

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

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-
QUÍMICAS DE CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE
SAXITOXINAS**

JAQUELINE FRANCISCHETTI ZAGO

ORIENTADORA: ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM

**TESE DE DOUTORADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL E
RECURSOS HÍDRICOS**

**PUBLICAÇÃO: PTARH.TD - 09/10
BRASÍLIA/DF: OUTUBRO – 2010**

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

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE
CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE SAXITOXINAS**

JAQUELINE FRANCISCHETTI ZAGO

**TESE DE DOUTORADO 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 TÍTULO DE DOUTOR EM
TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS.**

APROVADA POR:

Prof. Ariuska Karla Barbosa Amorim, Dra. (ENC/FT/UnB)
(Orientadora)

Prof. Yovanka Pérez Ginoris, Dra. (ENC/FT/UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Ricardo Silveira Bernardes, PhD. (FCE/UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Sidney Seckler Ferreira Filho, PhD. (USP/SP)
(Examinador Externo)

Prof. Luiz Di Bernardo, PhD. (UNAERP/SP)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 14 de outubro de 2010.

FICHA CATALOGRÁFICA

FRANCISCHETTI, JAQUELINE

Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas (2010)

xx, 182p., 297mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2010).

Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

1. Carvão Ativado

2. Caracterização

3. Adsorção

4. Saxitoxinas

1. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FRANCISCHETTI, J. (2010). Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. Tese de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH. TD – 09/10, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 182p.

CESSÃO DE CRÉDITOS

AUTOR: Jaqueline Francischetti Zago

TÍTULO: Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas.

GRAU: Doutor

ANO: 2010

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

Jaqueline Francischetti Zago

SQN 411, Bloco D, Apto. 307 – Asa Norte

CEP.: 70866-040 – Brasília - DF

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro, fundamental durante o período de desenvolvimento da tese.

Ao Prosab.

Às professoras do FCE/IQ, Universidade de Brasília, Maria Hosana Conceição e Inês S. Resck, pela dedicação e profissionalismo.

Aos professores Sidney Seckler Ferreira Filho e Yovanka Pérez Ginoris.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PTARH-UnB), especialmente ao professores Néstor Aldo Campana e Oscar Cordeiro Neto.

À Ariuska Karla Barbosa Amorim, Marco Antonio Almeida de Souza e Cristina Celia Silveira Brandão.

Às amigas consolidadas durante o percurso, especialmente à Jussanã Milograna Côrtes, Ronaldo Medeiros dos Santos, Eneida C. F. e C. Renan C. de Brites, Jorge E. F. Werneck Lima, José Ricardo Moraes, Marcilene C. Primo, Carolina Arantes, Karina B. Cambuim, Janaina Bezerra Mesquita e Jackeline Benassuly.

Aos colegas de sala, Alessandra R. de Moraes, Orlandina Martins dos Santos Messias, Rogério P. M. Carvalho e Rosangela Pontara, pela força, amizade e companheirismo .

Aos colegas de laboratório, Rosely H. T. Rios, Elaine Lopes Borges, Boy e Junior, pela amizade e ajuda dedicada nas horas precisadas.

Ao Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa pelo auxílio na interpretação dos espectros XPS.

Ao Dr. Lyndon Llewellyn, pelo esclarecimento de dúvidas e envio de suas publicações.

À D. Lygia (*in memorian*) pela dedicação e ajuda prestada.

Aos colegas dos laboratórios de Geotecnia e Geocronologia, da Universidade de Brasília, pelo auxílio na realização de algumas etapas durante a caracterização dos carvões ativados.

Às empresas fabricantes dos carvões ativados estudados, pelo fornecimento das amostras e pelo reconhecimento da importância da realização deste trabalho.

À uma amiga em especial, Neiva Campregher, que mesmo distante sempre esteve perto.

DEDICATÓRIA

*Aos Anjos e Santos
e a Vós Senhor;*

*À minha família,
especialmente ao meu marido
Ricardo Flores Zago e aos meus pais
Carmen Zardim Francischetti e Ernesto Francischetti,
pelo incentivo e amparo nas horas difíceis.*

RESUMO

INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE SAXITOXINAS

Autor: Jaqueline Francischetti Zago

Orientador: Ariuska Karla Barbosa Amorim

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

Brasília, outubro de 2010

Este estudo contemplou a execução de técnicas analíticas qualitativas e quantitativas específicas para a caracterização de carvões ativados. Com a identificação das características físico-químicas de nove amostras produzidas no Brasil e uma importada, buscou-se avaliar o comportamento de adsorção para três variantes de saxitoxinas produzidas pela cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii*: neo-STX, dc-STX e STX. A identificação das características físicas e químicas dos carvões ativados é de suma importância, uma vez que sua eficiência tende a ser influenciada por essas características, onde a superfície química dos carvões ativados e as condições de operação dos experimentos desempenham papel fundamental na adsorção de microcontaminantes, como por exemplo, as saxitoxinas. As saxitoxinas são substâncias solúveis em água e muitas vezes sua remoção é resistente ao tratamento convencional de abastecimento de água. Por serem substâncias tóxicas que afetam a saúde humana e de animais são alvo de preocupação emergente, uma vez que a incidência de florações de cianobactérias que produzem essa toxina aumentou consideravelmente no Brasil. Ao mesmo tempo em que as variantes das saxitoxinas são pouco estudadas, existe uma carência muito grande de trabalhos científicos que aprofundem os conhecimentos nos diferentes tipos de caracterização dos carvões ativados. A existência da competição pelos sítios ativos dos carvões ativados entre a matéria orgânica naturalmente presente no cultivo da água de estudo e entre as variantes desconhecidas das saxitoxinas foi constatada. A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para a quantificação da concentração das saxitoxinas durante todo o desenvolvimento do trabalho. Por meio do presente estudo, foi possível inferir sobre a aplicação de cada análise, buscando integrar as diferentes técnicas, comparando-as por meio dos resultados obtidos. As técnicas analíticas estudadas compreenderam: teor de cinzas, número de iodo, índice de azul de metileno, análise de Boehm, caracterização textural BET, espectroscopia fotoelétrica de raios-x, difratometria de raios-x, valores de pH e ponto de carga zero, infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman do carbono 13, microscopia eletrônica de varredura e análise química qualitativa. Este trabalho aborda, ainda, discussões sobre o caráter ácido, básico e neutro dos grupos superficiais presentes nos carvões ativados que, de acordo com a literatura, são bastante contraditórios. Para tal, empregou-se a correlação de Pearson (r) e a análise de regressão linear simples (RLS), que são métodos estatísticos de simples interpretações e que surtiram resultados concordantes, embora a quantidade de dados fosse pequena. As isotermas de adsorção para as amostras estudadas não se ajustaram ao modelo de Freundlich. Esse comportamento, nas condições experimentais avaliadas, corroborou com a ocorrência de interações físicas muito fracas entre o adsorvente e o adsorvato, o que poderia ser explicado por um comportamento repulsivo de interações eletrostáticas. Contudo, uma investigação mais detalhada do procedimento analítico utilizado para a obtenção das isotermas se faz necessária.

Palavras-chave: Carvão Ativado; Caracterização; Adsorção; Saxitoxinas.

ABSTRACT

Influence of the Physicochemical Characteristics of Activated Carbon on the Adsorption of Saxitoxins

Author: Jaqueline Francischetti Zago

Adviser: Ariuska Karla Barbosa Amorim

Postgraduate Program in Environmental Technology and Water Resources

Brasília, Brazil, October 2010

Specific qualitative and quantitative analytical techniques were applied in this study to characterize activated charcoal. The physicochemical characteristics of nine Brazilian samples and one imported sample were identified in order to evaluate the adsorption behavior of three saxitoxins (neo-STX, dc-STX and STX) produced by the cyanobacteria *Cylindrospermopsis raciborskii*. The identification of the physicochemical characteristics of activated carbon is of paramount importance because its efficiency is influenced by these characteristics. Therefore, the chemical surface of activated carbon and the operating conditions of experiments play a fundamental role in the adsorption of microcontaminants such as saxitoxins. Saxitoxins are water-soluble compounds that are often resistant to removal by conventional water treatment methods. These toxic substances affect human and animal health and have therefore become an object of increasing concern, especially in Brazil, where there has been a significant increase in the growth of cyanobacterial blooms that produce these toxins. Saxitoxin variants have been studied very little so far, and there is also a paucity of scientific studies that add to the body of knowledge about different methods of characterization of activated charcoal. The present study revealed that the organic matter naturally present in the culture of the study water and the unknown saxitoxin variants compete for the active sites of activated charcoal. High-performance liquid chromatography was used throughout the present study to quantify the concentration of saxitoxins. This study allowed for inferences to be made about the application of each analytical method, seeking to integrate the different techniques and comparing them based on their results. The analytical techniques employed here were: total ash content, iodine index, methylene blue index, Boehm's analysis, textural characterization (BET), X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffractometry, pH values and point of zero charge, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy of Carbon-13, scanning electron microscopy, and qualitative chemical analysis. This paper also discusses the acid, basic and neutral nature of the surface groups of activated charcoal, which, according to the literature, are highly contradictory. To this end, we used the statistical methods of Pearson's correlation (r) and simple linear regression (SLR), which are simple to interpret and produced compatible results despite the small number of data. The adsorption isotherms for the samples under study did not fit the Freundlich model. Under the experimental conditions employed here, this behavior was corroborated by the occurrence of very weak physical interactions between the adsorbent and adsorbate, possibly due to repulsive electrostatic interactions. However, a more in-depth investigation of the analytical procedure to obtain the isotherms is necessary.

Keywords: Activated Carbon; Characterization; Adsorption; Saxitoxins

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	3
2.1 – OBJETIVO GERAL	3
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS	4
3.1.1 – Cianobactérias	4
3.1.2 – Cianotoxinas	7
3.1.2.1 – Saxitoxinas	11
3.1.2.2 – Tecnologias de tratamento de água para a remoção de cianotoxinas	15
3.2 – CARVÃO ATIVADO	26
3.2.1 – Fundamentos do processo de adsorção em carvão ativado	27
3.2.1.1 – Cinética e termodinâmica do processo de adsorção em carvões ativados	29
3.2.2. – Caracterização dos carvões ativados	33
3.2.2.1 - Valores de pH e pH_{PCZ}	33
3.2.2.2 - Grupos funcionais superficiais	34
3.2.2.3 - Porosidade	36
3.2.3 – Influência das características do carvão ativado na adsorção de compostos	38
4 – METODOLOGIA	42
4.1 – ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
4.1.1 – Caracterização das amostras de carvão ativado	45
4.1.1.1 – Determinação do número de iodo e do índice de azul de metileno dos carvões ativados	48
4.1.1.2 – Determinação do teor de umidade dos carvões ativados	49
4.1.1.3 – Determinação da massa específica real e massa específica aparente, teor de cinzas, material volátil e carbono fixo dos carvões ativados.	49
4.1.1.4 – Determinação dos valores de pH dos carvões ativados	49
4.1.1.5 – Determinação dos valores do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos carvões ativados	50
4.1.1.6 – Determinação dos grupos funcionais de acordo com o método de Boehm	50
4.1.1.7 – Caracterização textural BET das amostras de carvão ativado	52
4.1.1.8 – Caracterização dos carvões ativados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química Qualitativa por Microsonda (EDX)	53
4.1.1.9 – Caracterização dos carvões ativados por Difração de Raios-X (DRX)	54
4.1.1.10 – Caracterização dos carvões ativados por Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)	54

4.1.1.11 – Caracterização dos carvões ativados por Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
4.1.1.12 – Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13 (RMN ¹³ C)	56
4.2 – ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA	56
4.2.1. Água de estudo (AE)	57
4.2.2 – Preparo dos carvões	58
4.2.3 - Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção	60
4.2.4 - Determinação da capacidade adsortiva dos carvões ativados	63
4.2.4.1 – Obtenção das isotermas de adsorção para o cultivo pré purificado em solução tampão de fosfato de potássio	65
4.2.5 – Métodos analíticos	67
4.2.5.1 – Detecção e quantificação das saxitoxinas	67
4.2.5.2 - Procedimento geral de concentração e pré purificação das saxitoxinas na AE	71
4.2.5.3 – Preparo da solução tampão fosfato de potássio	73
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	75
5.1.1 – Umidade e massa específica	75
5.1.2 – Cinzas, material volátil e carbono fixo	77
5.1.3 – Valores de pH e de ponto de carga zero (pH _{PCZ})	79
5.1.4 – Número de iodo e índice de azul de metileno	80
5.1.5 – Titulação de Boehm	83
5.1.6 – Análise textural BET e distribuição do tamanho de poros	85
5.1.7 – Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)	88
5.1.8 – Difratomia de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química por Microsonda (EDX)	91
5.1.8.1 – Difratomia de Raios-X (DRX)	91
5.1.8.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química por Microsonda (EDX)	93
5.1.9 – Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	97
5.1.10 – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ¹³ C)	99
5.2 – INTERRELAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS	101
5.3 – DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA PARA AS AMOSTRAS DOS CARVÕES ATIVADOS	113
5.3.1 - Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção	113
5.3.2 - Determinação da capacidade adsortiva dos carvões ativados na remoção de saxitoxinas	120
5.3.3 – Medidas preventivas e/ou corretivas aplicadas aos ensaios de adsorção com o cultivo pré purificado	132

5.3.3.1 – Obtenção do cultivo pré purificado _____	133
5.3.3.2 – Solução tampão fosfato de potássio _____	138
5.3.4. – Determinação da capacidade adsorviva dos carvões ativados na remoção de saxitoxinas para o cultivo pré purificado _____	139
6 – CONCLUSÕES _____	147
6.1 – TRABALHOS FUTUROS _____	147
ANEXO A – ESPECTROS OBTIDOS NA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA FOTOELÉTRICA DE RAIOS-X (XPS) _____	164
APÊNDICES _____	172
APÊNDICE A – MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS NA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO _____	173
APÊNDICE B – ENSAIOS DE ADSORÇÃO _____	176

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1 – Valores de toxicidade (DL₅₀) para a administração de saxitoxina em animais vertebrados por diferentes rotas de exposição (Llewellyn, 2006).</i>	13
<i>Tabela 4.1 – Carvões ativados estudados, respectivas matérias primas e fabricantes.</i>	43
<i>Tabela 4.2 – Descrição sucinta da caracterização realizada para as dez amostras de carvão ativado e do local de caracterização</i>	44
<i>Tabela 4.3 – Descrição dos equipamentos e informações obtidas pelos métodos selecionados.</i>	46
<i>Tabela 4.4 – Descrição dos equipamentos e informações obtidas pelos métodos(Continuação).</i>	47
<i>Tabela 4.5 – Massas de carvão e volumes de amostras para níveis de concentração de adsorvato.</i>	63
<i>Tabela 4.6 – Parâmetros avaliados e seus respectivos métodos e equipamentos.</i>	67
<i>Tabela 5.1 – Resultados dos ensaios de umidade e massas específicas.</i>	76
<i>Tabela 5.2 – Resultado dos ensaios do teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo.</i>	77
<i>Tabela 5.3 – Resultado dos ensaios da determinação dos valores de pH e do ponto de carga zero.</i>	79
<i>Tabela 5.4 – Resultado dos ensaios de determinação do número de iodo (NI) e índice de azul de metileno (IAM), em mg/g.</i>	80
<i>Tabela 5.5 – Resultado dos ensaios de determinação do número de iodo (mg/g) para os carvões ativados da matéria prima osso.</i>	82
<i>Tabela 5.6 – Caracterização dos grupos superficiais dos carvões pelo método de Boehm.</i>	84
<i>Tabela 5.7 – Valores da área superficial BET, volume e distribuição do tamanho de poros de acordo com BJH.</i>	85
<i>Tabela 5.8 – Caracterização do tipo de isoterma, porcentagem de microporos (BJH) e distribuição do tamanho dos microporos de acordo com HK.</i>	87
<i>Tabela 5.9 – Caracterização dos grupos superficiais presentes nas amostras de carvão.</i>	88
<i>Tabela 5.10 – Composição química das amostras de carvão ativado, determinada por espectroscopia fotoelétrica de raios-X.</i>	90
<i>Tabela 5.11 – Fases cristalinas identificadas por Difratomia de Raios-X para as amostras de carvão ativado.</i>	92
<i>Tabela 5.12 – Análise de correlação e regressão linear simples para o teor de cinzas presentes nas amostras dos carvões ativados.</i>	102
<i>Tabela 5.13 – Análise de correlação e regressão linear simples para o conteúdo de carbono fixo presentes nas amostras de carvão ativado.</i>	104
<i>Tabela 5.14 – Análise de correlação e regressão linear simples para o número de iodo determinado nas amostras de carvão ativado.</i>	105
<i>Tabela 5.15 – Análise de correlação e regressão linear simples para o índice de azul de metileno presentes nas amostras de carvão ativado.</i>	107
<i>Tabela 5.16 – Análise de correlação e regressão linear simples para a área superficial BET das amostras de carvão ativado.</i>	108

<i>Tabela 5.17 – Análise de correlação e regressão linear simples para o volume total de poros das amostras de carvão ativado.</i>	108
<i>Tabela 5.18 – Análise de correlação e regressão linear simples para os grupos superficiais básicos presentes nas amostras dos carvões ativados estudadas.</i>	109
<i>Tabela 5.19 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP BTM.</i>	121
<i>Tabela 5.20 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAG BTM.</i>	122
<i>Tabela 5.21 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP MAD 2.</i>	123
<i>Tabela 5.22 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP ANLT.</i>	124
<i>Tabela 5.23 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP OSSO.</i>	127
<i>Tabela 5.24 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAP OSSO.</i>	127
<i>Tabela 5.25 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAP ANLT.</i>	140
<i>Tabela 5.26 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAP OSSO.</i>	140
<i>Tabela 5.27 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAG BTM.</i>	142
<i>Tabela 5.28 – Parâmetros avaliados de acordo com o ajuste de Freundlich para o ensaio de adsorção para as amostras CAP ANLT e CAG BTM.</i>	145

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 3.1 – Gêneros de cianobactérias potencialmente tóxicas.</i>	6
<i>Figura 3.2 – Estrutura da saxitoxina (C₁₀H₁₇N₇O₄). Alterações nos radicais (R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅) geram as variantes conhecidas com diferentes toxicidades.</i>	12
<i>Figura 3.3 – Tipos de isotermas comumente encontradas em soluções aquosas diluídas em carvão ativado.</i>	30
<i>Figura 3.4 – Exemplo de Isoterma de Freundlich.</i>	31
<i>Figura 3.5 – Isoterma de Freundlich: (a) normal (b) linearizada.</i>	32
<i>Figura 3.6 – Exemplos de grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.</i>	35
<i>Figura 3.7 – Diferentes tipos de poros em um sólido.</i>	36
<i>Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia.</i>	42
<i>Figura 4.2 – Sala de cultivo da cepa de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>.</i>	57
<i>Figura 4.3 – Moinho utilizado na pulverização das amostras de CAG.</i>	59
<i>Figura 4.4 – Detalhes da panela sem e com amostra de CAG.</i>	59
<i>Figura 4.5 – Dessecador acoplado a bomba a vácuo.</i>	60
<i>Figura 4.6 – Esquema do ensaio de determinação do tempo de equilíbrio de adsorção.</i>	61
<i>Figura 4.7 – Equipamento utilizado para a obtenção das isotermas.</i>	62
<i>Figura 4.8 – Procedimento de filtração e carvão retido na membrana.</i>	63
<i>Figura 4.9 – Esquema da determinação da capacidade adsortiva.</i>	64
<i>Figura 4.10 – Equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>	69
<i>Figura 4.11 – Cromatograma dos padrões de neo-STX, dc-STX e STX.</i>	70
<i>Figura 4.12 – Esquema do sistema de CLAE.</i>	70
<i>Figura 4.13 – Procedimento do ensaio de extração da AE.</i>	72
<i>Figura 4.14 – Procedimento de secagem das amostras extraídas</i>	73
<i>Figura 5.1 – Distribuição do volume de poros.</i>	86
<i>Figura 5.2 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP ANLT.</i>	93
<i>Figura 5.3 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP OSSO.</i>	94
<i>Figura 5.4 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAG BTM.</i>	94
<i>Figura 5.5 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAG COCO 2.</i>	95
<i>Figura 5.6 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP BTM.</i>	95
<i>Figura 5.7 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para as amostras CAP MAD 1.</i>	96
<i>Figura 5.8 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP MAD 2.</i>	96
<i>Figura 5.9 – Espectros obtidos por meio da análise FTIR.</i>	98

<i>Figura 5.10 – Espectros obtidos na análise CP/MAS RMN ¹³C.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 5.11 – Elementos químicos inorgânicos versus Cinzas.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 5.12 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAG BTM.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 5.13 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAG MAD 2.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5.14 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP ANLT.</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5.15 – Aparência do cultivo da cepa T3 de <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 5.16 – Organismo zooplanktônico encontrado no cultivo da cepa T3 e ovo depositado.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 5.17 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP MAD 2.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 5.18 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP OSSO.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 5.19 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP ANLT.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 5.20 – Isoterma de adsorção do CAP BTM.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura 5.21 – Isoterma de adsorção do CAG BTM.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 5.22 – Isoterma de adsorção do CAP MAD 2.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 5.23 – Isoterma de adsorção do CAP MAD 2.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 5.24 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 5.25 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 5.26 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.</i>	<i>125</i>
<i>Figura 5.27 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.</i>	<i>126</i>
<i>Figura 5.28 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.</i>	<i>126</i>
<i>Figura 5.29 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.</i>	<i>127</i>
<i>Figura 5.30 – Alterações nas variantes de saxitoxinas, analisadas em CLAE, de acordo com o aumento no valor do pH (faixa de pH: 2,5 à 11,2).</i>	<i>134</i>
<i>Figura 5.31 – Comportamento da concentração de saxitoxinas diante as variações dos valores no pH do extrato.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura 5.32 – Espectro de saxitoxinas e alterações das variantes analisadas em CLAE, de acordo com o valor de pH 6,0.....</i>	<i>137</i>
<i>Figura 5.33 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.</i>	<i>139</i>
<i>Figura 5.34 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.</i>	<i>140</i>
<i>Tabela 5.25 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAP ANLT.</i>	<i>140</i>
<i>Tabela 5.26 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAP OSSO.</i>	<i>140</i>
<i>Figura 5.35 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.</i>	<i>141</i>
<i>Figura 5.36 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.</i>	<i>141</i>

<i>Figura 5.37 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.</i>	141
<i>Tabela 5.27 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAG BTM.</i>	142
<i>Figura 5.38 – Isoterma de adsorção do CAG BTM.</i>	142
<i>Figura 5.39 – Isoterma de adsorção dos carvões estudados para a AE.</i>	143
<i>Figura 5.40 – Isoterma de adsorção dos carvões estudados para a AE 2.</i>	143
<i>Figura 5.41 – Isoterma de adsorção dos carvões estudados para o cultivo pré purificado.</i>	143
<i>Tabela 5.28 – Parâmetros avaliados de acordo com o ajuste de Freundlich para o ensaio de adsorção para as amostras CAP ANLT e CAG BTM.</i>	145
<i>Figura 5.42 – Espectro das variantes de saxitoxinas detectadas por CLAE, no cultivo pré purificado durante uma corrida de 25 minutos (pH=6,0).</i>	145
<i>Tabela 1 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção para a AE e a amostra CAP MAD 1.</i>	177
<i>Tabela 2 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção da amostra CAP MAD 1 com a AE 2.</i>	178
<i>Tabela 3 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAP ANLT.</i>	179
<i>Tabela 4 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAG COCO 2.</i>	181
<i>Tabela 5 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAG COCO 2.</i>	182

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

C_e = concentração no equilíbrio da AE ($\mu\text{g/L}$)

V_b e V_{am} : Volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL)

ϕ : Diâmetro

(F): Isoterma de Freundlich

(L): Isoterma de Langmuir

N_b : Concentração da solução de NaOH (Eq/L)

V_{al} : Volume da alíquota do filtrado (mL)

V_T : Volume total da solução de HCl, NaOH, NaHCO_3 ou Na_2CO_3 , utilizados na experiência de adsorção (mL)

V_m = Capacidade de adsorção na monocamada

C_i = concentração inicial da água de estudo ($\mu\text{g/L}$)

C_t = Constante relacionada ao tamanho do poro

M_c = massa de carvão ativado utilizada (mg)

P = Pressão

P_0 = Pressão de saturação do gás

V_A = Volume de gás adsorvido (mL)

V_T = volume total da AE utilizada (mL)

μg : Micrograma

μL : Microlitro

μm : Micrômetro

Å: Angstroms

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs: Absorbância

AE: Água de Estudo

AM: Azul de Metileno

ANLT: Carvão Ativado Analítico

APHA: *American Public Health Association*

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

AWWA: *American Water Works Association*

b: Contante de Equilíbrio de Langmuir

BET: Teoria de Adsorção de Brunauer, Emmet e Teller

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

C₀/C_i: Concentração Inicial

CA: Carvão Ativado

CAG BTM: Carvão Ativado Granular_Betuminoso

CAG COCO 1: Carvão Ativado Granular_Coco

CAG COCO 2: Carvão Ativado Granular_Coco

CAG MAD 3: Carvão Ativado Granular Vegetal_Madeira

CAG OSSO: Carvão Ativado Granular_Osso

CAG: Carvão Ativado Granular

CAP BTM: Carvão Ativado Pulverizado_Betuminoso

CAP MAD 1: Carvão Ativado Pulverizado Vegetal_Madeira

CAP MAD 2: Carvão Ativado Pulverizado Vegetal_Madeira

CAP OSSO: Carvão Ativado Pulverizado _Osso

CAP: Carvão Ativado Pulverizado

C_e: Concentração de Equilíbrio do Adsorvato na Solução

cm: Centímetros

CNTP: Condições Normais de Temperatura e Pressão

COD: Carbono Orgânico Dissolvido

CP/MAS RMN ¹³C: Polarização cruzada no ângulo mágico spin – espectrometria de ressonância magnética nuclear no carbono 13.

d_{CAP}: Dosagem de Carvão Ativado Pulverizado

dc-GTX: Decarbamoilgoniautoxina

dc-STX:Decarbamoilsaxitoxina

DL₅₀: Dose Letal para 50% de Mortes

DRX: Difractometria de Raios-X

EDX: *Energy Dispersive X-Ray Analysis*

ELISA: *Enzime Linked Immuno Sorbent Assay*

Eqg: Equivalente grama

ESCA: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

g: grama
GTX: Goniautoxina
h: hora
HPLC/CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
i.p: Injeção Intraperitoneal
IAM: Índice de Azul de Metileno
IQ: Instituto de Química
IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
K: Constante de Equilíbrio de Freundlich
L: litro
LAA: Laboratório de Análise de Águas
LETC: Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias
LPS: Lipopolissacarídeos
m: metro
MC-LR: Microcistina-*LR*
mEq: miliequivalente
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
mg: miligrama
MIB: 2-Metil IsoBorneol
min: minuto
mL: mililitro
mm: milímetro
MO: Matéria Orgânica
MON: Matéria Orgânica Natural
mV: milivolt
n: Constante de Equilíbrio de Freundlich
N: Normalidade
neo-STX: Neosaxitoxina
ng: Nanograma
NI: Número de Iodo
nm: nanômetro
° C: Grau Celcius
pH: Potencial Hidrogeniônico

PSP: *Paralytic Shellfish Poisoning*

psi: medida de pressão

q: Quantidade Adsorvida

R: Valor da Análise de Regressão

r: Valor do Coeficiente de Correlação

R²: Valor do Ajuste da Reta

RPM: Rotação Por Minuto

STX: Saxitoxina

T: Temperatura

t: Tempo

WEF: *Water Environment Federation*

UFPA: Universidade Federal da Paraíba

UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro

UFSC: Universidade Federal de Santa Catarina

uT: Unidade de Turbidez

XPS: Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X

1 – INTRODUÇÃO

A grande diversidade da estrutura e das propriedades dos carvões ativados facilita sua utilização em praticamente todos os ramos da ciência e da engenharia, variando desde as aplicações de alta tecnologia voltadas à medicina até a indústria pesada (Derbyshire, *et al.*, 2001). A identificação das características físicas e químicas dos carvões ativados se faz necessária, uma vez que a eficiência do carvão na adsorção de determinados contaminantes, orgânicos ou inorgânicos, tende a ser influenciada pelas características de cada adsorvente.

No tratamento de água, a maioria dos compostos a serem adsorvidos está em solução com outros compostos que também têm afinidade pelo adsorvente, sendo assim, a superfície química do adsorvente desempenha um papel fundamental na adsorção de micropoluentes.

O valor do pH da solução muitas vezes tem um efeito significativo nas características de adsorção de forma que, para muitos compostos poluentes, a capacidade adsortiva aumenta com o decréscimo do valor do pH (Masschelein, 1992). De acordo com Barton *et al.* (1997), quando o carvão é submerso em água ele desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais e essa carga superficial depende do valor do pH do meio e das características da superfície do carvão. O fato é que inúmeros fatores podem influenciar na cinética de adsorção e são de grande importância para o sucesso da remoção de microcontaminantes, como por exemplo, as saxitoxinas.

Pouco se sabe sobre as peculiaridades na adsorção de saxitoxinas em carvões ativados. Até o momento pesquisas afirmam que a microcistina adsorve em carvões mesoporosos e macroporosos devido ao tamanho de sua molécula. Por ser um complexo agregado de caráter hidrófilo, tem sua remoção acentuada em carvões que apresentem grupos superficiais básicos (Huang *et al.*, 2007).

Na década de 1980, quando a contaminação da água por cianobactérias foi identificada, as pesquisas se concentraram no potencial do uso do carvão ativado para a remoção de cianotoxinas, especialmente as microcistinas, pois a situação era emergencial. No final da década de 1990, os estudos procuravam entender um pouco mais sobre o potencial dos

carvões na remoção das cianotoxinas, porém os estudos sobre a caracterização do carvão não eram aprofundados e se limitavam principalmente à determinação da porosidade. Atualmente, os estudos começam a focar novas toxinas menos estudadas, ou seja, novas situações emergenciais, sem aprofundamento nas questões da afinidade entre adsorvente e adsorbato.

