulverizada apresenta como principais vantagens, em relação ao carvão ativado granular, o menor custo de implantação e a possibilidade de emprego sazonal podendo ser utilizado apenas durante os períodos de floração. No entanto esse material não pode ser reutilizado, causando aumento na quantidade de lodo gerado no tratamento. Em mananciais com florações frequentes, a utilização do carvão ativado na forma granular tornar-se mais vantajosa, uma vez que sua utilização funciona como uma barreira permanente para remoção das cianotoxinas, além de ser possível sua regeneração. Como vantagem adicional sobre a adsorção em carvão ativado pulverizado, o uso de carvão ativado granular em colunas de leito fixo não gera lodo de forma constante.

Apesar dos danos à saúde humana causados pela cilindrospermopsina e a reconhecida, eficiente e vantajosa utilização do carvão ativado granular na remoção de cianotoxinas dissolvidas, são raros ou até inexistentes, estudos que abordam a utilização do carvão ativado granular em colunas de leito fixo para remoção de cilindrospermopsina.

Nesse contexto, o presente trabalho se propõe a investigar a remoção de cilindropermopsina por adsorção em carvão ativado granular em coluna de leito fixo, buscando elucidar a cinéticas e tempo de equilíbrio do processo de adsorção como uma primeira etapa para subsidiar a predição do funcionamento de uma coluna de leito fixo de CAG em escala real aplicada ao tratamento de água contaminada com cilindropermopsina.

2 - OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a remoção de cilindrospermopsina por meio da adsorção em carvão ativado granular em colunas de leito fixo empregando dois carvões ativados produzidos no Brasil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetivo 1: Identificar entre dois carvões ativados granulares de origem nacional, aquele com maior capacidade de adsorver cilindrospermopsina dissolvida em água ultrafiltrada produzida na ETA Lago Norte;

Objetivo 2: Para o carvão identificado com maior capacidade adsortiva, obter os parâmetros de equilíbrio de adsorção e os coeficientes de transferência de massa (coeficiente de difusividade superficial (D_s) e coeficiente de difusão no filme (K_f) necessários à aplicação do modelo HSDM;

Objetivo 3: Estimar o tempo de operação de uma coluna de CAG em escala real, sob diferentes tempos de contato em leito vazio, mediante a aplicação do modelo HSDM.

3 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CIANOBACTÉRIAS E CILINDROSPERMOPSINA

As cianobactérias são microrganismos procarióticos fotossintetizantes que possuem grande diversidade de adaptações bioquímicas, fisiológicas, genéticas e reprodutivas, o que possibilitou sua perpetuação na superfície terrestre e a sua distribuição em diversos ambientes terrestres e aquáticos. O intenso crescimento de cianobactérias na superfície da água caracteriza as denominadas florações. O aquecimento global e a crescente disponibilidade de nutrientes nos ambientes aquáticos têm contribuído para o aumento da ocorrência, intensidade e duração de florações de cianobactérias (Taranu *et al.*, 2015; Paerl e Otten, 2013; Paerl e Huisman, J., 2008).

As florações constituem um grave problema ambiental e de saúde pública, pois podem produzir metabólitos tóxicos denominados cianotoxinas. Alguns gêneros de cianobactérias podem produzir cianotoxinas intracelularmente e secretá-las enquanto outros não a secretam, contudo quando ocorre a lise da célula, que pode ocorrer por morte-natural ou por aplicação de agentes oxidantes, entre outras formas, a toxina intracelular é significativamente liberada na água (Yoo *et al.*, 1995). Graves danos à saúde humana e animal, incluindo danos aos sistemas digestivo, endócrino, dérmico e nervoso, podem ser gerados pelo contato ou ingestão de água contendo cianotoxinas (Carmichael, 2001; Chorus e Bartram, 1999).

De acordo com a EPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) as florações de cianobactérias são consideradas um problema ambiental em todos os 50 estados dos EUA que podem provocar graves impactos na economia, nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana (EPA, 2015). Em agosto de 2014, no município de Toledo, Ohio, EUA uma floração de cianobactérias tóxicas causou a interrupção do fornecimento de água tratada e a emissão de uma alerta para que as pessoas não consumissem água, provocando desabastecimento para uma população de aproximadamente 400 mil pessoas durante um período de 48 horas

(Wilson, 2014). No Brasil, em fevereiro de 1996, na cidade de Caruaru no estado de Pernambuco, a utilização de água inadequadamente tratada proveniente de um manancial com floração de cianobactérias tóxicas provocou a intoxicação de 130 pacientes renais crônicos após terem sido submetidos a seções de hemodiálise em uma clínica da cidade. Desses, sessenta pacientes vieram a óbito (Pouria *et al.*, 1998).

Dentre as cianotoxinas produzidas por cianobactérias, tem-se a Cilindrospermopsina (CYN), identificada pela primeira vez em 1979, quando 148 pessoas foram hospitalizadas com sintomas de hepatoenterite em Palm Island (Queensland, Austrália). Este surto foi posteriormente ligado a uma floração de cianobactérias da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* em um reservatório de abastecimento de água (Bouker *et al.*, 1983).

Treze espécies de cianobactérias já foram identificadas como produtoras de CYN, sendo elas: *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Aphanizomenon ovalisporum*, *Aphanizomenon flosaquae*, *Aphanizomenon gracile*, *Aphanizomenon klebahn*, *Umezakia natans*, *Raphidiopsis curvata*, *Raphidiopsis mediterrânea*, *Anabaena bergii*, *Anabaena planctonica*, *Anabaena lapponica*, *Lyngbya wollei* e *Oscillatoria sp.* As espécies produtoras estão amplamente distribuídas em todo o mundo, sendo identificada a ocorrência desta cianotoxina em países da Europa, América do Norte, América do Sul, América Central, Ásia, África e Oceania (Scarlett *et al.*, 2020).

A CYN é um alcaloide que contém um grupo guanidínico tricíclico combinado com uma hidroximetiluracila cuja fórmula molecular é $C_{15}H_{21}N_5O_7S$ (Figura 3.1) (Othani *et al.*, 1992). Dois análogos da molécula com ocorrência natural foram identificados, sendo eles: 7-epi-CYN (Banker *et al.*, 2001), 7-deoxy-CYN (Norris *et al.*, 1999).

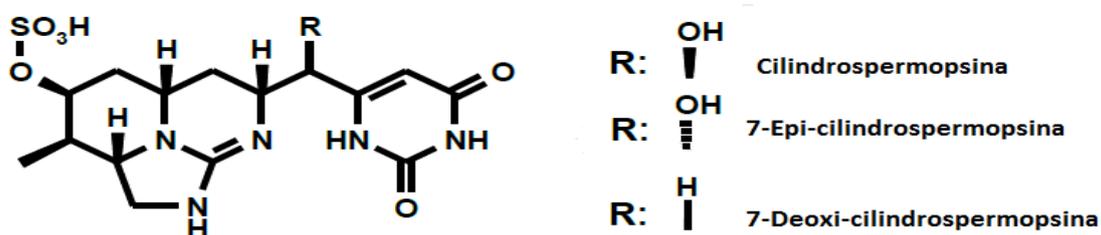


Figura 3.1: Estrutura molecular da toxina CYN e seus análogos de origem natural
(Fonte: Adaptado de WHO, 2019)

A CYN é relativamente estável no escuro com uma lenta degradação em temperaturas acima de 50°C, entretanto, na presença de luz solar e de pigmentos fotossintetizantes a degradação pode ocorrer rapidamente levando à destruição de 90% do total de CYN entre dois e três dias (Chorus e Bartram, 1999). Sua massa molecular é de 415,43 Da e seu pKa é 8,8 (Walker, 2014). A estrutura da molécula lhe confere alta polaridade, sendo assim altamente hidrossolúvel.

De acordo com Mohamed e Alamri (2012) a CYN pode ser biodegradada pela cepa bacteriana *Bacillus Strain* (AMRI-03). Os gêneros produtores de CYN podem produzi-la mantendo-a dentro da célula ou secretando-a, com a concentração extracelular (secretada) tendendo a ser significativamente maior do que a intracelular e podendo constituir até 90% do total da toxina disponível (Rucker *et al.*, 2007; Bormans *et al.*, 2014). Esta alta concentração extracelular torna a CYN especialmente importante, pois não há necessidade de ruptura das células para que a água seja contaminada.

A CYN possui efeitos hepatotóxicos, citotóxicos e neurotóxicos (Ohtani *et al.*, 1992). As alterações bioquímicas induzidas pela CYN possivelmente envolvem múltiplos modos de ação. A síntese proteica é inibida e são afetados o metabolismo da glutatona e a síntese de nucleotídeos de pirimidina (Mathe *et al.*, 2017). A cadeia lateral do uracilo, bem como o grupo hidroxila C7, são essenciais para sua toxicidade (Banker *et al.*, 2001; Norris *et al.*, 1999).

A toxicidade da variante 7-epicilindrospermopsina é comparável com a CYN; já a 7-desoxicilindrospermopsina não apresenta toxicidade em bioensaios com camundongos, mas inibe a síntese de proteínas de células em ensaios *in vitro*, similar à CYN (Adamski *et al.*, 2014).

Em mamíferos, a intoxicação por CYN causa danos ao fígado, rim, timo, coração e possivelmente tumores (Terao *et al.*, 1994; Wiegand e Pflugmacher 2005; Falconer e Humpage, 2001, Yang *et al.*, 2020). Ensaios *in vitro* sugerem que a CYN se apresenta potencialmente como perturbador endócrino por meio da alteração da razão progesterona/estrogênio em mulheres (Young *et al.*, 2008).

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2022 e WHO 2020) apresenta valores provisórios de diretrizes para consumo e atividades de recreação em águas que contenham CYN. Os valores estabelecidos são provisórios devido a deficiência no banco de dados toxicológico da CYN relacionada à disponibilidade limitada de estudos. As concentrações limites provisórias variam em função do tempo de exposição e da forma de contato com a toxina. Os valores de concentrações de CYN estabelecidos são: 0,70µg/L para ingestão de água durante longos períodos, 3,0µg/L para ingestão de água durante curtos períodos e 6,0µg/L em águas destinadas a atividades de recreação. O Ministério da Saúde do Brasil, por meio da Portaria número 888 de 04 de maio de 2021, estabelece a concentração de 1 µg/L como o valor máximo permitido de CYN na água para consumo humano. Tanto os valores estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde como o recomendado pelo Ministério da Saúde basearam-se no estudo realizado por Humpage e Falconer (2003) em que foi avaliado o nível de efeito adverso não observado (NOAEL do inglês, *no-observed-adverse-effect level*) em camundongos para determinar o valor máximo de referência para exposição via oral de CYN. Os autores encontraram um valor de NOAEL de 30 µg/Kg.dia, o que corresponde a um valor máximo de referência de 0,81 µg/L de CYN em água para consumo, considerando um consumo diário de 2 L/dia e peso corpóreo de 60 Kg.

O primeiro registro documental de cilindrospermopsina em corpos d'água no Brasil e na América do Sul ocorreu em 2011 (Oliveira *et al.*, 2011). Neste foi identificada a presença da cilindrospermopsina nos reservatórios Jucazinho, Duas Unas e Arcoverde, todos localizados no estado de Pernambuco.

Em um novo estudo Oliveira *et al.*, (2013) analisaram 10 reservatórios destinados ao abastecimento público, no estado de Pernambuco. Foi identificado a presença de microscistina em os todos os reservatórios analisados e em 4 verificou-se a presença concomitante da CYN. Em todos os reservatórios que foram identificados a presença de CYN, a espécie potencialmente produtora *Cylindrospermopsis raciborskii*, estava presente nas amostras analisadas. A presença de cianotoxinas em todos os reservatórios avaliados por Oliveira *et al.*, (2013) ressalta a necessidade de monitoramento da ocorrência de cianobactérias e cianotoxinas nos mananciais de abastecimento, bem como a necessidade de

adequação das estações de tratamento de água, para a remoção de cianotoxinas, poluentes nocivos à saúde humana.

3.2 – FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária de transferência de massa na qual determinados sólidos concentram em sua superfície substâncias existentes em meio líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes nesses meios. Uma vez que os componentes adsorvidos, irão concentrar-se sobre a superfície, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção, assim geralmente são utilizados sólidos porosos na forma particulada devido ao tamanho de sua superfície. As substâncias que se acumulam na superfície sólida são denominadas de adsorvato enquanto o material sólido em que ocorre o acúmulo é denominado adsorvente (Ruthven, 1984).

O processo de adsorção é aplicado na remoção de compostos em meios líquidos ou gasosos. Esse processo vem sendo aplicado em tratamento de água potável e águas residuárias sendo um dos mais eficazes na remoção de micropoluentes orgânicos (Ahmaruzzaman, 2010). Diversos materiais são utilizados como adsorventes tais como: carvão ativado, zeólitas, resina sintética adsorvente, resinas carbonáceas e fibras de carvão ativado (AWWA, 2011).

Três mecanismos distintos são a base do processo adsorptivo, sendo eles: mecanismo estérico, mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. No mecanismo estérico ocorre à exclusão de determinadas moléculas que possuem tamanho superior ao tamanho dos poros do material adsorvente. Nos mecanismos de equilíbrio ocorre a adsorção de moléculas que apresentam maior afinidade com o adsorvente em detrimento a outras moléculas que possuem menor afinidade. O mecanismo cinético está baseado na difusividade das diferentes espécies nos poros do adsorvente. (Do, 1998).

Em função da intensidade das forças envolvidas a adsorção é classificada em física ou química. A adsorção física envolve uma interação relativamente fraca entre o adsorvente e o adsorvato que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, enquanto a adsorção química ocorre com

forças de maior intensidade por envolver a troca ou partilha de elétrons entre a superfície do adsorvente e os grupos químicos presentes na estrutura do adsorvato. A adsorção química é altamente específica e nem todos os adsorventes possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato, diferentemente da adsorção física que é inespecífica.

3.2.1 – Fatores que influenciam o processo de adsorção

A adsorção é influenciada pelas características físico-químicas do adsorvente, adsorvato e do meio em que ocorrerá o processo. A seguir destacam-se as características com maior influência nos processos de adsorção.

Com relação ao adsorvente, a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.

Para o adsorvato, o tamanho da espécie química e sua polaridade recebem destaque no processo. O tamanho da espécie do adsorvato é importante quando a taxa de adsorção depende do transporte intrapartícula enquanto a polaridade influencia no processo pelo fato de que a afinidade das diferentes espécies pelo adsorvente ocorre de acordo com sua polaridade.

No meio em que ocorrerá o processo de adsorção os parâmetros temperatura e pH tem considerável importância. O aumento da temperatura pode produzir desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (Dogan *et al.*, 2006), alterações na solubilidade e no potencial químico do adsorvato (Khattri e Singht, 1999), aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato. (Jimenez *et al.*, 2004).

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (Bautista-Toledo *et al.*, 2005). O pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) é o pH

abaixo do qual a superfície do adsorvente encontra-se carregada positivamente, enquanto acima deste a carga superficial é negativa. Assim é ideal que o pH da solução seja tal que as cargas do adsorvato e do adsorvente sejam opostas de forma a promover uma maior interação eletrostática entre ambos.

3.2.2 – Equilíbrio de adsorção

Quando uma determinada quantidade de adsorvente é colocada em contato com um meio líquido contendo um soluto dissolvido (adsorvato) o processo de adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Sob essa condição a concentração residual de adsorvato no meio líquido se torna constante, sendo denominada de concentração de equilíbrio. Ao se atingir o estado de equilíbrio a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada, ou seja, determina-se a massa de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente.

Por meio de ensaios, modificando a concentração inicial de soluto para uma mesma massa de adsorvente ou modificando a concentração de adsorvente para uma mesma concentração inicial de soluto, pode ser obtida a concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida conforme a equação 3.1. A relação entre a concentração de equilíbrio do soluto da fase sólida com a concentração de equilíbrio da fase líquida é denominada de Isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas).

A isoterma permite determinar a capacidade adsortiva do adsorvente para qualquer concentração do adsorvato na fase líquida (Chowdhury *et al.*, 2012). Com os valores do ensaio, obtém-se matematicamente a capacidade de adsorção por meio da equação 3.1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{(EQUAÇÃO 3.1)}$$

Onde:

q : Capacidade de adsorção ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

C_0 : Concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g}/\text{L}$)

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)

V : Volume da solução (L)

m : Massa do adsorvente (mg)

As unidades para cada variável também podem ficar a critério do pesquisador, tomando somente o cuidado para sua padronização.

As isotermas de adsorção podem ser utilizadas na seleção preliminar de um adsorvente, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvido por uma unidade particular.

Vários modelos de isotermas com dois ou mais parâmetros foram propostos para ajustar os dados experimentais de q versus C_e . Dentre eles, pode-se citar os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (Foo e Hameed 2010). Os modelos mais comumente utilizados são os de Langmuir e Freundlich. Suas maiores aplicações são decorrentes do fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de apresentarem apenas dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. Nas seções seguintes são apresentados os modelos de isotermas acima citados.

3.2.2.1 - Isoterma de Langmuir

Uma das equações mais utilizadas para representação do processo de adsorção é o modelo de Langmuir. São consideradas as seguintes suposições no modelo:

- Existe um número definido de sítios.

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

A equação 3.2, representa a isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.2})$$

Onde:

q : quantidade do soluto adsorvido por miligrama de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

q_{max} : capacidade máxima de adsorção ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente, também denominada constante de Langmuir ($\text{L}/\mu\text{g}$)

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)

A determinação dos parâmetros da isoterma por regressão não linear pode ser realizada de forma simples utilizando programas computacionais ou pode-se obter os parâmetros por regressão linear rearranjando-se a Equação 3.2. Com os parâmetros obtidos pelo modelo é possível avaliar o processo de adsorção por meio da determinação do fator de separação RL. O fator de separação é uma constante adimensional obtida conforme a equação 3.3:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.3})$$

Em que:

C_0 : Concentração inicial de adsorvato ($\mu\text{g}/\text{L}$)

O processo de adsorção é considerado favorável com o soluto possuindo maior afinidade com a fase sólida do que com a fase líquida se $0 < RL < 1$, desfavorável se $RL > 1$, linear se $RL = 1$ e irreversível se $RL = 0$ (Hall *et al.*, 1966).

3.2.2.2 - Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich consiste em um modelo empírico que pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (Ciola, 1981; Mckay, 1996). O modelo isotérmico de Freundlich é representado pela equação 3.4:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{(EQUAÇÃO 3.4)}$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich $\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}\right) \cdot \left(\frac{\text{L}}{\mu\text{g}}\right)^{1/n}$

C_e : concentração de equilíbrio em solução ($\mu\text{g}/\text{L}$)

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície, intensidade de adsorção e distribuição relativa de energia

É importante destacar que quando o adsorvente atinge a saturação, ou seja, atinge a quantidade máxima de adsorvato possível de ser adsorvido, q_e assume um valor constante mesmo que C_e continue a aumentar, assim o modelo de Freundlich não é aplicável quando o adsorvato encontra-se saturado uma vez que o modelo continuará a apresentar maiores valores de q_e a medida que aumenta-se o valor de C_e mesmo após atingida a saturação, desta forma deve-se atentar para que o modelo de Freundlich não seja utilizado para extrapolar valores fora das concentrações estudadas.

3.2.2.3 - Isoterma de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson (Redlich e Peterson, 1959) pode ser aplicado em amplas faixas de concentração de adsorvato. Este modelo empírico é composto por três parâmetros e é resultante da combinação dos modelos de Langmuir e de Freundlich, portanto o mecanismo de adsorção é híbrido e não segue a adsorção ideal em monocamada. O modelo possui três parâmetros e é representado pela equação 3.5.

$$q_e = \frac{K_{rp}C_e}{1+a_{rp}C_e^\beta} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.5})$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

C_e : concentração de equilíbrio em solução ($\mu\text{g}/\text{L}$)

K_{rp}, a_{rp}, β : Parâmetros da Isoterma de Redlich-Peterson ($0 < \beta < 1$).

O modelo de Redlich-Peterson incorpora características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, de maneira que quando β tende a 1 os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de Langmuir, enquanto se β tende a 0, os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de Freundlich.

3.2.3 – Cinética de adsorção

A cinética de adsorção analisa a quantidade de adsorvato removido em relação ao tempo, essa remoção pode ocorrer em diferentes etapas em que cada etapa tem uma taxa associada podendo afetar a cinética geral do processo. A seguir são apresentadas as correspondentes etapas do processo:

1. Difusão Externa: Transporte do adsorvato presente na solução até a camada estacionária de fluido que se forma em torno das partículas adsorventes. O transporte pode ocorrer por difusão ou convecção (Baup *et al.*, 2000)

2. Difusão no Filme: Transferência de adsorvato através da camada estacionária até a superfície do adsorvente, os adsorvatos podem ser transportados por difusão molecular. A distância percorrida pelo adsorvato bem como o tempo de difusão dependem do fluxo que passa pela partícula, quanto maior o fluxo menor a espessura da camada estacionária e consequentemente menor à distância e o tempo de difusão no filme.
3. Difusão Interna: Transporte do adsorvato através dos poros internos do adsorvente, que pode ocorrer por difusão molecular através da solução no interior dos poros (3a - difusão nos poros) ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente (3b - difusão superficial).
4. Adsorção: Ligação entre o adsorvato e o adsorvente após o transporte até o sítio disponível. Quando o processo de adsorção é físico, geralmente esta etapa ocorre de forma rápida, sendo uma das etapas anteriores a etapa limitante. No entanto, se a adsorção for química, a reação química pode ser mais lenta que as etapas de difusão e assim, essa etapa de adsorção se torna a etapa limitante do processo.

As etapas do processo de adsorção estão representadas conforme a Figura 3.2.

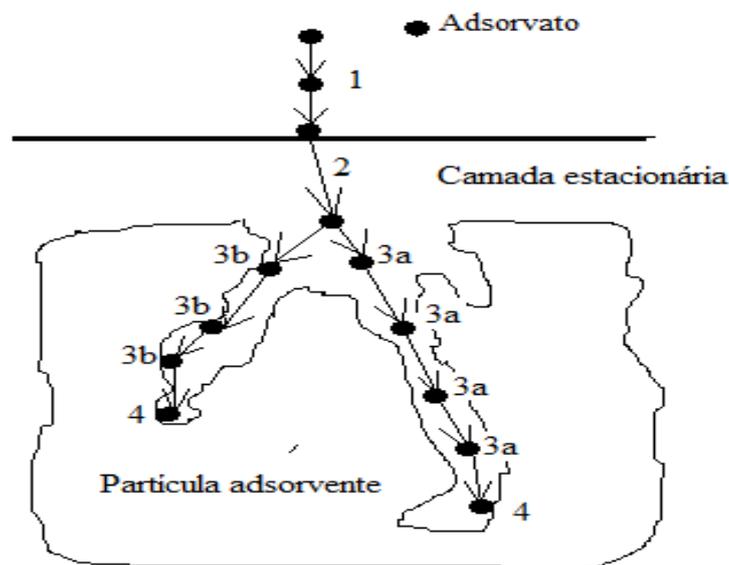


Figura 3.2: Representação esquemática das etapas do processo de adsorção

Fonte: Adaptado de Baup *et al.*, (2000)

Geralmente a taxa de adsorção é controlada pelas etapas 2 (difusão no filme) e/ou 3 (difusão interna). Weber e Liu (1980) em estudos de colunas de carvão ativado granular relatam que inicialmente a difusão no filme controla o processo de adsorção e após certo tempo de operação da coluna o processo passa a ser controlado pela difusão interna.

A cinética de adsorção é influenciada pelos seguintes fatores: temperatura, pH, força iônica do meio, concentração inicial de adsorvato, agitação, tamanho da molécula do adsorvato, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros do adsorvente. Para avaliação da cinética de adsorção é essencial o conhecimento dos mecanismos controladores do processo de adsorção bem como a taxa em que o processo ocorre. A taxa de adsorção pode ser representada por diferentes modelos matemáticos tais como, pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999). Os modelos de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) e o modelo cinético de Boyd (Boyd *et al.*, 1947) permitem avaliar se a etapa de difusão interna é a etapa limitante do processo. A seguir as formulações matemáticas desses modelos são apresentadas.