Um aumento na ocorrência de cianobactérias do gênero *Cylindrospermopsis raciborskii*, potencial produtora de saxitoxinas, tem sido observado em mananciais de abastecimento desde a região Nordeste até a região Sul do país, além de ter sido relatada sua ocorrência em diversas partes do mundo (Azevedo e Brandão, 2003; Bittencourt-Oliveira e Molica, 2003).

Para melhor entender o processo de adsorção das variantes de saxitoxinas, neosaxitoxina, saxitoxina e decarbamoilsaxitoxina, este trabalho teve como principal objetivo o estudo de técnicas analíticas utilizadas para a caracterização físico-química de carvões ativados obtidos a partir do processamento de diferentes matérias primas.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Para melhor entender o processo de adsorção das variantes de saxitoxinas, este trabalho teve como principal objetivo o estudo de técnicas analíticas utilizadas para a caracterização físico-química de carvões ativados obtidos a partir do processamento de diferentes matérias primas.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar a capacidade adsortiva de nove carvões ativados comerciais produzidos no Brasil e um importado, na remoção de neosaxitoxina (neo-STX), saxitoxina (STX) e decarbamoilsaxitoxina (dc-STX), obtidas a partir do cultivo da cepa tóxica T3, de *Cylindrospermopsis raciborskii*;
2. Avaliar a viabilidade da utilização de diferentes métodos qualitativos e quantitativos na caracterização físico-química de carvões ativados obtidos a partir de diferentes matérias primas (animal, mineral e vegetal);
3. Verificar a competitividade pelo sítio de adsorção do carvão ativado entre as variantes de saxitoxinas existentes no cultivo da cepa T3.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

Acredita-se que as cianobactérias tenham surgido há bilhões de anos e, provavelmente, sejam os produtores primários de matéria orgânica a liberarem oxigênio elementar para a atmosfera. As cianobactérias apresentam capacidade de fixar e converter o nitrogênio para formas capazes de serem utilizadas no metabolismo de plantas e animais (Carmichael, 1994).

Uma das preocupações mais relevantes relativas à presença de cianobactérias em corpos de água é a possibilidade de que a maioria das espécies é capaz de produzir e liberar para a água substâncias tóxicas, denominadas cianotoxinas, que afetam a saúde humana e de animais quando ingeridas, principalmente, por meio da própria água e pescados contaminados, ou simplesmente quando expostas ao contato com a pele, causando algum tipo de irritação. Em hospitais e em clínicas a exposição intravenosa destas toxinas já causou a morte de várias pessoas (Kuipper-Goodman, *et al.*, 1999).

3.1.1 – Cianobactérias

As cianobactérias se apresentam na natureza como organismos aeróbicos autotróficos. A fotossíntese é o principal meio das cianobactérias adquirirem energia, apesar de algumas espécies serem capazes de sobreviver no escuro durante períodos de tempos prolongados. Para sua sobrevivência necessitam de água, dióxido de carbono, luz e substâncias inorgânicas.

O fitoplâncton, em geral, pode absorver o nitrogênio inorgânico na forma de nitrato, nitrito ou amônia, porém, acredita-se que o fósforo seja o nutriente que mais influencia o crescimento das florações de cianobactérias, pois estas, assim como outros organismos fitoplanctônicos, têm mecanismos para armazenar o fósforo dentro da célula. Este armazenamento permite o acúmulo de fosfato suficiente para 3 à 4 divisões celulares e, em

consequência disso, uma célula poderá se multiplicar de 8 até 16 células sem requerer nova absorção de fósforo (Bartram *et al.*, 1999). Ainda segundo Bartram *et al.* (1999), os lagos geralmente proporcionam um longo tempo de retenção de água, quando comparados a rios, e por isso tendem a acumular nutriente como o fósforo em seus sedimentos.

Ambientes de água doce são os preferidos para a proliferação de cianobactérias, por apresentarem condições ideais de valores de pH ligeiramente alcalino (6 à 9), alta concentração de nutrientes e temperaturas em torno de 15 a 30 °C.

No Brasil, as condições são muito favoráveis ao desenvolvimento de cianobactérias. Várias espécies potencialmente tóxicas foram identificadas em diferentes ambientes aquáticos (Sant'Anna e Azevedo, 2000).

De acordo com Sant'Anna e Azevedo (2000), a espécie *Microcystis aeruginosa* apresenta a distribuição mais ampla no Brasil e o gênero com maior número de espécies potencialmente tóxicas é a *Anabaena*. Entretanto, houve um aumento significativo da ocorrência da espécie *Cylindrospermopsis*, isolada de diferentes regiões do Brasil, mostrando ser potencial produtora de saxitoxinas (Bittencourt-Oliveira e Molica, 2003).

Vários gêneros e espécies de cianobactérias que formam florações são capazes de produzir toxinas. Dentre os gêneros potencialmente tóxicos, encontrados com frequência em ecossistemas aquáticos continentais, destacam-se: *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Cylindrospermopsis*, *Anabaena*, *Nostoc*, *Nodularia*, *Aphanizomenon*, *Pseudanabaena*, *Lyngbya*, *Synechococcus*, *Synechocystis*, *Gloeotrichia*, *Coelosphaerium*, *Gomphosphaeria*, *Phormidium*, *Trichodesmium*, *Schizothrix* e *Hormothamnion*. A Figura 3.1, apresenta alguns gêneros de cianobactérias acima mencionados.

As florações de cianobactérias ocasionam a formação de espumas na superfície da água, além de odores desagradáveis, afetando o sabor e a qualidade, causando sérios problemas para a sua utilização e particularmente para o tratamento da água para consumo.

Uma das principais causas do crescimento intenso das cianobactérias se dá por meio dos usos múltiplos dos recursos hídricos que geram impactos, como a deterioração da qualidade e, por vezes, da quantidade da água.

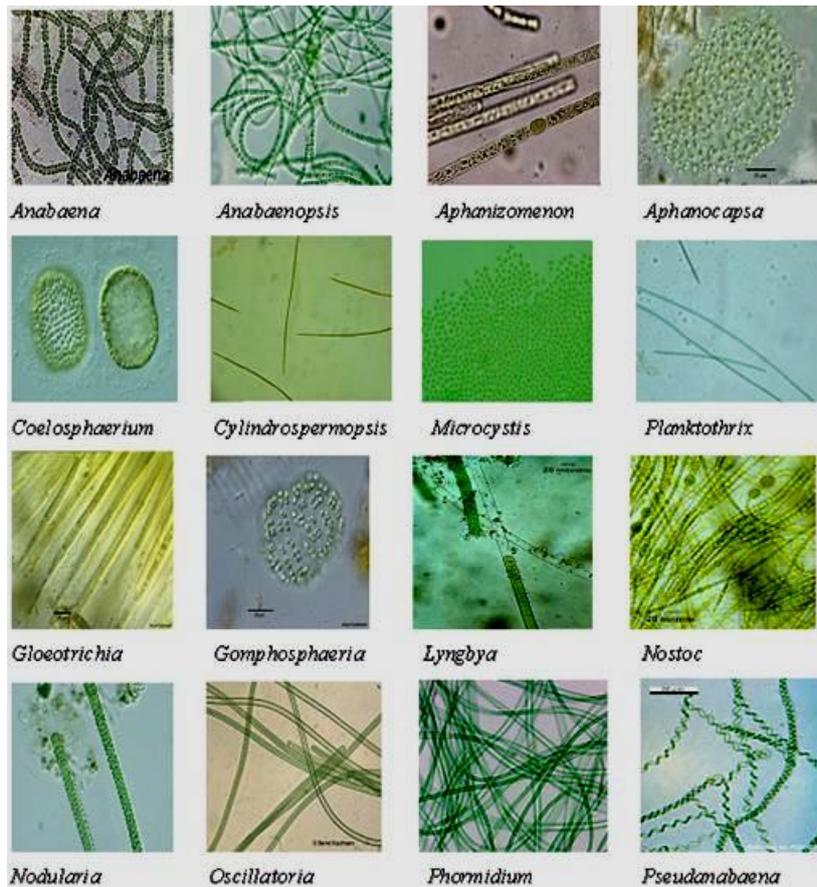


Figura 3.1 – Gêneros de cianobactérias potencialmente tóxicas.

O fenômeno causado pelo excesso de nutrientes denomina-se eutrofização. A eutrofização pode ocorrer de duas formas, naturalmente e artificialmente. Essa última é ocasionada pelo homem, levando o corpo da água à depleção do oxigênio existente no meio. Por meio do descarte de nutrientes em excesso, ocorre um aumento considerável nos processos naturais da produção biológica no meio aquático, acarretando na morte de peixes e mudanças consideráveis na qualidade cênica do ambiente, além da proliferação de cianobactérias e microalgas. A eutrofização artificial somada à disponibilidade de luz juntamente com o tempo de retenção da água e a estratificação influenciam diretamente, de forma a aumentar a quantidade de florações em rios, lagos e reservatórios (Mur *et al.*, 1999).

O aporte de nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, ao corpo de água pode se dar pelo lançamento de esgotos domésticos e industriais sem o devido tratamento e, ainda, a chegada desses nutrientes por meio do escoamento superficial ou erosão de regiões agricultáveis em consequência do desmatamento.

Sabe-se que, de maneira geral e em condições normais, as microalgas são mais eficientes na assimilação de nutrientes do que as cianobactérias, porém um ambiente que recebe descargas excessivas de nutrientes acaba por facilitar o processo de assimilação (Ministério da Saúde, 2003).

Os motivos pelos quais as cianobactérias produzem toxinas podem estar associados à estratégias para não serem predadas. Dessa forma, garantem sua predominância no meio aquático e a estabilidade da população, prevalecendo, portanto, em grande quantidade. Esse fato pode explicar as florações durante todo o verão, principalmente quando aliado à capacidade que as mesmas possuem de flutuar sobre os corpos da água. Outros tipos de estratégia de sobrevivência podem ser evidenciados por meio da capacidade de formar espumas, dispersar-se homoganeamente e fixar nitrogênio (Mur *et al.*, 1999; Sivonen e Jones, 1999).

Problemas ocasionados por cianobactérias têm repercutido nos últimos tempos como uma das maiores preocupações quando se trata de problemas de saúde relacionados com a água e a eutrofização. Uma proporção significativa de cianobactérias produz um ou mais tipos de potentes toxinas, portanto, se determinada água com concentrações relevantes de cianobactérias ou de suas toxinas for ingerida, a saúde pública estará em risco.

3.1.2 – Cianotoxinas

As cianotoxinas são solúveis em água e liberadas para a mesma quando ocorre o envelhecimento natural da célula, ou utilização de algicidas. Outra possibilidade é a ocorrência da lise das células durante o manuseio das florações. De uma forma ou de outra, quando ocorre a lise, ou rompimento das células, a toxina é liberada para o meio aquático tornando-se um desafio a mais para os atuais sistemas de tratamento de água para abastecimento público.

De acordo com Sivonen e Jones (1999), as cianotoxinas se classificam em três grandes grupos segundo sua estrutura química: alcalóides, lipopolissacarídeos-LPS e peptídeos cíclicos. Dentre os órgãos afetados por esses grupos, pode-se destacar o cérebro, o fígado,

o trato intestinal e a pele. Portanto, conforme a sua toxicidade, três classes são evidenciadas: neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas.

Algumas toxinas são neurotoxinas muito potentes, como é o caso da anatoxina-a, anatoxina-a(s) e das saxitoxinas. As hepatotoxinas como as microcistinas, a nodularina e a cilindrospermopsina são tóxicas ao fígado e outras podem causar gastroenterites (Sivonen e Jones, 1999).

As toxinas de cianobactérias pertencem a um vasto grupo de substâncias químicas, com mecanismos tóxicos específicos em vertebrados. Certas espécies de zooplâncton podem ser afetadas pelas cianotoxinas, enquanto que outras não (Sivonen e Jones, 1999).

O impacto na biota aquática pode ocorrer pelo consumo das células de cianobactérias ou pelo consumo de animais que tenham acumulado cianotoxinas. Os sintomas patológicos detectados em peixes incluem danos ao fígado, coração, guelras, entre outros. Além disso, a morte de animais aquáticos, especialmente peixes, pode ser explicada devido ao colapso de grandes florações que podem ocasionar a depleção do oxigênio e, por consequência, a morte dos peixes por anoxia (Sivonen e Jones, 1999).

A principal espécie produtora de saxitoxinas, *Cylindrospermopsis raciborskii*, alvo do estudo deste trabalho, apresenta como principal característica uma extensa plasticidade fenotípica refletindo-se em filamentos espiralados, retos ou sigmóides que podem ocorrer simultaneamente. A forma comumente encontrada em águas doces no Brasil é a reta (Codd, 2000). A forma espiralada foi registrada apenas na região Nordeste (Bittencourt-Oliveira e Molica, 2003).

Poderá ocorrer que em uma mesma floração haja espécies tóxicas e não tóxicas de cianobactérias. Para confirmar a toxicidade de uma cepa é importante isolar uma cultura pura para detectar e quantificar as concentrações da toxina por meio da atividade biológica ou análise química, e, quando possível, caracterizá-la inteiramente (Sivonen e Jones, 1999).

Sivonen e Jones (1999) enfatizam ser bem provável que o número de espécies tóxicas confirmadas aumente em um futuro próximo durante o isolamento de novas espécies e

cepas, devido ao próprio isolamento, ao cultivo e aos métodos analíticos utilizados nas suas determinações. A duração das florações depende muito das condições climáticas de cada região, sendo dependente também das condições geoquímicas específicas de cada ambiente aquático.

Ainda de acordo com Sivonen e Jones (1999), a época de maior concentração de toxinas não necessariamente coincide com a época de maior concentração de biomassa, assim, poderá haver uma variação significativa na quantidade de toxinas por massa de cianobactérias, independentemente das mudanças no tamanho da população das espécies. Cabe salientar, que independente da maior ou menor preferência de luz para seu desenvolvimento, todas as cepas de cianobactérias produzem maiores quantidades de toxinas quando crescem em condições ótimas de iluminação, próprias de cada cepa.

Uma medida eficiente no controle das florações, porém não indicada, é a utilização de algicidas. Essa medida deve ser realizada sob determinadas condições de segurança, uma vez que ocasiona a liberação das cianotoxinas para a água. Outra hipótese que deve ser ressaltada é que o uso contínuo de algicidas poderá desenvolver espécies de cianobactérias mais resistentes ao tratamento (Hrudey *et al.*, 1999).

Em vários países a utilização de algicidas, como o sulfato de cobre, foi proibida ou limitada por regulamentos ambientais locais ou até mesmo nacionais devido aos impactos ambientais adversos, como por exemplo, mudanças em curto prazo no fitoplâncton e depleção do oxigênio. No Brasil, a utilização de algicidas ou qualquer intervenção no manancial que provoque a lise das células desses microorganismos, é proibida pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de março de 2004, para densidades de cianobactérias acima de 20.000 células/mL.

Apesar dos algicidas serem considerados efetivos, econômicos e de fácil aplicação, há uma incidência muito grande de seu acúmulo nos sedimentos do corpo da água, causando inconvenientes por ser o cobre um metal pesado (Sanches e Lee, 1978; Hrudey *et al.*, 1999). De acordo com a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, o valor máximo permitido para o cobre em corpos de água é de 2 mg/L.

Dentre as evidências de intoxicações no Brasil, em Paulo Afonso/BA, ocorreu uma grave epidemia de gastroenterites devido à florações de cianobactérias que se proliferaram em um reservatório que havia sido construído na represa de Itaparica, no ano de 1988. Cerca de 2.000 casos de gastroenterites levaram 88 pessoas à morte. O relato ocorreu em um período de 42 dias entre pacientes que afirmavam ter bebido somente água fervida. A fim de detectar as causas das mortes, foram realizados diversos testes clínicos em amostras de fezes e de sangue dos pacientes e na amostra da água do reservatório. Índícios comprovaram que a causa da epidemia foi a ingestão de toxinas produzidas por cianobactérias do gênero *Anabaena* e *Microcystis* (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

Outro fato de grande relevância ocorrido no Brasil foi relatado em fevereiro de 1996 em um centro de hemodiálise na cidade de Caruaru (PE), ficando conhecido por “Síndrome de Caruaru”. Quadros de hepatite levaram 117 dos 136 pacientes (86%) a apresentarem sintomas como: distúrbios visuais, náusea, vômitos e fraquezas musculares depois do tratamento rotineiro de hemodiálise. Posteriormente, desses 117 pacientes, 100 deles desenvolveram uma falha aguda no fígado e 50 morreram. Os primeiros relatórios (março 1996) apontaram diversas fontes xenobióticas ou microbiais como possíveis responsáveis para este conjunto de fatalidades. Entretanto, a comparação com conhecimentos precedentes sobre cianotoxícoses, de outras partes do mundo, sugeriu que as toxinas de cianobactéria poderiam ser as responsáveis (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

Constatou-se, em anos precedentes, que as cianobactérias tinham sido dominantes no reservatório de captação da água para tratamento e posterior consumo, durante os meses do verão, desde o ano 1990, com a ocorrência dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena* e *Cylindrospermopsis*. Amostras coletadas em março de 1996 identificaram, em sua grande maioria, a presença de *Aphanizomenon*, *Oscillatoria* e *Spirulina*. Depois de constatada a causa da morte, por meio de vários diagnósticos, ficou comprovada que a ocorrência de microcistinas na água utilizada para a diálise era devido ao tratamento ineficiente da água, distribuída por um caminhão pipa, aliado ao funcionamento e manutenção precária do sistema de tratamento de água da clínica de diálise (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

Pacientes que necessitam de diálise renal estão expostos a um risco maior, quando a água utilizada para a diálise está contaminada com cianotoxinas, devido a grandes volumes de

água utilizados, aproximadamente 120 litros, a rota de exposição é similar à intravenal e, portanto, haverá uma absorção muito maior do que na ingestão oral (Falconer *et al.*, 1999).

Além da hemodiálise, a intoxicação em humanos pode ocorrer pelo consumo de água, ingestão de alimentos que tenham acumulado cianotoxinas, hortaliças irrigadas com água que contêm cianotoxinas ou até mesmo suplementos alimentares, como por exemplo, cápsulas que contêm células secas de cianobactérias tóxicas. O uso recreacional também pode apresentar riscos por meio da inalação ou aspiração ou até mesmo pelo simples contato da água com a pele.

Com a problemática cada vez mais evidente, a Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, torna obrigatória a análise de microcistinas e recomenda a análise de saxitoxinas e cilindropermopsinas quando, no ponto de captação da água bruta for registrada a ocorrência de florações com número superior a 20.000 células/mL. Os valores máximos permitidos para estas cianotoxinas na água tratada são de 1 µg/L para microcistinas, 3 µg/L para saxitoxinas e 15 µg/L para cilindropermopsinas. Porém, caso a não toxicidade do manancial seja comprovada a análise poderá ser dispensada (BRASIL, 2004).

Segundo Harada *et al.* (1999), as amostras de cianotoxinas que serão submetidas a análises, deverão ser armazenadas em locais escuros e sob refrigeração por um curto tempo, caso contrário, é necessário seu congelamento. O congelamento, de certa forma, permite que a espécie se torne estável por mais tempo. O armazenamento, a longo prazo, não é muito indicado, pois as cianotoxinas são passíveis de degradação, o que certamente levaria a uma subestimação do resultado, ou, ainda, transformações em outras variantes, como ocorre com as saxitoxinas (Shimizu e Yoshioka, 1981; García *et al.*, 2004).

3.1.2.1 – Saxitoxinas

As saxitoxinas são moléculas tricíclicas, sendo sua estrutura base uma tetrahidropurina com dois grupos guanidínicos que possuem diferentes valores de pKa, são consideradas armas químicas e por isso são de interesse de todos os governos do mundo. Para a variante saxitoxina, o grupo 1,2,3-guanidino possui pKa igual a 11,28 e carga positiva em valor de pH fisiológico (~7,4), enquanto que o grupo 7,8,9-guanidino possui pKa igual a 8,22 e se

encontra parcialmente desprotonado. Na mesma situação, a variante neosaxitoxina apresenta no grupamento 1,2,3-guanidino um pKa igual a 8,5, mantendo a carga positiva, enquanto que o grupo 7,8,9-guanidino (pKa=11,65) está parcialmente desprotonado. Para a variante decarbamoilsaxitoxina, o valor do pKa para o grupo 1,2,3-guanidino é igual a 10,84 e para o grupo 7,8,9-guanidino é de 8,10 (Llewellyn, 2006). Dessa forma, vale salientar que os valores de pKa apresentados para essas variantes de saxitoxinas possuem comportamentos semelhantes no valor do pH fisiológico.

As saxitoxinas geralmente são encontradas em florações de *Anabaena circinalis*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Lyngbya wollei* e *Cylindrospermopsis raciborskii*. Entretanto, as cianobactérias podem produzir várias toxinas simultaneamente. No Brasil, por exemplo, constatou-se que a *Cylindrospermopsis raciborskii* produz maiores quantidades de neo-STX e baixas quantidades de STX (Sivonen e Jones, 1999). A Figura 3.2 apresenta a estrutura geral da saxitoxina.

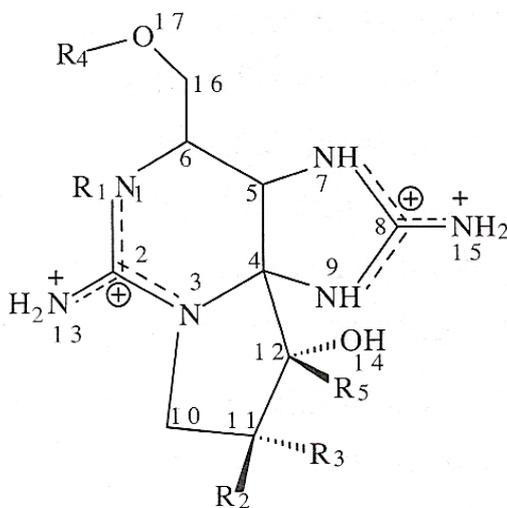


Figura 3.2 – Estrutura da saxitoxina (C₁₀H₁₇N₇O₄). Alterações nos radicais (R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅) geram as variantes conhecidas com diferentes toxicidades (Llewellyn, 2006).

Além da presença dos dois tipos mais encontrados de saxitoxinas produzidos pela *Cylindrospermopsis raciborskii*, saxitoxina (STX) e neosaxitoxina (neo-STX), existem pelo menos mais outras 17 possíveis toxinas, apesar de raramente detectadas. Contudo, vale lembrar que os alcalóides citotóxicos, dermatotóxicos e toxinas irritantes (LPS) poderão ser identificados na mesma cepa (Sivonen e Jones, 1999).

As toxinas produzidas pela *Cylindrospermopsis raciborskii* são altamente solúveis em água devido ao seu caráter *zwitterion*, ou seja, íon com carga positiva e negativa no mesmo grupo de átomos. Podem se formar a partir de compostos que contêm ambos os grupos, ácidos e básicos, na sua molécula. Em meio ácido agem como uma base e vice-versa, logo, são compostos anfóteros (Welker *et al.*, 2002). A toxicidade dos alcalóides sulfatados varia bastante, sendo a saxitoxina a mais potente.

Os sintomas de intoxicação humana incluem adormecimento da boca e extremidades, náuseas, vômitos, sede, taquicardia, tontura e fraqueza muscular. Esses sintomas podem se manifestar após cinco minutos da ingestão e a morte pode ocorrer entre 2 a 12 horas. Quando a intoxicação não é com dose letal, normalmente os sintomas aparecem entre um e seis dias (Carmichael, 1994). A Tabela 3.1 apresenta os valores da dose letal (DL₅₀ – cuja concentração de STX é capaz de matar 50% da população de animais testados) no valor do pH fisiológico, administrados por diferentes rotas de exposição, para animais vertebrados.

Tabela 3.1 – Valores de toxicidade (DL₅₀) para a administração de saxitoxina em animais vertebrados por diferentes rotas de exposição (Llewellyn, 2006).

Animal	Rota de Administração	DL₅₀ (µg/Kg)
Gato	Oral	254
Galinha	Intravenoso	3
Cachorro	Oral	181
Pombo	Oral	91
Coelho	Intravenoso	4
Porquinho da Índia	Oral	135
Rato	Intraperitoneal	8 à 10
	Intramuscular	3,4 à 8,5
	Subcutâneo	13
	Oral	263

Cada grupo de cianotoxina tem uma característica própria, ou seja, diferente estabilidade química e atividade biológica na água. A saxitoxina, por exemplo, no escuro e a temperatura ambiente, passa por uma série de reações de hidrólise. A C-toxina perde o grupo N-sulfocarbamoil para formar goniautoxina decarbamoil (dc-GTXs); enquanto as

variantes dc-GTXs, GTXs e STX se degradam lentamente a produtos não tóxicos (Sivonen e Jones, 1999).

O tempo de vida médio para o término das reações das saxitoxinas é de aproximadamente 1 a 10 semanas, com uma estimativa de levar cerca de três meses para reduzir 90% da toxicidade. Isto se dá principalmente pelo fato de que a espécie dc-STX é muito mais tóxica do que a C-toxina (em uma ordem de 10 a 100), sendo comum encontrar corpos de água que contenham a mistura de ambas (Jones e Negri, 1997).

Em geral, pouco se sabe sobre a degradação das saxitoxinas. Jones e Negri (1997) não identificaram degradações de saxitoxinas por bactérias. Alfonso e colaboradores (1994) demonstraram que a STX é muito estável em soluções ácidas, podendo ser armazenada em soluções ácidas diluídas durante 18 meses sem perder a potencialidade. Contudo, a neo-STX, variante altamente tóxica, é instável, possivelmente se transformando em outras toxinas.

Um outro fator a ser considerado é a conversão de uma ou mais variantes na variante mais tóxica e mais estável. Em testes realizados por Shimizu e Yoshioka (1981), observou-se que a toxina STX aumentou, enquanto que as outras toxinas (GTX-1, GTX-2, GTX-3 e neo-STX) diminuíram, levando a crer que houve mesmo uma transformação para a variante mais tóxica, embora tenha sido relatado que o inverso também poderia ocorrer.

Os efeitos da bioacumulação de saxitoxinas provenientes da maré vermelha (PSP) são conhecidos por afetarem organismos marinhos invertebrados e vertebrados (peixes, zooplâncton e fitoplâncton) sempre com conseqüências desastrosas para animais e humanos que os consomem. Similarmente as saxitoxinas que vivem em água doce, bioacumulam-se em espécies de mexilhões (Sivonen e Jones, 1999).

Para a saúde humana, os alcalóides neurotóxicos têm mostrado efeitos agudos em mamíferos e a avaliação do risco, obviamente, ficará limitada ao nível de exposição. Contudo, há uma série de fatores preocupantes como, por exemplo, comunidades que se alimentam de peixes que tenham acumulado toxinas, aliado ao consumo de água e ao uso recreacional da mesma (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

Na América do Sul, o primeiro registro de florações de *Cylindrospermopsis raciborskii* com produção de saxitoxinas ocorreu em São Paulo, no ano de 1994, quando três cepas foram isoladas (T1, T2 e T3) (Lagos *et al.*, 1999).

A ocorrência de cepas tóxicas de cianobactérias foi identificada em vários estados do Brasil. Estudos realizados pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias da Universidade Federal do Rio de Janeiro, relatam que aproximadamente 82% das cepas isoladas se mostraram tóxicas, sendo aproximadamente 10% neurotóxicas e as demais hepatotóxicas. Dentre os estados, pesquisados, que apresentaram cepas tóxicas estão: Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Minas Gerais Rio de Janeiro, Pará, Bahia, Pernambuco e Distrito Federal (Azevedo e Brandão, 2003).

No ano de 2002 no reservatório de Tapacurá, que abastece a cidade de Recife (PE), foi detectada a presença das neurotoxinas STX e neo-STX durante florações de *Anabaena spiroides* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (Molica *et al.*, 2004).

3.1.2.2 – Tecnologias de tratamento de água para a remoção de cianotoxinas

Várias tecnologias podem ser utilizadas visando a remoção de cianotoxinas na água. Dentre essas tecnologias se destacam a utilização de coagulantes, oxidantes e carvão ativado, ou até mesmo uma combinação de tratamentos, como por exemplo, a oxidação seguida por uma etapa de adsorção.

- *Utilização de Coagulantes*

Himberg *et al.* (1989) relatam que pode ocorrer a ruptura das células na etapa de coagulação/floculação liberando toxinas para a água. De acordo com Drikas *et al.* (2001), durante o processo de tratamento convencional quase não ocorre danificação das células de microcistinas e, portanto, uma quantidade muito baixa de toxinas intracelulares é liberada para a água.

Pimenta *et al.* (2009) conduziram três ensaios de inoculação de células de *Microcystis aeruginosa* em uma estação piloto de tratamento de água, para avaliar o potencial do tratamento convencional na remoção das células de *Microcystis aeruginosa*, utilizando como coagulante o sulfato de alumínio. Os ensaios foram conduzidos em valores de pH próximos de 7,0 e as dosagens de coagulante utilizadas foram de 12, 10 e 8 mg/L. Embora os resultados tenham sido satisfatórios, atingindo valores superiores a 99% de remoção, foi enfatizado que, nas condições desse experimento, os inóculos apresentavam elevadas concentrações de células ($\sim 10^5$ células por mL) e dado o limite de detecção da técnica de contagem de células no efluente filtrado, haveria ainda a possibilidade de acelerar a ocorrência da liberação de cianotoxinas na etapa seguinte do tratamento, a desinfecção.

Hrudey *et al.* (1999) avaliaram a ocorrência da ruptura de células de cianobactérias quando submetidas à coagulação e floculação, e, diante de uma extensa revisão da literatura, concluíram que os resultados dos estudos eram bastante contraditórios. Contudo, relataram que para as dosagens de coagulantes usualmente utilizadas nos tratamentos convencionais, as células de *Microcystis* não eram danificadas no processo de coagulação/floculação. Paralelamente, relatou-se que no lodo produzido nos processos de separação (onde ocorre primeiramente a liberação das toxinas e posteriormente a redução das mesmas), em dois dias toda a toxina das células presentes no lodo seria liberada para o líquido, sendo 80% reduzida após cinco dias e sua toxicidade totalmente inativada no 13º dia.

O estudo de Drikas *et al.* (2001) avaliou a ruptura celular de *Microcystis aeruginosa* em lodo de sedimentador. O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio. Nesse trabalho, concluiu-se que a densidade de células diminuiu para a metade do valor inicial depois de aproximadamente 4 dias de armazenamento do lodo, chegando a zero no 13º dia. A concentração extracelular de microcistinas aumentou significativamente até o 2º dia e após o 5º dia começou a decrescer devido ao processo de degradação.

Vale salientar que, por não ser um ciclo fechado, na prática a água está sempre em contato com o lodo e, concomitantemente, com as toxinas. O tempo de acumulação do lodo nos decantadores e nos adensadores agrava essa situação quando a água clarificada nessas unidades é retornada ao processo de tratamento.

Ermel e Brandão (2009) avaliaram, em escala de bancada, a possível liberação das toxinas de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas ao longo do tempo de armazenamento do lodo no sedimentador. Em condições de ausência de luz e de nutrientes nesse ambiente, a ocorrência da ruptura celular é previsível, principalmente em tempos de armazenamento longos. Os ensaios foram conduzidos em diferentes condições de coagulação (pH e dose), utilizando-se como coagulante o sulfato de alumínio. O resultado da análise do armazenamento do lodo sedimentado apontou que a densidade de células decaiu aproximadamente 90% em 10 dias, e que esse decaimento foi influenciado pelo coagulante. Os resultados da concentração de microcistinas extracelulares revelaram que nas amostras em que foi adicionado o coagulante, a lise celular e conseqüente liberação de toxinas para o meio extracelular ocorreu em um tempo menor do que nas amostras sem adição de coagulante, o que pode indicar a influência do coagulante na lise celular. As toxinas foram quase que completamente degradadas após 15 dias de armazenamento do lodo. Porém, para que não haja risco de aumento na concentração de microcistinas na água clarificada durante o armazenamento no sedimentador, os autores recomendam que a remoção do lodo seja realizada em um período de três dias, acondicionados de maneira correta para garantir que os resíduos não sejam reciclados ou que as células de cianobactérias sejam reintroduzidas na água.

O estudo de Brandão *et al.* (2009) avaliou a lise da célula de *Microcystis aeruginosa*, em escala de bancada, ao longo do tempo de armazenamento do lodo sedimentado. A liberação e a degradação das microcistinas foram também avaliadas em diferentes valores de pH de coagulação, utilizando-se diferentes dosagens de cloreto férrico.

Os resultados desse estudo foram comparados com os resultados obtidos por Ermel e Brandão (2009) e revelaram que a ruptura da cepa de *Microcystis aeruginosa* estudada, assim como a degradação das microcistinas, foi pouco influenciada pelo valor do pH de coagulação e pelo tipo de coagulante utilizado. Observou-se que uso do cloreto férrico se mostrou mais efetivo na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* do que o uso do sulfato de alumínio e que a presença do coagulante acelerou a ruptura da célula. A liberação da toxina a partir do lodo sedimentado e a degradação das microcistinas liberada para o clarificado mostraram resultados coerentes com os obtidos por de Drikas *et al.* (2001).

Falconer *et al.* (1989) comprovaram, por meio de bioensaios com camundongos, que uma água rica em neurotoxinas quando coagulada com sulfato de alumínio, mesmo com altas doses de coagulantes (120 mg/L), reduz apenas uma pequena fração (20%) da toxicidade.

- *Utilização de Oxidantes*

Orr *et al.* (2004), estudaram a remoção de saxitoxinas da água por meio de ozônio, carvão ativado granular e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Extratos sem células de *Anabaena circinalis* foram adicionados a uma água proveniente de um reservatório de abastecimento público, até que a concentração de STX atingisse 30 µg/L. No estudo verificou-se que o ozônio sozinho, ou em combinação com H₂O₂, não eliminou as toxinas STX, GTX 2 e GTX 3, destruindo parte das dc-STX e as toxinas de baixa toxicidade C-TX e GTX 5. No entanto, o CAG removeu completamente as STX, dc-STX e GTX, mas apenas parcialmente as C-TX (entre 56 e 74%, sendo este último valor na ausência de ozônio), mas mesmo assim a toxicidade relativa foi reduzida a menos de 3 µg/L, ficando dentro das especificações de potabilidade prescrita pela legislação australiana para tratamentos sem ozonização. Entretanto, esse estudo verificou que as quantidades restantes de C-toxinas poderiam gerar uma toxicidade residual que aumentaria para 10 µg/L nos próximos 11 dias devido à recombinações da própria C-toxinas em dc-GTX, uma forma altamente tóxica. Assim, o decaimento natural da toxicidade, até o padrão de potabilidade, levaria mais de 39 dias; que sugere que a água tratada deva ser confinada por 50 dias (11 + 39) para que haja decaimento total da toxina, ou fazer uso de outro tipo de tratamento para que as C-toxinas sejam completamente eliminadas.

Newcombe e Nicholson (2004) realizaram testes com extrato purificado de microcistinas, cuja concentração inicial era 192 µg/L, e verificaram que doses de cloro de 1 e 2 mg/L em um tempo de contato igual a trinta minutos, foram capazes de diminuir a concentração dessas toxinas para 4 µg/L. Os autores também constataram que a remoção das microcistinas é altamente depende do valor de pH e que a remoção de microcistinas diminui em valores de pH maiores que 8,0, tanto para o hipoclorito de sódio quanto para o hipoclorito de cálcio, e em valores de pH maiores do que 9,0 com cloro gasoso. Isso pode ser explicado pelo fato de que em meio alcalino o cloro está sob a forma de íon hipoclorito, cujo poder oxidante é menor que o ácido hipocloroso.

Além dos estudos com microcistinas, Newcombe e Nicholson (2004) avaliaram ainda a remoção de saxitoxinas com cloro utilizando um tempo de contato de 30 minutos. A concentração inicial da variante duplamente sulfatada (C2) era de aproximadamente 150 µg/L, enquanto que a concentração de saxitoxinas era de 10 µg/L. Os resultados da eficiência da remoção mostraram uma dependência com os valores de pH para as saxitoxinas. Essa dependência foi em função do tipo da variante. A remoção se elevou rapidamente em valores de pH próximos de 7,5, porém, a remoção das saxitoxinas foi maior no valor de pH igual a 9,0 e seguiu a ordem: STX>GTX3~C2>C1>GTX2 (Newcombe *et al.*, 2003). Ao contrário da microcistina, a saxitoxina foi removida com maior eficiência pelo íon hipoclorito. Isso pode ser devido ao fato de que a saxitoxina, em valores de pH altos, está presente sob a forma desprotonada, ou seja, mais suscetível à degradação.

Fernandes *et al.* (2009) avaliaram a remoção de microcistinas por meio da oxidação de permanganato de potássio e cloro. As concentrações de microcistinas utilizadas variaram entre 1 e 3 µg/L. Dentre os resultados obtidos nesse estudo, 92,3% das microcistinas foram removidas com a dose de 1,0 mg/L, mantendo um residual de cloro de 0,9 mg/L, e valores superiores a 99% foram verificados com dose de 1,2 mg/L, permanecendo um residual de 0,5 mg/L. Para o permanganato de potássio, cujo custo é mais elevado, os resultados foram mais eficientes. Dosagens da ordem de 0,7 mg de KMnO₄/L foram capazes de remover 90% da toxina, mantendo um residual de 0,5 mg/L e com 1,0 mg/L desse oxidante, 100% de remoção foi observado. Dessa forma, os autores concluíram que o permanganato de potássio seria adaptável em uma estação de tratamento de água como pré-oxidante e o cloro poderia ser utilizado tanto na pré oxidação como na inter e pós oxidação.

Carvalho e Brandão (2009) avaliaram a oxidação com o cloro livre, gerado a partir do hipoclorito de sódio, de três variantes de saxitoxinas (neoSTX, dcSTX e STX). A proposta desses pesquisadores foi estudar a remoção das saxitoxinas sob diferentes valores de pH (5,0; 5,5 e 6,0). Verificou-se que as três variantes de saxitoxinas apresentaram mecanismos de oxidação bastante complexos, uma vez que no valor de pH igual a 5,0, verificado como mais efetivo para a oxidação com cloro livre e a adoção de doses elevadas de cloro (32,2 mg/L), não foi possível promover reduções significativas nas concentrações dessas neurotoxinas. De acordo com os autores, é possível que resultado possa ser explicado pelo

fato de que a demanda de cloro exercida, a presença de cloro combinado e os valores do pH estudados influenciaram na baixa efetividade do cloro em oxidar as variantes de saxitoxinas estudadas, além de que, a ocorrência do fenômeno da interconversão entre as variantes das saxitoxinas estudadas, situação já verificada em outros grupos de saxitoxinas, pode ter acontecido.

- *Utilização de Carvão Ativado*

O carvão ativado pulverizado (CAP) é muito semelhante ao carvão ativado granular em todas suas propriedades, porém o tamanho de suas partículas é bastante reduzido, sendo inferiores a 100 μm .

O CAP é comumente aplicado em situações emergenciais e de ocorrências sazonais de cianobactérias, devido a sua facilidade de aplicação em estações de tratamento já construídas, principalmente por apresentar um investimento inicial relativamente baixo e flexibilidade na alteração da sua dosagem, podendo ser adicionado em diferentes pontos de aplicação, como por exemplo, na mistura rápida ou na entrada dos filtros (Di Bernardo 1993).

A efetividade do CAP é altamente influenciada pelo tipo de carvão, dose aplicada e características da água. Nas dosagens usualmente adotadas em estações de tratamento de água (5 a 20 mg/L) o carvão ativado pulverizado (CAP) provavelmente contribuirá com a remoção de hepatotoxinas, mas para uma maior eficiência na remoção seriam necessárias dosagens maiores do que 20 mg/L.

Himberg *et al.* (1989) desenvolveram estudos laboratoriais para determinar a eficiência de alguns métodos de tratamento de água para a remoção de hepatotoxinas provenientes das cianobactérias *Microcystis* e *Oscillatoria*. As concentrações, determinadas por CLAE, das toxinas estudadas apresentaram-se na faixa de 30 a 60 $\mu\text{g/L}$. Em um dos testes foi adicionado 5 mg/L de carvão ativado pulverizado e, após coagulação com sulfato de alumínio seguida de filtração em areia e cloração, observou-se remoção inferior a 34% da hepatotoxina. Contudo, somente o experimento no qual a água de estudo foi submetida à

filtração em carvão ativado e à ozonização se destacou, uma vez que houve a completa remoção das toxinas.

A utilização de altas concentrações de cianotoxinas (excessivamente superiores às encontradas em situações reais) em estudos de remoção muitas vezes é justificada como sendo uma maneira de sobrestimar a remoção das toxinas por carvão ativado quando baixas concentrações de toxinas são tratadas na presença de matéria orgânica. Ainda, a alta concentração é utilizada pela facilidade de detecção em técnicas como a cromatografia líquida de alta eficiência (Lambert *et al.*, 1996).

De acordo com Hrudey *et al.* (1999), a utilização de carvão ativado granular, apesar de mais caro do que o carvão ativado pulverizado, quando realizada intermitentemente é mais efetivo e confiável para a remoção de compostos orgânicos solúveis. Porém, ressaltam a ausência de testes em escala real, sendo necessário o monitoramento do efluente dos filtros de carvão ativado, para que não ocorra o transpasse das toxinas quando o leito granular estiver próximo à saturação.

A preocupação do transpasse de toxinas, é bastante relevante. A competição entre as cianotoxinas e a matéria orgânica pelo carvão ativado faz com que a matéria orgânica tenha preferência na adsorção e isso será agravado quando se têm altas concentrações de cianotoxinas na água e o carvão ativado já estiver praticamente saturado com substâncias orgânicas, que não as de interesse. Obviamente, ocorrerá o transpasse de concentrações significativas de toxinas. Dessa forma, se acredita que a utilização do carvão ativado no tratamento terciário (polimento da água) minimizaria esse problema.

Newcombe e Nicholson (2004) estudaram opções de tratamento com cinco diferentes tipos de carvão ativado na remoção de uma mistura de variantes de saxitoxinas. A dosagem utilizada foi de 30 mg/L com tempo de contato de uma hora. Embora a concentração inicial não tenha sido revelada, a adsorção das variantes decresceu da saxitoxina para a goniautoxina e para a C-Toxina (STX>GTX>C-toxina), mesma ordem de toxicidade desses compostos (a STX apresenta carga +2 e a GTX carga +1, enquanto que a C-toxina apresenta uma carga igual a zero). Esses autores relataram que carvões ativados com superfície positiva (carvões ácidos) possuem uma melhor capacidade de adsorver a STX e a GTX. O tamanho das moléculas seguiu uma tendência contrária (STX<GTX<C-Toxina),

onde, provavelmente, o tamanho do composto, o volume e a distribuição de poros do carvão desempenharam um papel significativo na adsorção. Constatou-se que tanto o carvão ativado pulverizado quanto o granular foram efetivos na remoção da toxicidade, principalmente porque a STX e a GTX, mais tóxicas, tiveram preferência. Para essas variantes, carvões ativados microporosos, à base de coco, se mostraram mais eficientes.

Pendleton *et al.* (2001) constataram, em experimentos conduzidos com água deionizada contaminada com microcistinas, que a adsorção da microcistina-*LR* ocorre em microporos secundários e em mesoporos e mostraram que o pH baixo na superfície adsortiva do carvão eleva a sua capacidade adsortiva. Segundo os autores, em faixas mais baixas de pH as forças intramoleculares no interior da molécula diminuem o seu tamanho, aumentando a afinidade nos poros do carvão ativado. Ainda, a adsorção seria dependente da concentração de óxidos na superfície do carvão, valores de pH, porosidade e competição pelo sítio de adsorção.

Silva (2005) por sua vez, obteve baixas remoções de saxitoxinas utilizando carvões ativados pulverizados, produzidos no Brasil. A autora avaliou a capacidade adsortiva de cinco carvões ativados em pó de origens animal (osso), vegetal (coco e madeira) e mineral (betuminoso). As dosagens de CAP variaram entre 3 e 15 mg/L. De maneira geral, os carvões ativados pulverizados não apresentaram elevada eficiência de remoção. O carvão ativado da matéria prima coco apresentou as melhores remoções de neo-STX e STX. O maior percentual de remoção de saxitoxinas (33%) foi obtido para esse tipo de carvão ativado utilizando a dosagem de 12 mg/L. Uma das amostras da matéria prima vegetal (CAP MAD-1) foi capaz de remover 26% das saxitoxinas presentes quando a dosagem de carvão ativado foi 15 mg/L. Os outros carvões não ultrapassaram 21% de remoção nessa mesma dosagem. A carga superficial dos carvões ativados era desconhecida e somente o carvão ativado da matéria prima osso era mesoporoso, sendo os demais microporosos.

Fernandes *et al.* (2009), estudaram a capacidade de um carvão ativado pulverizado em adsorver microcistinas. Foi observado 80% de remoção, em concentração de microcistina-*LR* inferior a 3 µg/L, quando a dosagem de CAP aplicada foi de 20 mg/L, enquanto que para alcançar a remoção de 90% da toxicidade foi necessário aumentar a massa de CAP para 40 mg/L. Não houve caracterização do carvão ativado nesse estudo e a matéria prima

também não foi divulgada. Assim, os autores concluíram que esse tipo de carvão pode não ter sido o mais adequado para a remoção da microcistina-LR.

Outra pesquisa realizada no Brasil foi a de Kuroda (2006), que avaliou 10 carvões ativados (quatro granulares e seis pulverizados), sendo quatro tipos de carvões disponibilizados por fabricantes brasileiros, na remoção de microcistinas. O estudo foi concentrado na caracterização dos carvões quanto ao número de iodo e índice de azul de metileno, escolhendo-se dois tipos de carvão nacionais, um deles sob a forma granular e outro sob a forma pulverizada, para o aprofundamento da pesquisa. A autora constatou que o efeito da adsorção competitiva entre as microcistinas e os compostos orgânicos reduziu a capacidade de adsorção das microcistinas, levando a uma capacidade máxima de adsorção na ordem de 3 µg/mg para o carvão ativado granular e de 10 µg/mg para o carvão ativado pulverizado. Esse resultado foi atribuído ao fato dos carvões ativados serem microporosos, justificando que as microcistinas têm preferência por carvões mesoporosos (Donati *et al.*, 1994). Por outro lado, quando o CAG foi utilizado no pós tratamento, em unidade piloto, o resultado foi satisfatório, uma vez que se mostrou eficiente para assegurar a qualidade do efluente. A utilização dos índices azul de metileno e do número de iodo se mostraram adequados para fornecer uma estimativa sobre o tamanho predominante de poros existentes nos carvões ativados submetidos a essa pesquisa. Kuroda (2006) salientou a importância da realização de outras análises, além das regulamentadas, para a caracterização dos carvões, devido às necessidades cada vez mais prementes de remoção de contaminantes específicos.

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

LR. Por outro lado, a remoção de toxinas em carvão ativado granular e pulverizado, isoladamente ou de forma combinada com o tratamento convencional, foi descrita com sucesso por Falconer *et al.* (1989).

Donati *et al.* (1994) estudaram a remoção da MC-LR utilizando oito tipos de carvão ativado pulverizados (CAP). Nesse estudo ficou claro que a adsorção de microcistinas depende do volume de mesoporos do carvão ativado. Constatou-se que para carvões menos mesoporosos a competição da toxina com a matéria orgânica foi maior, o que resultou em decréscimo acentuado na adsorção da MC-LR. Os autores afirmam ainda, que a diferença na estrutura e distribuição dos poros resulta em diferentes propriedades na adsorção e, por sua vez, a estrutura interna do carvão e a distribuição de poros dependem tanto do material de fabricação quanto do modo de ativação. Os autores observaram fortes variações na adsorção, sendo que carvões à base de madeira foram os mais efetivos, seguidos daqueles cuja matéria prima é o carvão de origem mineral.

Outro ponto que Donati *et al.* (1994) ressaltaram, além da competição com a matéria orgânica, é que por mais que a caracterização do carvão tenha se baseado nos procedimentos analíticos mais utilizados (número de iodo, índice de fenol, área superficial BET), outros fatores influenciam na adsorção, tais como: carga e natureza dos grupos funcionais da superfície do carvão, bem como a natureza dos grupos funcionais do adsorvato.

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

Warhurst *et al.* (1997) obtiveram bons resultados, 93 e 98% de eficiência de remoção de microcistina, com dosagens de 10 mg/L e 50 mg/L de carvão ativado, respectivamente, cuja matéria prima era proveniente de uma planta conhecida por *Moringa oleifera*, na adsorção de microcistina-LR. A *Moringa oleifera* cresce em vários países tropicais, inclusive no Brasil. A dosagem de microcistina utilizada no experimento condiz com os

valores normalmente encontrados em águas com incidência dessa toxina (20 µg/L). Apesar do cuidado quanto à concentração utilizada nos experimentos e elevada eficiência na adsorção, Warhurst *et al.* (1997) não tiveram a mesma preocupação quanto à realização de testes em águas naturais, tendo, dessa forma, somente realizado testes com água deionizada contaminada.

Conforme verificado nos estudos mencionados no decorrer deste item, dentre as pesquisas existentes sobre a remoção de cianotoxinas em carvões ativados, há uma carência muito grande na clareza dos dados. Outra preocupação é quanto à evolução dos trabalhos desde que a problemática foi identificada.

Basicamente, no final da década de 1980 as pesquisas se concentraram no potencial do uso do carvão ativado para a remoção de cianotoxinas, especificamente hepatotoxinas, já que a situação era emergencial. Na década de 1990, os estudos procuraram entender um pouco mais sobre a influência das características dos carvões na remoção dessas cianotoxinas, porém a caracterização dos carvões ativados não era aprofundada e se limitava principalmente à determinação de características de distribuição de volume de poros.

Atualmente, os estudos começam a focar em novas toxinas (novas situações emergenciais), menos compreendidas, sem muito aprofundamento nas questões da afinidade entre adsorvente e adsorvato. Dessa forma, os trabalhos se apresentam incompletos ou deixam muito a desejar, principalmente quando o enfoque na remoção de cianotoxinas ocorre em situações irreais, ou seja, em níveis de concentrações distantes das observadas em escala real.

O trabalho de Huang *et al.* (2007) apresentou uma pesquisa mais abrangente, estudando a adsorção de microcistinas-LR em três diferentes tipos de carvão ativado (dois vegetais e um mineral) envolvendo caracterizações como o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), além das tradicionalmente utilizadas: distribuição de poros, número de iodo, conteúdo de cinzas e área superficial total, bem como a competição entre a microcistina e a matéria orgânica pelo sítio de adsorção do carvão ativado.

Os resultados do trabalho de Huang *et al.* (2007) sugeriram que a quantidade de mesoporos foi determinante para o sucesso na adsorção de microcistinas, quando conduzidos com

água deionizada contaminada. O carvão de madeira possuía pH_{PCZ} igual a 4,1 e uma capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de 73,7 mg/g e uma grande quantidade de mesoporos enquanto que os outros carvões que também possuíam pH_{PCZ} ácido apresentaram uma quantidade adsorvida no equilíbrio em torno de 15 mg/g, porém continham pouca quantidade de mesoporos. Essa capacidade adsortiva (q_e) se mostrou decrescida entre 12 e 65% em presença de matéria orgânica.

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

3.2 – CARVÃO ATIVADO

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores comumente utilizados são cascas de coco, arroz e de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêsego, damasco, amêndoa e azeitona, grãos de café, entre outros.

O carvão ativado é um material carbonáceo e poroso, que foi submetido a um processamento para aumentar sua porosidade interna. O carvão pode ser ativado quimicamente ou fisicamente. Fisicamente, com vapor de água e quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4), por exemplo. Uma vez ativado, apresenta-se comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. A porosidade é classificada segundo o tamanho dos poros em: macroporosidade, mesoporosidade e microporosidade.

A porosidade final de um carvão ativado e sua estrutura podem ser influenciadas pelas condições de processamento, mas principalmente pela natureza do material precursor (Hu e Srinivasan, 2001; Akash e O'Brien, 1996). Estes materiais são adsorventes únicos e versáteis, devido à alta porosidade desenvolvida, área superficial elevada e química superficial variável (Moreno-Castilla, 2004). O processo de ativação define as características do material, como por exemplo, a distribuição de poros, a atividade química

da superfície, resistência mecânica, entre outros (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

Comumente, as aplicações de adsorventes requerem um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são aspectos importantes na sua preparação. Os mesoporos dos carvões são de grande importância, pois, promovem a acessibilidade das moléculas de adsorvato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida Hsieh e Teng (1999).

Os sólidos adsorventes devem apresentar características químicas, físicas e superficiais adequadas para que ofereçam resistência mecânica e pequena perda de carga quando utilizados em colunas de leito fixo. Em geral, os adsorventes que apresentam grandes extensões de área superficial normalmente possuem grande capacidade adsortiva, pois quanto maior a área fornecida para a adsorção, melhor desempenho será esperado, se não houver outras forças atuando sobre o sistema adsorvente/adsorvato, conforme comentado anteriormente. Os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (Foust, 1982).

A água é uma molécula pequena e altamente polar, conseqüentemente, é adsorvida fortemente em uma superfície polar (carvões ativados hidrofílicos) devido à grande contribuição das forças eletrostáticas. Em uma superfície não polar, onde haja água fracamente retida, esta é facilmente deslocada pelas espécies orgânicas, portanto, quando a finalidade é a remoção de compostos orgânicos, o adsorvente com o melhor desempenho é o hidrofóbico. Dentre eles, o mais comum é o carvão ativado (Ruthven, 1997).

3.2.1 – Fundamentos do processo de adsorção em carvão ativado

Diversas são as tecnologias existentes para a potabilização de águas. As tecnologias tradicionais utilizadas no tratamento de água para consumo humano, por vezes, não são totalmente eficientes na remoção de contaminantes específicos requerendo-se um processo mais avançado de tratamento, como por exemplo, a adsorção. Os adsorventes comumente

utilizados nos processos de tratamento de água, bem como de efluentes, são os carvões ativados (Eckenfelder, 1989).

Adsorção é o termo utilizado para descrever a tendência das moléculas de uma fase fluida aderirem à superfície de um sólido por meio de forças atrativas que ocorrem devido à transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido (Ruthven, 1997).

Primeiramente, ocorre o transporte das moléculas do adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente. O transporte das moléculas pode ocorrer por difusão ou por turbulência, dependendo das condições no entorno do adsorvente.

Posteriormente ocorrerá o transporte por difusão molecular do adsorvato, até a superfície externa do adsorvente. Depois de vencer a etapa que circunda o adsorvente, conhecida por camada limite, o transporte do adsorvato ocorrerá no interior do adsorvente, ou seja, intrapartícula. Este transporte poderá ocorrer por meio da difusão molecular ao longo dos vazios internos da partícula ou por meio da superfície interna do adsorvente, até a chegada ao encontro de um sítio de adsorção vazio onde o processo de adsorção ocorre realmente, ou seja, onde finalmente ocorrerá a interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Os tipos de ligações físicas que podem ocorrer são as eletrostáticas (atrativas ou repulsivas) e as interações de Van der Waals, ou então as ligações químicas. Portanto, conforme a força de adsorção ou a intensidade das forças envolvidas entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, dois tipos de adsorção podem ser diferenciados: física e química (Ciola, 1981; Foust *et al.*, 1982; Ruthven, 1997).

A temperatura é uma variável que afeta diretamente a extensão da adsorção. Em geral, altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Altas temperaturas são usualmente utilizadas para a regeneração de adsorventes, como por exemplo, o carvão ativado. Dessa forma pode-se entender que baixas temperaturas são favoráveis para a adsorção, porém, sob tais condições a velocidade de adsorção é dependente de outros fatores como, por exemplo, a viscosidade.

Dentre as características dos carvões ativados que afetam a cinética do processo de adsorção pode-se citar: área superficial, distribuição e tamanho dos poros, conteúdo de

cinzas e tipos de grupos funcionais presentes na superfície. Portanto, grupos constituintes ou impurezas na superfície do carvão contribuem para limitar a adsorção, pois podem repelir as moléculas do adsorvato (Ishizaki *et al.*, 1981).

O tamanho da molécula do adsorvato pode ter influência na adsorção. Como exemplo cita-se o diâmetro molecular do adsorvato que afeta diretamente a adsorção. Compostos com diâmetros menores têm maior facilidade na difusão para o interior da partícula sólida, levando a uma maior adsorção.

3.2.1.1 – Cinética e termodinâmica do processo de adsorção em carvões ativados

A cinética de adsorção sobre sólidos porosos, como é o caso do carvão ativado, descreve a velocidade com que o soluto é adsorvido. A cinética de adsorção é extremamente dependente das características físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato e também do sistema experimental, como por exemplo, valores de pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros e tipo do adsorvente.

Para estimar a capacidade de adsorção de determinados adsorventes, informações sobre o equilíbrio de adsorção são fundamentais. Os dados de equilíbrio são obtidos por meio das isotermas de adsorção, que podem ser expressas por modelos como os de Langmuir e Freundlich.

As isotermas em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida, à determinada temperatura. Ainda hoje, é a maneira mais conveniente para especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico.

Sendo assim, as isotermas constituem a primeira informação experimental que se utiliza para escolher, entre diferentes carvões, o mais apropriado para uma aplicação específica. Além disso, é muito comum utilizar-se das formas das isotermas para se conhecer o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

Para um adsorvente que se encontra em contato com um fluido de determinada composição, o equilíbrio de adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Assim, a relação entre a quantidade adsorvida (q_e) e a concentração na fase fluida (C_e) a uma dada temperatura é denominada isoterma de adsorção.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Existem muitos tipos de isotermas, mas as geralmente encontradas em materiais carbonosos são apresentadas na Figura 3.3. O valor de q representa a capacidade adsortiva, enquanto que C é a concentração.

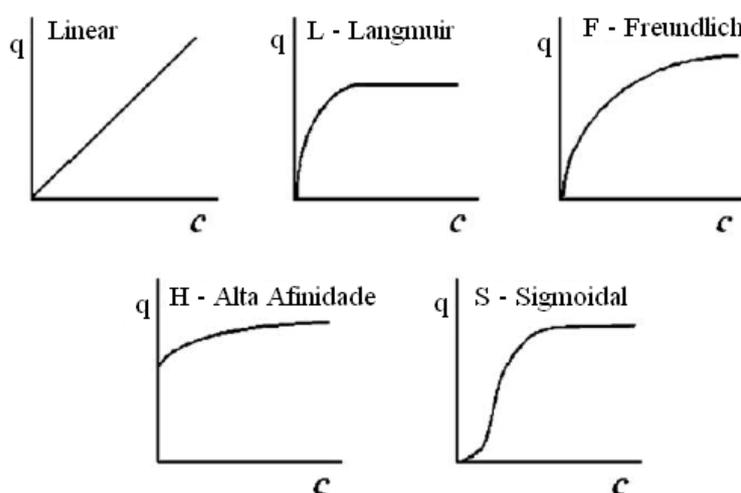


Figura 3.3 – Tipos de isotermas comumente encontradas em soluções aquosas diluídas em carvão ativado (Adaptado de Moreno-Castilla, 2004).

Isotermas lineares longas não são comumente encontradas na adsorção com carvão, porém, são encontradas na parte inicial de todas as isotermas em superfícies homogêneas. A isoterma de Langmuir (L) é comumente encontrada, mesmo que as premissas do modelo não se cumpram. A isoterma de Freundlich (F) é típica de carvões com superfícies heterogêneas e parece ser a mais usual e coerente. As isotermas de alta afinidade (H) são caracterizadas por uma adsorção inicial bastante alta, seguida por um pseudo plateau. As isotermas do tipo sigmoidal (S) têm sido obtidas em superfícies homogêneas, como por exemplo, no carvão grafitizado (Moreno-Castilla, 2004). A teoria da isoterma de Freundlich é apresentada a seguir:

- *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é utilizada para o ajuste de dados experimentais de adsorção de solutos em superfícies sólidas. Embora empírica, a equação que geralmente melhor se ajusta aos dados experimentais no tratamento de água é a isoterma de Freundlich (Masschelein, 1992). O modelo de Freundlich é muito utilizado por descrever com precisão os dados de ensaios de adsorção, de acordo com a Equação 3.1 (Masschelein, 1992):

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

A Equação 3.2 apresenta a forma linearizada do modelo de Freundlich:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq.(3.2)}$$

Para as equações 3.1 e 3.2, q_e é expressa em unidade de massa de adsorvato por massa de adsorvente ou moles de adsorvato por massa de adsorvente, C_e é expresso em unidade de massa/volume ou moles/volume e K e n são constantes experimentais obtidas para cada isoterma de adsorção. Na Figura 3.4 é apresentada a forma linearizada da equação de Freundlich.