3.2.3.1 - Modelo de Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem baseia-se na capacidade de adsorção do material adsorvente e pode ser expresso pela equação 3.6 (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(qe - q_t) \quad (\text{EQUAÇÃO 3.6})$$

Em que:

q_t : massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente no tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

qe : massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (determinado conforme a equação 3.1) ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k_1 : constante da taxa de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

t: tempo (min)

A partir de um balanço material em um reator perfeitamente agitado operando em modo descontínuo é possível obter a equação 3.7 que permite obter o perfil de variação da capacidade adsorvente do material adsorvente no tempo.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{EQUAÇÃO 3.7})$$

A constante da taxa (k_1) pode ser obtida pelo método da integração por meio do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t.

3.2.3.2 - Modelo de Pseudo-segunda ordem

O modelo de Pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999) pode ser expresso como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 3.8})$$

Em que:

k_2 : constante da taxa de pseudo-segunda ordem ($g.mg^{-1}min^{-1}$)

A partir de um balanço material em um reator perfeitamente agitado operando em modo descontínuo é possível obter a equação 3.9 que permite obter o perfil de variação da capacidade adsorvente do material adsorvente no tempo.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (\text{EQUAÇÃO 3.9})$$

Linearizando a equação 3.9 tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.10})$$

A constante da taxa (k_2) pode ser obtida pelo método da integração por meio do gráfico $\frac{t}{q_t}$ versus t.

3.2.3.3 – Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (1963) considera que, caso a difusão interna seja o mecanismo controlador do processo de adsorção, a quantidade de adsorvato removida varia com a raiz quadrada do tempo conforme a equação 3.11.

$$q_t = k_d \cdot t^{0,5} + C \quad \text{(EQUAÇÃO 3.11)}$$

Em que:

k_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$)

C : constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1})

O coeficiente k_d e a constante C podem ser obtidos por meio do gráfico de q_t versus $t^{0,5}$, os valores de C fornecem uma ideia da espessura da camada limite, de forma que quanto maior o valor de C mais espessa será a camada limite. A aplicação do modelo em termos práticos envolve diversos segmentos de reta de forma tal que cada segmento corresponde a uma etapa do processo de adsorção, se o primeiro segmento de reta possuir coeficiente linear igual à zero a difusão interna controla o processo de adsorção, entretanto se for diferente de zero, o mecanismo que controla o processo de adsorção pode ser a difusão no filme. Ressalva-se que o modelo não permite avaliar a cinética do processo nos tempos iniciais, nas proximidades de $t=0$, pois a equação envolve $t^{0,5}$, o modelo também não leva em consideração o diâmetro de partículas e a porosidade do adsorvente.

3.2.3.4 – Modelo de Boyd

Diferente do modelo de Weber e Morris, o modelo cinético de Boyd (Boyd *et al.*, 1947) permite avaliar se a difusão interna controla o processo de adsorção em um tempo próximo

de $t=0$. O modelo assume que se a difusão interna for a etapa que controla o processo então os resultados experimentais podem ser expressos de acordo com a equação 3.12:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \text{Exp}(-\pi^2 Bt) \quad (\text{EQUAÇÃO 3.12})$$

Em que:

B: Constante de Boyd

$$F: F = \frac{qt}{qe}$$

O produto Bt é determinado em função de F a partir das equações de Reichenberg (Reichenberg, 1953):

$$\text{Se } F > 0,85 \text{ então } Bt = -0,4977 - \ln(1-F) \quad (\text{EQUAÇÃO 3.13})$$

$$\text{Se } F < 0,85 \text{ então } Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)\right)}\right)^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 3.14})$$

Para aplicação do modelo deve ser traçado o gráfico de Bt versus t . Na regressão linear obtida (pode-se obter mais de um segmento de reta), B corresponde ao coeficiente angular e caso a reta intercepte a origem do gráfico então a difusão interna é quem controla o processo durante o tempo especificado.

A constante de Boyd está relacionada ao coeficiente de difusão D (cm^2/min) da seguinte forma:

$$B = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.15})$$

Em que:

d : diâmetro médio das partículas do adsorvente (cm)

3.2.4 - Adsorção em carvão ativado e sua aplicação no tratamento de água potável

O carvão ativado é um material carbonáceo caracterizador por exibir alto grau de porosidade e vasta área superficial o que lhe possibilita adsorver uma grande quantidade de soluto (Bansal e Goyal, 2005). Desde o final da década de 1920 o carvão ativado tem sido utilizado no tratamento de água potável com o objetivo de remover solutos orgânicos causadores de sabor e odor, desde então se verificou também sua eficiência para remoção de uma ampla gama de micropoluentes orgânicos. No Brasil, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado nas estações de tratamento de água (Di Bernardo *et al.*, 2017).

Para produção do carvão ativado existe uma variedade de matérias primas que podem ser utilizadas tais como, madeira, casca de coco, sementes, ossos de animais, petróleo, plástico e pneus. Seu processo de produção envolve basicamente as etapas de carbonização e ativação. A carbonização consiste na combustão incompleta da matéria prima, usualmente realizada em temperaturas de 500 a 800°C, com a finalidade de remover material volátil da matéria prima e criar uma estrutura porosa inicial. A ativação tem como objetivo aumentar o volume de poros e, conseqüentemente, a área superficial do material. A ativação pode ser química, assistida a plasma ou física. Na ativação química a matéria prima é impregnada com um agente químico de ativação (que pode ser cloreto de zinco, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio ou ácido fosfórico) antes da carbonização, enquanto na ativação assistida por plasma a frio a matéria prima é previamente tratada com plasma frio de caráter oxidante, já na ativação física são utilizados gases oxidantes (vapor, gás carbônico ou oxigênio) em temperaturas de 800 a 900 °C.

As principais características do carvão ativado dependem de sua matéria prima de origem e do processo de ativação utilizado. As propriedades físicas do carvão ativado incluem a área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade do carvão, número de iodo, número de melado, índice de fenol, índice de azul de metileno, resistência á abrasão, teor de umidade, dureza, conteúdo de cinzas, tamanho das partículas, superfície BET, entre outras.

O conhecimento das principais propriedades dos diferentes tipos de carvão ativado bem como a realização de ensaios laboratoriais visando à remoção de adsorvatos específicos é

necessário para escolha apropriada do carvão ativado, pois a eficiência do processo adsorptivo depende das propriedades do carvão ativado, do poluente e das características da água. A presença de mais de um adsorvato na água é uma importante característica a ser considerada no processo adsorptivo, pois pode ocorrer competição entre os adsorvatos pelos sítios ativos do carvão bem como bloqueio dos poros do carvão por moléculas de tamanho superior à abertura dos poros, reduzindo assim a adsorção do poluente alvo, sendo a distribuição de porosidade do carvão e o tamanho da molécula alvo duas importantes características a serem conhecidas.

Conforme a União de Química Pura Aplicada (IUPAC, 1991) os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos (diâmetro maior que 50 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm), microporos secundários (diâmetro entre 0,8 e 2 nm) e microporos primários (diâmetro menor que 0,8 nm).

O carvão ativado encontra-se disponível em duas diferentes formas em função do tamanho das partículas constituintes. Na forma granular (CAG) as partículas de carvão têm diâmetro na faixa de 0,6 a 3,0 mm e densidade aparente seca de 300 a 650 Kg/m³. Já na forma em pó (ou pulverizada, CAP) as partículas de carvão têm diâmetro na faixa de 0,01 a 0,03 mm e densidade aparente seca de 200 a 750 Kg/m³ (Chowdhury *et al.*, 2012).

A utilização do CAP em um sistema de tratamento de água consiste em sua adição à água seguido da mistura por um período e posterior remoção juntamente com as impurezas adsorvidas. A adição do carvão é facilmente realizada em processos de tratamento convencional, podendo ocorrer em diferentes etapas como na captação, tanque de contato e em unidades de mistura rápida. A remoção pode ser feita com os flocos na descarga de lodo do decantador ou durante a lavagem do meio filtrante (Brady, 1997).

Quando se opta pela utilização do CAG nos sistemas de tratamento de água, geralmente se aplica sob a forma de meios filtrantes em unidades ou filtros através dos quais a água permeia. Com o decorrer do tempo de operação a superfície no interior dos poros vai gradualmente sendo coberta pelas impurezas, até que ocorra a ocupação dos sítios ativos.

Neste momento, o carvão deve ser retirado de operação, reativado ou substituído por um novo (Brady, 1997).

Nas estações de tratamento convencionais existem três opções de localização para instalar a unidade contendo o CAG sendo elas: a pré-adsorção, onde o CAG é posicionado antes da unidade de mistura rápida; a pós-adsorção, em que o CAG é implantado após a unidade de filtração e a filtração/adsorção em que o CAG é aplicado na unidade de filtração (Brady, 1997).

A utilização do CAG após a filtração tem como objetivo a remoção da matéria orgânica dissolvida, nesta condição o carvão estará em contato com uma água que passou por um processo prévio de tratamento, resultando assim em maiores intervalos de tempo de reativação ou substituição do carvão em relação às demais opções de aplicação.

A utilização do carvão ativado em suas diferentes formas apresenta vantagens e limitações quando aplicadas ao tratamento de água, a análise destes aspectos pode subsidiar a escolha da forma de aplicação mais adequada. A Tabela 3.1 lista tais vantagens e limitações.

Tabela 3.1: Vantagens e limitações das distintas formas de carvão ativado aplicadas ao tratamento de água

Fonte: Snoeyink e Summers, 1990

	Forma do carvão ativado	
	Carvão ativado granular (CAG)	Carvão ativado em pó (CAP)
Vantagens	Possibilidade de regeneração	Menor custo inicial
	Barreira constante à presença de contaminantes	Possibilidade de alteração da dose a ser aplicada e uso sazonal
Desvantagens	Maior custo de implantação comparado ao CAP	Impossibilidade de regeneração
		Eventual dificuldade de disposição do lodo
		Eventuais superdosagens quando aplicado na captação ou na unidade de mistura rápida

De acordo com Di Bernardo *et al.*, (2017) a maior parte das substâncias que causam sabor, odor, cor, mutagenicidade e toxicidade podem ser adsorvidos em carvão ativado, sendo a adsorção em carvão ativado a técnica mais comum nas ETAs, no Brasil, para adsorção de substâncias orgânicas em geral.

As ETAs no Brasil que utilizam a tecnologia de adsorção em carvão ativado, predominantemente aplicam o carvão ativado na forma pulverizada. Como exemplo de ETAs nacionais que utilizam o CAP tem-se: ETA Alto da Boa Vista/ Sistema Guarapiranga (São Paulo), ETA Fonte Luminosa (Araraquara, São Paulo), ETA Ituiutaba (Ituiutaba, Minas Gerais) e ETA Guandu (Nova Iguaçu, Rio De Janeiro).

Até a presente data não foram identificadas ETAs no país que utilizem o carvão ativado na forma granular em seus processos de tratamento. Apesar da baixa utilização no Brasil, no exterior tem se identificado o aumento da aplicação do CAG no tratamento para geração de água potável, com expressiva utilização atual. Nos Estados Unidos o número de estações de tratamento de água, com manancial superficial, que utilizam CAG mais que quadruplicou entre os anos de 1977, quando eram 65 unidades (Snoeyink, 1990) e 1996 em que se tinham aproximadamente 300 unidades (Snoeyink e Summers, 1999). Um exemplo de aplicação de CAG para produção de água potável em grande escala é a estação de tratamento Richard Miller, localizada em Cincinnati, Ohio, EUA. A ETA utiliza o CAG na etapa de pós filtração, tem capacidade de tratar até 12,63 m³/s e atende uma população de 830 mil pessoas; esta estação é reconhecida como uma das maiores do mundo que utilizam a tecnologia de adsorção em carvão ativado granular (Rodríguez-Reinoso, 1997; Arden *et al.*, 2018).

3.2.5 – Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado

Conforme mencionado anteriormente, uma grande quantidade de solutos pode ser adsorvida pelo carvão ativado. A seguir são apresentados estudos que demonstram aplicação do carvão ativado para remoção de cianotoxinas dissolvidas.

Ho *et al.*, (2011) analisaram a remoção de cilindrospermopsinas e microcistinas por adsorção em CAP em estudos de bancada com reatores agitados simulando condições que podem ser praticadas pelas ETAs. Para realização do estudo foram utilizadas amostras de água bruta coletadas em três diferentes locais, sendo eles, o reservatório Warragamba, e as ETAs Waikerie e Swan Reach, todos localizados na Austrália. As amostras foram fortificadas com extrato de cianotoxinas para perfazer a concentração de 20 µg/L de CYN e 22 µg/L de microcistina. As dosagens de CAP avaliadas foram 5, 10, 25, 50 e 100 mg/L. Dois diferentes tipos de CAP denominados CAP-A e CAP-B, com ampla distribuição de tamanho de poros foram testados. O CAP-A foi aplicado nos ensaios com amostras de água das ETAs Waikerie e ETA Swan Reach enquanto o CAP-B foi aplicado com água do reservatório Warragamba. Ambos os carvões foram capazes de promover concentrações remanescentes na água de estudo inferiores a 1 µg/L tanto nos estudos de Microcistinas como de CYN. A dosagem de CAP-A para remoção das cianotoxinas abaixo de 1 µg/L foi de 100mg/L para microcistina e de 50mg/L para CYN enquanto para a mesma concentração remanescente foram requeridas as dosagens do CAP-B de 50mg/L e 25mg/L, para remoção de microcistina e CYN respectivamente. As dosagens de CAP foram determinadas utilizando o tempo de contato de 30 minutos, contudo também foram avaliados os tempos de contato de 45 e 60 minutos não sendo identificado influência significativa deste parâmetro no processo de adsorção, Figura 3.3. Foi verificado que a matéria orgânica natural, presente nas diferentes águas de estudo, influenciou de forma pouco significativa na remoção das cianotoxinas, sendo atribuída a esta pequena influência ao fato de os carvões estudados apresentarem ampla distribuição de poros. A maior eficiência de remoção apresentada pelo CAP-B para as duas cianotoxinas foi atribuída ao menor diâmetro de grãos apresentado por este carvão (diâmetro das partículas do CAP-A foi de 20 e 25mm e o diâmetro das partículas do CAP-B foi de 10mm) uma vez que foi observada diferença insignificante na remoção das cianotoxinas entre os carvões quando o CAP-A foi moído obtendo-se o mesmo tamanho de partículas que o CAP-B.

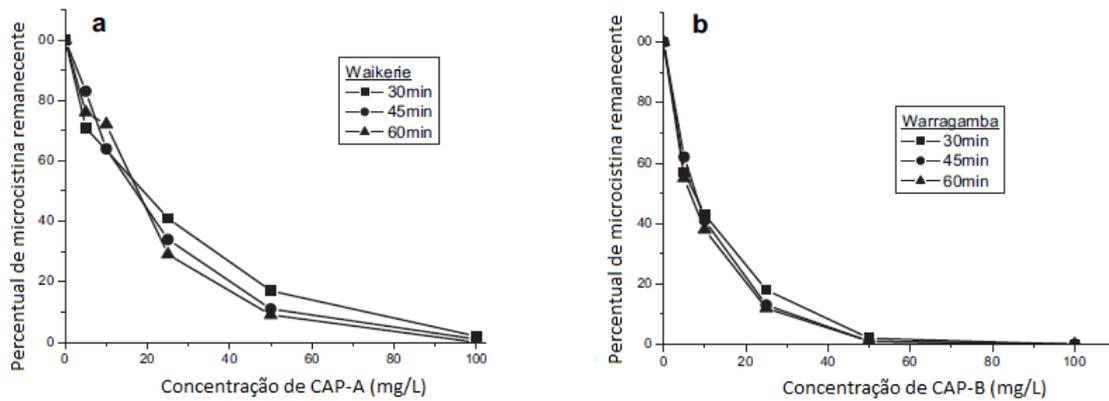


Figura 3.3: Remoção de microcistina em diferentes tempos de contato: (a) CAP-A, (b) CAP-B

Fonte: Adaptado de Ho *et al.*, (2011)

Com o objetivo de identificar as características dos CAGs associadas à sua capacidade de adsorção de CYN, Mariano *et al.*, (2014), realizou ensaios em bancada com reatores em batelada utilizando quatro diferentes CAG. O estudo foi conduzido utilizando água ultrapura com adição de extrato de CYN à perfazer a concentração inicial de 14 a 17 $\mu\text{g/L}$. Os CAGs foram inicialmente caracterizados conforme a Tabela 3.2 e posteriormente foram pulverizados e aplicado sob as concentrações de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L na água de estudo. O carvão ativado que apresentou maior remoção de CYN foi o CAG 2, em que foi obtida uma concentração remanescente de CYN igual a 2 $\mu\text{g/L}$ quando aplicou-se uma concentração de CAG igual a 10 mg/L. Os dados de concentração remanescente versus concentração de CAG obtidos para o CAG 2 resultaram em uma curva decrescente com características de que um aumento na concentração de CAG resultaria em um aumento da remoção de CYN. A associação das características dos carvões com as remoções de CYN obtidas no estudo sugerem que o melhor desempenho do CAG 2 para de remoção de CYN está condicionado ao seu maior volume de mesoporos e às características químicas atribuídas à superfície do carvão devido à matéria prima de origem.

Tabela 3.2: Características físicas dos quatro carvões estudados

Fonte: Mariano *et al.*, (2014)

	CAG 2	CAG 3	CAG 4	CAG 5
Matéria Prima	Mineral	Vegetal 1	Vegetal 2	Vegetal 5
Número Iodo (mg/g)	931	761	895	844
Índ. Azul Metileno (mg/L)	142	137	124	183
Índice de Fenol (g/L)	3,5	2,1	1,8	3,5
Área BET (m ² /g)	1107	605	782,2	1091
Volume Microporos (cm ³ /g)	1,09	0,78	1,04	1,7
Volume Mesoporos (cm ³ /g)	0,47	0,08	0,13	0,34
Volume Macroporos (cm ³ /g)	0,12	0,05	0,06	0,05
D Microporo HK (A)	4 a 9	4 a 7	4 a 7	4 a 6

Drogui *et al.*, (2012), realizaram estudos para avaliação da remoção de microcistina-LR (MC-LR) utilizando CAP, CAG e filtro de antracito. A água de estudo era proveniente da ETA Sainte-Catherine-de-la-Jacques-Cartier (Québec, Canada) que utiliza a tecnologia de tratamento de ciclo completo. A água foi coletada após a etapa dedecantação (antes da etapa de filtração). A água coletada foi contaminada com extrato de MC-LR para obter concentrações iniciais de 9 a 47 µg/L da toxina. O estudo foi realizado utilizando uma instalação piloto em que foram operadas em paralelo um filtro de antracito e colunas de leito fixo com CAG, o carvão ativado utilizado tem origem vegetal (madeira) e granulometria de 0,42 a 0,84 mm.

Os pesquisadores compararam a eficiência de remoção da toxina entre a coluna de CAG e o filtro sendo verificada maior eficiência da coluna de CAG. Ensaio com concentração inicial de 20 µg/L de microscistina resultaram em concentração residual média de 0,5 µg/L para o efluente da coluna de CAG (eficiência de 97,5%), enquanto para o filtro de antracito foi de

13,1 µg/L (eficiência de 34,5%). A concentração residual média de 0,5 µg/L, no efluente da coluna de CAG, foi mantida mesmo quando a concentração inicial foi acrescida para 47 µg/L, enquanto a concentração residual média, no efluente do filtro de antracito, aumentou de 13,1 µg/L para 23 µg/L. O CAG utilizado foi sintetizado a partir de madeira e apresentava granulometria de 0,42 a 0,84 mm.

O uso do PAC também foi objeto de estudo por Drogui *et al.*, (2012), sendo realizados ensaios em escala de bancada. Para os ensaios a concentração inicial de MC-LR na água de estudo foi de 22 µg/L; foram realizados ensaios com dosagens de CAP variando de 2,5 mg/L a 100 mg/L e tempo de contato de 15 minutos. A maior remoção obtida nos estudos foi de 86,4% (concentração residual de 3 µg/L) quando aplicada a dosagem de PAC de 100 mg/L, sendo verificado o aumento de eficiência conforme o aumento de dosagem do PAC. O estudo não compara a capacidade adsortiva do CAP e do CAG.

O uso do CAG para remoção de MC-LR também foi estudado por Guerra *et al.*, (2015). Em estudos de bancada utilizando colunas de leito fixo de CAG foram analisadas a eficiência de remoção de MC-LR aplicando duas granulometrias de CAG produzido a partir da casca de coco de dendê. As granulometrias analisadas foram: 0,42 a 1,40 mm (CAG1) e 0,6 a 2,36 mm (CAG2). As colunas foram operadas com água tratada que recebeu adicionalmente contaminação de 18 µg/L de MC-LR. Os dois carvões foram eficientes na remoção da cianotoxina, contudo o CAG1 com menor granulometria apresentou melhor remoção, sendo possível a operação da coluna com concentração efluente inferior ao valor limite de 1 µg/L, eficiência de 94,4%, durante 10 horas enquanto o CAG2 atingiu o valor de limite efluente em 2 horas. Ambos os carvões foram classificados como microporosos secundários, apresentando diâmetro médio de poros entre 8 e 20 Å com os microporos representando cerca de 92 a 93% do volume total de poros. O CAG1 apresentou, entre suas características, tamanho médio de microporos de 14,202 Å enquanto o CAG2 foi de 8,565 Å. Os autores consideraram que a maior eficiência do CAG1 possa ser devido a sua característica de maior tamanho médio de microporos, sendo possível que a MC-LR apresente maior dificuldade de penetrar nos microporos do CAG2 uma vez que a o comprimento máximo da MC-LR em qualquer ângulo é de 29 Å e o menor é de 14 Å (Pendleton *et al.*, 2001; Sathishkumar *et al.*, 2011; apud Guerra *et al.*, 2015)

Silva *et al.*, (2017) utilizou colunas de CAG em estudos de bancada para analisar a remoção simultânea de duas cianotoxinas. O CAG utilizado é originário da casca de coco de dendê e possui granulometria de 0,42mm a 1,40 mm com percentual de microporos de 91,7%. O estudo foi realizado com água destilada com o acréscimo de MC-LR e saxitoxina-STX a perfazerem as concentrações de 1,5 µg/L e 4,75 µg/L. O ensaio foi conduzido durante 36 horas e foi constatado maior uniformidade na remoção de saxitoxina-STX a qual foi totalmente removida durante as primeiras 24 horas e não atingiu o limite de 3 µg/L, durante a realização do ensaio, Figura 3.4. A remoção de MC-LR, no entanto apresentou comportamento instável, o valor limite de 1 µg/L foi atingido inicialmente após a décima sexta hora e perenemente após 24 horas do início do ensaio. A maior uniformidade e remoção verificadas para a saxitoxina-STX foi atribuída ao tamanho e forma de sua molécula que apresenta melhor adaptação aos microporos do CAG utilizado, quando comparadas ao tamanho e forma da molécula de MC-LR.

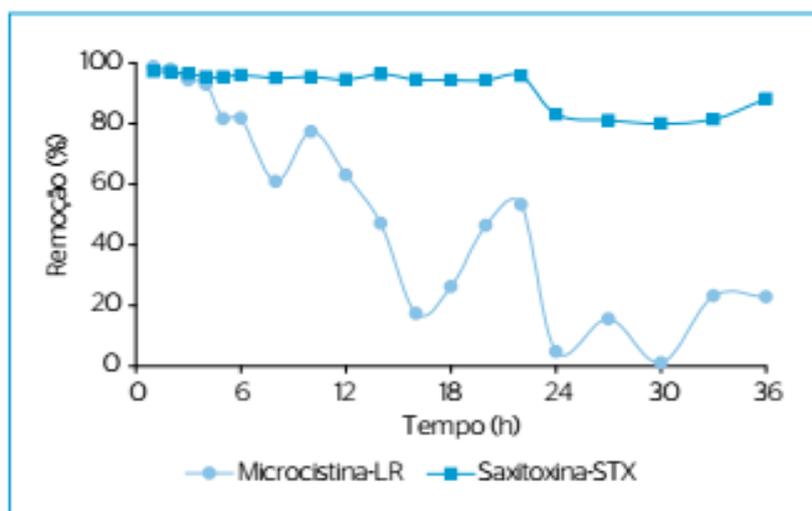


Figura 3.4: Remoção simultânea (%) de microcistina-LR e saxitoxina-STX em CAG

Fonte: Silva *et al.*, (2017)

É importante ressaltar que quando o carvão ativado é utilizado a competição da matéria orgânica com as cianotoxinas pelos sítios de adsorção também pode impactar na eficiência de remoção.