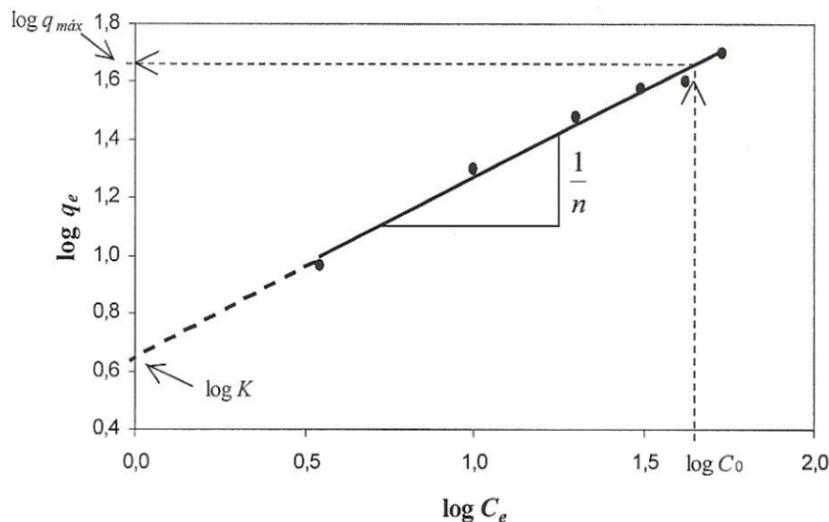


Figura 3.4 – Exemplo de Isoterma de Freundlich (Adaptado de Masschelein, 1992).

A constante K está relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e $\frac{1}{n}$ é função da força de ligação da adsorção. Na equação de Freundlich observa-se que, fixando-se os valores de C_e e $\frac{1}{n}$, quanto maior for o valor de K maior a capacidade de o carvão ativado reter o adsorvato. Enquanto que, fixando-se C_e e K , implica que, quanto maior for o valor de n mais forte será a ligação entre o adsorvente e o adsorvato.

Considerando ainda essa mesma situação, quando n for muito grande verifica-se que a ligação do adsorvato com o adsorvente passa a ser praticamente independente de C_e e a isoterma tende a uma linha horizontal. Assim, o valor de q_e é praticamente constante, caracterizando um processo de adsorção irreversível (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Já para valores muito baixos de n a ligação adsortiva que se forma é muito fraca, com a isoterma apresentando uma maior inclinação com a horizontal, ou seja, incrementos pequenos de C_e , implicam em grandes variações de q_e , então, nesta situação, o valor de C_e exercerá grande influência no processo. A Figura 3.5 apresenta a isoterma de Freundlich sob a forma normal e linearizada.

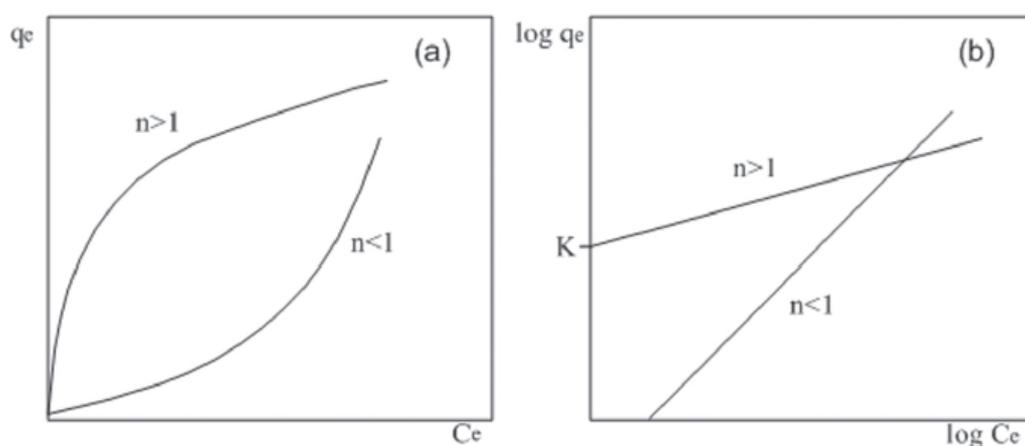


Figura 3.5 - Isotherma de Freundlich: (a) normal (b) linearizada (Adaptado de Masschelein, 1992).

Da equação de Freundlich pode-se inferir que, para valores maiores de C_e , têm-se um maior valor de q_e , porém, isto só é válido até a situação em que o adsorvente se aproxima do ponto de saturação. Na saturação q_e se torna constante, independentemente do aumento de C_e , de modo que a equação de Freundlich não pode mais ser usada (Di Bernardo e Dantas, 2005).

3.2.2. – Caracterização dos Carvões Ativados

Dentre os fatores que influenciam na escolha dos adsorventes, os valores de pH e do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), bem como a presença de grupos superficiais, a área específica e a porosidade são importantes e devem ser investigados.

3.2.2.1 - Valores de pH e pH_{PCZ}

O valor do pH da solução é um dos fatores chave no controle da adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, uma vez que designa as interações eletrostáticas. Assim, o valor do pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito (Moreno-Castilla, 2004).

Ainda sob o entender de Moreno-Castilla (2004), o valor do pH no qual a carga superficial total é nula é denominado ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Em outras palavras, cada espécie de carvão tem um valor de pH onde, em sua superfície, o valor corresponde ao valor do pH_{PCZ} . Os carvões ácidos têm um valor de pH_{PCZ} menor que 7, enquanto que os básicos possuem um valor de pH_{PCZ} maior que 7.

A superfície do carvão é positivamente carregada quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} e negativamente carregada quando o pH da solução é mais alto que o pH_{PCZ} (Bansal e Goyal, 2005). Sendo assim, um carvão que possui pH_{PCZ} igual a 6,0 terá sua superfície carregada positivamente se o valor do pH da solução estiver abaixo de 6,0.

3.2.2.2 - Grupos funcionais superficiais

A presença de grupos funcionais de superfície e sua natureza são afetadas pelo método de preparação do carvão ativado (Leon e Radovic, 1974). A química superficial dos materiais derivados do carbono depende, essencialmente, do conteúdo de heteroátomos (átomos em geral, com exceção de carbono e hidrogênio) e principalmente do conteúdo de complexos superficiais de oxigênio, pois determinam além da carga da superfície, a sua hidrofobicidade (Moreno-Castilla, 2004).

Muitas propriedades dos materiais de carbono, em particular a umidade e comportamento de adsorção, são decisivamente influenciadas pelo oxigênio quimissorvido, ou seja, quimicamente adsorvido (Boehm, 2002). O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos quimicamente ligados à sua estrutura (como o oxigênio e o hidrogênio) e componentes inorgânicos.

A matéria mineral do adsorvente, como por exemplo, as cinzas, têm, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (Moreno-Castilla, 2004).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl e outras. Ao ser a estrutura do carvão tão desordenada, e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 2004).

Quando o material contendo átomos de carbono é submerso em água, ele desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial também é dependente do valor do pH do meio e das características da superfície do carvão (Barton *et al.*, 1997). Carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions e carvões com superfície básica trocam ânions (Boehm, 1994).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante destes elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, conforme apresentado na Figura 3.6.

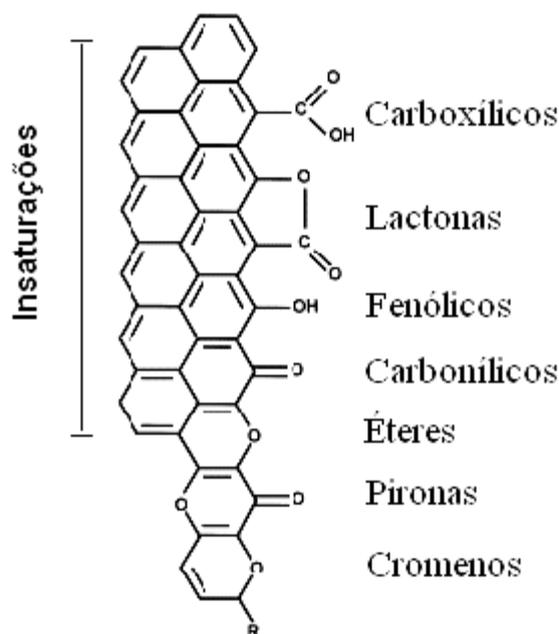


Figura 3.6 – Exemplos de grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões
(Adaptado de Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998).

Sob o entender de Moreno-Castilla *et al.* (2000), os ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres tornam o carvão mais hidrofílico e ácido, diminuindo o valor do pH e o valor do ponto de carga zero. Por outro lado, o grupo cetona e os éteres podem ser responsáveis pelas propriedades básicas da superfície de um carvão, juntamente com as pironas e os cromenos, pelo fato de que alguns complexos superficiais de oxigênio são aptos a atuar como sítios básicos, devido à existência de regiões ricas em elétrons π nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis e recebem prótons em solução (Bansal e Goyal, 2005; López-Ramon *et al.*, 1999). De acordo com Figueiredo e Pereira (2010), os grupamentos éter e cetona costumam ter caráter neutro ou básico, porém, a realidade é que as propriedades básicas da superfície de um carvão ainda não são bem compreendidas.

Vale destacar que as lactonas são, na realidade, um grupamento de carga neutra. Dependendo das condições em que são realizados os experimentos, condições de valores de pH extremamente baixos, as ligações das lactonas podem se romper, formando grupos

carboxílicos e fenólicos, que podem ou não reagir. Na Figura 3.6, pode ser observada a quantidade de insaturações presentes na superfície do carvão. A detecção de insaturações pode resultar em análises confusas sobre a presença de determinados grupos funcionais, uma vez que em um mesmo limite de detecção podem se encontrados vários grupos aromáticos.

Os métodos para determinação dos grupos funcionais encontrados na superfície do carvão incluem: técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de ressonância magnética nuclear, medidas eletrocinéticas, entre outras (Boehm, 2002).

3.2.2.3 - Porosidade

A porosidade permite a acessibilidade de gases e líquidos na superfície dos materiais porosos, sendo de grande importância em processos de adsorção e também em reações heterogêneas (Ciola, 1981). A Figura 3.7 apresenta um grão de carvão ativado, onde se destacam os diferentes tipos de poros, de acordo com: (i) possibilidade de acesso de um fluido externo: poro fechado (a); poros abertos (b), (c), (d) e (f); (ii) formato: cilíndrico (c) ou (f), garrafa (b) e funil (d).

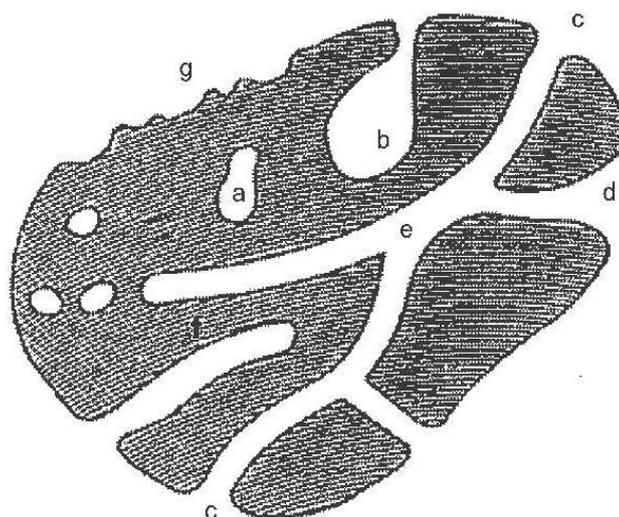


Figura 3.7 – Diferentes tipos de poros em um sólido (Di Bernardo e Dantas, 2005).

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a União Internacional de Química Pura e Aplicada, sigla em inglês (IUPAC), classifica os poros de um sólido da seguinte maneira:

- i. microporos primários ($< 8 \text{ \AA}$);
- ii. microporos secundários (8-20 \AA);
- iii. microporos ($\phi < 20 \text{ \AA}$);
- iv. mesoporos ($20 < \phi < 500 \text{ \AA}$);
- v. macroporos ($\phi > 500 \text{ \AA}$).

Os poros do tipo microporos contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Poros do tipo mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Já os macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas (Kaneko, 1994).

Dentre os métodos existentes para a identificação da porosidade, Barret, Joyner e Halenda propuseram o método matemático denominado BJH que é utilizado no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto à adsorção quanto à dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação (Ciola, 1981).

O método para a determinação experimental da área superficial dos sólidos porosos, conhecido como BET, foi criado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (BET), ao desenvolver uma equação (Equação 3.3) com o intuito de relacionar valores de referência, obtidos a partir das isotermas de adsorção, com a área específica de um sólido e identificar a capacidade adsortiva do sólido para determinado contaminante.

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P)[1 + C_t - 1]P / P_0} \quad \text{Eq. (3.3)}$$

Onde:

V_A = Volume de gás adsorvido à pressão P (mL);

V_m = Volume de gás adsorvido na monocamada (mL);

C_i = Constante relacionada ao tamanho do poro;

P = Pressão (mmHg);

P_0 = Pressão de saturação do gás (mmHg).

3.2.3 – Influência das características do carvão ativado na adsorção de compostos

Os principais fatores que influenciam no equilíbrio de adsorção são os grupos funcionais de superfície e a estrutura porosa de um sólido, bem como sua heterogeneidade energética que depende também do soluto. O fenômeno de adsorção do adsorvato e do solvente depende das diferenças entre as propriedades, estrutura e interações químicas mútuas e com a superfície sólida, sendo este sistema (adsorvato/solvente) totalmente controlado pelo valor do pH da solução. Esse fenômeno pode ser entendido, ou aceito, estimando-se que ambos, superfície do adsorvente e a molécula do soluto, sejam espécies carregadas (Marczewska e Marczewski, 2002).

A identificação dos valores de pKa e pH_{PCZ} , por exemplo, podem ser um grande referencial em uma pesquisa. O valor do pKa é o logaritmo da constante de dissociação de um ácido, ou seja, uma constante de equilíbrio. Toda substância que possui um hidrogênio ionizável se comportará como um ácido e possuirá um pKa, sendo assim um eletrólito, como é o caso das saxitoxinas. No caso de eletrólitos de caráter ácido, a dissociação acontecerá a um valor de pH maior que o valor do pKa, e isso significa que as interações eletrostáticas entre adsorvente/adsorvato e adsorvato/adsorvato serão controladas pelo valor do pH da solução (Moreno-Castilla, 2004).

Ainda de acordo com Moreno-Castilla (2004), o processo de adsorção é espontâneo e, portanto, tem lugar com uma diminuição na energia livre de adsorção. As energias que contribuem para a energia livre de adsorção são denominadas eletrostáticas e não eletrostáticas. A adsorção de eletrólitos orgânicos é um processo bastante complexo,

devido a essas interações. A química superficial dos carvões tem grande influência sobre as interações eletrostáticas e não eletrostáticas e são de grande importância para o mecanismo de adsorção de solutos orgânicos em soluções aquosas, item 3.2.2.2.

Sendo as interações eletrostáticas dependentes do pH da solução e da força iônica, o pH controlará a carga sobre a superfície do carvão e também sobre a molécula de adsorvato e a força iônica se encarregará das interações eletrostáticas tanto atrativas quanto repulsivas. As interações eletrostáticas se referem somente às forças eletrostáticas ou repulsão coulombiana (*Charles Augustin de Coulomb*). Dessa forma, todas as demais, qualquer que seja sua origem, são denominadas não eletrostáticas. As interações não eletrostáticas serão sempre atrativas e incluem as forças de Van der Waals e as interações hidrofóbicas. As interações eletrostáticas aparecem quando o adsorvato é um eletrólito que está dissociado ou protonado em dissolução (reação química que promove a dispersão das moléculas de um sólido em uma fase líquida). Estas interações, atrativas ou repulsivas, dependem das densidades das cargas sobre o adsorvente e adsorvato e da força iônica da solução (Moreno-Castilla, 2004).

Moreno-Castilla (2004) enfatiza que a força iônica tem a propriedade de reduzir as interações eletrostáticas, tanto atrativas como repulsivas. Assim, quando as interações eletrostáticas entre a superfície do carvão e o adsorvato são repulsivas, ou a concentração superficial é suficientemente alta, um aumento na força iônica fará com que aumente também a adsorção. Quando as interações eletrostáticas são atrativas, ou a concentração superficial é suficientemente baixa, um aumento na força iônica diminuirá a adsorção.

Como comentado anteriormente, as interações não eletrostáticas tendem a descrever o comportamento das isotermas de adsorção regidas por forças de Van der Waals, sendo assim, promovem uma interação física entre o adsorvente e o adsorvato. A grande maioria dos poluentes se adere fisicamente ao adsorvente.

O ponto de carga zero é uma medida do valor do pH do meio líquido no qual a carga residual superficial é nula, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (item 3.2.2.1 – pH e pH_{PCZ}).

Quanto menor o valor do pH da solução, maior é a quantidade de íons H^+ , lembrando que o excesso deste é atraído para a superfície, fazendo com que a carga residual superficial seja positiva. Em valores de pH maiores que o pH_{PCZ} , haverá maiores concentrações de OH^- e a carga residual total será negativa (Moreno-Castilla, 2004).

Sendo assim, o melhor valor de pH estará relacionado ao composto que se deseja remover. Dessa forma, se a remoção de cátions dissolvidos for prioritária, a adsorção será favorecida se houver atração eletrostática com a superfície, ou seja, se a carga superficial for negativa. Isso implica em um ajuste do valor do pH da solução para valores superiores ao do pH_{PCZ} . O contrário ocorrerá quando se deseja remover ânions.

Pode-se constatar que vários são os fatores que poderão influenciar no processo de adsorção das saxitoxinas. A atração da água pelos sítios ativos de adsorção também é uma preocupação bastante pertinente, pois suas moléculas tendem a formar pontes de hidrogênio com os grupos superficiais de oxigênio. Caso haja a formação de pontes de hidrogênio com os grupos superficiais de oxigênio, as moléculas adsorvidas podem atuar como centros ativos secundários de adsorção, retendo outras moléculas de água mediante pontes de hidrogênio bloqueando definitivamente a acessibilidade das moléculas ao interior da estrutura porosa do carvão (Moreno-Castilla, 2004).

Pode ocorrer ainda a competição pelo sítio ativo do carvão também por outros componentes, como por exemplo, a matéria orgânica e, certamente, será mais um desafio para o tratamento de água, uma vez que essas moléculas podem ter preferência, deixando para trás a adsorção das cianotoxinas (Moreno-Castilla, 2004; Pelekani e Snoeyink, 1999).

A adsorção de matéria orgânica natural (MON) em carvões ativados também é bastante influenciada pelo pH do meio. Newcombe e Drikas (1997) afirmam que espécies de MON com pesos moleculares entre 500 e 3000 Dalton têm sua adsorção diminuída em valores de pH do meio variando de 3 a 9, devido à repulsão eletrostática. Assim, a adsorção máxima de matéria orgânica se deu em valor de pH igual a 3, valor no qual a carga se apresentou nula ou muito pequena, predominando as interações não eletrostáticas.

Quando há a predominância de interações não eletrostáticas, o mecanismo de adsorção será devido a interações de dispersão e hidrofóbicas e, conseqüentemente, o processo de

adsorção estará afetado pelo volume dos poros no intervalo do tamanho das moléculas presentes, ou seja, a adsorção das moléculas ocorrerá em poros apropriados ao seu tamanho, desde que as interações não eletrostáticas sejam as que governem o processo de adsorção (Moreno-Castilla, 2004). Portanto, a correlação entre o tamanho das moléculas e o bloqueio dos poros do carvão, é outro fator muito importante.

A influência do volume de mesoporos e do tamanho do adsorvato na capacidade de adsorção de carvões ativados em soluções aquosas foi alvo do estudo de Hsieh e Teng (1999). Observou-se que os mesoporos podem ter um papel fundamental na aceleração da difusão nos microporos. Em outras palavras, a existência de mesoporos no carvão aumenta a capacidade adsortiva em soluções aquosas, especialmente para a adsorção de moléculas grandes, fazendo com que primeiramente ocorra a difusão nos mesoporos e desses para os microporos.

A aplicação de materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química, sendo portanto, a caracterização destes materiais de grande importância (Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1998), corroborando com as informações relatadas neste capítulo. Estudos aprofundados que contemplem uma ampla caracterização de carvões ativados, uma das tecnologias utilizadas pelas estações de tratamento de água no Brasil, são escassos também no exterior; assim como estudos que buscam o sucesso na remoção de saxitoxinas por meio de carvões ativados, o que reforça a relevância de estudos semelhantes, assegurando a qualidade da água destinada ao consumo humano.

4 – METODOLOGIA

As etapas metodológicas constantes no decorrer deste trabalho podem ser divididas em duas: Etapa 1 e Etapa 2. A Etapa 1 contempla duas fases de caracterização dos carvões ativados, desenvolvidas no Laboratório de Análises de Água da Universidade de Brasília e em diferentes universidades do país. A Fase 1 investigou as características químicas para a determinação dos grupos funcionais e impurezas encontradas nos carvões ativados e a Fase 2 investigou as características físicas dos carvões ativados.

A Etapa 2, desenvolvida no Laboratório de Análise de Águas da Universidade de Brasília, envolveu a determinação da capacidade adsortiva dos carvões ativados (cultivo da cepa tóxica, preparo das águas de estudo AE e AE 2, determinação do tempo de equilíbrio e capacidade adsortiva dos carvões ativados). A metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho é apresentada na Figura 4.1.

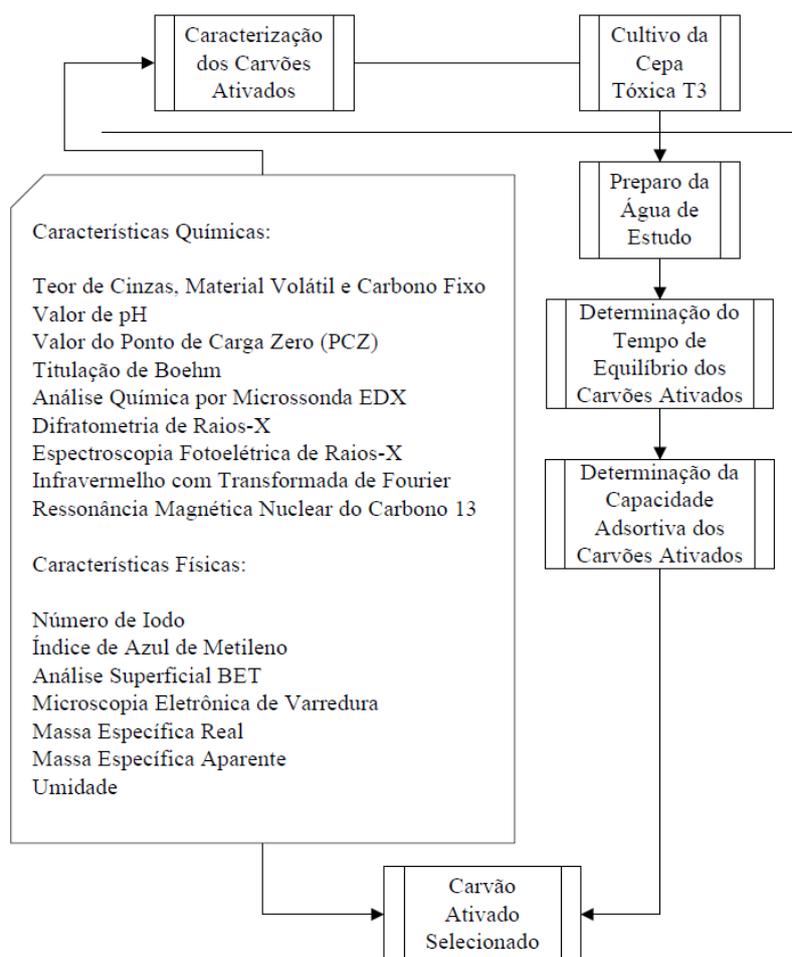


Figura 4.1 – Fluxograma da metodologia.

4.1 – ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO

Tendo em vista a problemática e a escassez de estudos relacionados ao tema de remoção de saxitoxinas que disponibilizem, ainda, uma ampla caracterização dos carvões ativados, optou-se por estudar carvões ativados de diferentes matérias primas de diferentes fabricantes brasileiros, sendo assim, potencialmente mais econômicos.

Os contatos com os diversos fabricantes do país para a aquisição das amostras dos carvões ativados foram realizados por e-mail, por meio de uma carta explicativa e, eventualmente, por telefone. As amostras doadas, submetidas a este estudo, foram recebidas pelo correio e armazenadas de forma adequada, ou seja, hermeticamente fechadas e ao abrigo da luz e umidade. Na Tabela 4.1 são apresentadas as amostras dos carvões ativados estudados, respectivas matérias primas e fabricantes.

Tabela 4.1 – Carvões ativados estudados, respectivas matérias primas e fabricantes.

Carvão Ativado	Matéria Prima	Fabricante
CAP BTM	betuminoso	A
CAP OSSO	osso	B
CAP MAD 1	madeira (pinho)	C
CAP MAD 2	madeira (pinus)	D
CAP ANLT	adquirido*	MERCK P.A.
CAG MAD 3	madeira (pinho)	C
CAG OSSO	osso	B
CAG COCO 1	coco	E
CAG COCO 2	coco	F
CAG BTM	betuminoso	E

CAP: Carvão Ativado Pulverizado; CAG: Carvão Ativado Granular. *: Não informada.

O carvão ativado pulverizado ANLT, de pureza analítica, foi adquirido por meio da empresa MERCK. Foi selecionado por ser um carvão mundialmente reconhecido, devido às suas características adsorptivas e sua aquisição foi viabilizada pela possibilidade de submeter essa amostra a uma criteriosa caracterização, podendo compará-lo aos carvões disponíveis comercialmente no Brasil.

As análises propostas para a caracterização dos carvões foram realizadas em duas fases e tiveram como objetivo relacionar as características de cada carvão ativado com a eficiência da remoção das variantes de saxitoxinas, neo-STX, STX e dc-STX. Ainda, com a ampla caracterização dos carvões foi possível comparar as diferentes técnicas utilizadas.

A primeira fase de caracterização foi realizada no Laboratório de Análises de Água (UnB) e a segunda fase foi realizada em instituições brasileiras que possuíam os equipamentos necessários. As amostras para a realização da segunda fase de caracterização foram enviadas por correio e realizadas por técnicos capacitados de cada instituição.

A Tabela 4.2 apresenta um resumo das caracterizações realizadas na primeira e na segunda fase.

Tabela 4.2 – Descrição sucinta da caracterização realizada para as dez amostras de carvão ativado e do local de caracterização

Análises Realizadas para a Caracterização dos Carvões Ativados	
<i>Laboratório de Análises de Água (UnB) – Fase 1</i>	<i>Técnicas Realizadas em Universidades Brasileiras – Fase 2</i>
Unidade	Caracterização Textural (BET) ¹
Massa Específica Real	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS) ²
Massa Específica Aparente	
Teor de CZ, MVe CF	Difratometria de Raios-X (DRX) ³
Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	Microscopia de Varredura Eletrônica e Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX (EDS - MEV) ¹
Número de Iodo	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ⁴
Análise de Boehm	
Valores de pH	Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹³ C) ⁵
Índice de Azul de Metileno	

CZ: Cinzas; MV: Material Volátil; CF: Carbono Fixo;

1: Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina; 2: Departamento de Física Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro; 3: Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina; 4: Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba; 5: Instituto de Química, Universidade de Brasília.

4.1.1 – Caracterização das amostras de carvão ativado

Na primeira fase de caracterização dos adsorventes, desenvolvida no Laboratório de Análises de Água (LAA) da Universidade de Brasília, foram determinadas a umidade, teor de cinzas, carbono fixo e material volátil, massa específica real e massa específica aparente, número de iodo e índice de azul de metileno. Estas são normalmente exigidas para comercialização de carvões ativados e geralmente são fornecidas pelo fabricante na compra desses produtos. Como nem todos os valores foram cedidos pelos fabricantes, optou-se por fazer as análises para uma melhor fundamentação ou argumentação no decorrer desse trabalho.

Optou-se por realizar, ainda, as análises do valor do pH e valor do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para cada carvão ativado, por serem consideradas importantes para a avaliação qualitativa do caráter ácido ou básico de um carvão ativado, assim como a análise de Boehm, que identifica e quantifica os grupos superficiais ácidos e básicos presentes na superfície dos carvões ativados.

A segunda fase de caracterização dos adsorventes foi desenvolvida em diferentes laboratórios de instituições brasileiras, conforme mostrado na Tabela 4.2.

As Tabelas 4.3 e 4.4 resumem as principais características dos equipamentos utilizados na caracterização dos carvões ativados, a descrição dos métodos e as informações obtidas por meio das análises realizadas.

Tabela 4.3 – Descrição dos equipamentos e informações obtidas pelos métodos selecionados.

Análise	Equipamento	Descrição das Condições de Análise	Informações Obtidas
Caracterização Textural BET	Autosorb-1C (Quantachrome Corporation)	Condições de equilíbrio de pressão (P/P_0 0,001-1,0) e vapor = quantidade de gás adsorvido/dessorvido na superfície do sólido; Método volumétrico estático (<i>software</i> Autosorb-1C).	Área Superficial BET Volume e diâmetro de poros/ Formato de poros Tipo da Isotherma (Tabela 5.6 e 5.7)
Espectrometria no Infravermelho (FTIR)	Espectrofotômetro IV (Transformada de Fourier/FTIR); Região: 4000 - 400 cm^{-1} ; Pastilhas de KBr	Radiação infravermelha/faixa aproximada de 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} converte-se em energia de vibração molecular.	Grupos superficiais presentes na amostra de carvão ativado (Figura 5.9)
Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)	Canhão de raios-X (VG Thermo/ânodo de alumínio/energia 1486,6 eV); Analisador hemisférico (modelo Alpha 110); 7 detectores tipo <i>channeltron</i> ; Espectros exploratórios (energia de passagem de 50 eV); Espectros em resolução (energia de passagem de 20 eV).	Amostras bombeadas (vácuo = 8×10^{-8} mbar) em pré-câmara e transferidas para a câmara de análise; Sistema de ultra alto vácuo (pressão = 8×10^{-9} mbar); Sistema de vácuo = bomba difusora e bomba iônica, acopladas a câmara de análises.	Grupos superficiais presentes nas amostras/Composição química das amostras (Tabelas 5.8 e 5.9 e Anexo A)

Tabela 4.4 – Descrição dos equipamentos e informações obtidas pelos métodos selecionados (Continuação).