Bruchet *et al.*, (1998) relatam que em testes conduzidos com duas amostras de águas naturais, contaminadas artificialmente com microcistina que continham entre 5 e 6,5 mg/L de carbono orgânico dissolvido, a eficiência de remoção das toxinas foi de 90%. Acima desses valores, a eficiência de remoção da toxina caiu para 49%. A redução na eficiência foi atribuída à saturação do carvão pela matéria orgânica dissolvida presente nas águas testadas. Segundo os autores, embora a elevada remoção de toxinas apresentada pelo carvão ativado granular, a competição com a matéria orgânica dissolvida pode resultar em problemas na prática do tratamento. Se a presença de altas concentrações de cianotoxinas na água ocorrer quando o carvão ativado já estiver parcialmente saturado por outras substâncias orgânicas, a passagem de concentrações significativas de toxinas poderá ocorrer representando riscos à saúde dos consumidores.

O efeito competitivo da matéria orgânica natural no carvão ativado com consequente redução na capacidade de adsorção de microcistina-LR também foi verificado por Donati *et al.*, (1994). No estudo os autores avaliaram a remoção da cianotoxina por oito diferentes CAPs por meio de ensaios de capacidade adsorptiva com concentração inicial de microcistina-LR de 2,5 mg/L. Os autores relataram que para dosagens de 10 mg/L de um CAP de madeira e 30 mg/L de um CAP a base de hulha, a remoção da toxina foi de 58% e 33% respectivamente, quando os ensaios foram realizados com água Milli-Q. Para as mesmas dosagens e dissolução da toxina em água do rio Murray (Austrália), os resultados de remoção foram 37% para o carvão de madeira e 19% para o fabricado a partir da hulha. A redução nos percentuais de remoção da toxina identificada entre as diferentes águas de estudos foi atribuída à competição da toxina com a matéria orgânica natural dissolvida pelos sítios de adsorção do carvão.

3.2.6 – Sistemas de adsorção em leito fixo

Um sistema de adsorção em leito fixo convencional é formado por uma coluna contendo o adsorvente em modo estacionário o qual é submetido à passagem de um fluxo da solução

contendo o adsorvato, o fluxo através da coluna pode ocorrer de forma ascendente ou descendente. Este sistema é representado pela Figura 3.5:



Figura 3.5: Sistema de adsorção em leito fixo

Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

A concentração de adsorvato efluente à coluna inicialmente é baixa uma vez que o adsorvente retém o adsorvato, ao longo do tempo à medida que os sítios de adsorção vão sendo ocupados, a concentração efluente aumenta até que a concentração de adsorvato efluente se iguale a concentração afluente à coluna. O monitoramento da concentração do adsorvato no efluente da coluna ao longo do tempo de operação é denominado curva de ruptura. O ponto no qual a concentração no efluente atinge o valor máximo permitido, valor esse que corresponde a concentração máxima no efluente, geralmente estabelecida por legislações ambientais e/ ou padrões de potabilidade, é denominado ponto de ruptura e o tempo em que essa concentração limite é atingida, denomina-se tempo de ruptura. Quando a concentração do adsorvato no efluente iguala-se à concentração no afluente atinge-se a saturação do adsorvente e este ponto é denominado ponto de saturação. A curva de ruptura é exemplificada pela Figura 3.6:



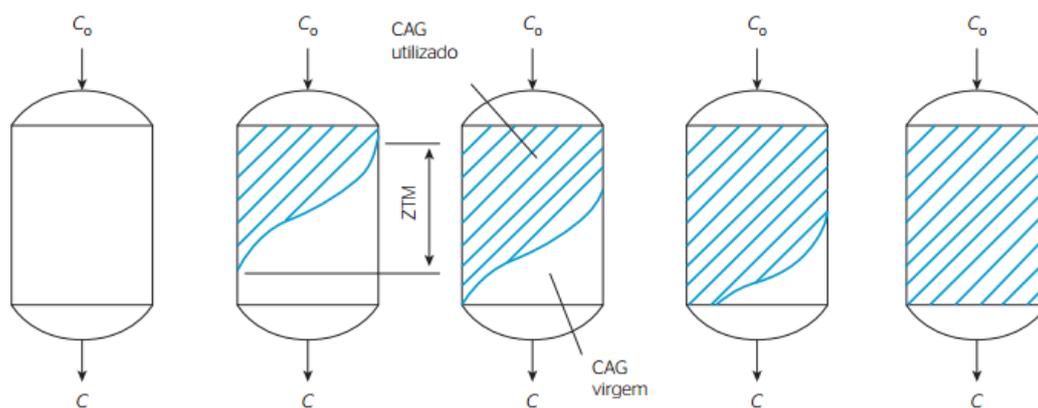
Figura 3.6: Curva de ruptura durante a operação da coluna de adsorção em leito fixo

Parâmetros tais como a taxa de aplicação, mecanismo de transferência predominante no processo de adsorção, natureza do equilíbrio de adsorção, velocidade do fluido, concentração de soluto na alimentação e a espessura do leito de adsorvente influenciam na forma da curva de ruptura. O tempo em que se atinge o ponto de ruptura geralmente diminui com o decréscimo do comprimento do leito, com o aumento do tamanho de partícula do adsorvente, aumento da vazão e da concentração inicial do adsorvato (Aksu e Gonen, 2006; Vijayaraghavan *et al.*, 2005; Sousa *et al.*, 2010; Srivastava *et al.*, 2008).

No sistema de adsorção em leito fixo, o movimento ou transporte da massa do adsorvato ao longo do adsorvente pode se estender por uma determinada profundidade na qual a concentração do adsorvato diminui. Essa profundidade do leito, necessária para transferência do adsorvato ao adsorvente, é definida como zona de transferência de massa (ZTM).

A ZTM se move através da coluna na direção do fluxo a determinada velocidade, que é predominantemente determinada pela carga de adsorvato, a capacidade do adsorvente e a taxa de alimentação da coluna. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna se encontra em condições de operação até que a ZTM chega ao final da coluna e no efluente a concentração de adsorvato atinge o valor máximo permitido. Após a operação do sistema de adsorção de leito fixo atingir o ponto de ruptura, o adsorvente deve ser substituído ou a coluna deve passar por um processo de dessorção dos compostos, através de lavagens com soluções eluentes (agente competidor), podendo então ser reutilizada, para um novo ciclo de adsorção.

A curva de ruptura reflete a forma da ZTM, quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa diminui, a Figura 3.7 ilustra o deslocamento da ZTM ao longo do tempo.



Co: Concentração afluyente; C: Concentração efluente; ZTM: Zona de transferência de massa; CAG: Carvão ativado granular

Figura 3.7: Deslocamento da ZTM ao longo do tempo

Fonte: Adaptado de Voltan *et al.*, (2016)

O critério mais importante no projeto de um sistema de adsorção de leito fixo é a estimativa da curva de ruptura por meio da qual se pode conhecer o tempo para que ocorra a ruptura sendo conhecidos assim o tempo necessário para substituição ou regeneração do leito adsorvedor (Walker e Weatherley, 1997). A estimativa da curva de ruptura de um sistema de adsorção de leito fixo pode ser realizada por meio de ensaios em instalação piloto, modelos matemáticos e por ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCER).

O ensaio em instalação piloto é a forma mais confiável para representação do desempenho de um sistema de leito fixo (Crittenden *et al.*, 2012), contudo o tempo e os custos financeiros para realização dos estudos são elevados e por demandarem grandes volumes de água impossibilitam sua execução em laboratório. Possibilitando menor tempo de estudo, menores custos e realização em laboratório, os modelos matemáticos e os ensaios ERCER têm sido utilizados para estimativa da curva de ruptura de sistemas de leito fixo. A utilização de modelagem matemática será apresentada de forma mais detalhada na seção seguinte.

3.2.7– Modelagem matemática para predição do funcionamento de um sistema de adsorção em leito fixo

O uso de modelos matemáticos para estimativa da dinâmica de operação de uma coluna de CAG permite a obtenção de informações com uma boa confiabilidade quando esses modelos são bem calibrados (Crittenden *et al.*, 2012). Os modelos constituem uma importante ferramenta no projeto de colunas de CAG, pois permitem avaliar a operação da coluna alterando diversos parâmetros de projeto tais como: taxa de carregamento, tempo de contato em leito vazio e granulometria do adsorvente. Desta forma, os modelos podem auxiliar os projetistas na escolha de parâmetros de projeto que resultem em colunas que além de fornecer máxima eficiência de remoção do contaminante alvo também apresentem custo mínimo de operação e instalação.

Dependendo dos mecanismos de transporte considerados predominantes no processo adsorativo, diferentes modelos foram desenvolvidos, tais como: Modelo de Difusão de Poros (PDM), o Modelo de Difusão de Superfície de Poros (PSDM), Modelo de Difusão de Superfície Homogênea (HSDM), entre outros.

O HSDM tem sido amplamente utilizado para simular o processo adsorativo de diversos contaminantes (Usman *et al.*, 2021; Piazzoli e Antonelli, 2018; Capelo-Neto e Silva Buarque, 2016; Richard *et al.*, 2010; Rossner e Knappe, 2008; entre outros). O modelo considera o processo de adsorção ocorrendo em duas etapas sequenciais de difusão, sendo elas: difusão através da camada estacionária de fluido que envolve a partícula adsorvente (difusão no filme) e difusão através dos poros internos do adsorvente (difusão interna). As seguintes condições são consideradas no modelo:

- 1- A dispersão do poluente através do leito ocorre conforme um sistema de fluxo pistão.
- 2- A carga hidráulica aplicada é constante.
- 3- A difusão interna é o mecanismo predominante no transporte de massa e é independente da concentração do poluente.
- 4- A difusão no filme é realizada por uma força motriz linear.
- 5- As partículas do adsorvente são esféricas e homogêneas.

As equações que descrevem o HSDM são apresentadas na Tabela 3.3. A formulação matemática envolve equações não lineares que incluem parâmetros físicos e cinéticos, estas equações podem ser solucionadas de forma analítica ou numérica, mais informações sobre as soluções podem ser encontradas em Hand *et al.*, (1984).

Tabela 3.3: Equações básicas para o HSDM

Fonte: Adaptado de Roy *et al.*, 1993

Número	Equação	Descrição
1	$v \left[\frac{dC}{dZ} \right]_t + \left[\frac{dC}{dZ} \right]_z + \rho_p \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left[\frac{dq}{dt} \right]_z = 0$ <p>Em que:</p> <p>C: Concentração de adsorvato na fase líquida no tempo t (ML^{-3})</p> <p>C_o: Concentração inicial (no afluente) de adsorvato na fase líquida (ML^{-3})</p> <p>t: tempo (T)</p> <p>Z: altura do leito (L)</p> <p>q: Concentração de adsorvato na fase sólida (MM^{-1})</p> <p>ρ_p: densidade aparente das partículas (ML^{-3})</p> <p>ε: Porosidade do leito (adimensional)</p> <p>Condições iniciais e limites:</p> <p>$t = 0, 0 \leq Z < L, C = 0$</p> <p>$t > 0, Z = 0, C = C_o$</p>	Balanco de massa no leito fixo considerando o modelo hidráulico de reator fluxo pistão
2	$\rho_p \left[\frac{dq}{dt} \right]_z = \frac{3K_f}{R_p} (C - C_s)$ <p>Em que:</p> <p>R_p: Raio da partícula adsorvente (L)</p> <p>K_f: Coeficiente de transferência de massa no filme líquido (LT^{-1})</p>	Força motriz linear

	C_s : concentração de adsorvato na fase líquida na interface sólido-líquido (ML^{-3})	
3	$\frac{dq}{dt} = \frac{Ds}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dq}{dr} \right)$ <p>Em que:</p> <p>D_s: Coeficiente de difusividade superficial (L^2T^{-1})</p> <p>r: Coordenada radial (L)</p>	Equação de difusão em partículas esféricas
4	$q(r, 0) = 0$	Condição inicial
5	$\frac{dq}{dr} = 0$ para $r = 0$	Condição limite $r=0$
6	$\rho_p D_s \frac{dq}{dr} = K_f (C - C_s)$	Condição limite $r=R_p$
7	$q_s = K_f C_s^{1/n}$ <p>Em que:</p> <p>q_s: quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (MM^{-1})</p> <p>K_f: constante de capacidade de adsorção de Freundlich (seu valor varia de acordo com n)</p> <p>n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície (adimensional)</p>	Isoterma de Freundlich
8	$q_s = \frac{q_{max} C_s}{1 + K_L C_s}$ <p>Em que:</p> <p>q_{max}: capacidade máxima de adsorção (MM^{-1})</p> <p>K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L^3M^{-1})</p>	Isoterma de Langmuir

Conforme citado anteriormente, a confiabilidade dos dados fornecidos pelo modelo depende da precisão dos parâmetros de entrada aplicados. No caso do HSDM, a determinação precisa dos parâmetros de equilíbrio de adsorção e dos coeficientes de transferência de massa, coeficiente de difusividade superficial (D_s) e coeficiente de transferência de massa no filme

líquido (K_f), são cruciais para o ajuste satisfatório dos dados experimentais ao modelo (Worch, 2008).

Parâmetros de equilíbrio são comumente estimados a partir das isothermas de adsorção (Moreno-Castilla, 2004). Estudos cinéticos em batelada ou ensaios em colunas podem ser aplicados para determinação dos coeficientes de transferência de massa (D_s e K_f).

Weber e Liu (1980) desenvolveram a metodologia de ensaios em colunas de leito reduzido (*Short Bed Adsorber* - SBA) que possibilita a determinação dos coeficientes de transferência de massa de forma simultânea. A metodologia consiste na operação de um sistema de colunas de leito fixo que operam com a mesma granulometria e taxa de aplicação superficial que as colunas em escala real, no entanto essas colunas possuem um leito suficientemente reduzido de forma obter a ruptura imediata em sua operação, assim a concentração inicial afluyente à coluna é diferente de zero (Weber e Liu, 1980 e Knappe *et al.*, 1999).

Por meio da comparação entre a curva de ruptura obtida pelo ensaio SBA e a curva fornecida pelo modelo HSDM é possível obter os coeficientes de transferência de massa.

Piazzoli e Antonelli (2018) aplicaram o modelo HSDM para estimar o funcionamento de colunas de CAG em escala real. O estudo utilizou água bruta, de manancial subterrâneo, proveniente de poços que abastecem uma ETA na área urbana de Milão (Itália), esse manancial encontra-se contaminado por micropoluentes orgânicos. A ETA é abastecida por 22 poços e utiliza 20 colunas de CAG operando em paralelo, em seu processo de tratamento. Duas dessas colunas foram utilizadas para comparar os resultados obtidos pelo modelo e os observados em uma situação real. No estudo foram analisados especificamente os micropoluentes clorofórmio e percloroetileno (PCE). Dois carvões comerciais foram analisados, sendo eles de diferentes origens, um de origem mineral e o outro de origem vegetal. Os parâmetros de equilíbrio de adsorção foram obtidos por meio de ensaios de capacidade adsortiva, enquanto os parâmetros de transferência de massa, K_f e D_s , foram determinados por meio do ensaio SBA.

Os dados experimentais de capacidade adsortiva apresentaram bom ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir, com coeficientes de determinação superiores a 0,90 para o CAG

vegetal e superiores a 0,75 para CAG mineral, sendo demonstrado que os modelos isotérmicos de componente único podem ser utilizados com múltiplos componentes, possibilitando de forma indireta que os efeitos competitivos no processo de adsorção sejam considerados. O método utilizado para obtenção dos parâmetros de transferência de massa, aplicados no HSDM, foi eficaz para o clorofórmio (a soma das diferenças quadradas -SSE- entre os dados previstos pelo modelo e os dados experimentais foi menor que $2,7 \times 10^{-2}$ e coeficiente de determinação superior a 0,90) e ineficaz para o PCE (indicado por valores mais elevados de SSE, $5,7 \times 10^{-2}$ e correspondente coeficiente de determinação de 0,39), sendo demonstrado que a eficácia do método depende das propriedades do adsorvato.

A estimativa de funcionamento da coluna realizada pelo modelo HSDM foi comparada com os dados obtidos durante a operação de duas colunas de CAG da ETA durante o período de 21 semanas e verificou-se que o modelo foi eficiente na estimativa apenas para o clorofórmio, o que evidencia que a determinação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção dos coeficientes de transferência de massa (K_f e D_s) de forma precisa permite uma estimativa confiável do funcionamento de uma coluna em escala real.

Richard *et al.*, (2010), utilizaram a modelagem HSDM para simular as curvas de ruptura em sistemas de colunas de CAG para remoção do complexo fenólico catecol. Água ultrapura fortificada com o catecol foi utilizada nos ensaios em escala de banca. Os parâmetros de equilíbrio de adsorção foram obtidos por meio de ensaios de capacidade adsorptiva ajustados ao modelo de Langmuir e os coeficientes K_f e D_s foram determinados utilizando o ensaio SBA. O modelo com os parâmetros ajustados estimou de forma satisfatória as curvas de ruptura experimentais para as diferentes vazões testadas, conforme Figura 3.8. Os autores definiram a concentração crítica de catecol $0,3 \text{ g/m}^3$, no efluente da coluna, para determinação do tempo crítico de operação (a concentração afluente à coluna do composto alvo foi de 5000 g/m^3). A sensibilidade do modelo em simular o tempo crítico de operação da coluna foi avaliada alterando os valores dos coeficientes cinéticos, dos parâmetros de equilíbrio de adsorção e o diâmetro das partículas do CAG. Como resultado, foi observado que os parâmetros que afetam de forma mais significativa à simulação do tempo crítico (início da curva de ruptura) são: K_f e o diâmetro das partículas de CAG.

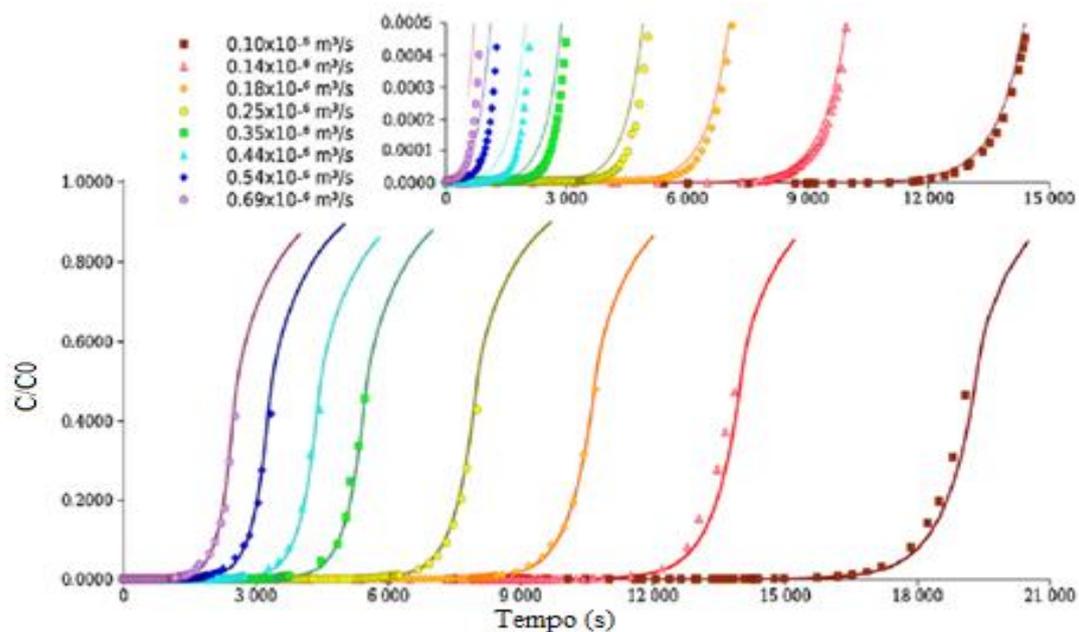


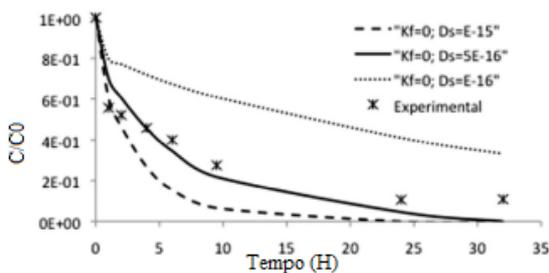
Figura 3.8: Curvas de ruptura experimentais e estimadas pelo modelo HSDM

Fonte: Richard *et al.*, (2010)

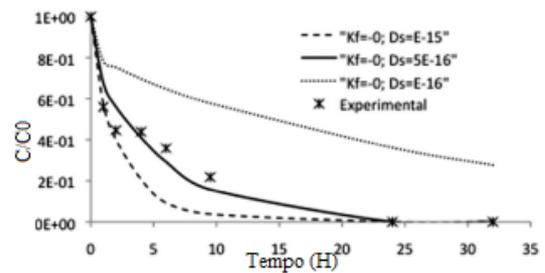
Capelo-Neto e Silva Buarque (2016) estudaram a aplicação do modelo HSDM para simular a adsorção das saxitoxinas, carbamato saxitoxina (STX) e decarbamoil Saxitoxina (Dc-STX), em CAG de origem vegetal. Os parâmetros de equilíbrio de adsorção foram determinados por meio de ensaios de capacidade adsortiva enquanto os coeficientes K_f e D_s foram determinados por meio de ensaios cinéticos realizados em reatores em batelada. Os ensaios foram feitos em escala de bancada utilizando água ultrapura inoculada com as saxitoxinas. Os resultados experimentais dos ensaios de capacidade adsortiva foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Verificou-se que o modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com coeficiente de determinação superior a 0,95 para ambas as toxinas. Os parâmetros de equilíbrio de adsorção obtidos pelo modelo de Langmuir foram então aplicados ao modelo HSDM para simular a cinética de adsorção. A partir do ajuste do modelo os coeficientes de transferência de massa K_f e D_s foram determinados. Verificou-se que o HSDM pode simular de forma satisfatória a adsorção das

saxitoxinas pelo CAG estudado, com coeficientes de determinação superiores a 0,95 para ambas as toxinas quando comparados os valores experimentais e os fornecidos pelo modelo.

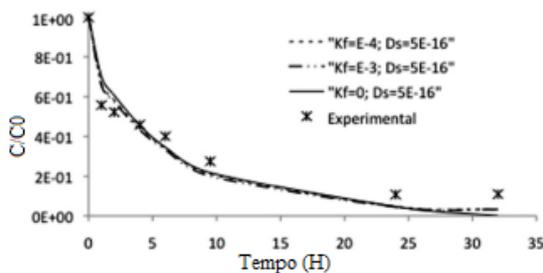
Capelo-Neto e Silva Buarque (2016) também avaliaram a sensibilidade do modelo HSDM em relação aos coeficientes K_f e D_s e identificaram que os dados estimados pelo modelo não sofreram alteração significativa quando K_f é alterado, entretanto modificações no valor de D_s alteraram significativamente o ajuste do modelo (Figura 3.9). Estes resultados corroboram com os obtidos por outros autores que consideraram D_s como o principal parâmetro de ajuste do modelo HSDM (Cook e Newcombe, 2008; Campinas *et al.*, 2013; Viegas *et al.*, 2014), entretanto Hand *et al.*, (1984) ressaltam que a influência relativa dos parâmetros K_f e D_s devem ser consideradas em relação ao estágio da curva de ruptura, uma vez que o coeficiente K_f tem maior influência no início da curva enquanto D_s mostra exercer maior influência nos estágios posteriores.



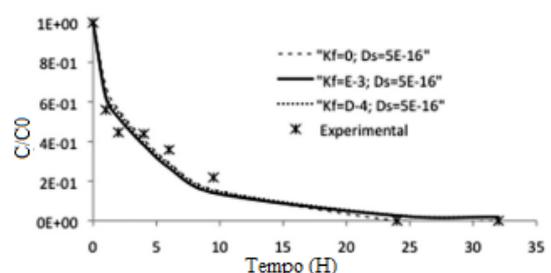
1 - Adsorção de STX em CAG – Análise de sensibilidade do HSDM variando D_s , mantendo constante K_f



3 - Adsorção de Dc-STX em CAG – Análise de sensibilidade do HSDM variando D_s , mantendo constante K_f



2 - Adsorção de STX em CAG – Análise de sensibilidade do HSDM variando K_f , mantendo constante D_s



4 - Adsorção de Dc-STX em CAG – Análise de sensibilidade do HSDM variando K_f , mantendo constante D_s

Figura 3.9: Simulações com HSDM aplicando diferentes D_s e K_f

Fonte: Capelo-Neto e Silva Buarque (2016)

Rossner e Knappe (2008) avaliaram a influência da granulometria e da matéria orgânica natural sobre os coeficientes K_f e D_s bem como o efeito da matéria orgânica na capacidade adsortiva ao estudar a remoção de éter metil terciário butílico (MTBE) por adsorção em CAG, resina sintética e Zeólita. Foram realizados estudos em escala de bancada e piloto utilizando água ultrapura e água bruta de um rio coletada na entrada de uma ETA em Greenville, Carolina do Norte – EUA, o MTBE foi adicionado às amostras de água. O modelo HSDM foi utilizado para simular a operação de uma coluna em escala real, os parâmetros de equilíbrio foram determinados por ensaios de capacidade adsortiva e foram ajustados ao modelo de Freundlich. Os ensaios de capacidade adsortiva foram realizados com água ultrapura e água bruta sendo verificado uma redução média de 62 % na capacidade de adsorção do CAG nos ensaios com água bruta o que foi atribuído ao efeito competitivo da matéria orgânica.

Os coeficientes K_f e D_s foram determinados realizando ensaios SBA e o ajuste dos coeficientes ao modelo foi realizado por meio do método dos mínimos quadrados, o bom ajuste entre os dados experimentais e os dados estimados pelo modelo sugeriu que o HSDM é eficaz para descrever a adsorção do MTBE nos adsorventes testados. Os ensaios SBA foram realizados utilizando adsorventes com faixas granulométricas de 30x40 (0,6x0,435 mm) e 12x40 (1.7x0.425mm) mesh. Para a faixa granulométrica de 30x40 mesh o ensaio foi conduzido utilizando água ultrapura enquanto na faixa de 12x40 mesh foram realizados ensaios utilizando água ultrapura e água bruta. Ao serem comparados os coeficientes K_f e D_s obtidos pelos ensaios SBA em água ultrapura e em água bruta, verificou-se que a presença de matéria orgânica também tem influência sobre esses coeficientes, reduzindo os valores de K_f em 18,5% e D_s em 30,7% no estudo do CAG.

Rossner e Knappe (2008) também analisaram a influência da granulometria do adsorvente sobre os coeficientes e constataram que o aumento do tamanho da partícula de CAG promoveu redução de 17% no valor de K_f e aumento de 60% no valor de D_s . A alteração de D_s com a granulometria é também uma importante informação para o dimensionamento de colunas empregadas em ensaios ERCER, que utilizem o mesmo adsorvente e adsorvato, pois, como a difusividade é alterada com a mudança de granulometria, a premissa de

difusividade constante não poderia ser aplicada no dimensionamento dessas colunas, sendo necessários estudos adicionais para verificar se a difusividade é proporcional.

Nesse contexto, verifica-se que o modelo HSDM tem sido utilizado para simular o processo adsorptivo de vários poluentes fornecendo informações confiáveis que reproduzem o funcionamento de uma coluna de CAG em escala real e para tanto é imprescindível à determinação precisa dos parâmetros de equilíbrio de adsorção e dos coeficientes de transferência de massa (K_f e D_s).

De acordo com a literatura os parâmetros de equilíbrio são comumente determinados por meio de ensaios de capacidade adsorptiva e o ajuste dos dados experimentais às isotermas de Freundlich ou Langmuir. Os coeficientes K_f e D_s podem ser determinados realizando ensaios SBA e minimizando as diferenças entre os dados experimentais e os estimados pelo modelo. Os coeficientes K_f e D_s influenciam de forma diferente os estágios da curva de ruptura, tendo o K_f maior influência no início da curva e D_s nos estágios posteriores. Os resultados dos estudos também indicam que a matéria orgânica natural tem influência tanto sobre os parâmetros de equilíbrio quanto dos parâmetros cinéticos, portanto essa influência deve ser considerada na aplicação do modelo HSDM.

Nesse cenário, o presente trabalho se propõe, por meio da aplicação do modelo HSDM e dos ensaios experimentais para determinação dos coeficientes de transferência de massa e equilíbrio de adsorção, investigar a remoção da cianotoxina CYN por adsorção em carvão ativado granular em coluna de leito fixo, buscando identificar entre dois carvões de diferentes origens aquele com maior capacidade de adsorver a CYN, e para o carvão de maior capacidade, estimar o tempo de funcionamento de uma coluna de leito fixo de CAG em escala real aplicada ao tratamento de água contaminada com CYN em diferentes concentrações.

4 - METODOLOGIA

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília e foi dividido em duas etapas metodológicas. Na primeira etapa foi realizada a caracterização dos carvões e foram realizados ensaios de tempo de equilíbrio e de capacidade adsortiva para escolha do carvão com maior capacidade de remoção da CYN e determinação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção. A segunda etapa consistiu na realização de ensaios em coluna de leito reduzido (SBA) para determinação dos coeficientes de transferência de massa do CAG de maior capacidade adsortiva.

4.1 - CULTIVO DE CEPA DE *RAPHIDIOPSIS RACIBORSKII* E OBTENÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA

As células de *Raphidiopsis raciborskii*, anteriormente denominada *Cilindrospermopsis raciborskii*, foram cultivadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB, a partir de cepa produtora de cilindrospermopsinas (*Raphidiopsis raciborskii* CYP011K). As condições da sala de cultivo foram controladas, com uma temperatura de 24°C e foto-período de 12 horas ao longo do tempo de crescimento do cultivo. O cultivo de *Raphidiopsis raciborskii* foi unialgal empregando o meio de cultura ASM-1.

O repique do cultivo foi feito a cada 15 dias, garantindo a saúde do mesmo e volume suficiente para cada uma das etapas experimentais; o meio de cultura foi preparado, com pH ajustado entre 7,00 e 8,00 e esterilizado. A proporção volumétrica de inóculo/meio utilizada foi de 10%.

A obtenção da cilindrospermopsina foi realizada pela lise das células de *Raphidiopsis raciborskii* mediante o processo de gelo e degelo 3 vezes consecutivas do cultivo na fase de crescimento exponencial. Dessa forma, era liberada tanto a cilindrospermopsina como

outros compostos orgânicos intracelulares na água. Posteriormente, o cultivo lisado foi filtrado usando filtro de papel, seguido por filtração em membrana de fibra de vidro e finalmente filtração em membrana de éster de celulose de 0,45µm de diâmetro de poro, para a remoção dos fragmentos de células.

4.2 – ÁGUA DE ESTUDO

A água base (matriz) utilizada no estudo foi coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA), Lago Norte, localizada na SMLN MI 4 Trecho 4 - Lago Norte, Brasília – DF. A estação tem como manancial de abastecimento o Lago Paranoá e utiliza em seu processo de tratamento a tecnologia de ultrafiltração. As coletas foram realizadas após a etapa de ultrafiltração que precede a etapa de cloração.

Prévio à realização dos ensaios previstos para cada etapa experimental, procedia-se à coleta da água base para a preparação da água de estudo. A água de estudo era preparada por meio da adição de extrato de CYN para obter uma concentração inicial da toxina na água de estudo de aproximadamente 100 µg/L (após o preparo, a concentração exata de CYN na água de estudo era determinada). A concentração de CYN de 100µg/L foi adotada devido ao fato de ter sido a concentração máxima encontrada em monitoramentos realizados em reservatórios de água bruta em estudos desenvolvidos na Austrália e nos Estados Unidos da América (Shaw *et al.*, 2000; Burns *et al.*, 2000 apud Falconer e Humpage 2006).

Antes do início de cada ensaio, o pH da água de estudo era ajustado para o valor de 6,5, utilizando soluções de HCl 0,1 M ou NaOH 0,25 M, o pH levemente ácido foi adotado buscando representar o pH prévio à etapa de desinfecção.

4.3 – ETAPA 1 – CARACTERÍSTICAS DOS CARVÕES ATIVADOS E ENSAIOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os carvões avaliados foram gentilmente fornecidos por fabricantes brasileiros e, para o desenvolvimento dos estudos, foram caracterizados em relação à área superficial BET, distribuição de volume de poros e ponto de carga zero (pH_{pcz}). Ao fornecerem os materiais, os fabricantes especificaram a matéria prima utilizada para produção de cada um dos carvões, sendo assim, foram utilizados no estudo um carvão produzido a partir de madeira e o outro produzido a partir de betume.

A determinação da área superficial BET e dos volumes de micro e mesoporos foi realizada por meio das isotermas de adsorção de Nitrogênio a -196 °C, obtidas no equipamento Quantachrome Nova 2200 (Boynton Beach, FL, EUA).

Uma vez obtidas as isotermas de adsorção, determinou-se a área superficial e o volume de microporos aplicando-se, respectivamente, as equações de Brunauer–Emmett–Teller e Dubinin–Radushkevich. Foi considerado que a soma do volume de micro e mesoporos das amostras de carvão corresponde ao volume de Nitrogênio líquido adsorvido à pressão relativa de 0,95 ($V_{0,95}$). Dessa forma, o volume de mesoporos foi obtido subtraindo o volume de microporos do $V_{0,95}$.

Adicionalmente, os carvões foram caracterizados com relação ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}), conforme a metodologia proposta por Moreno-Castilla *et al.*, (2000).

Após a caracterização dos carvões foram realizados os ensaios de equilíbrio de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio para cada carvão, conforme a norma D3860-98 (ASTM, 2014). Em seus procedimentos a norma indica a utilização do tempo de contato entre o carvão e a solução contendo o poluente de duas horas, considerando que este tempo seja suficiente para que o equilíbrio do processo de adsorção seja estabelecido. Entretanto, a norma indica a necessidade da realização de estudos para verificar se este tempo é suficiente para alcançar a condição de equilíbrio. Assim, os ensaios de equilíbrio de adsorção foram precedidos por ensaios para definição do tempo necessário para que o processo de adsorção atinja o equilíbrio.

Para realização dos ensaios de adsorção foram preparadas suspensões com cada um dos carvões ativados. Para a preparação das suspensões, os carvões foram moídos até que 95%

da massa das amostras de carvão passasse pela peneira de 325 mesh (0,044 mm), em seguida os carvões com a granulometria reduzida foram secados em uma estufa a 150°C por 3 horas, após este período os carvões foram armazenados em um dessecador para resfriamento até que a temperatura ambiente fosse atingida. Uma vez, atingida a temperatura ambiente, os carvões foram pesados e foram preparadas suspensões adicionando água ultrapura isenta de CO_2 . As suspensões permaneceram por mais 12 horas em um dessecador a vácuo sob pressão negativa de 600 mmHg para eliminação do ar presente nos interstícios do carvão (Valencia-Cárdenas (2016))

Os ensaios de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio foram realizados em duplicata para cada um dos carvões ativados. Utilizou-se 7 béqueres de 1 L com 500 mL da água de estudo. Em cada béquer foi adicionada uma alíquota de suspensão de carvão ativado para obtenção da concentração inicial na água de estudo de 80 mg/L. Os béqueres foram dispostos em um equipamento de teste de jarros sendo mantida a velocidade de mistura de 205 r.p.m (Mariano *et al.*, 2014) em um ambiente com temperatura constante de 23°C. Os tempos de contato adotados foram: 0,5, 1, 2, 3, 6, 12, e 24 horas. Transcorrido o tempo de contato, cada béquer era retirado da agitação, a água de estudo era imediatamente filtrada em membrana de ésteres de celulose com diâmetro de poro de 0,22 μ m, para separação do carvão e consequente interrupção do processo adsortivo. As frações de água tratada filtradas eram então analisadas com relação ao valor de pH e concentração de CYN. A Figura 4.1 apresenta um diagrama esquemático das condições utilizadas no ensaio de determinação do tempo de equilíbrio.

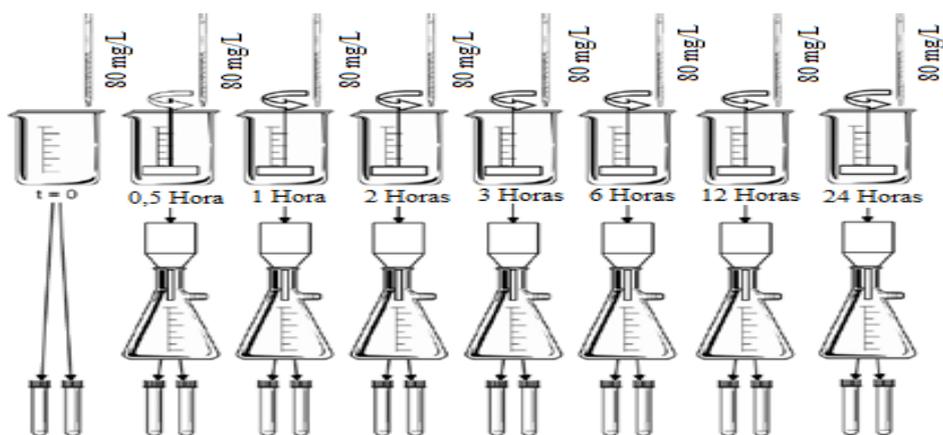


Figura 4.1: Diagrama esquemático do ensaio de tempo de equilíbrio

De posse dos dados experimentais, foi definido o tempo em que ocorre o equilíbrio para cada um dos carvões estudados e procedeu-se à realização dos ensaios de equilíbrio de adsorção, que foram executados em duplicada.

Os procedimentos seguidos nos ensaios de equilíbrio de adsorção foram os mesmos adotados nos ensaios cinéticos, alterando-se apenas a concentração de carvão em cada béquer e o tempo de contato de cada para cada um dos carvões estudados. As concentrações de carvão avaliadas nos ensaios de capacidade adsorptiva foram: 0, 10, 20, 30, 40 e 70 mg/L para ambos os carvões. O tempo de agitação para os ensaios realizados com cada carvão ativado correspondeu ao tempo de equilíbrio definido nos ensaios cinéticos. Após o tempo de contato a água tratada em cada obtida para cada condição experimental era filtrada e analisada com relação ao valor de pH e a concentração de CYN.

De posse dos dados experimentais, a massa de CYN adsorvida por cada carvão foi calculada por meio da seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{(EQUAÇÃO 4.1)}$$

Onde:

q : Capacidade de adsorção ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

C_0 : Concentração inicial de CYN ($\mu\text{g}/\text{L}$)

C_e : Concentração de CYN no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{L}$)

V : Volume da solução (L)

m : Massa de carvão ativado (mg)

4.4 - ETAPA 2 – ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO REDUZIDO (*Short Bed Adsorber* - SBA)

Para avaliar a cinética de adsorção da CYN em colunas adsorvedoras de leito fixo, foram realizados ensaios em colunas de leito reduzido – SBA, (Knappe *et al.*, 1999; Weber e Liu, 1980). Os ensaios foram realizados em duplicata com o CAG que apresentou maior capacidade de adsorção nos ensaios de capacidade adsortiva. Os parâmetros operacionais para realização dos SBA são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de operação do SBA

Parâmetro	Unidade	CAG 18x25 Mesh
Altura do Leito	cm	3
Diâmetro médio dos grãos	mm	0,855
Diâmetro interno da coluna	mm	10
Taxa de aplicação superficial	m ³ /(m ² .dia)	200
Tempo de contato em leito vazio (TCLV)	s	13,06
Concentração inicial de CYN	µg/L	109,25
Densidade aparente do CAG	g/cm ³	0,476
Porosidade	-	0,44
Massa de CAG	g	1,1296

O CAG foi triturado e peneirado para produzir a fração granulométrica definida (Tabela 4.1). Depois de triturado e peneirado, o carvão foi cuidadosamente lavado com água ultrapura até que todo o pó fosse removido e o pH da água de lavagem não apresentasse alteração significativa. O CAG lavado foi submetido à secagem em estufa a 150 ° C por 4 h, após este período foi acondicionado em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento, determinou-se a densidade aparente do carvão, conforme os procedimentos da norma técnica ASTM D 2854 (1996). Antes de ser disposto na coluna, o carvão foi colocado em 40 mL de água ultrapura e aquecido permanecendo em ebulição por 10 minutos com o objetivo de remover o ar dos poros. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a suspensão de CAG foi cuidadosamente inserida na coluna (ASTM D 6586-03. (2008)).

O sistema experimental para realização do ensaio SBA foi composto por dois reservatórios de água de 30 L de polietileno sendo um para armazenar a água de estudo e o outro para

coleta do efluente tratado. A tubulação utilizada foi de polietileno de baixa densidade, coluna de Politetrafluoretileno (PTFE), conexões e válvulas de aço galvanizado. Para garantir a taxa de aplicação estabelecida para os ensaios, foi utilizada uma bomba peristáltica com ajuste de vazão. Um manômetro foi instalado a montante da coluna para monitoramento da pressão.

O sistema foi montado conforme ilustrado na Figura 4.2. O leito de CAG foi fixado na coluna por meio de tela de aço inoxidável de 100 Mesh (0,149 mm), que por sua vez foi fixada por meio de anel de vedação. A coluna foi mantida afogada posicionando-se o tubo de saída do efluente em nível superior ao do carvão ativado dentro da coluna. O sistema foi dimensionado obedecendo a relação, Altura do Leito/Diâmetro das partículas, superior a 20, permitindo assim desconsiderar a dispersão axial (Richard *et al.*, 2010) e a relação Diâmetro interno da coluna/Diâmetro das partículas, superior a 8 para que os efeitos de parede no processo de transferência de massa pudessem também ser desconsiderados (Chu e Ng, 1989)

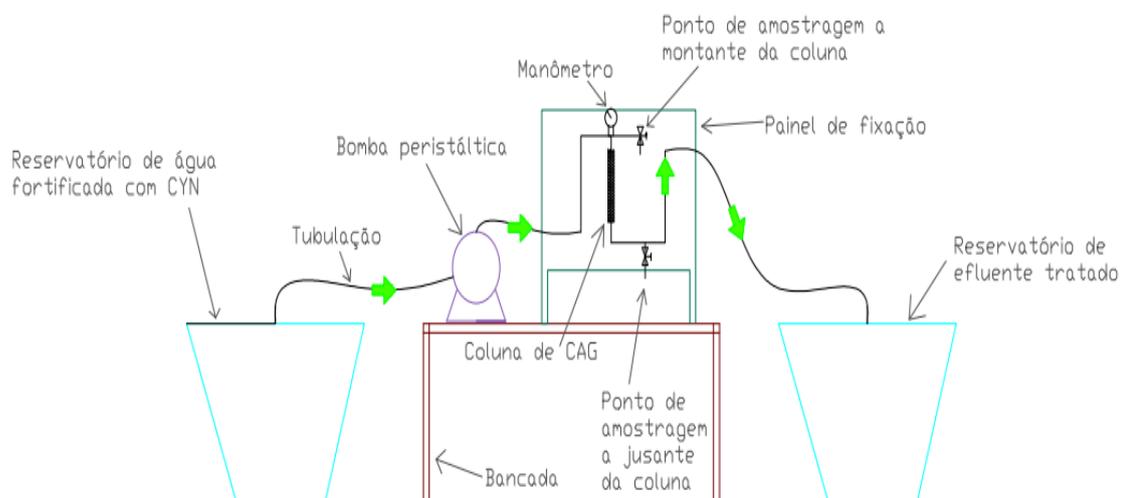


Figura 4.2: Arranjo experimental do ensaio SBA

Kamp *et al.*, (2016) estudaram a adsorção de microcistina, cilindrospermopsina e saxitoxina pelos seguintes materiais: vidro, polietileno de alta densidade, polietileno tereftalato de glicol, policarbonato, polipropileno e poliestireno. No referido estudo, foi verificado que a CYN não é adsorvida por nenhum desses materiais. Contudo, os materiais dos componentes usados no presente estudo não foram avaliados. Assim preliminarmente, foi realizado um

ensaio empregando microesferas de vidro em substituição ao leito de CAG para avaliar a adsorção de CYN nos materiais que compõem o sistema.

Antes do início de cada ensaio o sistema com CAG foi operado por 1 hora utilizando água ultrapura visando eliminar possíveis bolhas de ar no CAG.

A concentração de CYN afluente e efluente à coluna SBA foi monitorada por meio de análise de amostras coletadas nos seguintes tempos de ensaio: 0, 15, 30, 60, 120, 600 e 900 minutos.

4.5 – MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais dos ensaios de equilíbrio de adsorção obtidos na primeira etapa experimental foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Os valores dos parâmetros do modelo de isoterma que apresentou melhor ajuste aos dados de equilíbrio de adsorção foram aplicados ao modelo HSDM para simular o processo de adsorção em colunas SBA. Os cálculos no modelo HSDM foram realizados utilizando o software FAST 2.1 (Sperlich *et al.*, 2008). Ao maximizar o coeficiente de determinação entre os dados experimentais e os dados previstos pelo modelo, foram determinados os coeficientes de transferência de massa K_f (coeficiente de difusão no filme) e D_s (coeficiente de difusão superficial).

Os valores dos parâmetros de equilíbrio de adsorção e os coeficientes K_f e D_s , que possibilitaram a melhor representação da curva de ruptura obtida nos ensaios SBA, foram aplicados ao modelo HSDM para simular o comportamento de uma coluna adsorvedora de leito fixo em escala real aplicando diferentes tempos de contato de leito vazio.

4.6 – TÉCNICAS ANALÍTICAS

As técnicas analíticas empregadas no estudo e os limites de detecção bem como a precisão dessas técnicas são descritas nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

Tabela 4.2: Técnicas analíticas empregadas no trabalho experimental

Parâmetro	Método	Procedimento
pH	Potenciométrico	Medida direta com pHmetro
Concentração de Cilindrospermosina ($\mu\text{g/L}$)	ELISA	Procedimento indicado pelo fabricante (ABRAXIS, 2014)

Tabela 4.3: Limites de detecção e precisão das técnicas analíticas utilizadas para avaliação dos parâmetros estudados

Parâmetro	Limite Mínimo	Limite Máximo	Precisão
pH	0,1	13,99	$\pm 0,01$
Concentração de Cilindrospermosina ($\mu\text{g/L}$)	0,5	2,0	0,1

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas na análise textural dos carvões ativados são ilustradas na Figura 5.1.