Análise	Equipamento	Descrição das Condições de Análise	Informações Obtidas
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX	Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL30 com Microsonda EDX acoplada	Feixe de elétrons no mineral (vácuo) = elétrons secundários, retroespalhados, <i>auger</i> e absorvidos = MEV. Análise química = qualitativa (EDS-MEV não fornece valores confiáveis de oxigênio e carbono).	Análises de morfologia e mapeamento da composição elementar (composição do sólido) (Figuras 5.2-5.8) .
Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13 (CP/MAS – <i>Cross Polarization/Magic Angle Spin</i> , ^{13}C RMN)	Varian® Mercury Plus 300 (7,05 TESLA) à 76.46 MHz	Sonda de 7 mm. Amostras empacotadas = rotores de zircônia, girados a 5 KHz. Espectros obtidos em janela espectral de 10 KHz, com pulso = 4,8 μs (intervalo entre pulsos de 1 s). Tempo aquisição = 0,05 s; Tempo contato = 2 m/s; 4000 transientes, externamente referenciado ao hexametilbenzeno (17,3 ppm); Largura de linha/processar espectros (LB) = 100 Hz.	Grupos funcionais (Figura 5.10)
Difratometria de Raios-X (DRX)	Difratômetro Philips X'Pert, com radiação $\text{Cu K}\alpha$, com λ 1,54056 Å.	Método do pó. Varredura em $2\theta = 0,02$ graus a cada 2 segundos. Identificação dos picos (<i>software</i> Philips, JCPDS (<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>)).	Fases cristalinas (Tabela 5.10)

4.1.1.1 – Determinação do número de iodo e do índice de azul de metileno dos carvões ativados

Os valores do número de iodo (NI) e do índice de azul de metileno (IAM) podem ser utilizados como indicadores primários da capacidade adsortiva dos carvões (Baçaoui *et al.*, 2001).

A determinação do NI seguiu a norma NBR 12073/MB-3410 (ABNT, 1991) e o ensaio foi realizado em triplicata para cada carvão ativado. As moléculas de iodo fornecem informações sobre área superficial constituída por poros menores de 2 nm (20 Å). A escolha dessa metodologia permitiu a obtenção de um índice representativo da quantidade de microporos presentes na amostra de carvão por meio de uma isoterma de adsorção, uma vez que seu tamanho pequeno (aproximadamente 0,27 nm) propicia a infiltração em microporos (Baçaoui *et al.*, 2001).

A determinação do IAM seguiu a norma japonesa JIS, *Japanese Industrial Standard*, K 1474 (1991), uma vez que não há norma brasileira para essa determinação. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada carvão ativado.

A molécula de azul de metileno é comumente utilizada para a obtenção de estimativas sobre a quantidade de mesoporos presentes em um carvão, e isso certamente servirá como parâmetro de comparação para a adsorção de contaminantes orgânicos.

De acordo com Bansal e Goyal (2005), a área superficial BET, teoricamente, está totalmente acessível aos corantes catiônicos, como é o caso do corante azul de metileno. Contudo, somente uma fração da área BET está realmente disponível para a adsorção. Isso pode ser atribuído à presença de alguns microporos mais finos que não estão acessíveis às moléculas grandes (superiores a 8Å) do azul de metileno. Por possuir tamanhos superiores a 0,8 nm (8Å) de seção transversal, estima-se que o menor diâmetro de poro que a molécula de azul de metileno possa penetrar seja de 1,3 nm (13Å). Assim, a infiltração da molécula de azul de metileno provavelmente ocorrerá em microporos maiores (secundários), sendo a maioria adsorvida em mesoporos (Baçaoui *et al.*, 2001).

4.1.1.2 – Determinação do teor de umidade dos carvões ativados

A determinação do teor de umidade para os dez carvões ativados estudados seguiu a recomendação da NBR 12077 MB-3414 (ABNT 1991) e os testes foram conduzidos em triplicata para cada carvão ativado. O procedimento consistiu em evaporar a umidade presente nas amostras em estufa a 130 °C, durante três horas, resfriar a amostra em dessecador e verificar seu peso.

4.1.1.3 – Determinação da massa específica real e massa específica aparente, teor de cinzas, material volátil e carbono fixo dos carvões ativados.

A massa específica real foi determinada por meio de picnômetros, conforme a NBR 6508 (ABNT, 1994), em triplicata. A metodologia leva em consideração o valor médio da massa específica dos grãos onde os vazios não são computados seguindo o princípio de Arquimedes, segundo o qual, um corpo submerso em um líquido desloca um volume igual ao volume do próprio corpo. Já para a massa específica aparente, realizada em duplicata, a análise baseou-se na NBR 12076 MB-3413 (ABNT 1991) onde os vazios são computados. Os teores de cinzas, material volátil e carbono fixo seguiram as recomendações da NBR 8112 (ABNT, 1986) e foram analisados em duplicata.

4.1.1.4 – Determinação dos valores de pH dos carvões ativados

Para a determinação dos valores do pH dos carvões ativados, pesou-se analiticamente 1,0 g de carvão ativado e em seguida, adicionou-se 100 mL de água deionizada, pH 5,6, submetendo a mistura ao aquecimento e conseqüente ebulição durante 5 minutos. Depois de resfriada, a temperatura ambiente, adicionou-se 100 mL de água deionizada, pH 5,6. O valor do pH da mistura foi medida por meio do método potenciométrico (Cambuim, 2009). Os testes foram efetuados em duplicata.

4.1.1.5 – Determinação dos valores do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos carvões ativados

Foram testadas duas metodologias para a determinação do pH_{PCZ} . A primeira baseou-se no descrito por Newcombe *et al.* (1993), que fez uso de oito frascos erlenmeyers para cada amostra contendo 0,1000 g de carvão ativado pulverizado misturados a 500mL de água deionizada, isenta de CO_2 . Os valores do pH dos frascos contendo as misturas foram ajustados com NaCl (0,1N) e NaOH (0,1N), preparados com água isenta de CO_2 . Os valores do pH foram ajustados entre 4 e 11. As amostras foram agitadas durante uma semana, monitorando-se o valor do pH a cada dia até completa estabilização. O valor do pH ajustado no início do procedimento, o qual se manteve igual até o final do experimento foi denominado pH_{PCZ} . Os testes foram realizados em duplicata.

A segunda metodologia baseou-se no descrito por Moreno-Castilla *et al.* (2000). Utilizou-se uma massa correspondente a 1,00 g de carvão ativado pulverizado e um volume de água igual a 20 mL, isenta de CO_2 , distribuídos em frascos erlenmeyers. As amostras foram agitadas durante 7 dias até completa estabilização. Cada carvão foi analisado em duplicata. O valor do pH foi monitorado ao final do experimento.

A diferença entre as metodologias consiste basicamente em que na primeira ocorreu um ajuste no valor do pH da mistura com NaOH ou NaCl, para básico ou ácido, forçando o carvão ativado a modificar esse valor de acordo com a natureza de sua superfície, tendendo a básica ou ácida. Na segunda metodologia, o carvão ficou livre para inferir seu comportamento ácido ou básico, conferindo acidez ou basicidade para a água deionizada.

As misturas foram mantidas sob agitação constante, em um agitador horizontal da Marca FANEM (Modelo 2540), em temperatura controlada de 20 °C até a obtenção dos valores de pH constante nos frascos.

4.1.1.6 – Determinação dos grupos funcionais de acordo com o método de Boehm

A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm em 1994. A neutralização de álcalis é um método volumétrico de neutralização ácido-base. Os grupos básicos são neutralizados por HCl e os grupos ácidos, carboxílicos,

lactônicos e fenólicos, cuja acidez é maior para os grupos carboxílicos, intermediária para os grupos lactônicos e fraca para os grupos fenólicos, são neutralizados por diferentes bases (Boehm, 2002).

Os grupos carboxílicos são neutralizados por bicarbonato de sódio (NaHCO_3). A utilização de carbonato de sódio (Na_2CO_3) é capaz de neutralizar os grupos carboxílicos e lactônicos e o hidróxido de sódio (NaOH), por sua vez, neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos (Boehm, 2002; Cambuim, 2009). O procedimento para a obtenção dos grupos ácidos e básicos seguiu as recomendações de Cambuim (2009) e o experimento foi realizado em duplicata.

Para a obtenção dos grupos ácidos, amostras de carvão ativado foram pesadas analiticamente (0,50 g) e acondicionadas em erlenmeyers de 250 ml. Para cada amostra foram adicionados 50 mL da solução padronizada de NaOH (0,1 N), Na_2CO_3 (0,1 N) e NaHCO_3 (0,1 N). Os erlenmeyers foram hermeticamente fechados e agitados em agitador horizontal de bancada durante 24 horas. Posteriormente, as amostras foram filtradas e retiradas alíquotas de 10 mL. Para a alíquota de 10 mL de NaOH , adicionou-se 15 mL da solução de HCl (0,1 N) e o indicador fenolftaleína, titulando-as por retorno com a solução de NaOH . Para as alíquotas de 10 mL de Na_2CO_3 e de NaHCO_3 , adicionou-se 15 mL e 20 mL de HCl , respectivamente, e o indicador fenolftaleína. Ambas foram submetidas ao aquecimento, até o início da ebulição. Depois de resfriadas, as alíquotas foram tituladas com a solução padrão de NaOH . Testes em branco, sem o carvão ativado, também foram realizados seguindo a mesma metodologia. Os resultados foram expressos em mEq/g.

A quantidade de cada grupo ácido (mEq) foi determinada a partir da diferença do volume de solução gasta de NaOH , na titulação da amostra e na titulação do branco. A quantidade de grupos carboxílicos foi determinada por meio da titulação da alíquota de Na_2CO_3 . A quantidade de grupos lactônicos foi determinada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados no resultado da titulação de Na_2CO_3 e NaHCO_3 . A quantidade de grupos fenólicos foi calculada por meio da diferença dos grupos encontrados na titulação de NaOH e NaHCO_3 . A Equação 4.1 mostra com detalhes a aplicação desse conceito para a obtenção dos valores.

$$mEq = V_T \cdot N_b (V_{am} - V_b) / V_{al} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde:

V_b e V_{am} = volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto nas titulações do volume do branco e do volume da amostra (mL);

V_T = volume total da solução de HCl, NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃ (mL);

V_{al} = volume da alíquota do filtrado (mL);

N_b = concentração da solução de NaOH (Eqg/L)

Procedimento semelhante ao da obtenção dos grupos ácidos superficiais foi utilizado na determinação de grupos básicos, porém as amostras de carvão permaneceram em contato com a solução de HCl (0,1 N). Após a filtração, uma alíquota de 10 mL foi retirada e a fenolftaleína foi adicionada, titulando-se com solução padrão de NaOH (0,1 N). Para calcular a quantidade de grupos básicos, utilizou-se a Equação (4.1), porém, os termos dentro do parêntese são invertidos ($V_b - V_{am}$).

4.1.1.7 – Caracterização textural BET das amostras de carvão ativado

A caracterização textural BET se baseou na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), por ele ser um gás apolar e de baixo custo (Cosnier *et al.*, 2005; Schreiber *et al.*, 2005; Teixeira *et al.*, 2001). Para o cálculo, foi empregada a equação deduzida por Emmet, Brunauer e Teller (BET), permitindo a determinação do volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido.

Além de permitir estimar a área dos adsorventes, essa análise fez uso de dois métodos sugeridos na literatura para o cálculo da largura de poros e área de microporos: i) método BJH (Barret-Joyner-Halenda), no qual se observa a distribuição da largura de poros baseado na equação de Kelvin; ii) método HK (Horvath-Kawazoe) no qual se encontra a distribuição de largura de poros, baseado no potencial de Lennard-Jones. A aplicação desses métodos é, somente, para valores escolhidos à baixa pressão (Quantachrome, 2000),

ou seja, a relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorvato, na faixa de valores de pressão relativa (P/P_0) entre 0,05 e 0,35 (região BET). O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas (Le Page *et al.*, 1987; Suzuki, 1990; Coutinho *et al.*, 2001).

A adsorção física é o processo predominante para um gás ou vapor abaixo da temperatura crítica (pressão de vapor de saturação P_0). A pressão foi expressa pela pressão relativa, P/P_0 , e a quantidade adsorvida pode ser expressa pela massa de gás ou volume reduzido a CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão) por unidade de adsorvente.

4.1.1.8 – Caracterização dos carvões ativados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química Qualitativa por Microsonda (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica mais indicada para a visualização de diversos materiais devido ao aumento que essa técnica proporciona para a observação de suas superfícies (Duarte *et al.*, 2003).

Por meio da versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise é possível captar e medir diversas radiações provenientes da interação elétron-amostra. Dentre os parâmetros determinados por essas técnicas, informações sobre a topografia da superfície e composição de materiais são os mais utilizados (Maliska, SD).

Na microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. A interação desse feixe de elétrons com a superfície da amostra gera uma série de radiações emitidas como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, entre outros. Para a microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse na formação de imagens são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e os elétrons retroespalhados fornecem imagens características da variação da composição (Maliska, SD).

4.1.1.9 – Caracterização dos carvões ativados por Difração de Raios-X (DRX)

De acordo com Albers *et al.* (2002), os métodos cristalográficos podem determinar como a estrutura molecular está arranjada. Na maior parte dos sólidos os átomos estão ordenados em planos cristalinos e separados por distâncias de mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda de raios-X. Quando um feixe de raios-X é incidido sobre os cristais, ocorre a penetração do raio na rede cristalina interagindo com os átomos presentes desencadeando o fenômeno da difração, técnica conhecida por difração de raios-X (DRX).

A substância sólida se apresenta sob duas formas: a) amorfa, onde os átomos estão arranjados de forma aleatória, muito similar a aleatoriedade encontrada nos líquidos; b) cristalina, onde os átomos estão arranjados em um padrão regular e são determinados por três dimensões do cristal, por exemplo, uma parede de tijolo que pode ser descrita pela forma e orientação de apenas um tijolo (Scintag Inc., 1999).

Aproximadamente 95% dos materiais sólidos podem ser designados como cristalinos. A técnica DRX é conhecida como “um novo método de análise química” onde toda a substância cristalina gera um padrão conhecido e a mesma substância sempre gerará o mesmo padrão. Dessa forma, o padrão de determinada substância é como uma digital dessa substância. Esse método é também ideal para identificar superfícies policristalinas e amorfas. Cerca de 50.000 compostos inorgânicos e 25.000 compostos orgânicos estão catalogados no *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) (Scintag Inc., 1999).

4.1.1.10 – Caracterização dos carvões ativados por Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS), também conhecida por ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), é uma técnica sensível ao estado das superfícies e tem como princípio promover a excitação de um fotoelétron ao irradiar a amostra com raios-X, de preferência monoenergético.

A identificação dos elementos encontrados na superfície de um carvão ativado por meio da análise XPS, foi feita diretamente pela determinação das energias de ligação das linhas de emissão dos fotoelétrons. Os fótons de raios-X têm um poder de penetração no sólido na ordem de 1 a 10 micrômetros, dependendo da sua energia e do material. Porém, somente os elétrons próximos à superfície da amostra contribuem. A interação dos fótons com os átomos na região da superfície causa a emissão dos elétrons pelo efeito fotoelétrico. A identificação dos elementos presentes na superfície do sólido é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons (Klein, 2005).

4.1.1.11 – Caracterização dos carvões ativados por Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. Comumente, são utilizadas as bandas de vibração que ocorrem entre 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} para a interpretação dos espectros do infravermelho com transformações de Fourier (FTIR). As vibrações moleculares podem ser classificadas em estiramentos e deformações, conforme descrito a seguir.

Uma vibração com deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de estiramentos correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos das moléculas se alterem.

Pode-se estimar a frequência aproximada das deformações pela aplicação da lei de Hooke. Os grupamentos superficiais que têm momentos dipolo intenso dão origem, em geral, a absorções intensas no infravermelho (Silverstein *et al.*, 2007).

4.1.1.12 – Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13 (RMN ^{13}C)

A RMN ^{13}C é uma técnica espectroscópica que se baseia na absorção de energia na faixa da radiação das radiofrequências. Sob o entender de Vollhardt e Schore (2003), a espectrometria de RMN de carbono-13 é potencialmente útil, afinal, todos os compostos orgânicos contêm esse elemento. Assim, a RMN ^{13}C é essencial para a identificação de diferentes classes de compostos orgânicos, ou seja, os grupos funcionais.

A RMN de carbono utiliza um isótopo natural pouco abundante, o ^{13}C , pois o isótopo mais abundante do carbono, carbono 12, não é ativo para a RMN. O carbono-13 existe na natureza com abundância relativa de 1,11% e por isso requer um tempo maior para a análise de RMN em comparação com o hidrogênio, cuja abundância é 100%.

A técnica de RMN ^{13}C em estado sólido, denominada CP/MAS (Polarização Cruzada e Giro no Ângulo Mágico) possibilita utilizar a polarização dos hidrogênio presentes na molécula para obter somente os sinais de ^{13}C nos espectros em um tempo relativamente curto.

4.2 – ETAPA 2: DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA

A segunda etapa do trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção dos carvões ativados, previamente caracterizados. Para tal, foi cultivada a cepa T3 de *Cylindrospermopsis raciborskii* para a produção das saxitoxinas a serem estudadas. A água de estudo (AE) consiste da lise do cultivo da cepa de *Cylindrospermopsis raciborskii*, produtora de saxitoxinas (item 4.2.1).

A determinação da capacidade adsortiva de cada adsorvente foi avaliada por meio da cinética de remoção e isoterma de adsorção, estabelecida conforme a metodologia proposta pela *American Society for Testing and Materials*, ASTM (2000), referente à norma D3860-98. A metodologia para a obtenção das isotermas de adsorção está descrita nos itens 4.2.3 e 4.2.4.

Como o próprio nome sugere, a palavra isoterma implica que o experimento seja conduzido em temperatura controlada, entre outros fatores. A norma americana recomenda uma temperatura de 20 °C para a condução dos experimentos. A temperatura selecionada neste trabalho foi de 19 °C.

4.2.1. Água de Estudo (AE)

A cepa T3 foi fornecida pelo LETC (Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

O cultivo da cepa tóxica de *Cylindrospermopsis raciborskii* foi realizado no Laboratório de Análises de Água (LAA), em meio de cultura preparado com 13 sais orgânicos e inorgânicos (ASM-1) previamente esterilizado (pH 7,0 a 8,0) e em condições necessárias de luminosidade, temperatura e foto-período de 12 horas (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Sala de cultivo da cepa de *Cylindrospermopsis raciborskii*.

Para a liberação das toxinas intracelulares utilizadas nos experimentos de adsorção, fez-se uso do método de gelo/degelo, realizando-se o congelamento e descongelamento por três vezes consecutivas, com o cultivo na fase exponencial. Após ocorrer o rompimento, ou lise da célula, a toxina foi liberada para o meio líquido. O material lisado foi filtrado em membranas, da marca Millipore. Inicialmente foram utilizadas membranas de microfibras de vidro com retenção de 8 µm e 1 µm e, posteriormente, membranas de éster de celulose com retenção de 0,45 µm, assegurando-se que os fragmentos de células fossem removidos.

4.2.2 – Preparo dos Carvões

As normas referentes à quantificação ou determinação de cada um dos parâmetros incluídos na etapa de caracterização exigem que os carvões ativados granulares sejam moídos até que pelo menos 95% de sua massa passe pela peneira de numeração 325 da ABNT, correspondente a partículas menores que 45 micrômetros. A exigência confere com os cuidados quanto à cinética e à capacidade de adsorção dos carvões ativados, mencionada no item 3.2.1. A determinação granulométrica seguiu as recomendações da NBR 12075 MB-3412 (ABNT, 1991). As amostras pulverizadas também foram peneiradas para verificação da granulometria.

As amostras sob a forma granular (MAD 3, OSSO, COCO 1, COCO 2 e BTM), Tabela 4.1, foram pulverizadas por atrito, em um moinho da marca VEB MEDIZINTECHNIK (Modelo: ESM 1), localizado no Departamento de Geoquímica e Recursos Minerais da Universidade de Brasília.

Depois de secas para a retirada da umidade, as amostras de carvão ativado foram pesadas e uma suspensão de carvão ativado foi preparada, adicionando-se 20 mL de água deionizada em cada amostra pesada.

A Figura 4.3 mostra o equipamento montado e a Figura 4.4 mostra detalhes da panela de ferro onde os carvões ativados granulares foram colocados. A limpeza da panela, entre uma amostra e outra, foi feita cuidadosamente com quartzo por ser um material que não a danifica e não causa contaminação das amostras.



Figura 4.3 – Moinho utilizado na pulverização das amostras de CAG.



Figura 4.4 – Detalhes da panela sem e com amostra de CAG.

Os frascos contendo a suspensão foram colocados em um dessecador acoplado a uma bomba a vácuo (Figura 4.5) e mantidos sob condição de subpressão (600 psi) durante doze horas, até o momento de serem utilizados nas isotermas.

O objetivo desse procedimento foi garantir que o vácuo retirasse todo o ar dos interstícios do carvão substituindo-o por água, buscando facilitar o mecanismo de transporte durante a adsorção das saxitoxinas.



Figura 4.5 – Dessecador acoplado a bomba a vácuo.

4.2.3 - Determinação do Tempo de Equilíbrio de Adsorção

O tempo de equilíbrio de adsorção é aquele no qual o adsorvente é colocado em contato com o adsorvato, em um tempo suficientemente longo e temperatura constante, até que o equilíbrio seja atingido. A condição de equilíbrio ocorre quando o carvão atinge a saturação, ou seja, aquela condição em que não haja mais adsorção de compostos e a taxa de dessorção passa a ser igual à de adsorção. A obtenção das isothermas é realizada sob agitação, devido aos fatores indicados no item 3.2.1.1.

A norma americana D3860-98, ASTM (2000), recomenda um tempo de contato de duas horas para esse equilíbrio, porém alguns carvões ativados podem levar cerca de sete dias para atingir o equilíbrio. Devido às características únicas de cada carvão ativado, a investigação do tempo de equilíbrio foi conduzida individualmente, em duplicata. A quantidade de saxitoxinas adsorvidas em μg por mg de carvão ativado (q_e) foi determinada usando-se a Equação 4.2.

$$q_e = (C_i - C_e) * V_T / M_c * 1000 \quad \text{Eq. (4.2)}$$

Onde:

C_i = concentração inicial de saxitoxinas na água de estudo ($\mu\text{g/L}$);

C_e = concentração de saxitoxinas na água de estudo no equilíbrio ($\mu\text{g/L}$);

V_T = volume total da água de estudo utilizada (mL);

M_c = massa de carvão ativado utilizada (mg).

O tempo necessário para o equilíbrio de cada carvão ativado foi determinado por meio de experimentos onde a concentração das saxitoxinas permaneceu constante, juntamente com a dosagem dos carvões, variando-se apenas o tempo de contato, como por exemplo: zero (com carvão, sem agitação), duas, quatro, seis, oito, doze e vinte e quatro horas, conforme o esquema da Figura 4.6.

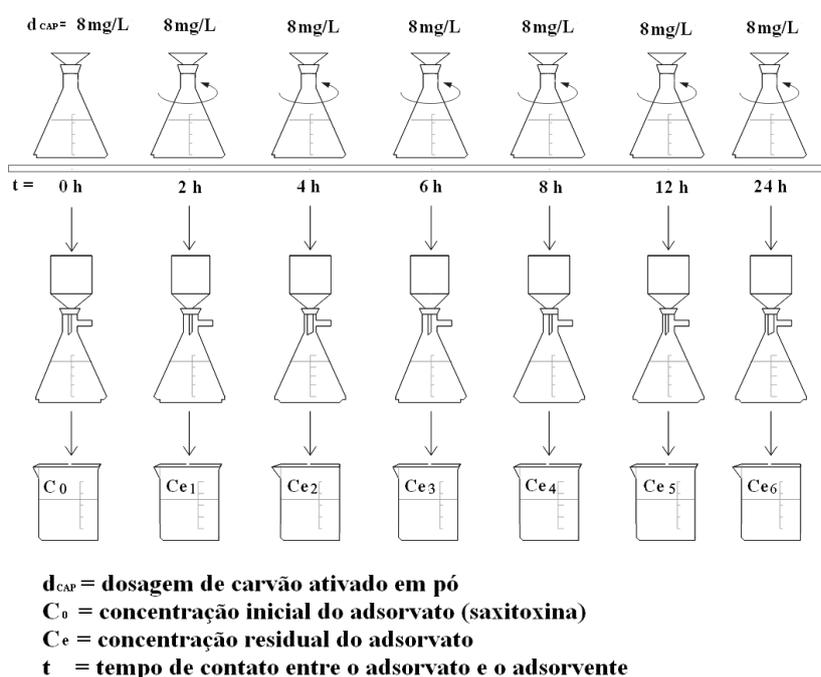


Figura 4.6 – Esquema do ensaio de determinação do tempo de equilíbrio de adsorção.

Dosagens de 8 mg/L de carvão ativado foram distribuídas em erlenmeyers contendo 2 mg de carvão ativado e 250 mL do material obtido a partir da lise do cultivo de *Cylindrospermopsis raciborskii* (água de estudo - AE).

Optou-se por não agitar a amostra zero para inferir sobre o comportamento do carvão ativado diante da adsorção de saxitoxinas sem que houvesse agitação. Uma condição experimental sem o uso de carvão ativado também foi avaliado para o monitoramento da concentração das saxitoxinas na água de estudo.

Vale ressaltar que os carvões ativados foram adicionados à água de estudo (AE) com um intervalo de 30 minutos, entre um e outro, para assegurar que o tempo a ser gasto com a filtração de cada amostra não interferisse no tempo de contato estabelecido. Assim, deu-se início à contagem do tempo de contato em busca do equilíbrio de cada carvão ativado.

Após a adição do carvão ativado na AE, a mistura foi mantida sob agitação, com exceção da amostra zero, em um agitador horizontal de bancada da Marca FANEM (Modelo: 2540) de acordo com a Figura 4.7, com velocidade ajustada de forma a garantir que o carvão se mantivesse em suspensão até atingir os tempos estipulados.



Figura 4.7 – Agitador horizontal da Marca FANEM (Modelo 2540) utilizado para agitação das amostras durante os experimentos para obtenção das isotermas.

O controle da temperatura do experimento foi realizado em uma sala climatizada sob temperatura constante. A temperatura da água de estudo foi simulada com um erlenmeyer, contendo o mesmo volume de água do experimento, e um termômetro, uma vez que o agitador de bancada não era munido de termostato.

Depois de decorrido o tempo de agitação, uma pequena fração da amostra foi submetida à leitura dos valores de pH, o restante da amostra foi filtrada (Figura 4.8) em membrana 0,22 µm, marca Millipore, e submetida à análise para a determinação de saxitoxinas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e comprimento de radiação ultra violeta (UV) 254 nm para o monitoramento da matéria orgânica, com o objetivo de verificar sua possível interferência (Pelekani e Snoeyink, 1999).



Figura 4.8 – Procedimento de filtração dos carvões ativados e carvão retido na membrana.

4.2.4 - Determinação da Capacidade Adsorptiva dos Carvões Ativados

O procedimento para a obtenção da água de estudo é o mesmo descrito na determinação do tempo de equilíbrio de adsorção (item 4.2.3). A Tabela 4.5 apresenta as massas de carvões ativados sugeridas pela ASTM (2000) de acordo com a concentração de cianotoxinas e o volume da amostra a ser utilizada.

Tabela 4.5 – Massas de carvão e volumes de amostras para níveis de concentração de adsorvato (ASTM, 2000).

Concentração de Adsorvato (mg/L)	Volume de Amostra (mL)	Massa de Carvão Sugerida (g)
≤ 10	500	0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,025 e 0,05.
> 10; 100	100	0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 1,0; 2,0 e 4,0.
> 100	100	0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0.

A concentração de saxitoxinas na AE variou entre 10 e 100 µg/L. As massas de carvão ativado selecionadas levaram em consideração um volume de amostra igual a 250 mL. Assim, o ensaio para a determinação da capacidade adsortiva consistiu na adição de diferentes massas de carvão ativado em recipientes que continham a mesma concentração de saxitoxinas, conforme ilustrado na Figura 4.9.

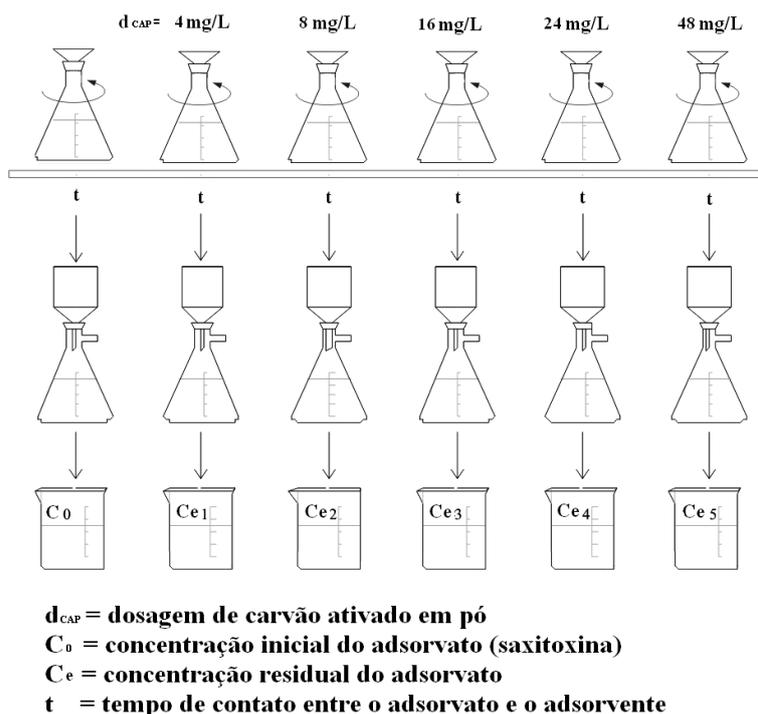


Figura 4.9 – Esquema da determinação da capacidade adsortiva.