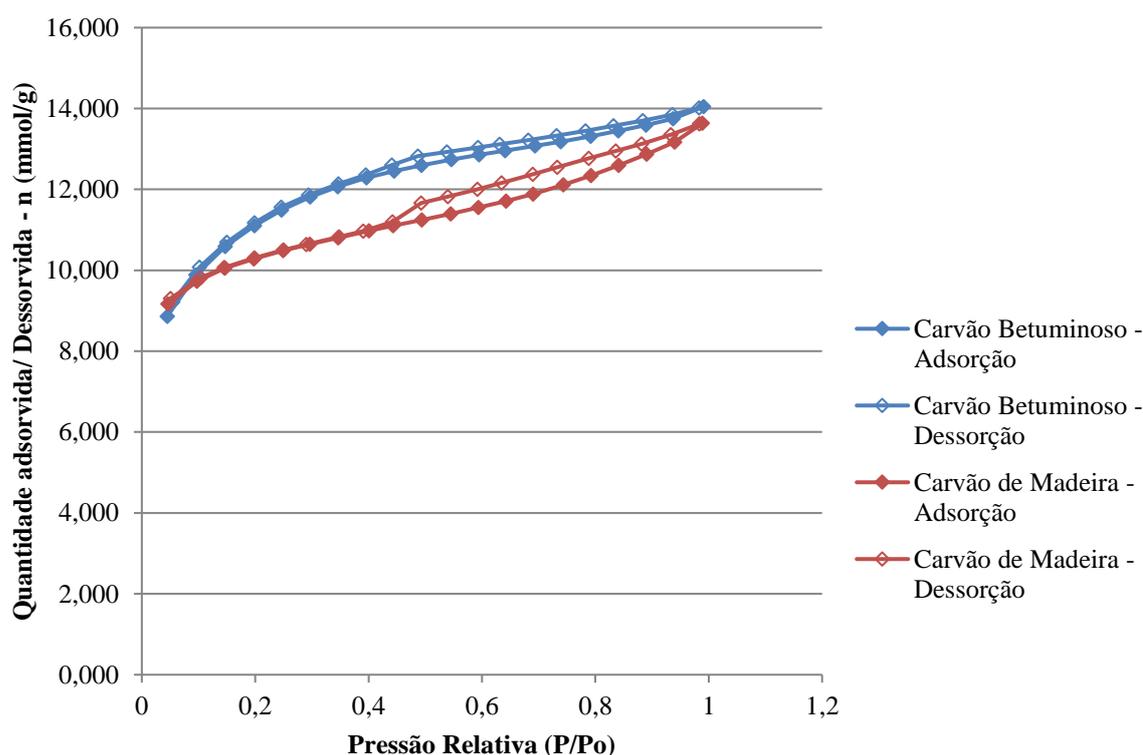


Figura 5.1: Isotermas de adsorção de N₂ para os carvões estudados.

Ambos os carvões apresentam isotermas do tipo IV-A, que, de acordo com a classificação IUPAC (Thommes *et al.*, 2015), são típicas de adsorventes mesoporosos. O carvão de madeira possui maior volume de mesoporos, uma vez que sua isoterma apresenta um laço de histerese mais pronunciado do que o laço de histerese apresentado pelo carvão betuminoso. Também se verifica que o carvão de madeira adsorve um volume menor de gás

à baixas pressões relativas, indicando que esse carvão possui menor volume de microporos quando comparado ao carvão betuminoso.

Os valores de área específica BET, os volumes de poros obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção, assim como o ponto de carga zero para cada carvão estudado são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Características físicas dos carvões estudados

Característica	Carvão de Madeira	Carvão Betuminoso
Matéria Prima	Madeira	Betume
Área BET (m ² /g)	726	819
Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,375	0,423
Volume de Mesoporos (cm ³ /g)	0,081	0,053
V _{0,95} (cm ³ /g)	0,456	0,476
pH _{PCZ}	8,61	8,49

Os resultados ilustrados na Tabela 5.1, relativos ao volume de poros, corroboram com as características das isotermas de adsorção apresentadas por cada um dos carvões. Observa-se que o carvão de madeira possui volume de mesoporos 35% superior e volume de microporos 13% inferior em relação ao carvão betuminoso. Verifica-se ainda que a área BET do carvão de madeira é inferior à do carvão betuminoso e corresponde a um volume de microporos ligeiramente maior neste último carvão. Os pontos de carga zero de ambos carvões são numericamente próximos, o que indica que ambos carvões devem apresentar propriedades elétricas superficiais próximas quando aplicados em meio aquoso com o mesmo pH.

5.2 – TEMPO DE EQUILÍBRIO

Os ensaios de tempo de equilíbrio foram realizados em duplicata para cada um dos carvões estudados e tiveram duração de 24 horas. Para cada tempo de contato especificado, as amostras foram analisadas com relação ao valor de pH e concentração de CYN.

Os valores médios da concentração residual de CYN (C) em relação à concentração inicial (C_0) em função do tempo, são apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3 para o carvão betuminoso e para o carvão de madeira, respectivamente.

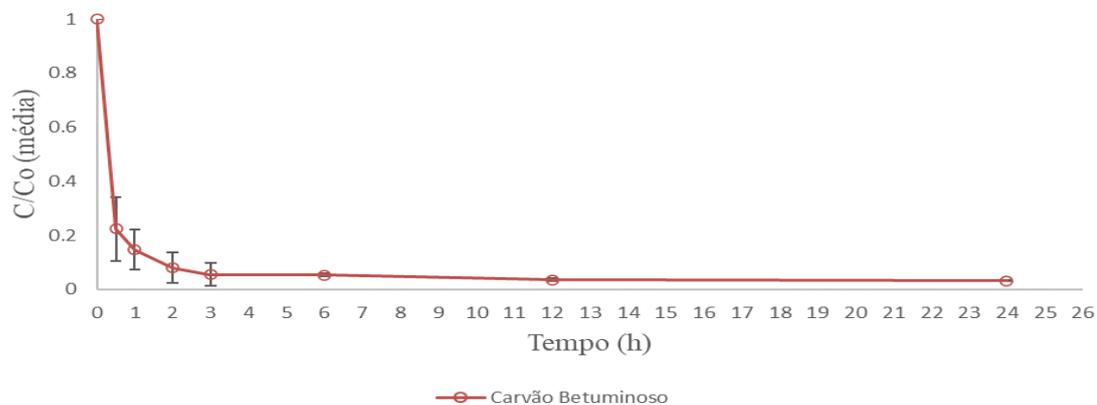


Figura 5.2: Resultados dos ensaios de tempo de equilíbrio realizados com o CAG betuminoso. C_0 = Concentração inicial de CYN; C = Concentração de CYN na água após o tempo contato; pH inicial da água de estudo = 6,5; Dose de carvão aplicada = 80 mg/L

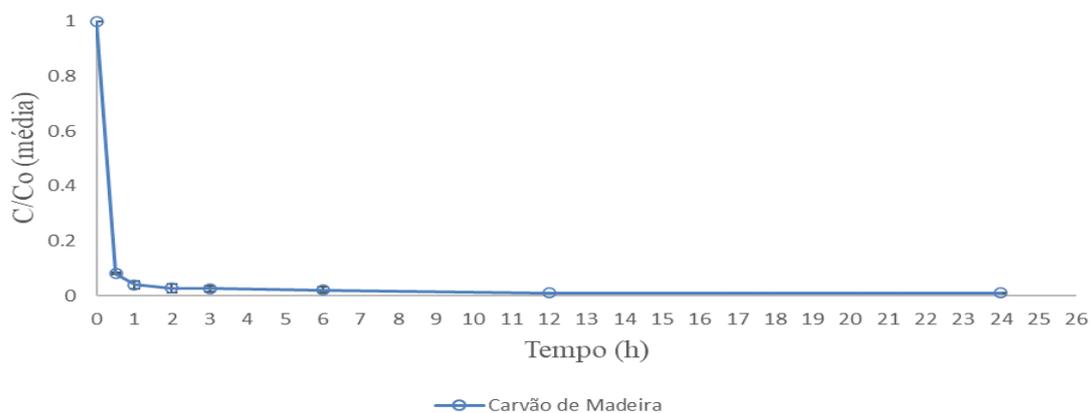


Figura 5.3: Resultados dos ensaios de tempo de equilíbrio realizados com o CAG de madeira. C_0 = Concentração inicial de CYN; C = Concentração de CYN na água após o tempo contato; pH inicial da água de estudo = 6,5; Dose de carvão aplicada = 80 mg/L

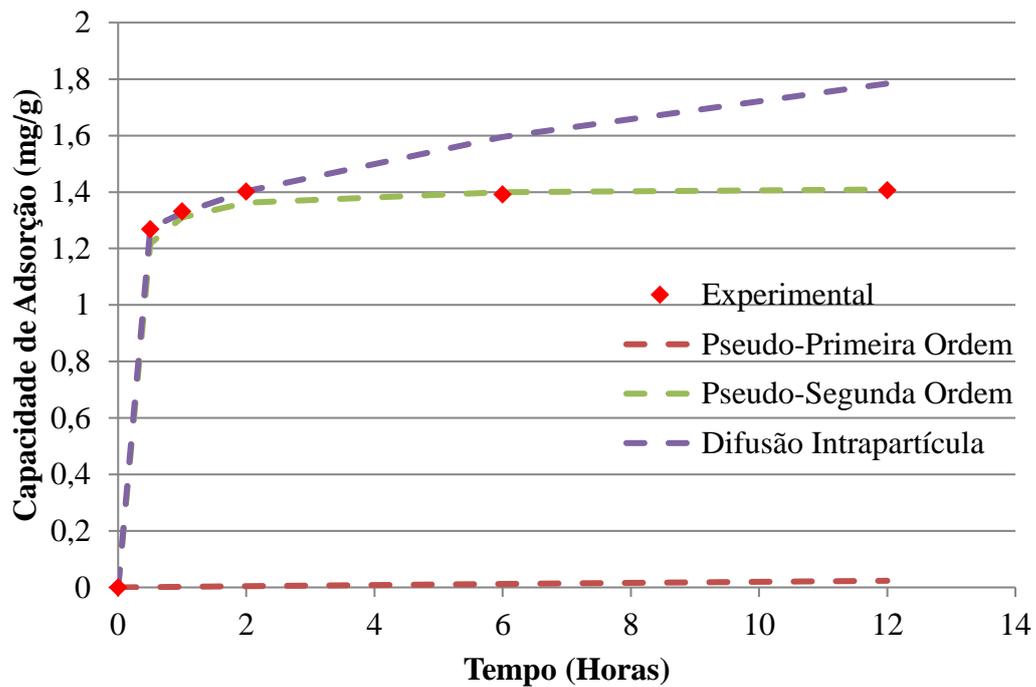
Observa-se que os carvões apresentam remoção de CYN superior a 80% na primeira hora de contato e que o equilíbrio de adsorção para ambos os carvões foi atingido em um período de 12 horas, portanto, esse tempo foi adotado como tempo de contato nos ensaios de equilíbrio de adsorção.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999) para representação matemática da taxa de adsorção. Os modelos de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) e o modelo cinético de Boyd (Boyd *et al.*, 1947) foram aplicados para avaliar se a etapa de difusão interna é a etapa limitante do processo. Os ajustes aos modelos foram feitos por regressão linear e não linear, e os valores são apresentados na Tabela 5.2 e na figura 5.4.

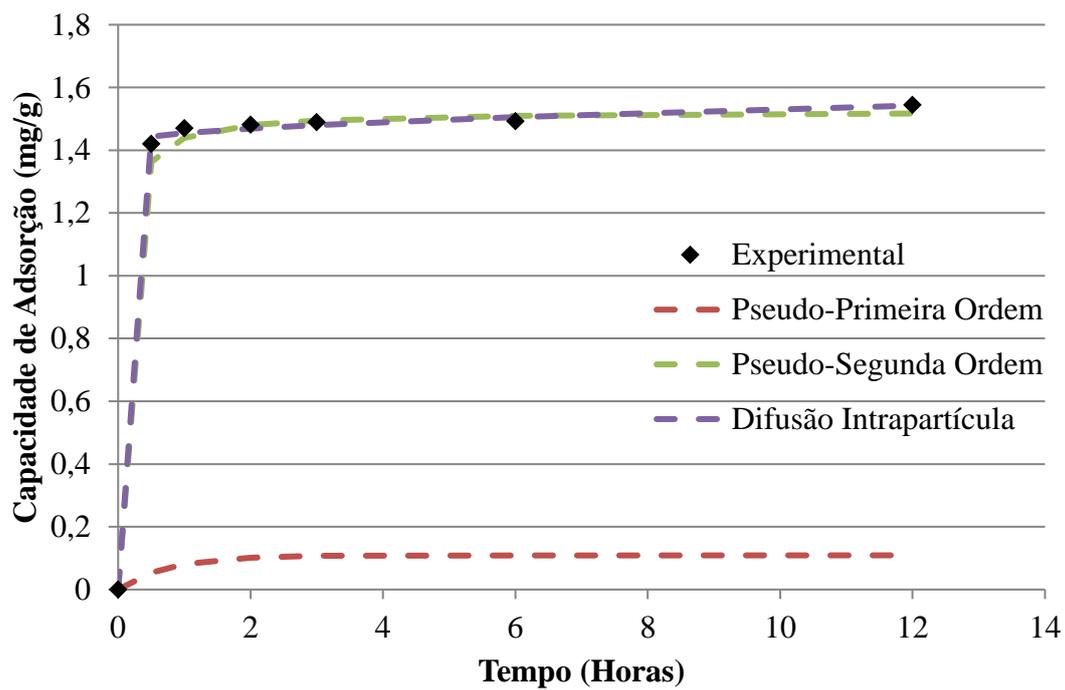
Tabela 5.2: Ajuste dos dados cinéticos experimentais aos modelos cinéticos

Modelos Cinéticos	Parâmetros	CAG BETUMINOSO		CAG DE MADEIRA	
		Linear	Não Linear	Linear	Não Linear
Pseudo Primeira Ordem	q_e Experimental (mg/g)=	1,4066	1,4066	1,5446	1,5446
	q_e Cálculado (mg/g)=	0,0779	1,3969	0,1090	1,4968
	K_1 (1/min)=	0,0005	0,0771	0,0227	0,0978
	Δq (%)=	106,448	1,7803	102,661	1,6387
	R^2 =	0,4612	0,9980	0,4281	0,9984
Pseudo Segunda Ordem	q_e Experimental (mg/g)=	1,4066	1,4066	1,5446	1,5446
	q_e Cálculado (mg/g)=	1,4188	1,4163	1,5244	1,5102
	K_2 (g/(mg.min))=	0,1425	0,2049	0,1843	0,3478
	Δq (%)=	2,1076	0,8457	2,0946	0,6018
	R^2 =	0,9972	0,9995	0,9976	0,9998
Difusão Intrapartícula	q_e Experimental (mg/g)=	1,4066	1,4066	1,5446	1,5446
	q_e Cálculado (mg/g)=	1,7843	1,3943	1,5421	1,5272
	K_d (mg/(g.(min ^{0,5}))=	0,0240	0,0017	0,0046	0,0037
	C (mg/g)=	1,1403	1,3494	1,4187	1,4271
	Δq (%)=	36,7251	3,7838	1,2499	1,1433
Boyd	R^2 =	0,7228	0,9910	0,9991	0,9993
	Coefficiente de Difusão (cm ² /min)	3,16E-08		7,46E-09	
	Coefficiente angular (B)=	0,0161		0,0038	
	Coefficiente linear =	1,1248	-	2,3627	-

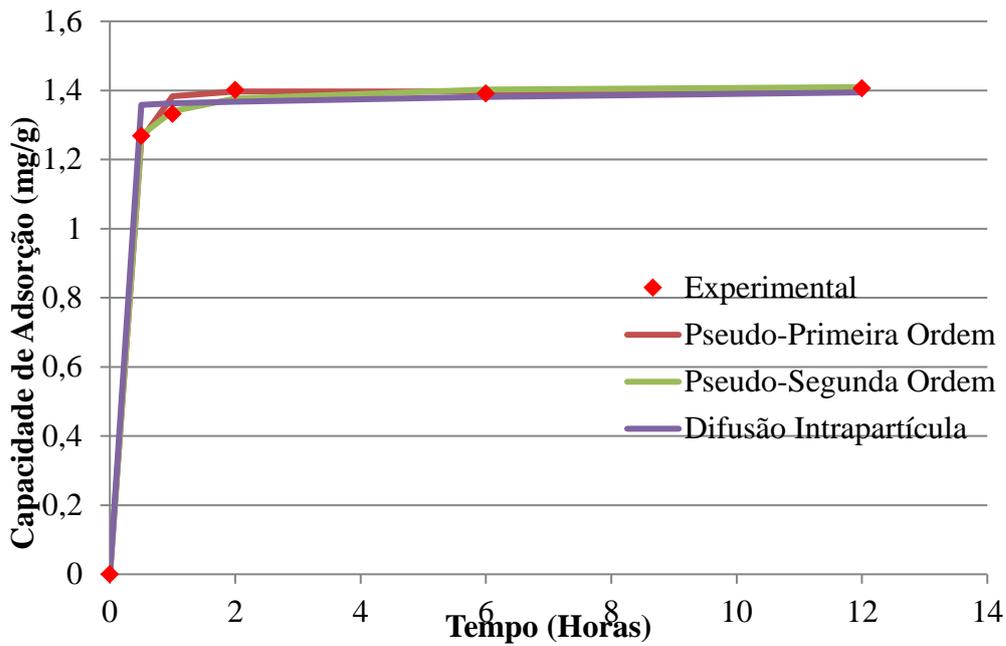
q_e : capacidade de adsorção; K_1 : constante da taxa de pseudo primeira ordem; K_2 : Constante da taxa de pseudo-segunda ordem; K_d : coeficiente de difusão intrapartícula; C : constante relacionada com a resistência à difusão



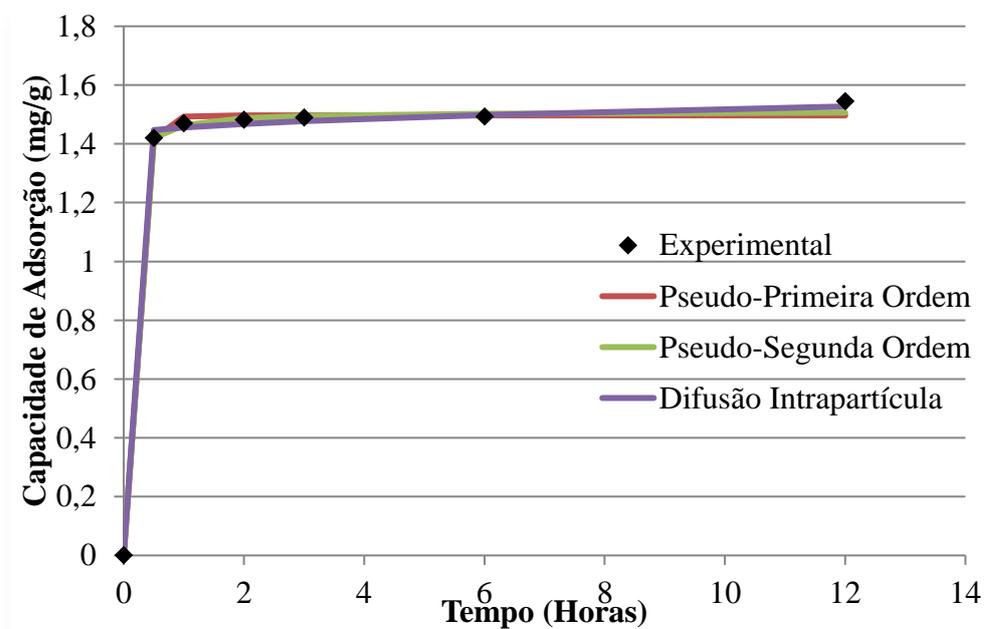
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 5.4: (A) CAG Betuminoso, ajuste aos modelos por regressão linear; (B) CAG de Madeira, ajuste aos modelos por regressão linear; (C) CAG Betuminoso, ajuste aos modelos por regressão não linear; (D) CAG de Madeira, ajuste aos modelos por regressão não linear

Os resultados mostram que o método de regressão não linear foi o mais adequado para ajustes dos modelos aos dados experimentais, possibilitando os maiores coeficientes de determinação e os menores desvios padrões normalizados.

Verifica-se que a linearização do modelo de pseudo-primeira ordem forneceu estimativas imprecisas dos parâmetros, evidenciado pelos baixos coeficientes de determinação e elevados desvios padrões normalizados.

Para representação da constante da taxa, verifica-se que tanto o modelo de pseudo primeira ordem quanto o de pseudo segunda possibilitaram um bom ajuste aos dados experimentais, pelo método de regressão não linear, em que foram obtidos coeficientes de determinação superiores a 0,99. Observa-se uma ligeira superioridade do modelo de pseudo-segunda ordem. O valor da constante da taxa de pseudo-segunda ordem (K_2) obtida para o CAG de madeira foi superior ao obtido para o CAG betuminoso, indicando que o processo de adsorção da CYN ocorre de forma mais célere quando o adsorvente utilizado é o CAG de madeira.

O melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem também foi verificado nas análises de Liu (2017) e Mashile *et al.*, (2019) ao estudarem a cinética de adsorção da CYN em carvões ativados em matriz de água ultrapura, contudo Fonseca *et al.*, (2019) ao estudar a cinética de adsorção da CYN em carvões a base de casca de coco ativados quimicamente, empregando matriz de água ultrapura, verificou ligeira superioridade do modelo de pseudo-primeira ordem em relação ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Ao ser analisada a etapa limitante do processo, foi identificado que a aplicação do modelo de difusão intrapartícula possibilitou um bom ajuste aos dados experimentais, utilizando tanto o CAG de madeira quanto o CAG betuminoso, em que o coeficiente de determinação foi superior a 0,99. Para ambos os carvões estudados foi obtido um valor diferente de zero para o parâmetro C, o que indica que a difusão interna não foi a etapa limitante do processo adsorptivo, havendo assim outros mecanismos atuando simultaneamente no controle do processo adsorptivo. Mashile *et al.*, (2019) também aplicou o modelo de difusão intrapartícula para avaliar a etapa limitante do processo de adsorção, sendo verificado um valor diferente

de zero para o parâmetro C o que indica novamente que a difusão interna, ou seja, a difusão no poro, não foi a etapa limitante do processo adsorptivo.

Já a aplicação do modelo de Boyd, no presente estudo, confirma que a difusão interna não foi a etapa limitante do processo adsorptivo, uma vez que, para ambos os carvões estudados o coeficiente linear do modelo é diferente de zero.

5.3 – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os percentuais de remoção de CYN em função da concentração de carvão para o carvão de madeira e o carvão betuminoso são apresentados na Figura 5.5.

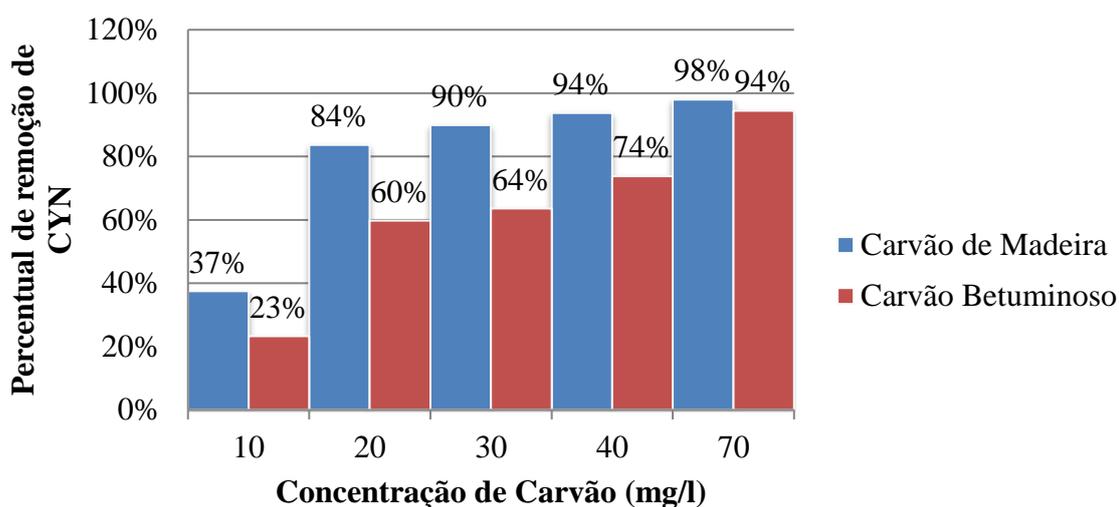


Figura 5.5: Remoção de CYN em função da dose de carvão aplicada (C_0 - carvão betuminoso = 102,23 $\mu\text{g/L}$; C_0 - carvão de madeira = 89,24 $\mu\text{g/L}$); pH inicial da água de estudo = 6,5.