Cada experimento foi realizado em duplicata, adicionando-se as dosagens de adsorventes mantidas em condições de subpressão durante doze horas aos erlenmeyers contendo a água de estudo. O tempo de contato utilizado nesta etapa foi o estipulado no item 4.2.3. O intervalo de 30 minutos para assegurar que o tempo a ser gasto com a filtração de cada amostra não interferisse no tempo de contato estabelecido foi respeitado, bem como os demais procedimentos descritos no item 4.2.3.

Com as informações obtidas dos ensaios (dosagem de carvão e concentração inicial e final de cianotoxinas) foi possível calcular a massa de saxitoxinas adsorvidas por unidade de carvão ativado e obter as respectivas isothermas e seus parâmetros característicos, como K e n , pelo ajuste da equação de Freundlich.

4.2.4.1 – Obtenção das isotermas de adsorção para o cultivo pré purificado em solução tampão de fosfato de potássio

Para a realização dos ensaios de adsorção para o cultivo pré purificado, em solução tampão de fosfato de potássio, selecionou-se os carvões ativados CAP ANLT, CAP OSSO e CAG BTM devido à diferente composição das matérias primas.

As massas de CAP foram pesadas individualmente, em becker, (0,4; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,4 mg) e postas em contato com 20 mL da solução tampão fosfato com valor de pH=6,0 (metodologia descrita no item 4.2.5.3) e submetidas à subpressão de 600 psi durante 12 horas (item 4.4.2).

Em seguida, essa suspensão foi adicionada a 25 mL do cultivo pré purificado, com valor de pH ajustado para 6,0 (NaOH 6N). A limpeza dos frascos que continham a suspensão, para a retirada de finos, foi realizada com um volume de 5 mL de solução tampão fosfato pH=6,0 isenta de carvão ativado, alcançando-se um volume final de 50 mL.

Cada frasco foi inserido no agitador horizontal com uma diferença de 15 minutos para garantir o tempo de filtração. Depois de decorrido o tempo de contato de 4 horas, as amostras foram filtradas e armazenadas no congelador, para posterior determinação das concentrações de cianotoxinas por meio da técnica de CLAE.

- *Teste para a verificação de possíveis transformações das variantes de saxitoxinas de acordo com a alteração no valor do pH do cultivo pré purificado*

Para a realização desse ensaio, que teve com objetivo verificar as transformações das variantes de saxitoxinas de acordo com o aumento do valor do pH, fez-se uso do extrato pré purificado.

O ensaio consistiu da utilização de 25 mL do extrato pré purificado naturalmente ácido (pH=2,5), devido ao ácido acético utilizado na reconstituição durante o processo de

extração e pré purificação, descritos no item 4.2.5.2. Partindo-se do princípio de que o valor de pH igual a 2,5 seria o primeiro ponto avaliado, coletou-se uma alíquota de 1 mL para a leitura em CLAE. Em seguida, as amostras tiveram o valor de pH elevado aos poucos, em uma faixa variando de 2,5 a 11, com a utilização de NaOH (6N). Em cada etapa foram retiradas alíquotas de 1 mL para a leitura em CLAE. O ensaio foi conduzido em duplicata. Os valores de pH investigados foram em torno de: 2,5; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11 e 12.

- *Identificação de variantes GTX no cultivo pré purificado*

Apesar de o enfoque deste trabalho ter sido direcionado à detecção de variantes específicas de saxitoxinas (neo-STX, dc-STX e STX), sabe-se que uma cepa pode apresentar diversas variantes de STX e por esse motivo resolveu-se fazer um monitoramento das variantes disponíveis nos padrões adquiridos pelo Laboratório de Análises de Água (LAA), Universidade de Brasília.

A acessibilidade aos padrões de determinadas cianotoxinas, como é o caso das saxitoxinas, é difícil, pois essas variantes são consideradas armas químicas e biológicas. O LAA possui, além dos padrões das variantes propostas no estudo, padrões para a identificação das variantes GTX 1 e 4, GTX 2 e 3 e GTX 5.

A fase móvel para a detecção das variantes STX é diferente da aplicada para a detecção das variantes GTX (Oshima, 1995), onde, a principal diferença entre uma e outra é a adição ou não de acetonitrila. Em outras palavras, a mesma amostra deve ser lida em fase móvel específica para a detecção das toxinas não sulfatadas (STX) e sulfatadas (GTX).

De acordo com o comentado anteriormente, as saxitoxinas competem pelo sítio de adsorção do carvão ativado, com uma série de outros compostos. Assim, a existência ou não das variantes GTX, e outras variantes não possíveis de serem identificadas no cultivo obtido por meio da cepa T3 de *Cylindrospermopsis raciborskii* foi relevante.

4.2.5 – Métodos Analíticos

Os métodos analíticos utilizados durante o procedimento de obtenção das isotermas são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros avaliados e seus respectivos métodos e equipamentos.

Parâmetro	Método	Preservação da Amostra	Equipamento
pH	Potenciométrico	Leitura Imediata	Orion-310
Absorbância UV (254 nm)	Espectrofotométrico	Leitura Imediata	HACH DR/4000U
Temperatura (°C)	Leitura direta	Leitura Imediata	Termômetro de mercúrio
Manutenção do valor do pH	Lamitina Lab Protocols (2007)	Leitura Imediata	Orion-310
Pré Purificação (µgSTX/L)	Rositano <i>et al.</i> (1998)	Congelamento	Rotaevaporador, Buchi Water Bath B-480/Orion-310
Saxitoxinas (µg/L)	CLAE com derivatização pós-coluna e detecção de fluorescência	Filtração em membrana 0,22 µm/Congelamento	CLAE/Shimadzu Fluorescence Detector RF-10A xL

4.2.5.1 – Detecção e quantificação das saxitoxinas

Os métodos comumente utilizados para a detecção de cianotoxinas em águas são os bioensaios, os imunoenaios e os ensaios químicos. Os métodos químicos e os imunoenaios têm se destacado por sua sensibilidade e confiabilidade, porém, a tendência é minimizar a utilização de mamíferos em testes de laboratório.

A variação das saxitoxinas é quantificada satisfatoriamente pelo *kit* RIDASCREEN®FAST (imunoenensaio enzimático para determinação quantitativa de saxitoxinas e toxinas de algas

relacionadas a mexilhões, com limite de detecção de 50 ppb e tempo de incubação de 30 minutos) com 100% de detecção, porém para as variantes goniautoxina (GTX) 2 e 3, decarbamoilsaxitoxina (dc-STX) e neosaxitoxina (neo-STX) os limites de detecção se concentram em 70%, 20% e 12%, respectivamente. Dessa forma, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é uma técnica bastante utilizada para a detecção de diversas toxinas, entre elas as saxitoxinas.

A Cromatografia Líquida com detecção de fluorescência, CLAE-FLD, é comumente utilizada para a análise de saxitoxinas. A base do método é a conversão das saxitoxinas para derivados fluorescentes por meio da oxidação das mesmas. A temperatura da reação de oxidação e o valor do pH influenciam consideravelmente na produção dos derivados fluorescentes das saxitoxinas revelando uma interferência diferenciada para cada variante (Gago-Martinez *et al.*, 2001; Lawrence e Wong, 1996).

A CLAE é considerada a técnica analítica mais sofisticada, qualificando e quantificando precisamente as toxinas de cianobactérias (Azevedo e Magalhães, 2005; Orr *et al.*, 2004; Hoeger *et al.*, 2004; Welker *et al.*, 2002). A metodologia escolhida para a determinação da concentração de saxitoxinas foi a proposta por Oshima (1995) por ser uma técnica reconhecida mundialmente. A leitura das amostras foi realizada em cromatógrafo líquido de alta eficiência com derivatização pós-coluna e detecção de fluorescência (CLAE-FLD).

A metodologia de Oshima (1995) consistiu na injeção de uma amostra de saxitoxinas que foi conduzida até a coluna por uma fase móvel, adequada à leitura de cada variante, permitindo que as saxitoxinas e os compostos interferentes adsorvessem na coluna em tempos diferentes. Após passar pela coluna, a amostra recebeu continuamente uma solução de ácido periódico que permitiu a oxidação da amostra formando compostos fluorescentes, permitindo a detecção no fluorímetro. Porém, antes de chegar ao fluorímetro a amostra foi acidificada com ácido acético para cessar a reação.

A Figura 4.10 apresenta o sistema onde foram efetuadas as leituras cromatográficas, realizadas no Laboratório de Análises de Água-UnB: (1) bomba de alimentação para a fase móvel (Shimadzu LC-20AT), vazão igual a 0,8 mL; (2) injetor de amostra com *loop* de 100 µL; (3) coluna de fase reversa, onde os compostos mais polares são identificados por sua ordem de saída, (Fusion-RP 80A, C-18, 125 x 4,6 mm, 4 micron - Phenomenex); (4 e

5) bombas, uma para injeção do ácido periódico em tampão fosfato de potássio e a outra para injeção do ácido acético, vazão igual a 0,4 mL, cada; (6) reator pós-coluna constituído de um tubo de teflon (10 m de comprimento e 0,5 mm de diâmetro interno) aquecido a 80° C (Forno Shimadzu CTO-20A) e (7) detector de fluorescência (Shimadzu RF-551).

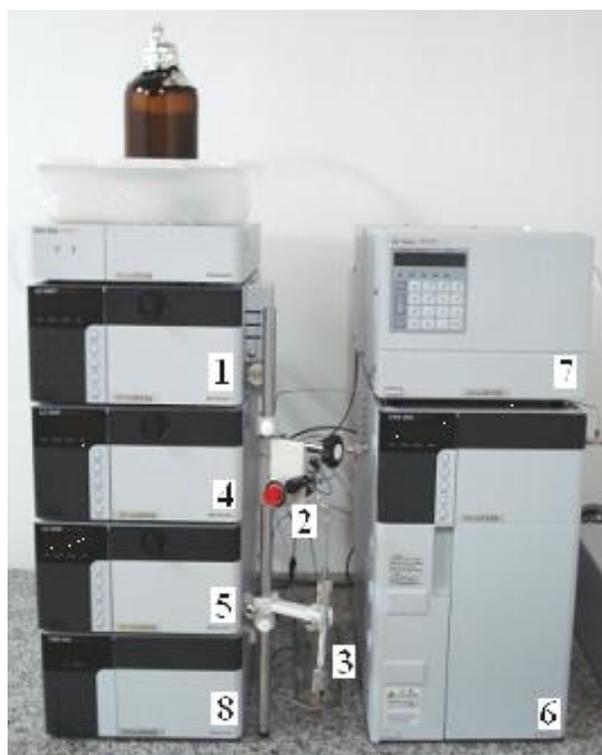


Figura 4.10 – Equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Por meio de um computador acoplado ao aparelho de CLAE, módulo 8 exibido na Figura 4.10, obteve-se um cromatograma cuja área e tempo de retenção de cada toxina foram comparados a uma curva de calibração realizada com padrões de saxitoxinas.

O tempo de retenção das variantes é proporcional a sua polaridade, ou seja, substâncias mais polares migram mais fácil e podem sair da coluna em tempos de retenção menores. Com as informações obtidas pela curva de calibração, calculou-se a concentração presente nas amostras. A Figura 4.11 exemplifica a leitura dos picos das saxitoxinas estudadas formados e respectivos tempos de retenção de um ponto padrão, durante a confecção da curva de calibração.

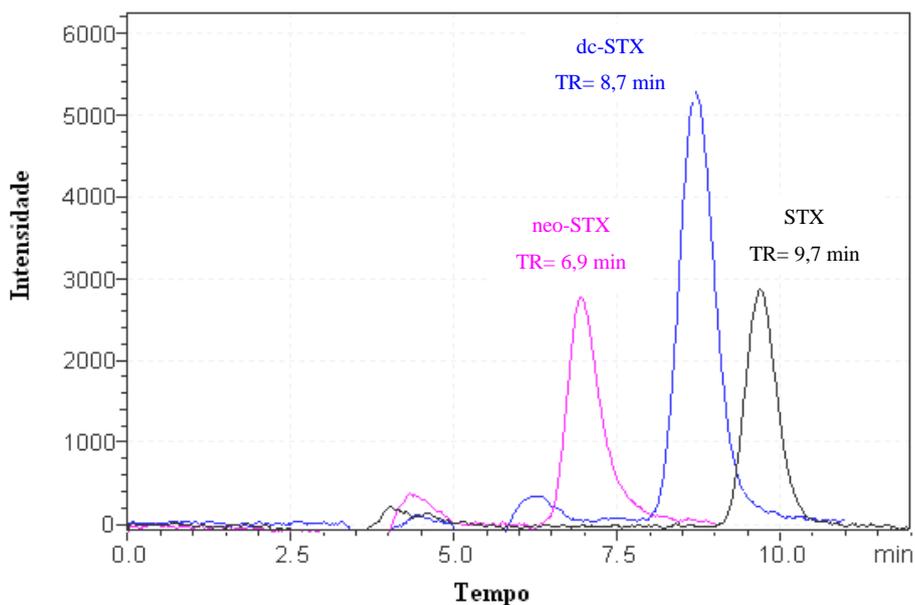


Figura 4.11 – Cromatograma dos padrões de neo-STX, dc-STX e STX

Em sua metodologia, Oshima (1995) fez uso da coluna cromatográfica C-8, enquanto que Arantes (2004) fez uso da coluna C-18 por ter se mostrado mais capacitada, em estudos realizados no Laboratório de Toxinologia/UnB, na separação das frações cromatográficas. Neste estudo foi realizado um breve teste, de simples conferência, para a determinação do tipo de coluna a ser utilizada, porém é coerente que uma cadeia carbônica mais longa (como é o caso da C-18) venha a reproduzir um melhor resultado, conforme observado. Na Figura 4.12 é apresentada uma descrição esquemática da CLAE com derivatização pós-coluna.

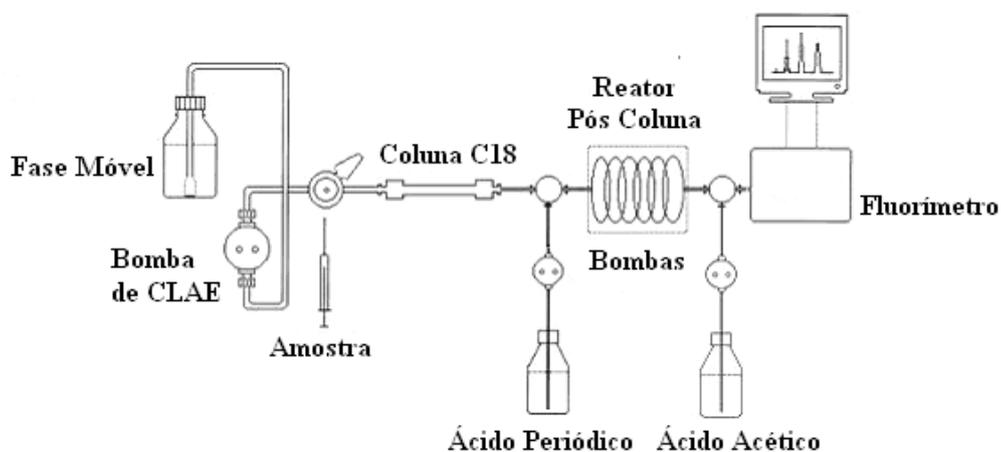


Figura 4.12 – Esquema do sistema de CLAE.

A importância da separação das frações cromatográficas é muito relevante uma vez que cada toxina adsorve na coluna em um tempo característico e são identificadas, por fluorescência em tempos equivalentes, podendo variar de equipamento para equipamento.

Uma das principais vantagens da separação é detectar os picos com nitidez, para que se possa calcular a área com precisão e assim calcular a concentração da toxina. Se os picos não são identificados em tempos plausíveis, uma variante da saxitoxina pode se misturar com outra comprometendo o resultado. Dessa maneira, o presente trabalho adotou a coluna C-18.

Devido ao injetor de 100 µL, o presente trabalho não teve problemas na identificação das concentrações de saxitoxinas em CLAE. Optou-se por estudar também o comportamento das saxitoxinas, quando pré purificadas, situação na qual constatou-se a diminuição substancial da concentração da matéria orgânica dissolvida.

4.2.5.2 - Procedimento geral de concentração e pré purificação das saxitoxinas na AE

Para a obtenção de amostras mais purificadas, denominada neste trabalho pré purificadas, seguiu-se o método de Rositano *et al.* (1998), onde foram utilizados cartuchos de carvões grafitizados, marca GRACE (*Grace Davison Discovery Sciences*) por ser considerado o mais apropriado para a retenção das saxitoxinas.

Muitas vezes, a concentração e pré purificação das amostras se faz necessária para a leitura em CLAE. A pré purificação das amostras tem como objetivo minimizar a interferência relativa à presença de outros compostos orgânicos, como por exemplo a matéria orgânica naturalmente presente no cultivo, facilitando a interpretação dos cromatogramas, enquanto que a concentração permitirá a detecção de baixas concentrações de saxitoxinas. O procedimento de pré purificação de acordo com Rositano *et al.* (1998), está descrito nos passos a seguir:

- i. Em um volume de 200 mL de água de estudo, adicionou-se 5 mL de ácido heptanosulfônico (0,1M/pH=2,0). Em seguida, ajustou-se o valor do pH da amostra para 2,0 com ácido fosfórico diluído, antes que fossem utilizadas;

- ii. O cartucho grafitizado foi condicionado com 10 mL de metanol (PA), 20 mL de água deionizada e 5 mL de ácido heptanosulfônico (0,1M) em uma vazão entre 1 e 2 mL/min;
- iii. Em seguida, sem que o cartucho secasse, a amostra foi condicionada sob a mesma vazão até que todo o volume (200 mL) passasse através da coluna. A finalidade dessa etapa foi reter as saxitoxinas no cartucho;
- iv. Ao término da passagem da amostra, as saxitoxinas foram eluídas com 10 mL de metanol (50%) e 10 mL de ácido acético (0,5 M), em frascos distintos;
- v. Os procedimentos descritos nas etapas ii, iii e iv foram realizados sem que o cartucho secasse entre uma etapa e outra;
- vi. A fração de ácido acético foi coletada em um balão de 25 mL de fundo chato e evaporada em rotaevaporador (45-50 °C) até que ficasse completamente seca;
- vii. Depois de seca a fração de ácido acético, adicionou-se ao mesmo balão a fração de metanol, coletada em tubos de ensaio, submetendo-a a evaporação no rotaevaporador, conforme descrito;
- viii. O extrato foi reconstituído em 40 mL de ácido acético (0,05 M) e armazenado no freezer até a utilização. Esse procedimento permitiu concentrar cinco vezes a amostra.

A Figura 4.13 apresenta o procedimento de ensaio e a Figura 4.14 apresenta o sistema de secagem da amostra em rotaevaporador.



Figura 4.13 – Procedimento do ensaio de extração da AE



Figura 4.14 – Procedimento de secagem das amostras extraídas

4.2.5.3 – Preparo da solução tampão fosfato de potássio

A adição do carvão ativado em solução promoveu a alteração dos valores do pH, depois de decorrido o tempo de agitação estipulado, durante os ensaios das primeiras isotermas de adsorção. Para a condução dos ensaios de adsorção com o cultivo pré-purificado, optou-se por fazer uso de uma solução tampão fosfato de potássio, pH=6,0, por ser um valor de pH mais adequado para as estações de tratamento de água.

Foram testadas duas metodologias. A primeira, descrita por Morita e Assumpção (2005), que fez uso de uma solução tampão fosfato de potássio monobásico, preparada a partir de KH_2PO_4 (1,0 M) e NaOH (0,1 M), essa última foi utilizada para a correção até o valor do pH de interesse. A segunda metodologia seguiu as recomendações da Lamitina Lab Protocols (2007) e fez uso do fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e dibásico (K_2HPO_4), ambos 1,0 M, onde o fosfato dibásico teve a função de corrigir o valor do pH da solução de fosfato monobásico para 6,0. A solução tampão fosfato foi filtrada a vácuo, com membrana de 0,45 μm (Millipore) e armazenada à temperatura ambiente.

O monitoramento da absorbância 254 nm para as duas metodologias propostas foi realizado, assim como para os valores da absorbância da água deionizada e para o cultivo

pré purificado, como uma maneira de estimar a presença de matéria orgânica, pois de acordo com Singer (1999), a absorvância em comprimento de onda de 254 nm serve como parâmetro para avaliar o conteúdo de carbono aromático dos constituintes orgânicos.

- *Teste de verificação do valor do pH das soluções tampões fosfato*

A verificação da manutenção dos valores do pH das soluções tampões preparadas foi monitorada no decorrer de 4 horas de agitação, mesmas condições realizadas para as isotermas, para garantir que não houvesse alteração nos valores de pH dos frascos contendo diferentes massas de carvão ativado.

O ensaio foi realizado para os pontos com a maior e menor massa de carvão ativado, que poderiam causar maior e menor influência e para os respectivos brancos (sem carvão). Esses ensaios foram conduzidos para as duas metodologias propostas de solução tampão de fosfato no valor de pH igual a 6.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Os carvões ativados caracterizados neste estudo são provenientes de diferentes matérias prima e, por consequência, apresentam diferentes composições. Os carvões ricos em lignina são resistentes devido à madeira (CAPs MAD e COCO).

Os carvões ativados de origem betuminosa (CAP BTM e CAG BTM) são provenientes da decomposição de restos de vegetais submetidos à condições de calor, pressão e profundidade, dando origem a turfa que ao compactar-se se transforma em betume. Normalmente, os carvões produzidos a partir da matéria prima osso apresentam um elevado teor de fosfato e de cálcio, entre outros compostos inorgânicos, resultando em uma matéria prima rica em fosfato de cálcio (CAP OSSO e CAG OSSO).

Os carvões ativados CAP BTM, CAP MAD 1, CAP OSSO, CAG OSSO, CAG COCO 1 e CAG COCO 2, foram obtidos por meio de ativação física. Os fabricantes das amostras CAP ANLT, CAG BTM e MAD 2 não informaram o método de ativação utilizado.

As análises de caracterização para as amostras de carvões ativados foram realizadas no Laboratório de Análises de Água (LAA) e em outras instituições, e são apresentadas e discutidas nesse item.

5.1.1 – Umidade e massa específica

As variações na umidade, além de serem características para cada carvão, dependem ainda das condições de armazenamento e clima. Mesmo que os carvões sejam armazenados de forma adequada, isto é, hermeticamente fechados e ao abrigo da umidade, é praticamente impossível assegurar que os valores de umidade se mantenham iguais, variando de região para região.

Os valores da massa específica real são de grande importância para cálculos de ensaios de sedimentação e determinação do índice de vazios. O valor da massa específica aparente do grão molhado é utilizado para o dimensionamento de colunas adsorptivas nas estações de tratamento de água para consumo humano, por exemplo.

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados dos ensaios dos teores de umidade, massa específica real e massa específica aparente dos carvões ativados estudados.

Tabela 5.1 – Resultados dos ensaios de umidade e massas específicas.

Carvão	Umidade (%)	Massa Específica Real (g/cm³)	Massa Específica Aparente (g/cm³)
CAP BTM	6,48	1,88	0,65
CAP OSSO	2,66	2,76	0,96
CAP MAD 1	8,29	1,88	0,43
CAP MAD 2	7,86	1,85	0,28
CAP ANLT	4,54	2,08	0,30
CAG MAD 3	10,96	1,90	0,41
CAG OSSO	1,99	1,99	0,91
CAG COCO 1	10,43	1,77	0,53
CAG COCO 2	9,64	1,87	0,49
CAG BTM	14,02	1,92	0,42

Para o sucesso dos ensaios das isotermas de adsorção é imprescindível que se retire a umidade dos carvões, pois esta pode interferir no peso das amostras mascarando o resultado e, por consequência, pode diminuir substancialmente a capacidade adsorptiva do carvão ativado.

Observa-se na Tabela 5.1, que os carvões ativados pulverizados e granulares produzidos pelos mesmos fabricantes, como é o caso das amostras CAP OSSO e CAG OSSO e das amostras CAP MAD 1 e CAG MAD 3, apresentaram valores próximos da massa específica real e aparente. Isso pode sugerir que os carvões ativados pulverizados sejam provenientes do peneiramento do carvão ativado granular, ou finos coletados para a utilização sob a forma de pó, uma vez que foram produzidas pelo mesmo fabricante.

Embora os carvões da matéria prima coco, CAG COCO 1 e CAG COCO 2, possuam valores semelhantes de ambas as massas específicas, não foram fabricados pela mesma empresa, o que pode indicar que a mesma matéria prima também pode influenciar nas características de carvões ativados produzidos sob as mesmas condições de ativação.

5.1.2 – Cinzas, material volátil e carbono fixo

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados do teor de cinzas, material volátil e carbono fixo.

Tabela 5.2 – Resultado dos ensaios do teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo.

Carvão	Cinzas (%)	Material Volátil (%)	Carbono Fixo (%)
CAP BTM	7,55	8,64	83,81
CAP OSSO	78,57	10,58	10,64
CAP MAD 1	11,10	13,27	75,63
CAP MAD 2	3,01	10,16	86,83
CAP ANLT	2,30	6,54	91,16
CAG MAD 3	8,57	11,97	79,46
CAG OSSO	79,01	9,72	11,27
CAG COCO 1	6,79	9,71	83,50
CAG COCO 2	8,48	10,36	81,19
CAG BTM	9,34	9,23	81,42

Segundo Mucciaccito (2006), o teor de cinzas é dependente do tipo de matéria prima e do processo de fabricação ao qual o carvão ativado foi submetido. Compreende o resíduo após a ignição da substância, sob condições específicas. A presença de grandes quantidades de cinzas pode fazer com que o carvão ativado adsorva preferencialmente a água, devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato de interesse (Moreno-Castilla, 2004). As cinzas podem ainda modificar o valor do pH ou contaminar o meio.

Montes-Morán *et al.* (2004), afirmam que impurezas inorgânicas, como as cinzas, têm a propriedade de tornar os carvões básicos e, portanto, usualmente são encontradas em

maiores teores nesses carvões. Os carvões CAP OSSO e CAG OSSO apresentaram as maiores porcentagens de cinzas dentre os dez carvões estudados, portanto podem ser considerados básicos (Tabela 5.2).

Brito e Barrichello (1977) estudaram dez amostras de carvão ativado vegetal e os valores encontrados para o teor de cinzas variaram entre 0,2 e 1,0%. Ao observar a Tabela 5.2 percebe-se que, analisando somente os carvões de origem vegetal, mesmo os carvões que possuem os valores mais baixos de cinzas, ainda são altos quando comparados aos valores obtidos por Brito e Barrichello (1977), o que pode configurar maiores quantidades de impurezas, embora a matéria prima seja a mesma.

Em geral, como pode ser observado na Tabela 5.2, os valores do teor de carbono fixo obtidos são maiores do que os valores encontrados por Brito e Barrichello (1977), com exceção das amostras CAP OSSO e CAG OSSO, enquanto os teores de voláteis são mais baixos (8,3 a 13%). O teor de carbono fixo encontrado por esses pesquisadores se manteve em uma faixa entre 73,5 e 78% e o teor de voláteis entre 22 e 25,6%. Vale lembrar que o teor de voláteis e o teor de carbono fixo são inversamente proporcionais, ou seja, quando um aumenta o outro diminui.

O carvão vegetal é rico em lignina e carboidratos, tais como a celulose (CAPs MAD e COCO). Geralmente, os carvões vegetais apresentam elevado teor de carbono, como pode ser observado na Tabela 5.2 e, mais adiante, na Tabela 5.9. Teores mais altos de carbono podem implicar em menores quantidades de impurezas presentes na superfície dos carvões ativados.

A decomposição de restos de vegetais concomitantemente às condições de calor, pressão e profundidade, que, quanto mais elevadas, maior a porcentagem de carbono no carvão, dão origem à turfa, que por sua vez se comprime tornando-se cada vez mais compacta, transformando-se em carvão betuminoso, como é o caso das amostras CAP BTM e CAG BTM. A composição do carvão animal da matéria prima osso é discutida no item 5.1.4.

As semelhanças entre os teores de cinzas, material volátil e carbono fixo para as amostras da matéria prima osso, foram também percebidas para as amostras CAP MAD 1, CAG MAD 3, CAG COCO 1 e CAG COCO 2, conforme comentadas no item 5.1.2. Dessa

forma, as amostras CAG OSSO, CAG MAD 3 foram desconsideradas por se entender que se tratam da mesma amostra de carvão ativado, uma vez que apresentam resultados semelhantes destas análises e foram produzidas pelos mesmos fabricantes. A amostra CAG COCO 1 foi desconsiderada por ser da mesma matéria prima que a amostra CAG COCO 2 e por apresentar resultados semelhantes destas análises, embora de diferentes fabricantes. As amostras CAP BTM e CAG BTM não foram desconsideradas, no momento, por terem apresentado resultados distintos (Tabela 5.1).

5.1.3 – Valores de pH e de Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH_{PCZ} corresponde a valores de pH constantes, depois de o sistema ter atingido o equilíbrio, significando que a superfície do carvão ativado comporta-se como um tampão. As duas metodologias testadas para o pH_{PCZ} mostraram valores equivalentes, mas recomenda-se a descrita por Moreno-Castilla *et al.* (2000) por ser considerada mais simples.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados das determinações dos valores de pH e do ponto de carga zero para os carvões selecionados no item 5.1.2.

Tabela 5.3 – Resultado dos ensaios da determinação dos valores de pH e do ponto de carga zero.

Carvão	pH	Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})
CAP BTM	9,8	9,4
CAP OSSO	9,3	8,7
CAP MAD 1	9,4	8,9
CAP MAD 2	9,7	9,4
CAP ANLT	6,8	6,6
CAG COCO 2	9,2	8,5
CAG BTM	8,4	6,7

Carvões com valores de pH_{PCZ} idênticos podem estar relacionados ao método ou condições de ativação semelhantes, revelando tipo e quantidade de grupos ionizáveis iguais (Pendleton *et al.*, 2001; Huang *et al.*, 2007).

De acordo com a Tabela 5.3, os valores de pH revelaram superfícies carregadas negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) significando que esses carvões possuem caráter básico, exceto para o carvão CAP ANLT que apresentou superfície neutra, uma vez que seu valor de pH é muito próximo ao respectivo valor de pH_{PCZ} ($\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{PCZ}}$). Nessas condições, de acordo com a teoria de que a superfície do carvão é positivamente carregada quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} e negativamente carregada quando o pH da solução é mais alto que o pH_{PCZ} (Bansal e Goyal, 2005), uma melhor adsorção ocorrerá se o valor do pH de trabalho não coincidir com o valor do pH_{PCZ} .

Os carvões da matéria prima betuminosa, de diferentes fabricantes, possuem valores de pH e pH_{PCZ} diferentes, sendo a amostra CAG BTM mais ácida do que a amostra CAP BTM. Portanto devem ser investigados nas futuras caracterizações e também na avaliação do comportamento de adsorção para as saxitoxinas.

5.1.4 – Número de iodo e índice de azul de metileno

Os resultados da determinação do número de iodo e do índice de azul de metileno para as amostras de carvão ativado são apresentados na Tabela 5.4. Os testes foram conduzidos em triplicata, de acordo com as normas anteriormente descritas. Valores da média e dispersões em termos do desvio padrão e coeficiente de variância foram considerados aceitáveis.

Tabela 5.4 – Resultado dos ensaios de determinação do número de iodo (NI) e índice de azul de metileno (IAM), em mg/g.

Carvão	NI (mg/g)	C.V. NI (mg/g)	IAM (mg/g)	C.V. IAM (mg/g)
CAP BTM	687	0,01	50	0,04
CAP OSSO	156	0,02	34	0,05
CAP MAD 1	844	0,01	183	0,02
CAP MAD 2	691	0,02	134	0,04
CAP ANLT	802	0,01	135	0,00
CAG COCO 2	761	0,04	125	0,02
CAG BTM	931	0,02	142	0,02

C.V.: coeficiente de variação = DESVIO/MÉDIA. Quanto menor, mais homogêneo é o conjunto de dados.

De acordo com a ABNT/EB 2133 (ABNT, 1991), o limite mínimo do número de iodo para carvões ativados pulverizados se restringe a 600 mg/g (Müller, 2008), enquanto que a AWWA estabelece o valor de 500 mg/g (Nasser *et al.*, 2001). Estima-se que a adsorção de 1 mg de iodo seja correspondente a 1 m² de superfície interna dos carvões ativados (El-Hendawy *et al.*, 2001), o que seria uma maneira de estimar a área superficial dos carvões ativados.

Para os carvões analisados, o número de iodo apresentou baixa remoção para a amostra CAP OSSO, seguida pelas amostras CAP BTM, CAP MAD 2, CAG COCO 2, CAP ANLT e CAG MAD 1. O carvão CAG BTM foi o que melhor adsorveu iodo, assim, há indícios de que o carvão com maior número de microporos seja o carvão mineral betuminoso granular (Tabela 5.4).

Na Tabela 5.4 observa-se que o valor do número de iodo obtido para a amostra CAP OSSO está abaixo do valor estabelecido pela norma brasileira. O carvão ativado da matéria prima osso possui o menor valor do número de iodo, quando comparado aos demais, sugerindo que esse carvão seja pobre em microporos e baixa área superficial BET.

Normalmente, carvões produzidos a partir da matéria prima osso apresentam um elevado teor de fosfato e de cálcio, entre outros compostos inorgânicos, em sua composição, resultando em fosfato de cálcio. Considerando a composição do osso, é de se esperar que os carvões produzidos a partir dessa matéria prima também sejam ricos nesses compostos.

Por outro lado, de acordo com a norma utilizada para a determinação do número de iodo, é necessário que se faça uma adição de ácido clorídrico à amostra de carvão ativado. Quando o ácido clorídrico é adicionado a esse tipo de carvão ele possibilita a formação de carbonato, diminuindo, potencialmente, a acidez do meio e o valor real do número de iodo da amostra¹. Em outras palavras, esse procedimento pode mascarar o resultado obtido e os

¹ Paschoalato, C. F. P. R. (2007). PROSAB/5: Relatório Parcial. “Remoção de Microcontaminantes de Água Superficial e Subterrânea”. Capítulo 6: Agrotóxicos. UNAERP.

valores apresentados na Tabela 5.4 devem ser avaliados considerando essa possibilidade. Na Tabela 5.5 são apresentados alguns resultados encontrados na literatura, que fizeram uso da mesma norma para a determinação do número de iodo descrita no item 4.1.1.1, para os carvões ativados da matéria prima osso, bem como os valores determinados neste trabalho e o informado pelo fabricante.

Tabela 5.5 – Resultado dos ensaios de determinação do número de iodo (mg/g) para os carvões ativados da matéria prima osso.

Carvão	NI¹	NI²	NI³	NI⁴	NI⁵	NI^F
CAP OSSO	12	NA	93	98	156	200
CAG OSSO	21	NA	NA	NA	148	-

NI: Número de Iodo (mg/g); 1) Kuroda (2006); 2) Martinez *et al.* (2008); 3) Silva (2005); 4) Müller (2008); 5) Presente trabalho; F) Fabricante; NA) Não Analisado; -) Não Informado.

Essa hipótese provavelmente foi considerada por Martinez *et al.* (2008) ao analisar amostras de carvão ativado da matéria prima osso, devido a ausência destes resultados. Kuroda (2006) encontrou valores inferiores do número de iodo para as amostras de osso quando comparados às demais. Silva (2005) e Müller (2008) encontraram valores similares do número de iodo para as amostras de osso.

O valor do número de iodo informado pelo fabricante para as amostras de carvão osso foi encontrado no estudo de Müller (2008) e é o mais próximo do resultado obtido no presente trabalho, 200 mg/g (Tabela 5.5).

Cabe ressaltar que os valores do número de iodo obtidos no presente trabalho, para as amostras dos carvões CAP BTM (687 mg/g) e CAG BTM (931 mg/g), são próximas dos valores informados pelos fabricantes (607 mg/g e 900 mg/g), respectivamente.

O valor do índice de azul de metileno pode ser um indicativo da quantidade de mesoporos presentes em uma amostra de carvão, conforme comentado anteriormente no item 4.1.1.1. Um limite mínimo do índice de azul de metileno que um carvão pode apresentar não foi encontrado na literatura brasileira, mas no Marrocos, por exemplo, esse limite é de 180 mg de azul de metileno para cada grama de carvão ativado VER JIS K (Baçaoui, *et al.*, 2001).

O azul de metileno é um corante catiônico e por isso ele interage com carvões que possuem sítios carregados negativamente, quando dispostos em solução. Os carvões oxidados possuem grupos superficiais ácidos e se ionizam quando dispostos em água produzindo sítios negativos COO^- , conferindo uma maior adsorção do corante azul de metileno (Bansal e Goyal, 2005). Para esses autores, quanto mais degaseificado for um carvão (carvões básicos), menor é a quantidade de grupos superficiais ácidos e menor a adsorção do azul de metileno. Isso se deve ao fato de que os grupos oxigenados são removidos, quase que por completo, quando submetidos a degaseificação a 950 °C, onde a concentração de COO^- é reduzida a quase zero e a adsorção de cátions é prejudicada.

Se a teoria de Bansal e Goyal (2005) se aplicasse aos resultados obtidos na Tabela 5.4, para o índice de azul de metileno, as amostras dos carvões CAP ANLT, CAP MAD 2, CAG COCO 2, CAP BTM e CAP OSSO tenderiam à neutralidade ou à presença significativa de grupos superficiais básicos. Por outro lado, o resultado do índice de azul de metileno obtido para o carvão ativado CAP MAD 1 pode sugerir que essa amostra apresente maior quantidade de grupos ácidos em sua superfície, além de ser a única amostra que se adequa a norma marroquina, atingindo o valor mínimo permitido para aceitação de um carvão ativado comercial, que é de 180 mg/g.

A amostra de carvão ativado proveniente da matéria prima osso foi a que apresentou menor adsorção de azul de metileno. Fazendo-se um comparativo com os dados do índice de azul de metileno obtido em outros trabalhos que fizeram uso da mesma norma japonesa, descrita no item 4.1.1.1, Martinez *et al.* (2008) encontraram valores nulos, enquanto Kuroda (2006) encontrou, para a amostra de carvão ativado granular, um índice de azul de metileno igual a 11,42 mg/g e para a amostra de carvão pulverizado o valor de 15,79 mg/g. No entanto, os resultados obtidos por Silva (2005) são superiores (CAP 50 mg/g) a todos os valores mencionados, inclusive aos obtidos no presente trabalho, conforme pode ser verificado na Tabela 5.4.

5.1.5 – Titulação de Boehm

Na Tabela 5.6 são apresentados os grupos de superfície ácidos e básicos obtidos pelo método de Boehm.

Tabela 5.6 – Caracterização dos grupos superficiais dos carvões pelo método de Boehm.

Carvão Ativado	Boehm (mEq/g)			
	Grupos Ácidos			Grupos Básicos (Total)
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	Básicos
CAP BTM	0	0	0,23	0,68
CAP OSSO	0,22	0	0,29	2,55
CAP MAD 1	0	0,26	0,05	0,67
CAP MAD 2	0	0,03	0,05	0,77
CAP ANLT	0	0	0,41	0,36
CAG COCO 2	0	0	0,23	0,51
CAG BTM	0	0	0,36	0,46

De maneira geral, para as amostras estudadas, os grupos lactônicos e fenólicos foram identificados com pouca sensibilidade por meio do método de Boehm o que permite inferir sobre duas hipóteses: (i) os carvões ativados possuem poucos grupos superficiais ácidos e (ii) o método de Boehm não foi capaz de caracterizar ou detectar todos os grupos “ácidos” presentes na superfície dos carvões ativados.

Conforme comentado no item 3.2.2.2, vale lembrar que os grupos lactônicos possuem caráter “ácido” somente quando o grupamento lactônico é rompido, em valores de pH baixos, levando a formação de ácidos carboxílicos e fenóis. Entretanto, a quantificação de grupos básicos parece ter sido satisfatória.

De acordo com a Tabela 5.6, apenas na amostra CAP OSSO foi possível a identificação de grupos carboxílicos pelo método de Boehm. A pouca sensibilidade apresentada na Tabela 5.6 pode ser futuramente investigada utilizando-se massas de carvão ativado superiores às que foram utilizadas por essa metodologia, pois a baixa identificação dos grupos funcionais de superfície pode estar relacionada a quantidade insuficiente de carvão ativado utilizada para efetuar a análise.

Por meio da Tabela 5.6, ao analisar os valores para o grupo fenólico, que confere acidez moderada às amostras, pode-se observar que as amostras CAP ANLT e CAG BTM se sobressaem.

A análise de Boehm quantificou os grupamentos básicos em quantidade superiores aos grupos ácidos. Assim, pode-se inferir que a presença dos grupamentos básicos para essas amostras estão em prioridade, especialmente para a amostra CAP OSSO que seria a mais básica.

5.1.6 – Análise textural BET e distribuição do tamanho de poros

A área BET de carvões ativados costuma variar entre 500 e 1.500 m²/g. Dependendo do método de ativação e/ou do tipo de matéria prima, a área superficial pode ser maior ou menor. A interpretação dos valores adquiridos durante a caracterização textural BET, proveniente dos ensaios de adsorção com o equipamento Autosorb-1C, foi realizada de acordo com a interpretação sugerida por Barret, Joyner e Halenda (BJH) e Horvath-Kawazoe (HK). A Tabela 5.7 apresenta os valores da área superficial BET, volume e distribuição do tamanho de poros de acordo com BJH.

Tabela 5.7 – Valores da área superficial BET, volume e distribuição do tamanho de poros de acordo com BJH.

Carvão	Área Superficial BET (m ² /g)	Volume Total Poros (cm ³ /g)	Distribuição do Tamanho dos Poros BJH (cm ³ /g)		
			Mic ¹	Mes ²	Mac ³
CAP BTM	609	1,1	0,8	0,3	0,03
CAP OSSO	147	0,4	0,1	0,2	0,10
CAP MAD 1	1.091	2,2	1,8	0,3	0,05
CAP MAD 2	905	1,6	1,2	0,3	0,04
CAP ANLT	851	1,3	0,8	0,4	0,17
CAG COCO 2	782	1,2	1,0	0,1	0,06
CAG BTM	1.107	1,9	1,1	0,5	0,12

1) Microporos; 2) Mesoporos; 3) Macroporos.

Para os carvões ativados estudados, Tabela 5.7, os valores da área superficial BET encontram-se entre 147 e 1.107 m²/g. Acredita-se que carvões que apresentem maiores áreas superficiais tenham um melhor desempenho em relação à adsorção de poluentes devido a uma possibilidade maior de preenchimento ou um melhor aproveitamento das áreas superficiais dos carvões ativados. Entretanto, a área superficial que desempenha um papel importante é apenas uma das variáveis que poderão influenciar na adsorção.

A Figura 5.1 apresenta a quantidade total de microporos, microporos primários e secundários e as quantidades de mesoporos e macroporos, de acordo com os valores apresentados na Tabela 5.7.

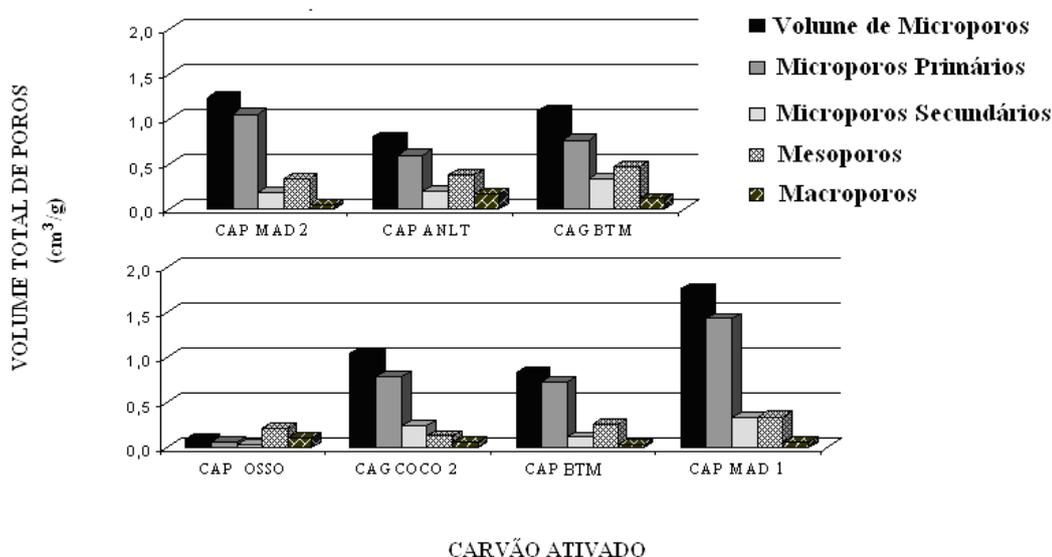


Figura 5.1 – Distribuição do volume de poros.

De acordo com a Figura 5.1, fica clara a presença predominante de microporos primários nas amostras estudadas quando se analisa a quantidade de microporos totais. Mesmo para o carvão da matéria prima osso, no qual a quantidade de microporos é pequena, a presença de microporos primários ficou evidenciada em relação aos microporos secundários. A Tabela 5.8 mostra a caracterização dos tipos de isoterma, presença e distribuição do tamanho de microporos de acordo com HK.

Tabela 5.8 – Caracterização do tipo de isoterma, porcentagem de microporos (BJH) e distribuição do tamanho dos microporos de acordo com HK.

Carvão	Tipo da Isoterma	Presença de Microporos (%)	Distribuição do Tamanho dos Microporos (HK)	
			Diâmetro do Poro (Å)	Volume do Poro (cm ³ /g)
CAP BTM	TIPO I	74,0	4 a 8	0,10
CAP OSSO	TIPO II	20,4	4 a 10	0,01
CAP MAD 1	TIPO I	82,0	4 a 6	0,20
CAP MAD 2	TIPO I	77,0	4 a 8	0,14
CAP ANLT	TIPO I	59,7	4 a 8	0,10
CAG COCO 2	TIPO I	85,0	4 a 7	0,11
CAG BTM	TIPO I	65,1	4 a 8	0,12

Sob o entender de Ciola (1981), as isotermas do tipo I indicam que os poros são do tipo microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos. Quando os microporos se encontram cheios com o adsorvato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional. As isotermas do tipo II são encontradas quando a adsorção ocorre em grãos não porosos ou com poros de grande diâmetro.

As isotermas do tipo I ocorreram em sua grande maioria e a presença majoritária de microporos foi percebida para 6 carvões ativados. Somente o carvão da matéria prima osso teve sua isoterma representada pelo tipo II, revelando-se pouco poroso, conforme comentado anteriormente.

Na Tabela 5.8, de acordo com a distribuição HK, percebe-se que os carvões essencialmente microporosos apresentaram um volume de poro preenchido entre 0,10 e 0,20 cm³/g e o diâmetro dos poros compreendidos entre 4 e 8 Å, faixa de tamanho de microporos primários e secundários. O carvão ativado da matéria prima osso apresentou baixa quantidade de microporos, porém não sua ausência completa. Ainda, apresentou o volume do poro preenchido em 0,01(cm³/g), confirmando uma área superficial BET pequena, e o diâmetro do poro compreendido entre 4 e 10 Å, abrangendo também a faixa de tamanho característica de microporos primários e secundários.

Em suma, as Tabelas 5.7 e 5.8 mostraram que a maioria dos carvões são microporosos embora as matérias primas sejam diversificadas. A amostra CAP OSSO possui quantidades balanceadas de microporos e macroporos, sendo a quantidade de mesoporos predominante.

5.1.7 – Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS)

A Tabela 5.9 apresenta os grupos encontrados na superfície das amostras de carvão ativado, obtidos a partir da análise de espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS). Os espectros das sete amostras de carvão ativados estão apresentados no Anexo A.

A ligação C-C corresponde aos carbonos alifáticos. Os grupos C-O e C=O são denominados, nessa ordem, éteres e cetonas. Ao que tudo indica, o carbonato pode ser resultado de interações do CO₂ com grupos residuais livres (OH) presentes na superfície do carvão durante a ativação.

Tabela 5.9 – Caracterização dos grupos superficiais presentes nas amostras de carvão.

Carvão	C-C (%)	C-O (%)	C=O (%)	Carboxílicos (%)	Carbonato/CO ₂ (%)	Plasmon (%)
CAP BTM	67,8	14,5	7,6	4,5	1,0	4,5
CAP OSSO	50,6	28,3	9,7	6,0	4,0	1,3
CAP MAD 1	67,9	9,9	8,5	5,0	1,0	7,7
CAP MAD 2	69,1	8,5	8,4	3,9	1,8	8,4
CAP ANLT	69,9	13,9	6,5	4,9	1,7	3,1
CAG COCO 2	66,8	10,4	9,3	5,2	1,3	6,9
CAG BTM	68,7	10,3	8,2	4,3	1,9	6,6

Os *plasmons* não caracterizam grupos funcionais específicos. Durante o procedimento da análise XPS, quando um elétron é ejetado na amostra, ele é ejetado com uma energia característica e gera uma vacância no átomo. O átomo pode se reorganizar e pode demandar um pouco de energia para realizar esse reordenamento podendo ocorrer o aparecimento de *plasmons*, *shake-ups* e *shake-offs*. Isso ocorre devido a transições internas no átomo, ou seja, uma parte da energia que seria destinada para a emissão do fotoelétron é gasta para outro fim.

Em outras palavras, os *plasmons*, os *shake-ups* e os *shake-offs*, são fenômenos que ocorrem devido a transições no átomo com a ejeção do fotoelétron ou excitação da rede cristalina. O valor do *plasmon* para alguns carvões se mostrou um pouco elevado e pode ser considerado como uma energia desperdiçada, que casualmente pode ter influenciado no valor da porcentagem de cada grupo.

Os ácidos carboxílicos (COOH ou CO₂H) são ácidos relativamente fortes. O hidrogênio ácido é o do grupo OH, ou seja, os ácidos carboxílicos são ácidos porque o carbono da carboxila é polarizado e atrai fortemente os elétrons e a desprotonação forma ânions estabilizados por ressonância. Os grupos substituintes presentes na molécula que atrai os elétrons, aumentam a acidez do grupo carboxílico (Vollhardt e Schore, 2003).

Segundo Moreno-Castilla *et al.* (2000), os ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres tornam o carvão mais hidrofílico e ácido, diminuindo o pH_{PCZ} e aumentando a densidade da carga superficial.

Por outro lado, de acordo com Lopez-Ramon *et al.* (1999), o grupo carbonila (cetonas), os éteres, as pironas e os cromenos seriam responsáveis pelas propriedades básicas da superfície de um carvão. Além disso, algumas funcionalidades (complexos superficiais de oxigênio) estariam aptas a atuar como sítios básicos, porém, a realidade é que as propriedades básicas da superfície de um carvão ainda não são bem compreendidas.

Ao analisar a Tabela 5.9, pode-se observar que o grupo superficial éter está presente em maiores quantidades, seguidos pelos grupamentos cetona e ácido carboxílico.

Os heteroátomos presentes nas amostras afetam o caráter ácido ou básico de um carvão. Heteroátomos como o oxigênio, o nitrogênio, o fósforo e o cloro, quando presentes em uma amostra, normalmente são inseridos durante a ativação ou podem fazer parte da matéria prima do precursor (Puziy *et al.*, 2008).

Certos grupos funcionais com fósforo e o cloro são conhecidos por conferir caráter ácido ao carvão (Puziy *et al.*, 2008), enquanto que o nitrogênio, o potássio e o cálcio são

exemplos de átomos que conferem caráter básico aos carvões (Nabais *et al.*, 2008; Puziy *et al.*, 2008).

De acordo com Montes-Morán *et al.* (2004), dois fatores podem aumentar a basicidade de um carvão: i) presença de impurezas inorgânicas; ii) presença de nitrogênio, utilizado no método de ativação ou proveniente do próprio precursor.

A Tabela 5.10 apresenta a composição química das amostras de carvão ativado, determinadas por espectroscopia fotoelétrica de raios-X. No Anexo A, podem ser vistos também os espectros referentes à composição química de cada carvão.

Tabela 5.10 – Composição química das amostras de carvão ativado, determinada por espectroscopia fotoelétrica de raios-X.

Carvão	Composição Química								
	O (%)	C (%)	K (%)	N (%)	Ca (%)	Mg (%)	P (%)	Na (%)	Fe (%)
CAP BTM	12,1	86,5	1,1						0,2
CAP OSSO	33,3	43,7		0,8	11,9	0,4	9,2	0,8	
CAP MAD 1	11,7	87,3	0,6	0,4					
CAP MAD 2	5,5	94,5							
CAP ANLT	5,4	94,4							0,1
CAG COCO 2	9,1	90,4	0,4						
CAG BTM	7,3	92,4		0,2					

Para os carvões ativados CAP ANLT e CAG BTM, que apresentaram pH_{PCZ} mais ácidos, o percentual dos heteroátomos que poderiam contribuir com a basicidade foi baixo ou escasso, conferindo credibilidade aos resultados apresentados na Tabela 5.10.

Segundo Bastos-Neto *et al.* (2007), os carvões mais ácidos apresentam as menores porcentagens de oxigênio. De acordo com a Tabela 5.10, as amostras ANLT, MAD 2 e BTM seriam as mais ácidas. Porém, o CAP MAD 2 seria o único carvão sem heteroátomos e com baixa quantidade de oxigênio, o que caracterizaria grupos ácidos, mas seu pH_{PCZ} é básico (Tabela 5.3).

5.1.8 – Difratomia de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química por Microsonda (EDX)

5.1.8.1 – Difratomia de Raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X identificou várias fases cristalinas presentes nas amostras de carvão ativado, entre elas, carbono (C_6), grafite (C_4), caoita (C) e carbolita (C).

Para um melhor entendimento das fases cristalinas identificadas pela análise DRX e catalogadas pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, seguindo-se o recomendado pela *American Geological Institute* (1997), sabe-se que o carbono pode ser encontrado livre na natureza sob três diferentes formas: grafite, amorfo e diamante. O grafite e a caoita caracterizam-se por serem compostos químicos que se cristalizam em mais de uma classe de cristal.

A fase cristalina carbolita é um subproduto do derretimento do ferro, consistindo de carbetos de cálcio-alumínio silicatos, utilizado como substituto do carbetos de cálcio. O óxido de carbono, ou oxocarbono, é um composto inorgânico que apresenta, em sua estrutura, apenas carbono e oxigênio.

O quartzo é um composto polimorfo, ou seja, diferentes formas cristalinas de uma mesma substância. O fosfato e o sulfato de cálcio e o óxido de ferro advém da calcinação do osso. O fosfito de ferro e o fosfito de cálcio, como o próprio nome sugere, são a combinação entre o fósforo e o ferro e entre o fósforo e o cálcio. O peróxido é bastante utilizado como catalisador, sendo, portanto, o peróxido de cálcio utilizado em programas de recuperação ambiental.

A Tabela 5.11 apresenta as fases cristalinas identificadas por Difratomia de Raios-X.

Tabela 5.11 – Fases cristalinas identificadas por Difratomia de Raios-X para as amostras de carvão ativado.

Carvão	Fases Cristalinas									
	Carbono (C ₆)	Grafite (C ₄)	Carbolita (C)	Quartzo (SiO ₂)	Caolita (C)	Peróxido de Cálcio (CaO ₂)	Fosfito de Cálcio (CaP ₃)	Fósforo (P)	Oxido de Carbono (C ₆₀ O ₂)	
CAP BTM	X			X	X					
CAP OSSO	X					X	X		X	
CAP MAD 1	X	X	X							
CAP MAD 2										
CAP ANLT										
CAG COCO 2				X						
CAG BTM	X			X				X		

Koutcheiko *et al.* (2007), estudaram a caracterização de carvões de origem animal (*bioorganic char*). A parte mineral desses carvões pode conter potássio, sódio, ferro, silício, cálcio, magnésio, fósforo, cloreto e, mais raramente, metais como cromo, zinco, alumínio e manganês. De acordo com a Tabela 5.11, a amostra do carvão da matéria prima osso, sendo a composição do osso diferenciada do restante das matérias primas, apresentou diversidade de fases cristalinas, tais como: cálcio e fósforo, elementos também encontrados por Koutcheiko *et al.*, 2007, confirmando os resultados identificados por meio da análise XPS (Tabela 5.10).

As fases cristalinas são também conhecidas por impurezas. O quartzo, ou dióxido de silício, é um dos mais abundantes na natureza e foi identificado em três amostras de carvão ativado estudadas: CAP BTM, CAG COCO 2 e CAG BTM (Tabela 5.11). Apesar de algumas amostras serem provenientes da mesma matéria prima, como por exemplo, CAP MAD 1 e CAP MAD 2 e das amostras da matéria prima mineral, CAP BTM e CAG BTM, as fases cristalinas não são idênticas.

As amostras CAP ANLT e CAP MAD 2 são amorfas (Tabela 5.11), ou seja, não tem forma determinada e nem regular. Na amostra CAP MAD 1, houve predominância da fase cristalina: grafite (C), carbolita (C) e carbono (C₆). O carvão da matéria prima osso foi o que apresentou maior quantidade de impurezas. Substâncias como o cálcio e o fósforo, foram encontradas nessa amostra, por meio das fases cristalinas peróxido de cálcio e fosfito de cálcio.

5.1.8.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Química por Microsonda (EDX)

As fotografias em MEV, Figuras 5.2 à 5.8, são mostradas com um aumento de 100 vezes o tamanho real da amostra. Esse aumento permitiu visualizar a morfologia das amostras estudadas.

A análise química qualitativa por microsonda teve por finalidade identificar qualitativamente os elementos presentes nas amostras dos carvões ativados e são apresentadas nas Figuras 5.2 à 5.8, letras B.

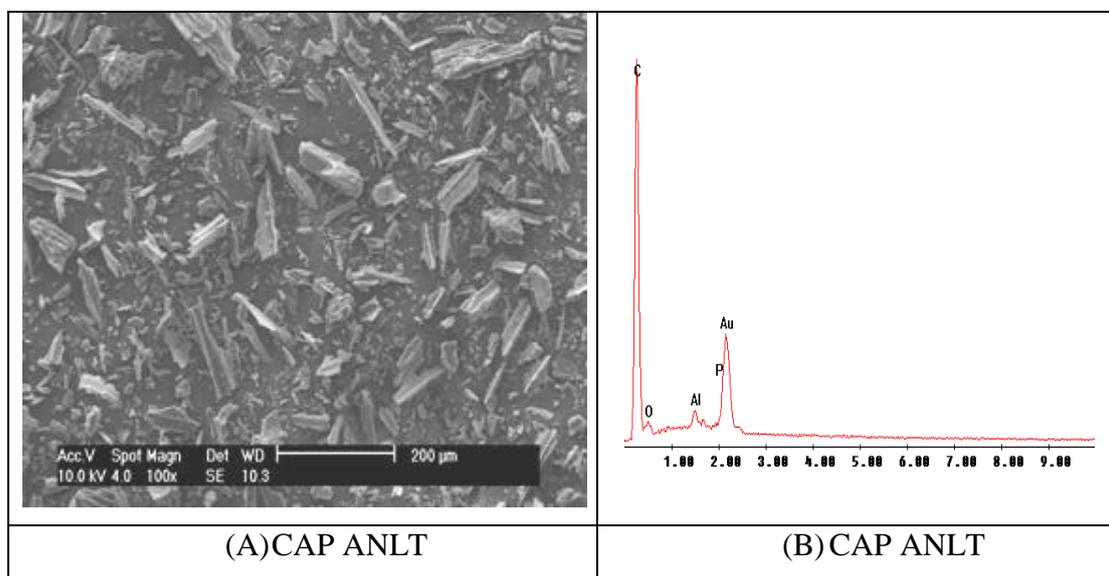


Figura 5.2 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP ANLT.