Verifica-se que o carvão de madeira apresentou maiores percentuais de remoção da CYN para a faixa de concentrações estudadas. Essa maior capacidade de adsorção de CYN pode estar relacionada ao maior volume de mesoporos do carvão de madeira, que pode ter favorecido a retenção da molécula de CYN. Com base nas dimensões moleculares das CYN,

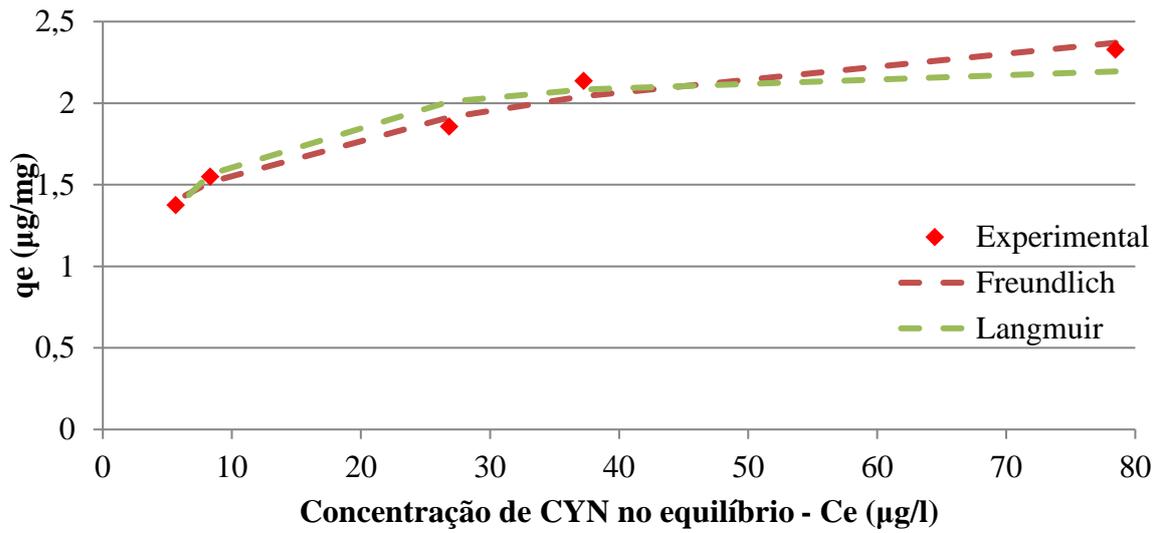
0,911x1,174x1,218 (Fonseca *et al.*, (2019)) as características texturais do carvão com maior volume de mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) mostram-se mais adequadas para adsorção da molécula de CYN, o que corrobora com os estudos de Ho *et al.*, (2008), Valencia-Cárdenas (2016) e Fonseca *et al.*, (2019), em que foram identificadas maiores capacidades de adsorção em carvões ativados com maiores volumes de mesoporos.

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção obtidos foram ajustados aos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson. O ajuste dos dados experimentais foi realizado por regressão linear e não linear, exceto para o modelo de Redlich-Peterson em que o ajuste foi realizado apenas por regressão não linear uma vez que esse modelo possui três parâmetros. Os valores determinados nos ajustes dos dados aos modelos de isotermas são apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.6.

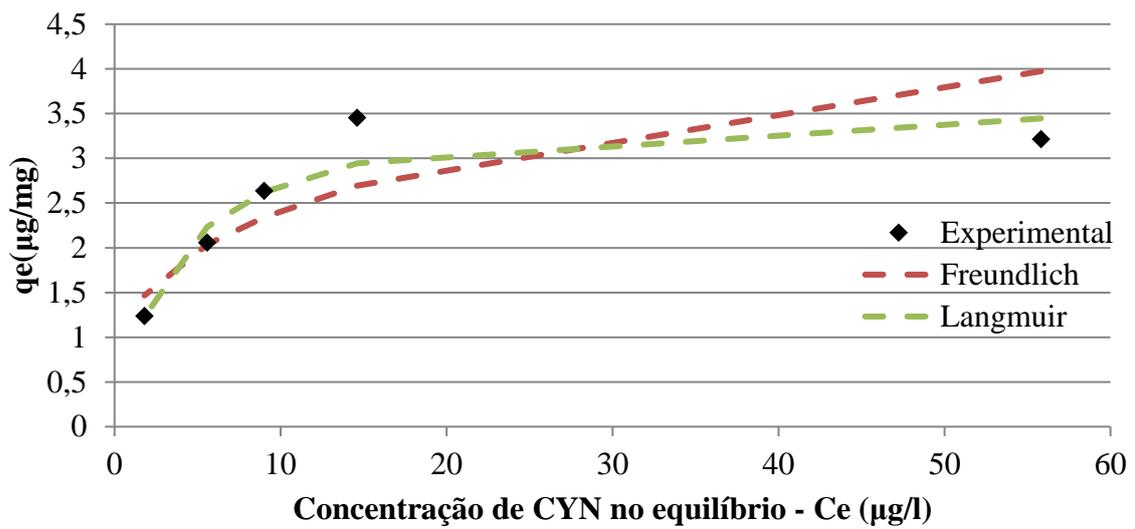
Tabela 5.3: Ajuste dos resultados dos ensaios de adsorção aos modelos de isotermas.

Modelo de Isoterma	Parâmetros	CAG Betuminoso		CAG Madeira	
		Linear	Não Linear	Linear	Não Linear
Freundlich	1/n	0,1993	0,2137	0,2905	0,3051
	K_F	0,9935	0,9364	1,2354	1,2164
	$(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$				
	$\Delta q(\%)$	3,196	4,782	19,4598	20,3861
Langmuir	R^2	0,9783	0,9506	0,7813	0,7342
	q_{max} ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	2,3047	2,4029	3,667	3,8610
	K_L ($\text{L}/\mu\text{g}$)	0,2542	0,2068	0,2791	0,2438
	Fator RL	0,0370	0,0452	0,0386	0,0439
	$\Delta q(\%)$	5,2325	5,9092	9,229	9,8743
	R^2	0,957	0,941	0,9754	0,8992
	Redlich-Peterson	K_R (L/mg)		2,1193	
a_R ($\text{L}/\mu\text{g}$)			1,7734		0,2438
β			0,8425		1,0000
$\Delta q(\%)$			3,0323		9,8743
R^2			0,9778		0,8992

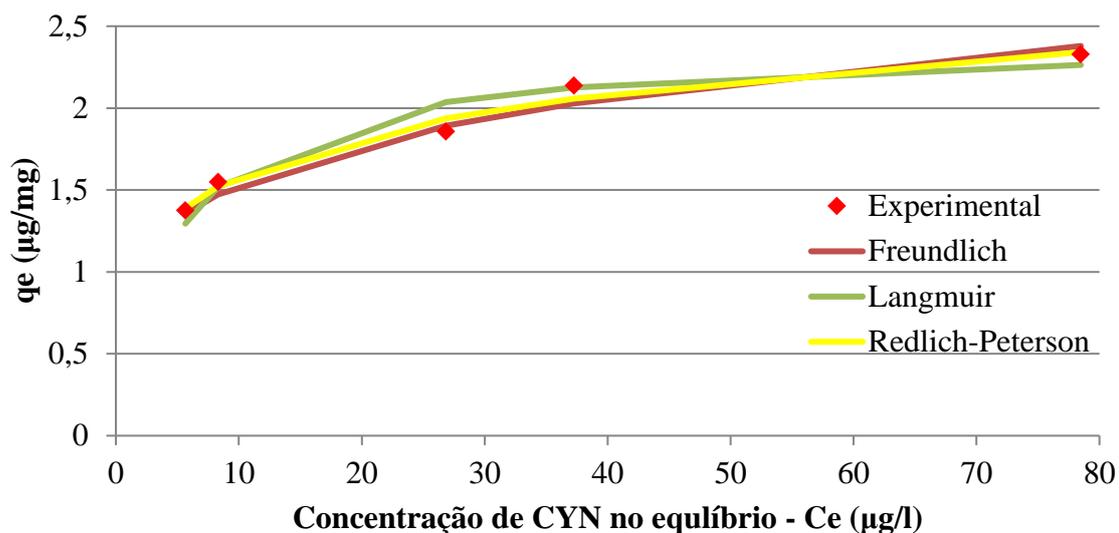
q_{max} : máxima concentração do adsorvato no adsorvente por massa de adsorvente quando os sítios de adsorção estão saturados com o adsorvato, K_L : constante de adsorção de Langmuir, Fator RL: Constante adimensional, K_F : constante de Freundlich, $1/n$: intensidade da adsorção de Freundlich, K_R e a_R ; constantes da isoterma de Redlich-Peterson, β : expoente da isoterma de Redlich-Peterson.



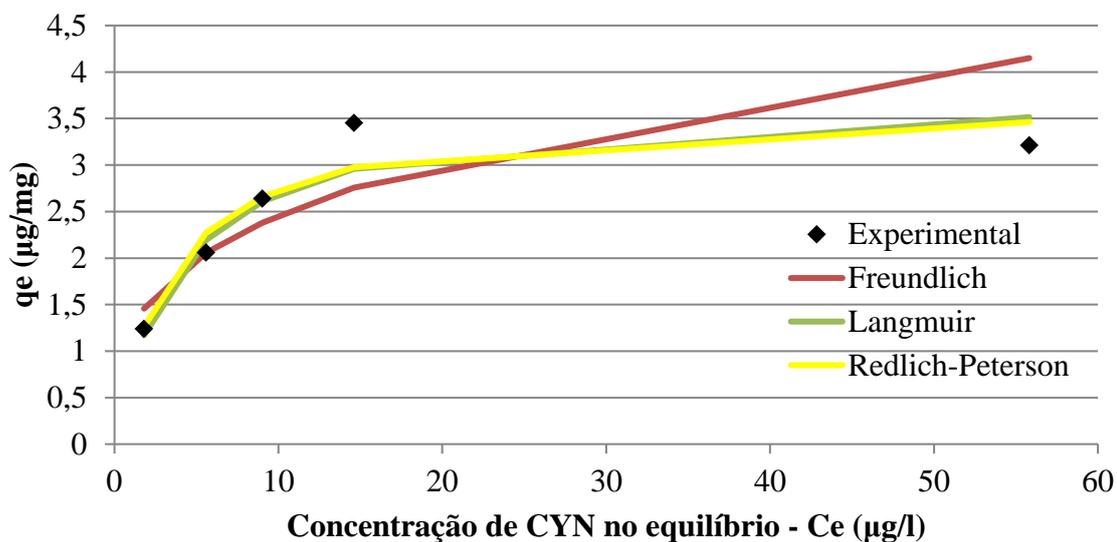
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 5.6: (A) Carvão Betuminoso, ajuste aos modelos por regressão linear; (B) Carvão de Madeira, ajuste aos modelos por regressão linear; (C) Carvão Betuminoso, ajuste aos modelos por regressão não linear; (D) Carvão de Madeira, ajuste aos modelos por regressão

Observa-se que os dados experimentais de capacidade de adsorção em função da concentração de CYN na condição de equilíbrio obtidos para o carvão Betuminoso

apresentaram um bom ajuste aos modelos de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson indicado pelos valores de R^2 maiores que 0,94, quando o ajuste foi realizado tanto por regressão linear como não linear. O bom ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas também foi evidenciado pelos baixos valores do desvio padrão normalizado (Δq) estimados.

A isoterma obtida nos ensaios de equilíbrio de adsorção para o carvão betuminoso mostrou o melhor ajuste ao modelo de Freundlich por regressão linear com $R^2 = 0,978$, indicando que a adsorção de CYN ocorre em multicamadas, em sítios de adsorção que possuem diferentes energias adsorptivas (McKay, 1996).

Por outro lado, a isoterma obtida nos ensaios de equilíbrio de adsorção empregando o Carvão de Madeira, apresentou melhor ajuste ao modelo de Langmuir, com valor de R^2 de 0,9754, obtido por regressão linear. O melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir permite inferir que no carvão de Madeira a adsorção de CYN tende a ocorrer em monocamada, em sítios de adsorção que possuem energia equivalente e que não existe interação entre as moléculas adsorvidas (Langmuir, 1916)

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas pela constante adimensional, denominada fator RL, obtida a partir da equação 5.1:

$$RL = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (\text{EQUAÇÃO 5.1})$$

Em função dos valores de RL a adsorção pode ser considerada favorável ($0 < RL < 1$), desfavorável ($RL > 1$), linear ($RL = 1$) ou irreversível ($RL = 0$) (Hall *et al.*, 1966). Para ambos os carvões o fator RL apresentou um valor compreendido no intervalo de 0 a 1, indicando que o processo de adsorção de CYN foi favorável em ambos os adsorventes sob as condições estudadas.

Ainda pode ser constatado a partir do modelo de Langmuir que o carvão de Madeira apresentou maior capacidade de adsorção de CYN que o carvão Betuminoso, com valor do parâmetro q_{max} de 3,6670 μg de CYN adsorvidos por mg de carvão, para o ajuste por regressão linear.

Os dados experimentais também foram ajustados por meio de regressão não linear ao modelo de Redlich-Peterson. Este modelo empírico é composto por três parâmetros e é resultante da combinação dos modelos de Langmuir e de Freundlich, portanto o mecanismo de adsorção é híbrido e não segue a adsorção ideal em monocamada.

A isoterma obtida nos ensaios de equilíbrio de adsorção para carvão betuminoso mostrou um bom ajuste ao modelo de Redlich-Peterson com $R^2 = 0,977$. O bom ajuste da isoterma a esse modelo corrobora que a adsorção de CYN nesse carvão ocorre em multicamadas.

De forma diferente, o ajuste do modelo de Redlich-Peterson aos dados obtidos para o carvão de madeira resultou em um valor do parâmetro $\beta=1$, o que torna a expressão do modelo de Redlich-Peterson igual à expressão do modelo de Langmuir. Dessa forma, foram obtidos os mesmos valores de R^2 para ambos os modelos quando o ajuste foi realizado por regressão não linear.

Na recente revisão de literatura foram encontrados poucos estudos em que os modelos de isoterma de adsorção são aplicados para avaliar a remoção da CYN por carvões ativados. As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam, respectivamente, os valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir encontrados em estudos de adsorção de CYN em carvões ativados de diferentes origens e características superficiais. Estudos aplicando o modelo de Redlich-Peterson não foram encontrados.

Tabela 5.4: Parâmetros de Freundlich para remoção de CYN em carvão ativado –
Referências bibliográficas

Material	Area BET (m²/g)	Condições	K_F(µg/mg) (L/µg)^{1/n}	1/n	M₀ (mg)	Referência
Carvão	1208	Água Bruta; pH= 7.9; Co= 37.4 µg/L	0.17	0.02	100	Ho <i>et al.</i> , (2008)
Madeira	519	Água Bruta; pH= 7.9; Co= 37.4 µg/L	0.13	0.05	130.77	Ho <i>et al.</i> , (2008)
Carvão pré- carrgado	1057	Água Ultrapura; pH= 6.6; Co= 100 µg/L	0.12	0.69	141.67	Liu (2017)
Carvão	1057	Água Ultrapura; pH= 6,6; Co= 100 µg/L	1.76	0.33	9.66	Liu (2017)
Madeira	1813	Água Ultrapura; pH= 6.6; Co= 100 µg/L	0.21	0.68	80.95	Liu (2017)
Casca de Coco	1568	Água Ultrapura; pH= 6.6; Co= 100 µg/L	1.34	0.38	12.69	Liu (2017)
Betume	819	Água Ultrafiltrada; pH= 6.5; Co= 102.23 µg/L	0.99	0.2	17.11	Presente Estudo
Madeira	726	Água Ultrafiltrada; pH= 6.5; Co= 89.24 µg/L	1.24	0.29	13.76	Presente Estudo

Tabela 5.5: Parâmetros de Langmuir para remoção de CYN em carvão ativado –
Referências bibliográficas

Material	Area BET	Condições	q_{max} ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	KL ($\text{L}/\mu\text{g}$)	Fator		Referência
	(m^2/g)				RL	M_o (mg)	
Resíduo de Pneus	Não Informado	Água Ultrapura - pH=3; $C_o= 65 \mu\text{g}/\text{L}$	0.11	10.10	0.0015	169.85	Mashile <i>et al.</i> , (2019)
Betume	819	Água Ultrafiltrada; pH= 6.5; $C_o= 102.23 \mu\text{g}/\text{L}$	2.30	0.25	0.0371	36.40	Presente Estudo
Madeira	726	Água Ultrafiltrada; pH= 6.5; $C_o= 89.24 \mu\text{g}/\text{L}$	3.67	0.28	0.0386	21.25	Presente Estudo

Em que M_o : Massa de carvão necessária para atingir $C_e=1 \mu\text{g}/\text{L}$ considerando: $C_o= 35 \mu\text{g}/\text{L}$ e o volume de água = 0,5 L

Na Tabela 5.4, observa-se que o carvão com maior capacidade de adsorção de CYN, e indicado pelo maior valor do parâmetro K_f , foi o carvão à base de carvão mineral (Liu, 2017), contudo esse mesmo adsorvente, quando exposto à água tratada por sedimentação em uma etapa anterior à realização dos ensaios (Pré-Carregamento), foi o material que apresentou a menor capacidade de adsorção de CYN. A redução da capacidade de adsorção pode ser atribuída à matéria orgânica presente no pré-carregamento que pode ter ocupado diretamente os sítios de adsorção durante o processo de pré-carregamento, Liu (2017).

Ademais, se verifica que os carvões utilizados no presente estudo apresentam as maiores capacidades de adsorção dentre os carvões avaliados em matriz com presença de matéria orgânica que compete com a toxina pelos sítios de adsorção. Embora a concentração de matéria orgânica não tenha sido quantificada no presente estudo, provavelmente a água de estudo continha matéria orgânica da água ultrafiltrada do Lago Paranoá além da matéria orgânica algogênica do extrato de CYN. Observa-se que, mesmo em condições de competição com a matéria orgânica, os carvões avaliados neste estudo apresentaram maior

capacidade de adsorção quando comparados ao carvão a base de madeira (Liu, 2017), para o qual a capacidade de adsorção de CYN foi avaliada em matriz de água ultrapura. Essa superioridade é evidenciada pelos maiores coeficientes K_f e menor massa de carvão necessária para atingir a concentração residual de CYN na água tratada de 1 $\mu\text{g/L}$.

Apenas um estudo utilizando o modelo de Langmuir foi encontrado na literatura, conforme apresentado na Tabela 5.5. Nota-se que o carvão à base de resíduos de pneus apresenta menor capacidade de adsorção de CYN em comparação com os carvões testados neste trabalho, evidenciado pela maior massa de carvão necessária para obtenção da concentração residual de CYN de 1 $\mu\text{g/L}$. Embora o carvão a base de pneus tenha apresentado menor capacidade adsorptiva, o valor obtido para o parâmetro K_L indica que a energia envolvida na adsorção da CYN, por esse adsorvente, é maior que a energia para os demais carvões. O valor do fator RL mais próximo a zero confirma a maior energia envolvida indicando irreversibilidade do processo adsorptivo.

Face aos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio de adsorção, optou-se por escolher o carvão ativado de Madeira para executar os ensaios SBA e desenvolver a modelagem matemática para a avaliação do desempenho de uma coluna absorvedora de CAG de leito fixo, uma vez que foi o carvão que apresentou maior capacidade de adsorção de CYN.

5.4 – ENSAIOS SBA

Os ensaios SBA foram realizados em duplicata e os valores médios da concentração efluente de CYN (C) em relação à concentração afluenta (C_0) à coluna bem como os desvios padrões estão apresentados na Figura 5.7.

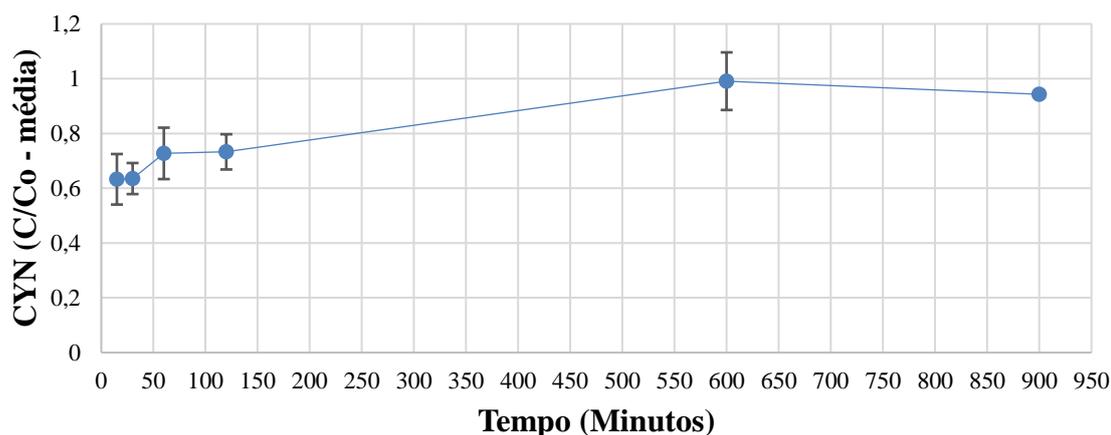


Figura 5.7: Curva de ruptura da CYN obtida nos ensaios SBA - valores médios da fração remanescente de CYN no efluente e desvios padrões.

Conforme recomendado por Weber e Liu (1980), a coluna inicia sua operação com uma concentração efluente de CYN diferente de zero que vai aumentando no decorrer do ensaio.

Utilizando como referência os valores médios da fração residual de CYN efluente (C/C_0 - média), obtidos nos ensaios SBA, foi realizada a simulação do funcionamento da coluna absorvedora de CAG por meio do modelo HSDM com auxílio do software FAST 2.1 (Sperlich *et al.*, 2008).

Os dados de entrada aplicados ao modelo HSDM foram:

- os coeficientes da isoterma de adsorção (q_{max} e K_L), obtidos por meio dos ensaios de equilíbrio de adsorção, a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo isotérmico de Langmuir;
- a concentração afluente média de CYN e a massa de CAG, obtidas utilizadas nos ensaios SBA.

Os parâmetros do CAG de Madeira empregado na coluna de adsorção: densidade aparente do leito, densidade dos grãos, diâmetro médio dos grãos e vazão; foram os mesmos utilizados nos ensaios SBA.

Os coeficientes de transferência de massa K_f (coeficiente de difusão no filme) e D_s (coeficiente de difusão superficial) foram obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais

ao modelo HSDM, empregando o método dos mínimos quadrados, possibilitando que o modelo HSDM representasse os resultados experimentais dos ensaios SBA (valor médio do residual de CYN na corrente efluente da coluna SBA - C/C_0 médio) com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,89. A curva de ruptura obtida a partir da simulação realizada com o modelo HSDM e os valores médios do residual de CYN no efluente da coluna obtidos no ensaio SBA (C/C_0 média) são apresentados na Figura 5.8.

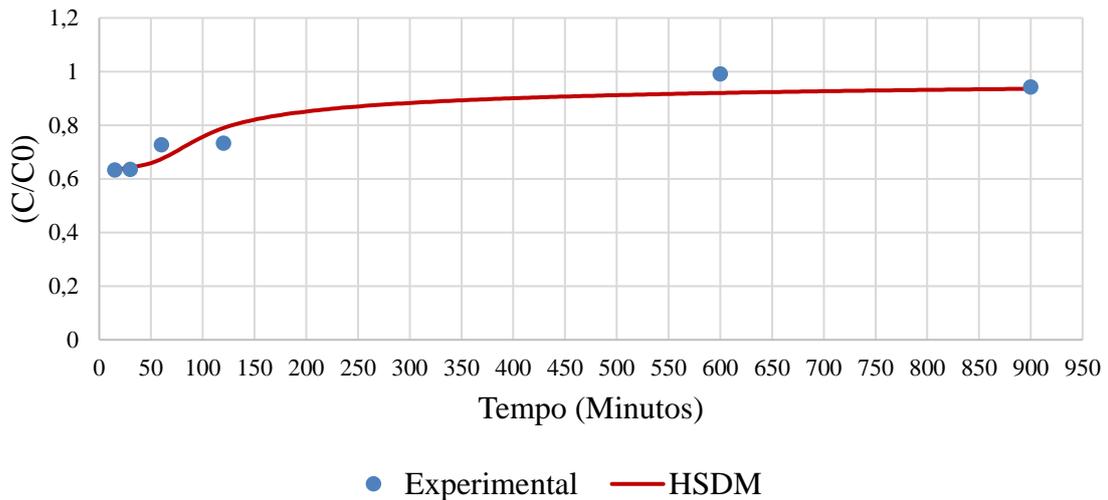


Figura 5.8: Valores médios do residual de CYN (C/C_0 média) no efluente da coluna SBA e valores previstos pelo modelo HSDM. Parâmetros de entrada utilizados no modelo: Massa de CAG = 1,1296 g; Densidade aparente do leito = 0,476 g/cm³; Densidade dos grãos = 0,850 g/cm³; Diâmetro médio dos grãos = 0,855 mm; Concentração inicial de CYN = 95,5 µg/L; Taxa de aplicação = 200 m³/(m².dia); Coeficientes de equilíbrio (Isoterma de Langmuir) $q_{max} = 3667$ µg/g, $K_L = 0,2791$ L/µg; Coeficientes de transferência de massa $D_s = 3 \times 10^{-16}$ m²/s e $K_f = 9 \times 10^{-6}$ m/s.

A calibração realizada no modelo HSDM por meio de ajustes nos valores dos coeficientes de transferência de massa possibilitou que o modelo simulasse de forma satisfatória a dinâmica de operação da coluna CAG utilizada nos ensaios SBA, reproduzindo de forma precisa os resultados experimentais obtidos nos tempos iniciais do ensaio bem como o resultado obtido ao final do ensaio.

Uma vez obtidos os valores dos coeficientes de transferência de massa, foi realizada uma análise de sensibilidade do modelo HSDM em relação a alterações nos valores dos coeficientes de transferência de massa em condições de o modelo estar simulando a operação de uma coluna de CAG em escala real. Inicialmente simulou-se a operação da coluna adsorvedora com os coeficientes de transferência de massa que permitiram o melhor ajuste na calibração do modelo ($D_s = 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e $K_f = 9 \times 10^{-6} \text{ m/s}$), em seguida foram realizadas simulações mantendo o valor de $D_s = 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e alterando K_f para valores 50% maiores e menores que o valor de melhor ajuste desse parâmetro. Posteriormente foram realizadas simulações mantendo o valor de $K_f = 9 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ alterando o D_s para valores 50% superiores e inferiores em relação ao valor de melhor ajuste de D_s . Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10.

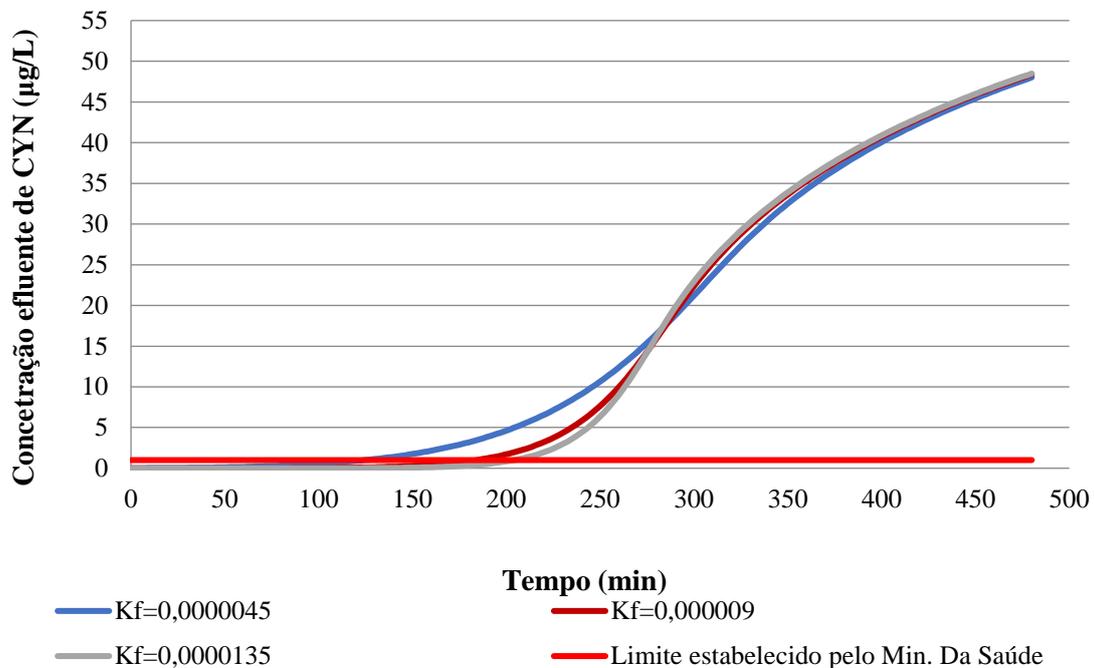


Figura 5.9: Análise de sensibilidade do modelo frente a alterações no valor do coeficiente cinético K_f . Valores de entrada utilizados no modelo: $TCLV = 10 \text{ min}$; Densidade aparente do leito = $0,476 \text{ g/cm}^3$; Densidade dos grãos = $0,850 \text{ g/cm}^3$; Diâmetro médio dos grãos = $0,855 \text{ mm}$; Concentração inicial de CYN = $100 \mu\text{g/L}$; Vazão = 700 L/s ; Coeficientes de equilíbrio (Isoterma de Langmuir) $q_{\text{max}} = 3667 \mu\text{g/g}$, $K_L = 0,2791 \text{ L}/\mu\text{g}$; Coeficiente de transferência de massa $D_s = 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$.

Na Figura 5.9, observa-se que ao simular a operação da coluna em condições de escala real com os coeficientes de transferência da massa de melhor ajuste ao modelo, a coluna atinge o ponto de ruptura (concentração efluente de CYN = 1 µg/L) em 182 horas e que uma redução de 50% no valor de K_f reduz o tempo de ruptura em 33%. Por outro lado, o aumento de K_f em 50% resulta em uma elevação do tempo de ruptura de 11%.

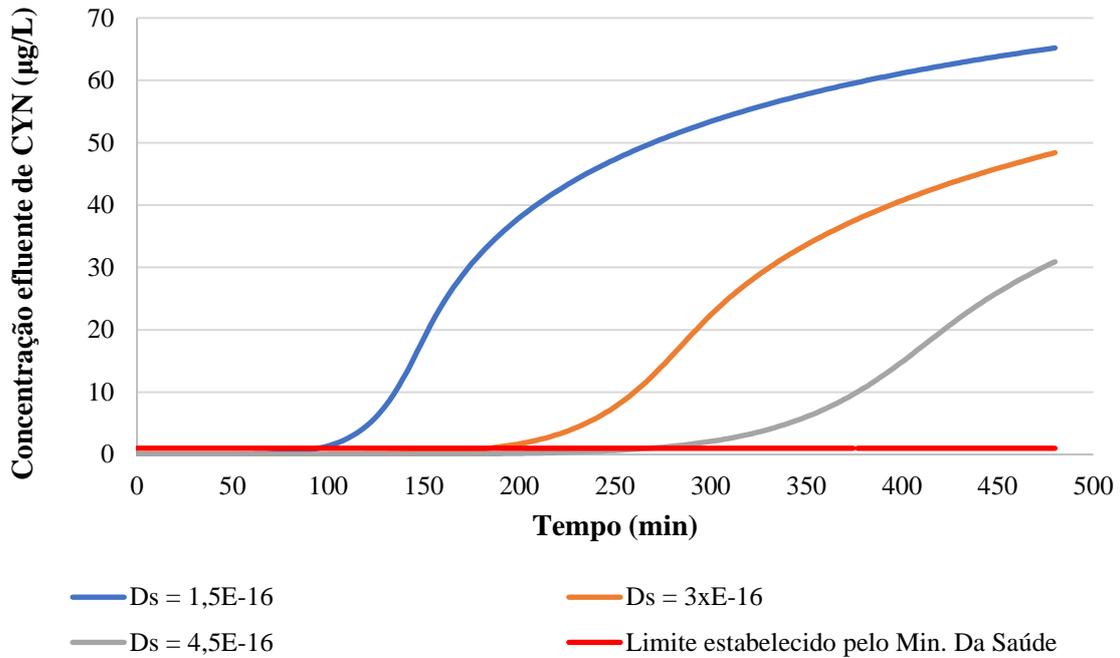


Figura 5.10: Análise de sensibilidade do modelo frente a alterações nos valores do coeficiente cinético D_s . Valores de entrada utilizados no modelo: TCLV = 10 min; Densidade aparente do leito = 0,476 g/cm³; Densidade dos grãos = 0,850 g/cm³; Diâmetro médio dos grãos = 0,855 mm; Concentração inicial de CYN = 100 µg/L; Vazão = 700 L/s; Coeficientes de equilíbrio (Isoterma de Langmuir) $q_{max} = 3667$ µg/g, $K_L = 0,2791$ L/µg; Coeficiente de transferência de massa $K_f = 9 \times 10^{-6}$ m/s.

Na Figura 5.10, verifica-se que uma redução no coeficiente D_s de 50% em relação ao valor de melhor ajuste ao modelo reduziu em 49% o tempo de ruptura, ao passo que um aumento de 50% no coeficiente promoveu uma elevação de 45% no tempo de ruptura, evidenciando que o coeficiente D_s apresentou maior influência no comportamento da curva de ruptura nas simulações realizadas.

A partir dos resultados, pode ser constatado que as alterações nos valores de K_f parecem influenciar apenas nos estágios iniciais de operação da coluna. Por outro lado, alterações no coeficiente D_s tendem a influenciar no comportamento da curva de ruptura ao longo de todo o tempo de operação, corroborando com o estudo de Cook e Newcombe (2008) que consideram D_s o principal parâmetro de ajuste do modelo HSDM. Contudo para análise dos estágios iniciais da curva de ruptura é importante à determinação precisa dos dois coeficientes de transferência de massa, uma vez que ambos apresentaram influência nos estágios iniciais da curva de ruptura.

Simulações de operação da coluna de CAG em escala real também foram realizadas alterando o tempo de contato em leito vazio, os resultados são apresentados na Figura 5.11.

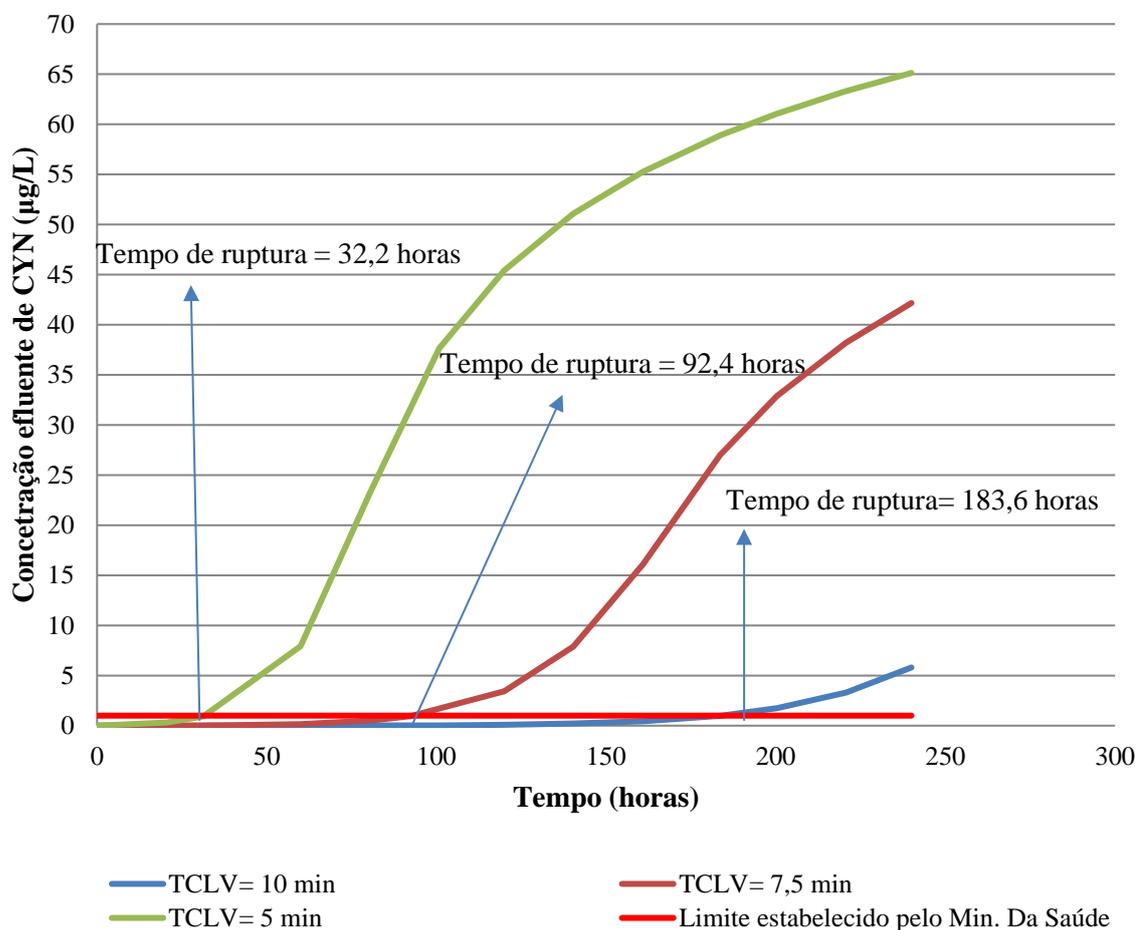


Figura 5.11: Simulação da coluna adsorvedora de CAG em escala real operando com diferentes TCLV. Valores de entrada utilizados no modelo: Densidade aparente do leito =

0,476 g/cm³; Densidade dos grãos = 0,850 g/cm³; Diâmetro médio dos grãos = 0,855 mm;

Concentração inicial de CYN = 100 µg/L; Vazão = 700 L/s; Coeficientes de equilíbrio (Isoterma de Langmuir) $q_{\max} = 3667 \mu\text{g/g}$, $K_L = 0,2791 \text{ L}/\mu\text{g}$; Coeficientes de transferência de massa $D_s = 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e $K_f = 9 \times 10^{-6} \text{ m/s}$

As simulações realizadas indicaram que o aumento do tempo de contato em leito vazio (TCLV) promove aumento nos tempos de ruptura. Corwin e Summers (2012) observaram uma tendência similar no tempo de ruptura ao estudarem a remoção de matéria orgânica em colunas de CAG por meio de ensaios rápidos em coluna de escala reduzida. Entretanto os autores verificaram uma tendência inversa ao analisarem a remoção de Bisfenol-A quando o residual (C/C_0) no efluente foi maior que 0,1. Os autores atribuíram tal comportamento ao fato de que no início da operação da coluna ($C/C_0 < 0,1$) as zonas de transferência de massa tanto da matéria orgânica como do Bisfenol-A se sobrepõem e os sítios de adsorção do carvão estão disponíveis tanto para a matéria orgânica como para o Bisfenol-A; contudo ao longo do tempo de operação da coluna a zona de transferência de massa da matéria orgânica avança mais rapidamente do que a do Bisfenol-A, sendo os sítios de adsorção ocupados pela matéria orgânica, impedindo assim a adsorção subsequente do Bisfenol-A.

No presente estudo, tanto os coeficientes de equilíbrio de adsorção quanto os coeficientes de transferência de massa foram determinados em experimentos realizados com água de estudo contendo matéria orgânica, sendo assim considerada de forma indireta a influência da competição entre a matéria orgânica e a CYN nas simulações realizadas pelo modelo.

Utilizando os tempos de ruptura previstos para os diferentes tempos de contato de leito vazio analisados, foi estimada a taxa de uso do carvão para cada TCLV. Os valores são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Taxa de uso do carvão para diferentes valores tempo de contato em leito vazio

Tempo de contato em leito vazio (min)	Taxa de uso do carvão (Kg/m³)
5,0	1,27
7,5	0,64
10,0	0,43

Verifica-se que com aumento do TCLV ocorre uma redução na taxa de uso do carvão o que caracteriza um uso mais eficiente do CAG e, conseqüentemente, menores custos associados à operação da coluna de CAG, sendo esta informação relevante para o dimensionamento de colunas adsorvedoras de CAG em estudos sobre remoção de CYN.

A CYN quando presente nos ambientes aquáticos comumente é encontrada em concentrações inferiores a 100 µg/l (Yang *et al.*, 2020), assim buscando avaliar cenários com de ocorrências de CYN em concentrações menores e mais frequentemente encontradas ambientes aquáticos utilizados como mananciais de abastecimento, foi simulada a operação da coluna de CAG para as concentrações afluentes de CYN de 5, 10 e 15 µg/L, os resultados são apresentados na Figura 5.12

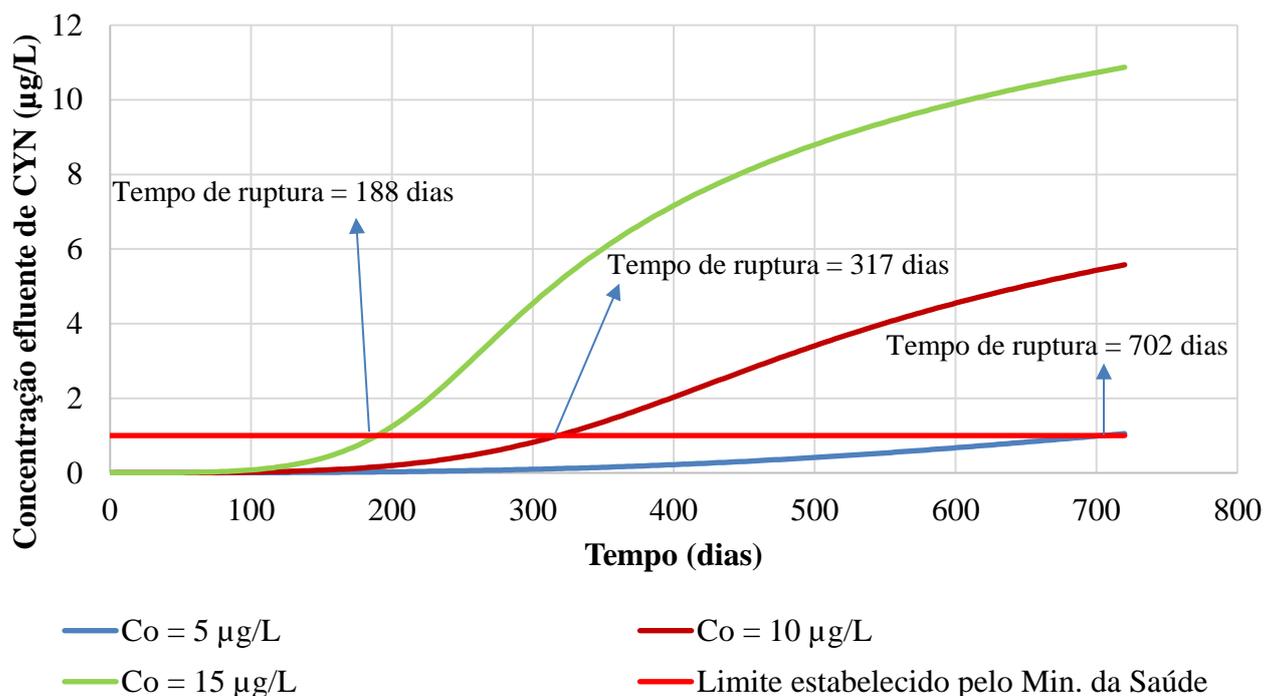


Figura 5.12: Simulação da coluna adsorvedora de CAG em escala real operando com diferentes concentrações iniciais de CYN. Valores de entrada utilizados no modelo: Densidade aparente do leito = 0,476 g/cm³; Densidade dos grãos = 0,850 g/cm³; Diâmetro médio dos grãos = 0,855 mm; TCLV = 10 minutos; Vazão = 700 L/s; Coeficientes de

equilíbrio (Isoterma de Langmuir) $q_{\max} = 3667 \mu\text{g/g}$, $K_L = 0,2791 \text{ L}/\mu\text{g}$; Coeficientes de transferência de massa $D_s = 3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e $K_f = 9 \times 10^{-6} \text{ m/s}$

Verifica-se que as alterações na concentração afluyente apresentam grande impacto no tempo de operação da coluna. Ao ser dobrado o valor da concentração afluyente de CYN (de $C_o = 5 \mu\text{g/L}$ para $C_o = 10 \mu\text{g/L}$) o tempo de operação é reduzido em 55% e triplicando a concentração afluyente de CYN (de $C_o = 5 \mu\text{g/L}$ para $C_o = 15 \mu\text{g/L}$) o tempo de operação é reduzido em 73%. Ademais, ao serem simulados cenários com maior registro de ocorrência de concentração da CYN em concentrações de 5, 10 e 15 $\mu\text{g/L}$, observa-se que o CAG avaliado nesse estudo possibilita que a coluna seja operada por um período superior a seis meses até que seja necessária a substituição ou regeneração do CAG.

Na literatura consultada não foram encontrados estudos em que se avalie a dinâmica de operação de uma coluna em escala real em relação à remoção de CYN empregando ensaios em colunas de escala reduzida e modelagem matemática. Portanto, estudos adicionais devem ser conduzidos para avaliação da influência de outros parâmetros como a granulometria do CAG e a taxa a aplicação superficial em relação aos coeficientes de transferência de massa e a taxa de uso do carvão. Ademais, estudos em colunas empregando outras ferramentas e testes como os ensaios ERCER devem ser realizados possibilitando uma análise comparativa com os resultados obtidos no presente trabalho.

6 - CONCLUSÕES

No presente estudo, dois carvões ativados comerciais de diferentes origens, carvão Betuminoso e carvão de Madeira, fabricados no Brasil, foram avaliados em escala de bancada em relação à capacidade de adsorção de cilindrospermopsina, com vista a sua aplicação na forma granular em colunas adsorvedoras de leito fixo.

Mediante a caracterização textural foi evidenciado que o carvão de madeira possui uma estrutura mais rica em mesoporos (área superficial BET de 726 m²/g), que o carvão betuminoso, cuja estrutura mais microporosa correspondeu a uma área superficial BET maior (819 m²/g).

Em ambos os carvões o processo adsorptivo atinge o equilíbrio após um tempo de contato de 12 horas, com o modelo de pseudo-segunda ordem apresentando os melhores ajustes aos experimentos cinéticos realizados. O ajuste ao modelo de Difusão Intrapartícula e ao Modelo de Boyd indicam que a difusão interna não foi a etapa limitante do processo adsorptivo, havendo assim outros mecanismos atuando simultaneamente no controle do processo adsorptivo.

As isotermas obtidas mediante os ensaios de equilíbrio de adsorção indicaram que o carvão de madeira, possui uma capacidade de adsorção de cilindrospermopsina ($q_{\max} = 3,67 \mu\text{g}/\text{mg}$) maior que o carvão betuminoso ($q_{\max} = 2,33 \mu\text{g}/\text{mg}$). Os modelos de Langmuir, Freundlich e Rendlich-Peterson se mostraram apropriados para descrever a adsorção de cilindrospermopsina pelo carvão. Por outro lado, o modelo de Langmuir representou melhor a adsorção da cianotoxina pelo carvão de Madeira com R^2 de 0,9754, para o ajuste por regressão linear.

Com base no comportamento das isotermas o carvão de madeira, foi escolhido para desenvolver os ensaios cinéticos em colunas de leito reduzido – SBA em escala de bancada

e avaliar o comportamento da curva de ruptura por meio do modelo HSDM. O modelo HSDM simulou de forma satisfatória ($R^2 = 0,89$) a dinâmica de operação da coluna CAG nos ensaios SBA, reproduzindo de forma precisa a curva de ruptura de cilindrospermopsina. Os coeficientes de transferência de massa obtidos por meio do ajuste do modelo HSDM aos dados experimentais do SBA foram: coeficiente de difusão superficial (D_s)= $3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ e coeficiente de transferência no filme (K_f)= $9 \times 10^{-6} \text{ m/s}$.

A análise de sensibilidade do modelo HSDM mostrou que as alterações nos valores de K_f tendem a influenciar os estágios iniciais de operação da coluna, e que as alterações no D_s influenciam no comportamento da curva de ruptura ao longo de todo o tempo de operação.

A partir dos tempos de ruptura estimados pelo Modelo HSDM para diferentes condições de tempo de contato em leito vazio (TCLV), foi verificado que a taxa de uso do carvão diminui com o aumento de TCLV. A melhor taxa de uso do carvão foi de $0,43 \text{ kg/m}^3$ para um tempo de contato de leito vazio de 10 minutos e tempo de operação da coluna de 183,6 horas até a ruptura.

Ao serem avaliados os cenários com ocorrências de CYN em concentrações menores e mais frequentemente encontradas em mananciais de abastecimento, foi observado que as alterações na concentração afluenta da toxina apresentam grande impacto no tempo de operação da coluna. Ao ser dobrado o valor da concentração afluenta de CYN (de $C_o = 5 \text{ } \mu\text{g/L}$ para $C_o = 10 \text{ } \mu\text{g/L}$) o tempo de operação é reduzido em 55% e triplicando a concentração afluenta de CYN (de $C_o = 5 \text{ } \mu\text{g/L}$ para $C_o = 15 \text{ } \mu\text{g/L}$) o tempo de operação é reduzido em 73%. Ademais, sobre essas condições de concentração da toxina, observa-se que o CAG avaliado nesse estudo possibilita que a coluna seja operada por um período superior a seis meses até que seja necessária a substituição ou regeneração do CAG indicando a viabilidade do uso de colunas absorvedoras de carvão ativado granular para tratamento de água contendo cilindrospermopsina dissolvida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. (1991). NBR 12073 – Carvão Ativado Pulverizado – Determinação do Número de Iodo. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 4p
- Adamski, M., Chrapusta, E., Bober, B., Kamiński, A., e Białczyk, J. (2014). Cylindrospermopsin: cyanobacterial secondary metabolite. Biological aspects and potential risk for human health and life. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 43(4), 442-449
- Aharoni, C., Ungarish, M., Kinetics of activated chemisorption.(1977) Part 2. Theoretical models, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 73*, 456–464.
- Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36, 327-363
- Aksu, Z., Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39(5), 599–613.
- Ali, R. K., Hulya, K. (2010). Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 332-339, 15
- AWWA. (2011) *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*. 6. ed. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill Inc
- Arden, S., Ma, X. (Cissy), & Brown, M. (2018). Holistic Analysis of Urban Water Systems in the Greater Cincinnati Region: (2) Resource Use Profiles by Emergy Accounting Approach. *Water Research X*, 100012
- ASTM. (1996). Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials, n. D2854-96
- ASTM. (2008). Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. American Society for Testing and Materials, n. D6586-03

- ASTM. (2014). Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. American Society for Testing and Materials, n. D3860-98 (Reapproved 2014).
- ASTM. (Reapproved 1999). Standard Test Method for pH of Activated Carbon. American Society for Testing and Materials, n. D3838-80
- Banker, R., Carmeli, S., Werman, M., Teltsch, B., Porat, R., Sukenik, A. (2001). Uracil moiety is required for toxicity of the cyanobacterial hepatotoxin cylindrospermopsin. *J. Toxicol. Environ. Health Part A* 62, 281-288.
- Bansal, R.P., Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL, USA 33487–2742.
- Baup, S., Jaffre, C., Wolbert, D., Laplace, A. (2000). Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments. *Adsorption* 6, 219 - 228
- Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas Fernández, F. J. (2005). Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. *Environmental Science & Technology*, 39(16), 6246–6250.
- Bormans, M., Lengronne, M., Brient, L., Duval, C. (2014). Cylindrospermopsin accumulation and release by the benthic cyanobacterium *Oscillatoria* sp. PCC 6506 under different light conditions and growth phases. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 92, 243-247.
- Bourke, A.T.C., Hawes, R.B., Neilson, A., Stallman, N.D. (1983). An outbreak of hepatoenteritis (the Palm Island mystery disease) possibly caused by algal intoxication. *Toxicon* 21, 45–48
- Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers Júnior, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848.
- Brady, R. D. (1997). *Activated Carbon Processes*. In; *Water Treatment Plant Design*. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. 377-416.

- Brasil. Ministério da Saúde. Portaria número GM/MS nº 888 de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.. Disponível em: < <https://brasilsus.com.br/index.php/pdf/portaria-gm-ms-no-888/#:~:text=Alterar%20o%20Anexo%20XX%20da,e%20seu%20padr%C3%A3o%20de%20potabilidade.> >. Acesso em: 19 fev. 2022.
- Bruchet, A., Bernazeau, F., Baudin, I. Pieronne, P. (1998). Algal toxins in surface waters: analysis and treatment. *Water Supply*, 16 (1-2), 619-623.
- Burns J, Chapman AD, Williams C, Flewelling L, Carmichael WW, Pawlowicz M. (2000). Cyanotoxic blooms in Florida's (USA) lakes, rivers and tidal estuaries: The recent invasion of toxigenic *Cylindrospermopsis raciborskii* and consequences for Florida's drinking water supplies. In: Ninth International Conference on Harmful Algal Blooms. Hobart, Tasmania, Australia
- Campinas, M., Viegas, R.M.C., Rosa, M.J. (2013). Modelling and understanding the competitive adsorption of microcystins and tannic acid. *Water Res.* 47, 569-569.
- Capelo-Neto, J., Silva Buarque, N. M. (2016). Simulation of saxitoxins adsorption in full-scale GAC filter using HSDM. *Water Research*, 88, 558–565.
- Carmichael, W. W. (2001). Health Effects of Toxin-Producing Cyanobacteria: “The CyanoHABs.” *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 7(5), 1393–1407.
- Chorus, I., Bartram, J. (1999). Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management. E&F Spon, London
- Chowdhury, Z., Summers, R. S., e Westerhoff, G. P. (2012). Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality. AWWA - American Water Works Association
- Chu, C.F., Ng, K. M. (1989). Flow in packed tubes with a small tube to particle diameter ratio. *AIChE Jour.*, 35:148
- Ciola, R. (1981). Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna. 377p
- Cook, D., Newcombe, G. (2008). Comparison and modelling of the adsorption of two microcystin analogues onto powdered activated carbon. *Environ. Technol.* 29, 525-534.

- Corwin, C. J.; Summers, R. S. (2012). Controlling trace organic contaminants with GAC adsorption. *Journal - American Water Works Association*, 104(1), E36–E47.
- Crittenden, J. C.; Trussell, R. R.; Hand, D. W.; Howe, K. J.; Tchobanoglous, G.(2012). *MWH's water treatment: principles and design*. 3. ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons. 1901 p.
- Di Bernardo, L.; Dantas, A. D.; Voltan, P. E. N.(2017). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. 3ª edição. São Carlos-SP: LDIBE
- Do, D. D. (1998). *Adsorption analysis: equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press
- Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö.(2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal* 124, 89-101
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G. (1994). Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, 28(8), 1735-1742
- Drogui P., Daghrir R., Simard M, C., Sauvageau C., Blais J, F. (2012). Removal of microcystin-LR from spiked water using either activated carbon or anthracite as filter material. *Environmental Technology* , 33, 381-391
- EPA (2015). Determination of cylindrospermopsin and anatoxin-a in drinking water by liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS/MS). Method 545. United States Environmental Protection Agency, p. 34
- Falconer, I. R., Humpage, A. R. (2001). Preliminary Evidence for In Vivo Tumour Initiation by Oral Administration of Extracts of the Blue-Green Alga *Cylindrospermopsis raciborskii* Containing the Toxin Cylindrospermopsin. *Environmental Toxicology* 16(2), 192-195
- Falconer, I. R., Humpage, A. R. (2006). Cyanobacterial (blue-green algal) toxins in water supplies: Cylindrospermopsins. *Environmental Toxicology*, 21(4), 299–304
- Fonseca, I. R., Valencia-Cardenas, D., Prauchner, M. J., Ginoris, Y. P.. (2019) Removal of Cylindrospermopsin by Adsorption onto Activated Carbon Synthesized from Coconut Shell. In: 11 th Eastern European Young Water Professionals Conference IWA YWP, 2019, Praga. 11 th Eastern European Young Water Professionals Conference Proceedings, v. único,153-160.

- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Froschio, S.M., Humpage, A.R., Burcham, P.C., Falconer, I.R. (2003). Cylindrospermopsin-induced protein synthesis inhibition and its dissociation from acute toxicity in mouse hepatocytes. *Environ. Toxicol* 18 (4), 243–251
- Guerra, A. B., Tonucci, M. C., Ceballos, B. S. O., Guimarães, H. R. C., Lopes, W. S., Aquino, S. F., Libânio, M. (2015). Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 20(4), 603-612
- Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146, 362–371
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223. doi:10.1021/i160018a011
- Hand, D., Crittenden, J., Thacker, W.E. (1984). Simplified models for design of fixed-bed adsorption systems, *J. Environ. Eng.* 110, 440–456.
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., Newcombe, G. (2011). Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*, 45(9), 2954-2964
- Ho, L., Newcombe, G. (2010). Granular activated carbon adsorption of 2-methylisoborneol (MIB): pilot-and laboratory-scale evaluations. *J. Environ. Eng.* 136, 965–974.
- Ho, L.; Slyman, N.; Kaeding, U.; Newcombe, G. (2008) Optimizing PAC and chlorination practices for cylindrospermopsin removal. *Journal AWWA*, 100, 88-96
- Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.* 141, 1–33
- Ho, Y. S.; McKay, G. (1999). A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. *Resources, Conservation and Recycling*, 25 171-193

- Humpage, A. R., Falconer, I. R. (2003). Oral Toxicity of the Cyanobacterial Toxin Cylindrospermopsin in Male Swiss Albino Mice: Determination of No Observed Adverse Effect Level for Deriving a Drinking Water Guideline Value. *Environmental Toxicology*, 18(2), 94-103
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA – IBGE. (2017) Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101734.pdf>>. Acesso em: 02 jun. 2022
- Jimenez, R. S., Bosco, S. M., Carvalho, W. A. (2004). Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova* 27(5), 734- 738
- Kamp, L.; Church, J. L.; Carpino, J.; Faltin-Mara, E.; Rubio, F.(2016) The effects of water sample treatment, preparation, and storage prior to cyanotoxin analysis for cylindrospermopsin, microcystin and saxitoxin. *Chemico-Biological Interactions*. 246. P. 45-51
- Khattri, S. D.; Singh, M. K. (2009). Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption Science & Technology* 17(4),269-282
- Knappe, D.R., Snoeyink, V.L., Roche, P., Prados, M.J., Bourbigot, M.-M. (1999). Atrazineremoval by preloaded GAC. *Am. Water Works Assoc. J.* 91, 97.
- Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengraj, S., Yi, J. (2004). Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method, *Environ. Sci. Technol.* 38, 924–931.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39
- Langmuir, I. (1916). The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156
- Liu, Y. (2017) Treatment of the Cyanotoxins Cylindrospermopsin, Microcystin-LR, and Anatoxin-a by Activated Carbon in Drinking Water; University of Waterloo: Waterloo, ON, Canada
- Mckay, G. (1996). Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press

- Mariano, D. J. K.; Brandão, C. C. S.; Vizzoto, C. S. (2014) Remoção de cilindrospermopsina por meio de adsorção em carvão ativa (Estudo de Caso). XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Mashile, P. P., Mpupa, A., Nomngongo, P. N. (2018). Adsorptive removal of microcystin-LR from surface and wastewater using tyre-based powdered activated carbon: Kinetics and isotherms. *Toxicon*, 145, 25–31
- Mashile, P. P., Dimpe, M. K., & Nomngongo, P. N. (2019). Application of waste tyre-based powdered activated carbon for the adsorptive removal of cylindrospermopsin toxins from environmental matrices: Optimization using response surface methodology and desirability function. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 1–7.
- Masschelein, W. J. (1992). *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. New York, EUA: Marcel Dekker, Inc.
- Mathe, C., M-Hamvas, M., Garda, T., Beyer, D., Vasas, G. (2017). Cellular effects of cylindrospermopsin (cyanobacterial alkaloid toxin) and its potential medical consequences. *Current Medicinal Chemistry*, 24: 91-109.
- Mccabe, W. L., Smith, J. C. e Harriott, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, Inc., Nova York, EUA, 1130p.
- Mckay, G. (1996). *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press
- Mohamed, Z.A., Alamri, S.A. (2012). Biodegradation of cylindrospermopsin toxin by microcystin-degrading bacteria isolated from cyanobacterial blooms. *Toxicon* 60, 1390-1395
- Moore, B. C., Cannon, F. S., Westrick, J. A., Metz, D. H., Shrive, C. A., Demarco, J. Hartman, D. J. (2001). Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: A comparison between virgin and thermally reactivated GAC. *Carbon*, 35, 789-807
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* 42, 83–94.

- Moreno-Castilla, C., Lopez-Ramon, M.; Carrasco-Marin, F.(2000). Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*, 38 (14), 1995–2001
- Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.;Raulino, G. S. C., (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1 ed. Fortaleza:UFC, 255p
- Norris, R.L., Eaglesham, G., Pierens, G., Shaw, G., Smith, M.J., Chiswell, R.K., Seawright, A.A., Moore, M.R. (1999). Deoxycylindrospermopsin, an analog of cylindrospermopsin from *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Environ. Toxicol.* 14, 163-165.
- Ohtani, I., Moore, R. E., Runnegar, M. T. C. (1992). Cylindrospermopsin: a potent hepatotoxin from the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Journal of the American Chemical Society*, 114(20)
- Oliveira M. C. B., Santos V. P.; kujbida P., Moura A.N. (2011) Cylindrospermopsin in water supply reservoirs in Brazil determined by immunochemical and molecular methods. *J Water Resour Prot*, 3, 349-355.
- Oliveira, M. C. B., Santos, V. P., Moura, A. N., Tavares, N. K. C.A., Araújo, M. K. C. (2013) Cyanobacteria, microcystins and cylindrospermopsin in public drinking supply reservoirs of Brazil. *An. Acad. Bras. Ciênc.* 86, 297–310
- Paerl, H. W., Huisman, J. (2008). Blooms like it hot. *Science* 320, 57–58
- Paerl, H. W., Otten, T. G. (2013). Harmful Cyanobacterial Blooms: Causes, Consequences, and Controls. *Microbial Ecology*, 65(4), 995–1010
- Pendleton, P., Schumann, R., Wong, S. H. (2001). Microcystin adsorption by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* , 240(1), 1-8
- Pérez-Marín A.B., Meseguer Zapata, V., Ortuno, V., Aguilar, M., Sáez, J., Llorens, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *J. Hazard. Mater.* B139, 122–131
- Piazzoli, A., Antonelli, M. (2018). Application of the homogeneous surface diffusion model for the prediction of the breakthrough in full-scale GAC filters fed on groundwater. *Process Saf. Environ.* 117, 286–295.
- Pouria, S., De Andrade, A., Barbosa, J., Cavalcanti, R. L., Barreto, V. T. S., Ward, C. J., Preise,r W., Poon, G. K., Neild, G. H., Codd, G. A. (1998). Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. *Lancet* 352, 21–26.

- Redlich, O., Peterson, D.L. (1959). A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1026
- Richard, D., de Nunez, M.L.D., Schweich, D. (2010). Adsorption of complex pheno-lic compounds on active charcoal: breakthrough curves. *Chem. Eng. J.* 158,213–219.
- Rodríguez-Reinoso, F.(1997). Activated Carbon: Structure, Characterization, Preparation, and Applications. Introduction to CarbonTechnologies. Printer of the Univ. of Alicante, Alicante, Spain.
- Rossner, A., Knappe, D.R. (2008). MTBE adsorption on alternative adsorbents andpacked bed adsorber performance. *Water Res.* 42, 2287–2299.
- Roy, D., Wang, G.-T., Adrian, D.D. (1993). A simplified solution technique for carbon adsorption model. *Water Res.* 27, 1033–1040
- Rucker, J., Stuken, A., Nixdorf, B., Fastner, J., Chorus, I., Wiedner, C. (2007). Concentrations of particulate and dissolved cylindrospermopsin in 21 Aphanizomenon-dominated temperate lakes. *Toxicon* 50, 800-809
- Runnegar, M.T. (1995). In vitro hepatotoxicity of the cyanobacterial alkaloid cylindrospermopsin in cultured rat hepatocytes. *Biochem. Pharmacol* 49, 219–225.
- Runnegar, M.T., Kong, S.M., Zhong, Y.Z., Ge, J.L., Lu, S.C. (1994). The role of glutathione in the toxicity of a novel cyanobacterial alkaloid cylindrospermopsin in cultured rat hepatocytes. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 201 (1), 235–241.
- Runnegar, M.T., Xie, C., Snider, B.B., Wallace, G.A., Weinreb, S.M., Kuhlenkamp, J. (2002). In vitro hepatotoxicity of the cyanobacterial alkaloid cylindrospermopsin and related synthetic analogues. *Toxicol. Sci.* 67 (1), 81–87.
- Ruthven, D. M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons
- Rzymiski, P., Poniedziatek, B. (2014) In search of environmental role of cylindrospermopsin: A review on global distribution and ecology of its producers. *Water Research* 66, 320-337.
- Sathishkumar, M., Pavagadhi, S., Vijayaraghavan, K., Balasubramanian, R., Ong, S. L. (2011). Concomitant uptake of microcystin-LR and RR by peat under various environmental conditions. *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 754-762

- Scarlett, K. R., Kim, S., Lovin, L. M., Chatterjee, S., Scott, J. T., & Brooks, B. W. (2020). Global scanning of cylindrospermopsin: Critical review and analysis of aquatic occurrence, bioaccumulation, toxicity and health hazards. *Science of The Total Environment*, 139807.
- Shaw G, Seawright A, Shahin M, Senogles P, Mueller J, Moore M.(2000). The cyanobacterial toxin, cylindrospermopsin: Human health risk assessment. In: Ninth International Conference on Harmful Algal Blooms. Hobart, Tasmania: National Research Centre for Environmental Toxicology. 56 p.
- Shen, X.; Lam, P. K. S.; Shaw G. R.; Wickramasinghe, W.(2002). Genotoxicity investigation of a cyanobacterial toxin, cylindrospermopsin. *Toxicon*, 40, 1499.
- Silva, M. N. C., Oliveira, R., Ceballos, B. S. O., Guerra, A. B., Aquino, S. F., Libânio, M.,(2017). Hierarquização da eficiência de remoção de cianotoxinas por meio de adsorção em carvão ativado granular. *Eng. Sanit. Ambient.*, 22(4), 691-697
- Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.
- Snoeyink, V. L. (1990). Adsorption of organic compounds. In *Water Quality and Treatment*, 4th ed. New York: McGraw-Hill.
- Snoeyink, V. L., Summer, R. S. (1999). Adsorption of organic compounds. In *Water Quality and Treatment*, 5th ed. New York: McGraw-Hill.
- Sousa Neto, V. O., Oliveira, A. G., Teixeira, R. N. P., Silva, M. A. A., Freire, P. T. C., Keukeleire, D. D., and Nascimento, R. F. (2011). Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper(II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies, *BioRes.* 6(3), 3376-3395.
- Sousa, F. W., Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., Rosa, M. F., Keukeleire, D., Nascimento, R. F. (2010). Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, 91(8), 1634–1640
- Sperlich, A., Schimmelpfennig, S., Baumgarten, B., Genz, A., Amy, G., Worch, E., Jekel, M.(2008). Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water Res.* 42 (8e9), 2073-2082

- Srivastava, V. C., Prasad, B., Mishra, I. M., Mall, I. D., Swamy, M. M. (2008). Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1603–1613.
- Taranu, Z. E., Gregory-Eaves, I., Leavitt, P. R., Bunting, L., Buchaca, T., Catalan, J., Vinebrooke, R. D. (2015). Acceleration of cyanobacterial dominance in north temperate-subarctic lakes during the Anthropocene. *Ecology Letters*, 18(4), 375–384.
- Tempkin, M.I., Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Phys. Chim. USSR* 12, 327–356.
- Terao, K., Ohmori, S., Igarashi, K., Ohtani, I., Watanabe, M. F., Harada, K. I., Watanabe, M. (1994). Electron microscopic studies on experimental poisoning in mice induced by cylindrospermopsin isolated from blue-green alga *Umezakia natans*. *Toxicon*, 32(7), 833–843.
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J. and Sing K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87(9-10), 1051-1069.
- Toth, J. (1971). State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- Usman, M.; Belkasmi, A.I.; Kastoyiannis, I.A.; Ernst, M. (2021). Pre-deposited dynamic membrane adsorber formed of microscale conventional iron oxide-based adsorbents to remove arsenic from water: Application study and mathematical modeling. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 96, 1504–1514.
- Valencia-Cárdenas, D. (2016). Avaliação em escala de bancada da remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carvão ativado utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. Brasília, 2016. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília
- Viegas, R.M.C., Campinas, M., Costa, H., Rosa, M.J. (2014). How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption process. *Adsorption* 20, 737-746.

- Vijayaraghavan, K., Thilakavathi, M., Palanivelu, K., Velan, M. (2005). Continuous Sorption of Copper and Cobalt By Crab Shell Particles in a Packed Column. *Environmental Technology*, 26(3), 267–276
- Vijayaraghavan, K., Padmesh T.V.N., Palanivelu, K., Velan, K. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* B133, 304–308
- Voltan, P. E. N.; Dantas, A. D. B.; Paschoalato, C. F. P. R.; Di Bernardo, L. (2016). Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. *Eng. Sanit. Ambient.*, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 241-250
- Walker, G. M., Weatherley, L. R. (1997). Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*, 31(8), 2093–2101.
- Walker, H. W. (2014). *Harmful Algae Blooms in Drinking Water: Removal of Cyanobacterial Cells and Toxins*. New York: CRC Press
- Weber Jr, W.J., Liu, K.T. (1980). Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbers. *Chem. Eng. Commun.* 6, 49–60.
- Weber, W. J.; Morris, J. C.(1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE.* 89(2), 31-60
- Wiegand, C., Pflugmacher, S., (2005). Ecotoxicological effects of selected cyanobacterial secondary metabolites a short review. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 203 (3), 201–218.
- Wilson, E. K., (2014). Danger from microcystins in Toledo water unclear. *Chem. Eng. News* 92, 9
- Wimmer, K.M., Strangman, W.K., Wright, J.L.C. (2014). 7-Deoxy-desulfo-cylindrospermopsin and 7-deoxydesulfo-12-acetylcylindrospermopsin: Two new cylindrospermopsin analogs isolated from a Thai strain of *Cylindrospermopsis raciborskii*. *Harmful Algae*, 37: 203–206.
- Worch, E. (2008). Fixed-bed adsorption in drinking water treatment: a critical review on models and parameter estimation. *J. Water Supply Res. Technol.-Aqua* 57,171–183
- WHO. (2022). *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda*.
- WHO, (2020). *Guidelines on recreational water quality. Volume 1: coastal and fresh waters*

- Yang, Y., Yu, G., Chen, Y., Jia, N., & Li, R. (2020). Four decades of progress in cylindrospermopsin research: The ins and outs of a potent cyanotoxin. *Journal of Hazardous Materials*, 124653.
- Yoo R.S., Carmichael W.W., Hoehn R.C., Hrudey S.E. (1995). Cyanobacterial (Blue-Green Algal) toxins: A resource guide. AWWA Research Foundation and American Water Works Association
- Young, F. M., Micklem, J., Humpage, A. R. (2008). Effects of blue-green algal toxin cylindrospermopsin (CYN) on human granulosa cell in vitro. *Reproductive Toxicology*, 25, 374
- Zhu, S., Yin, D., Gao, N., Zhou, S., Wang, Z., Zhang, Z. (2016). Adsorption of two microcystins onto activated carbon: equilibrium, kinetic, and influential factors. *Desalination and Water Treatment*, 57(50), 23666–23674