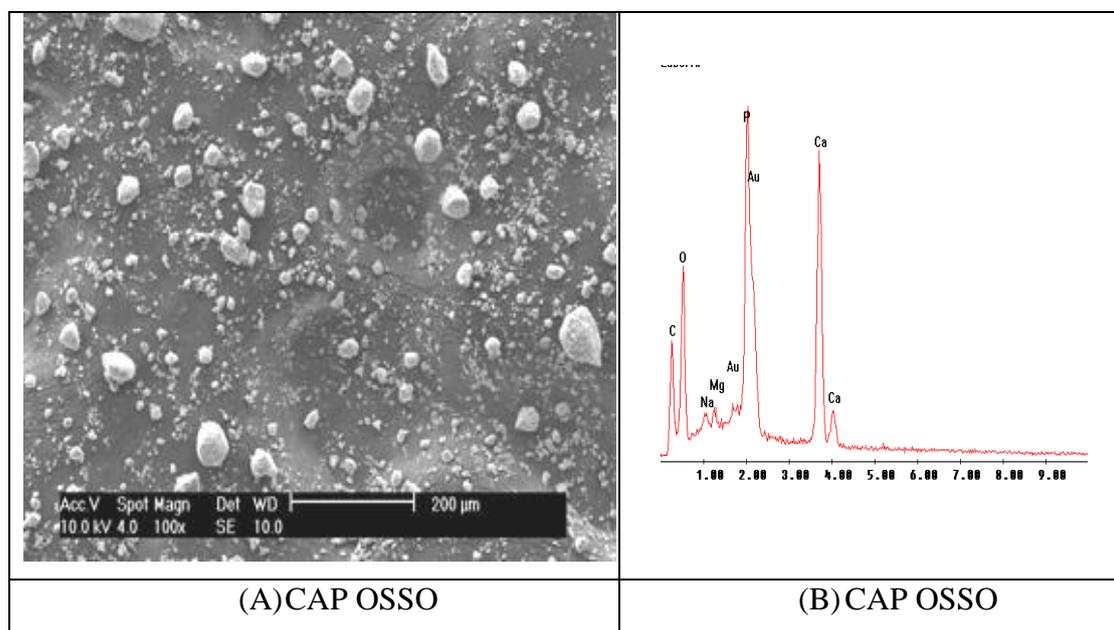


Figura 5.3 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP OSSO.

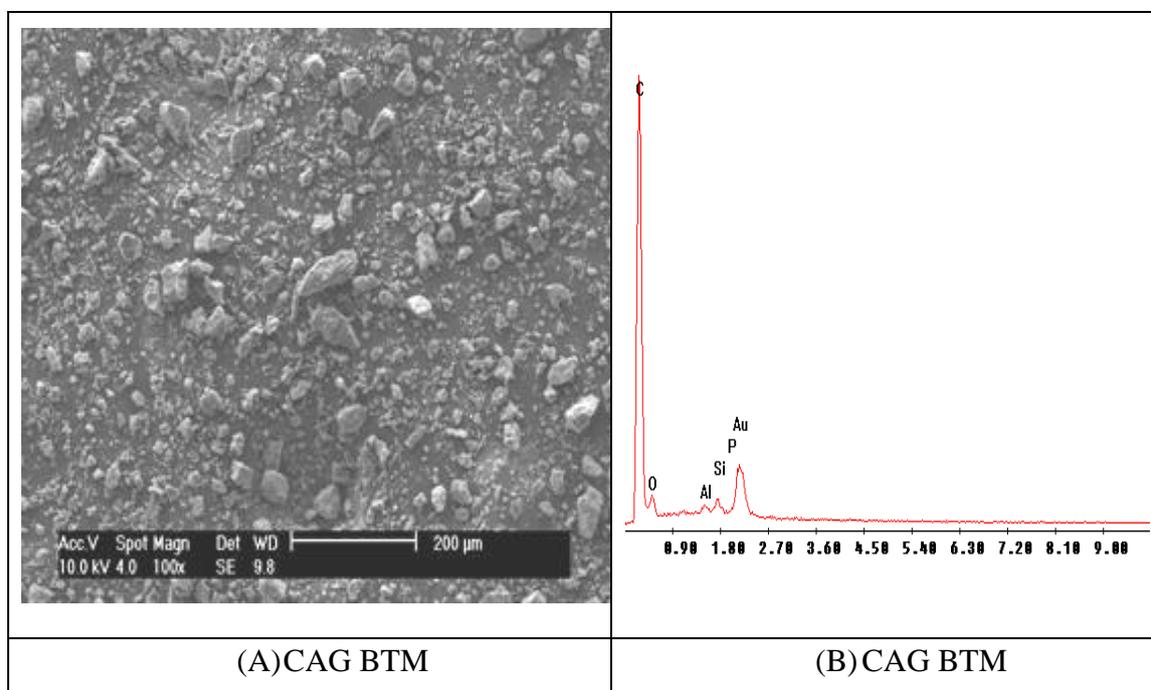


Figura 5.4 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAG BTM.

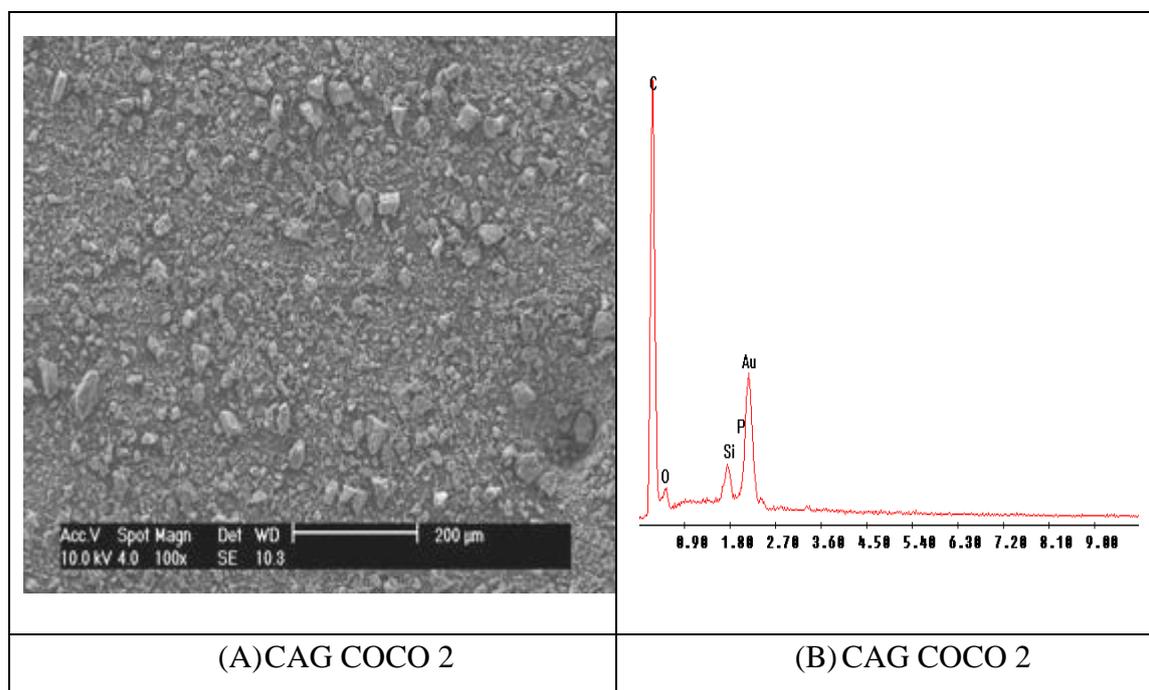


Figura 5.5 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAG COCO 2.

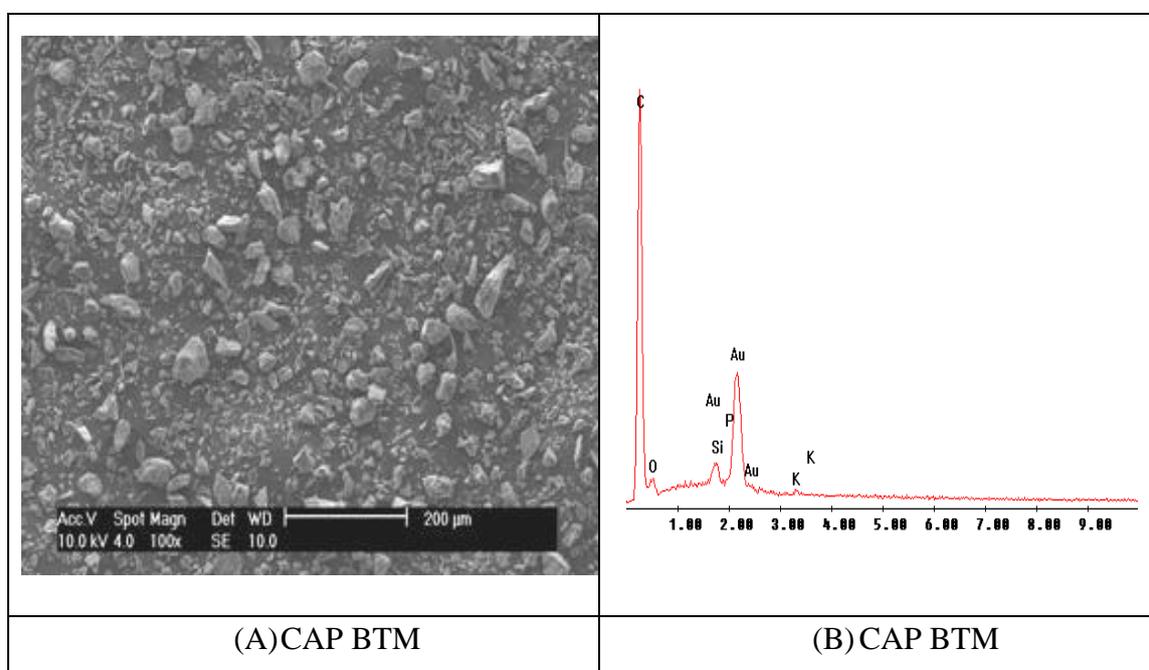


Figura 5.6 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP BTM.

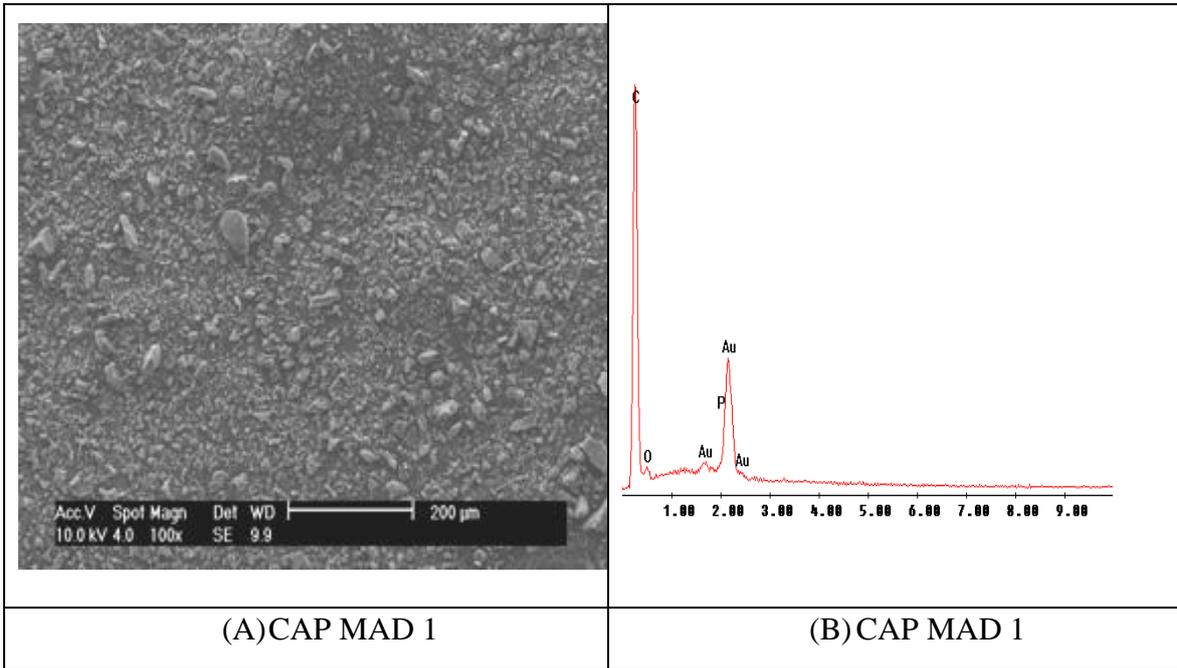


Figura 5.7 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX paras as amostras CAP MAD 1.

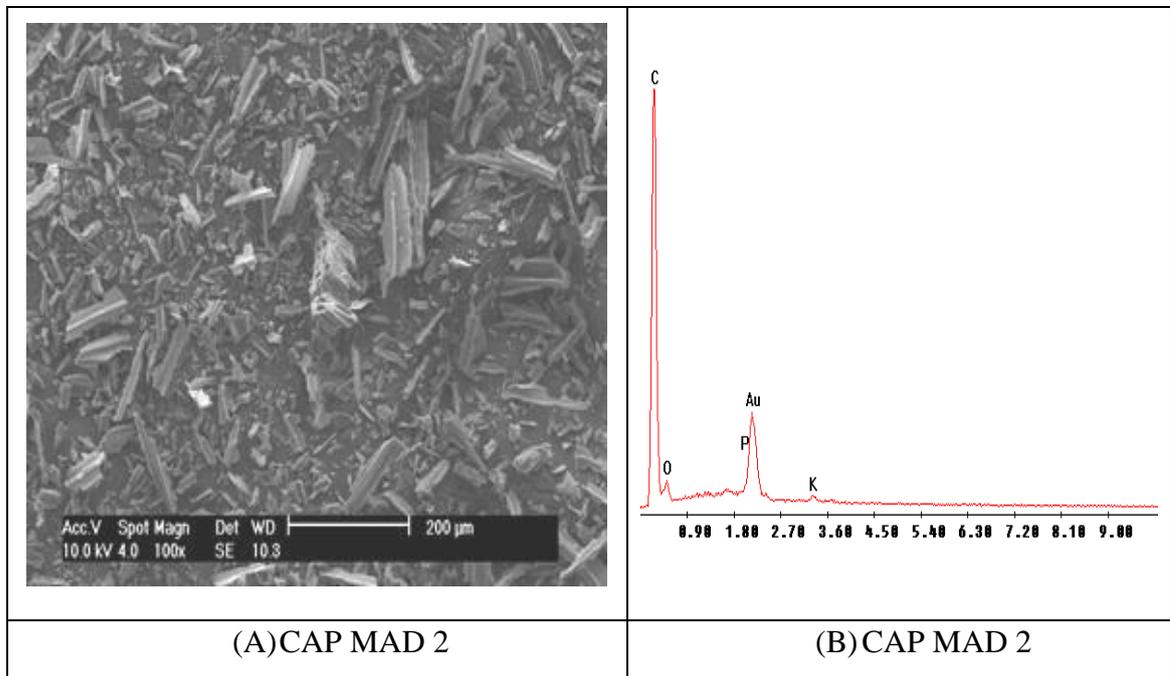


Figura 5.8 – A) Microscopia Eletrônica de Varredura. B) Análise Química Qualitativa por Microsonda EDX para a amostra CAP MAD 2.

Por meio das fotografias MEV, percebeu-se a semelhança entre os carvões CAG BTM (Figura 5.4) e CAP BTM (Figura 5.6), provenientes da mesma matéria prima. Também houve semelhança entre as amostras CAP ANLT (Figura 5.2) e CAP MAD 2 (Figura 5.8), embora não se saiba a matéria prima utilizada para confeccionar o carvão ativado adquirido do fabricante MERCK. Com relação aos parâmetros de caracterização, com exceção do pH_{PCZ} , a maioria dos valores entre os dois carvões permaneceram muito parecidos, podendo ser mais um indício de que o CAP ANLT seja proveniente da matéria prima vegetal. Na análise química qualitativa por microsonda, as amostras diferiram entre um e outro pela presença de alumínio e potássio.

A amostra CAP OSSO (Figura 5.3) possui regiões mais claras, quando comparado aos demais carvões, o que pode estar relacionado ao número atômico das substâncias presentes nessa amostra (Tabela 5.10). A análise química qualitativa por microsonda para a amostra da matéria prima osso apresentou compostos diversificados e picos com tamanho diferenciado das demais amostras.

De acordo com as Figuras 5.5 e 5.7, houve semelhança física entre as amostras CAP MAD 1 e CAG COCO 2, embora de diferentes matérias primas. Os carvões ativados pulverizados confeccionados a partir da matéria prima madeira (MAD 1 e MAD 2), apresentaram diferenças em sua morfologia (Figuras 5.7 e 5.8). Isso pode ser atribuído à diferente composição da matéria prima, embora sejam ambas de madeira, o CAP MAD 1 é confeccionado à partir do pinho e o CAP MAD 2 à partir do pinus. Essas diferenças podem estar também relacionadas com a granulometria dos materiais e com a área superficial BET.

5.1.9 – Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A interpretação dos espectros no infravermelho para as amostras de carvão ativado estudadas foi realizado baseando-se nos valores das frequências vibracionais, ou números de onda em cm^{-1} , descrito por Silverstein, *et al.* (2007).

A Figura 5.9 apresenta os espectros do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as amostras de carvão ativado estudadas.

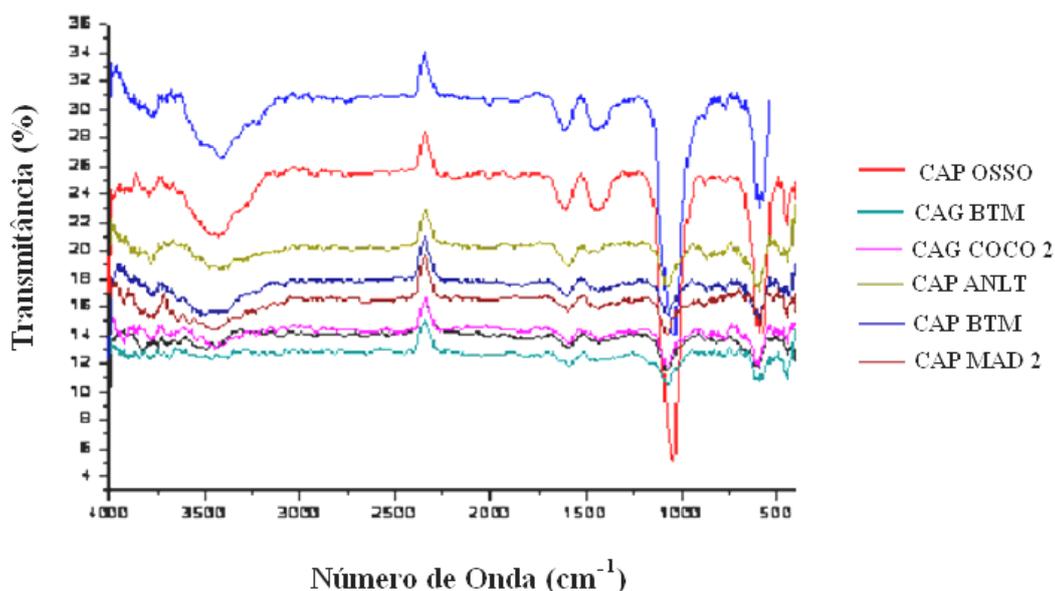


Figura 5.9 – Espectros obtidos por meio da análise FTIR.

Os números de onda (cm⁻¹) e respectivas ligações obtidas pela análise FTIR compreenderam: 3.400 (O-H); 1.650 (C=O); 1.500 (C=C); 1.100 (C-O e C-C); 650 (C-H), correspondentes a compostos aromáticos polinuclares, C-Cl e C-P.

Na Figura 5.9 ficou evidenciado que as bandas de maior intensidade foram representativas apenas para a amostra do carvão ativado CAP OSSO, sendo baixas para o restante das amostras.

A interpretação dos dados obtidos pela análise FTIR, apresentados na Figura 5.9, estão de acordo com a lei de Hooke. Observou-se uma banda característica de estiramentos de ligações simples, do tipo O-H, no número de onda de 3.400 cm⁻¹, importante para a identificação de estruturas. A amostra CAP OSSO apresentou todos os números de onda citados enquanto que a amostra CAG BTM apresentou apenas os números de onda 1.650, 1.100 e 650 cm⁻¹. O restante das amostras apresentou todos os números de onda, com exceção do número de onda 1.500 cm⁻¹.

A presença de uma banda de estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos, carbonilas e lactonas, em torno de 1.650 cm⁻¹, também pôde ser observada com mais intensidade para a amostra CAP OSSO. O ânion carboxilato (C⁻≡O) possui duas ligações

fortemente acopladas cuja força de interligação é intermediária entre C=O e C-O. O íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais, a mais intensa, entre 1.650 e 1.550 cm^{-1} . Assim, a conversão de um ácido carboxílico em um de seus sais pode confirmar a estrutura desse ácido, conforme observado para a amostra CAP OSSO.

Os números de onda entre 1.300 e 1.000 cm^{-1} , referentes respectivamente às vibrações de deformação O-H e do estiramento C-O, podem indicar uma baixa presença dos grupos fenólicos e alcóois.

Nas lactonas, a vibração C-O é observada em 1.111 cm^{-1} . As cetonas (C=O) mostram absorção de deformação moderadamente intensa entre 1.500 e 1.100 cm^{-1} . A absorção mais característica do espectro de éteres alifáticos, devida ao estiramento assimétrico de C-O-C, aparece usualmente em torno de 1.125 cm^{-1} . As quinonas possuem os grupamentos carbonilas em um mesmo anel e absorvem entre 1.690 e 1.655 cm^{-1} .

5.1.10 – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C)

Os espectros CP/MAS RMN ^{13}C referentes a determinados grupos funcionais, usualmente são interpretados da seguinte forma, de acordo com Kögel-Knaber (1997):

- i) Ligações correspondentes aos carbonos alifáticos (C-C) são identificadas por meio do espectro variando de 0 a 45 ppm;
- ii) Ligações correspondentes aos grupamentos éteres e álcoois (C-O e C-O-H) são identificadas por meio do espectro variando de 45 a 110 ppm;
- iii) Ligações correspondentes aos compostos aromáticos, como por exemplo, os grupamentos fenólicos, são identificadas no espectro de 110 a 160 ppm;
- iv) Compostos carbonílicos e anílicos (C=O e COOH), percebidos no espectro 160 a 220 ppm.

A Figura 5.10 apresenta os espectros da ressonância magnética nuclear para o carbono 13 (CP/MAS RMN ^{13}C) das amostras de carvão ativado estudadas.

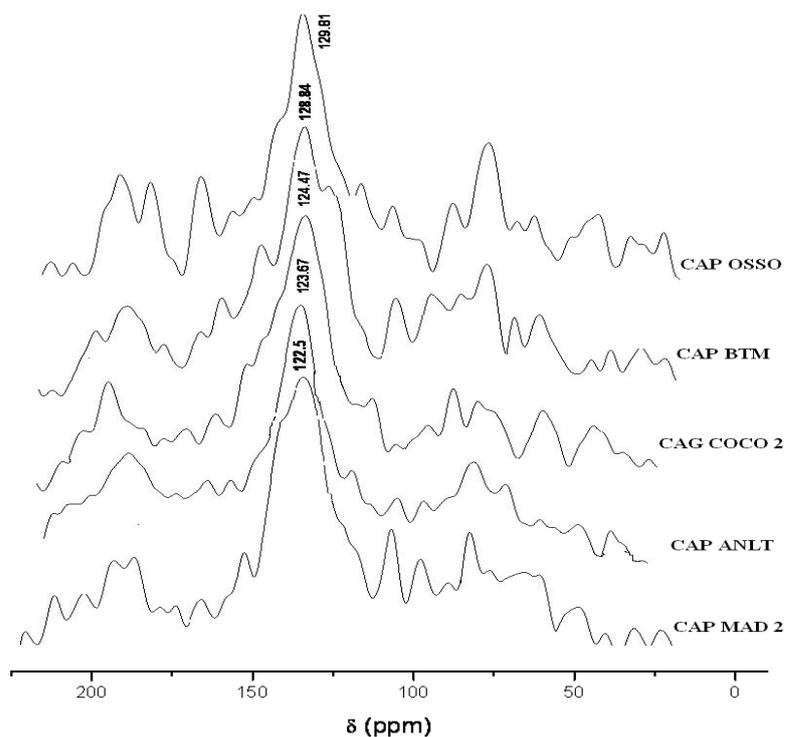


Figura 5.10 – Espectros obtidos na análise CP/MAS RMN ^{13}C

Os espectros apresentados na Figura 5.10 são em sua maioria semelhantes. A distinção entre uma amostra de carvão ativado e outra pode ser atribuída ao tipo de matéria prima utilizada na confecção desses carvões.

Dentre os resultados identificados para os grupos superficiais presentes nos carvões ativados, a técnica CP/MAS RMN ^{13}C foi efetiva na identificação de quantidades superiores de grupamentos aromáticos, quando comparada às amostras submetidas às outras técnicas, como por exemplo os grupamentos fenólicos que conferem caráter ácido ao carvão e as pironas, cromenos e quinonas, que são grupamentos que podem conferir caráter básico ao carvão (Figueiredo e Pereira, 2010).

A Figura 5.10 apresenta os espectros na ordem decrescente do tamanho dos picos, inferindo que o carvão ativado da matéria prima osso possui a maior concentração de grupos aromáticos, seguidos pelos carvões ativados CAP BTM, CAG COCO 2, CAP ANLT e CAP MAD 2.

Os carvões ativados CAP ANLT e CAP MAD 2 novamente apresentaram coerência em sua estrutura, indicando que o carvão adquirido pela MERCK P.A, pode realmente ser da mesma matéria prima que o carvão ativado CAP MAD 2.

Os maiores picos dos espectros das amostras apresentadas na Figura 5.10 foram observados entre 110 e 160 ppm, região dos compostos aromáticos. As bandas laterais, abaixo de 110 e acima de 160 ppm, para essas amostras, podem ser provenientes da não homogeneidade dos carvões durante a análise, com a rotação utilizada, e não necessariamente de grupos superficiais.

As amostras CAP MAD 1 e CAG BTM, foram consideradas amorfas, não sendo possível a identificação de grupos superficiais por essa técnica. Vale destacar que, no item 5.1.8.1, as amostras CAP ANLT e CAP MAD 2 haviam sido consideradas amorfas, discordando do resultado encontrado por meio da análise CP/MAS RMN ^{13}C , o que pode ter configurado um equívoco e conseqüente troca das amostras.

5.2 – INTERRELAÇÃO ENTRE AS ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Dentre os métodos qualitativos utilizados para a caracterização dos carvões ativados, a análise do valor do pH e do valor do pH_{PCZ} dos carvões atribuiu caráter básico às amostras estudadas, com exceção da amostra CAP ANLT, que se mostrou neutra. Os carvões ativados denominados básicos apresentam uma superfície carregada negativamente, enquanto que uma superfície neutra não apresenta cargas.

Para uma melhor argumentação sobre a interrelação das análises de caracterização dos carvões ativados estudados neste trabalho, embora a quantidade de dados obtidos seja baixa, optou-se por inferir estatisticamente por meio do coeficiente de correlação de Pearson (r) e da análise de regressão linear simples (RLS), em um intervalo de confiança igual a 95%, assumindo-se de acordo com a análise estatística de variância, ANOVA, por meio do F (Fisher) calculado e do F (Fisher) tabelado, a regressão significativa de cada correlação.

Duas variáveis apresentam uma correlação linear quando os pontos do diagrama de dispersão se aproximam de uma reta. Porém, um valor de coeficiente de correlação alto, próximo a 1, por exemplo, embora estatisticamente significativo, não implica necessariamente em uma relação de causa e efeito, indicando a tendência de que as variáveis avaliadas apresentam quanto à sua variação conjunta.

Para tal, a análise de regressão é uma técnica estatística que permite investigar e modelar a relação entre as variáveis (X e Y). Considerando que exista um relacionamento entre as variáveis, essa função deverá explicar parcela significativa da variação de X com Y. Contudo, uma parcela da variação permanece inexplicada e deve ser atribuída ao acaso, ou seja, admite-se a existência de uma função que explica, em termos médios, a variação de uma das variáveis com a variação da outra.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados da correlação e da regressão linear simples entre o teor de cinzas e demais características confrontadas.

Tabela 5.12 – Resultado da análise de correlação e regressão linear simples para o teor de cinzas presentes nas amostras dos carvões ativados.

Característica Avaliada	Característica Correlacionada	Correlação de Pearson (r)	R² Múltiplo (RLS)
<i>Cinzas (%)</i>	Carbono Fixo (%)	-0,99	0,99
	Número de Iodo (mg/g)	-0,92	0,85
	Grupos Básicos (Boehm/mEq/g)	0,98	0,96
	Grupo Superficial Éter (%)	0,94	0,88
	Carbonato/CO ₂ (%)	0,91	0,83
	Oxigênio (%)	0,97	0,95
	Inorgânicos (%)	0,99	0,99

A Tabela 5.12 mostra que quanto maior o conteúdo de cinzas presente nas amostras de carvão ativado, menores são as quantidades de carbono fixo e menores as quantidades de iodo adsorvido, observado por meio do coeficiente de correlação negativo.

Em contrapartida, as cinzas descreveram com precisão o comportamento básico dos carvões ativados quando correlacionadas com os grupos superficiais básicos, determinados

pelo método de Boehm. Ainda, satisfaz a teoria de que quanto mais básico um carvão, maior é a quantidade de oxigênio presente na amostra. A correlação teórica, comentada no decorrer desse trabalho, entre a presença de cinzas e outros compostos inorgânicos com a natureza básica dos carvões foi também confirmada por meio da análise estatística (Tabela 5.12).

Alguns elementos como, por exemplo, potássio, alumínio, silício, ferro, sódio e cálcio estão diretamente relacionados aos teores de cinzas presentes em uma amostra de carvão (Vassilev *et al.*, 1997).

Elementos como o cloro e o ferro se apresentaram em porcentagens muito baixas, dificultando a visualização. Além disso, a análise química qualitativa por microsonda EDX também identificou elementos como: potássio, alumínio, silício, ferro, sódio e cálcio, entre outros, concordando com a teoria de Vassilev *et al.*, (1997). A Figura 5.11 mostra as porcentagens de cada elemento.

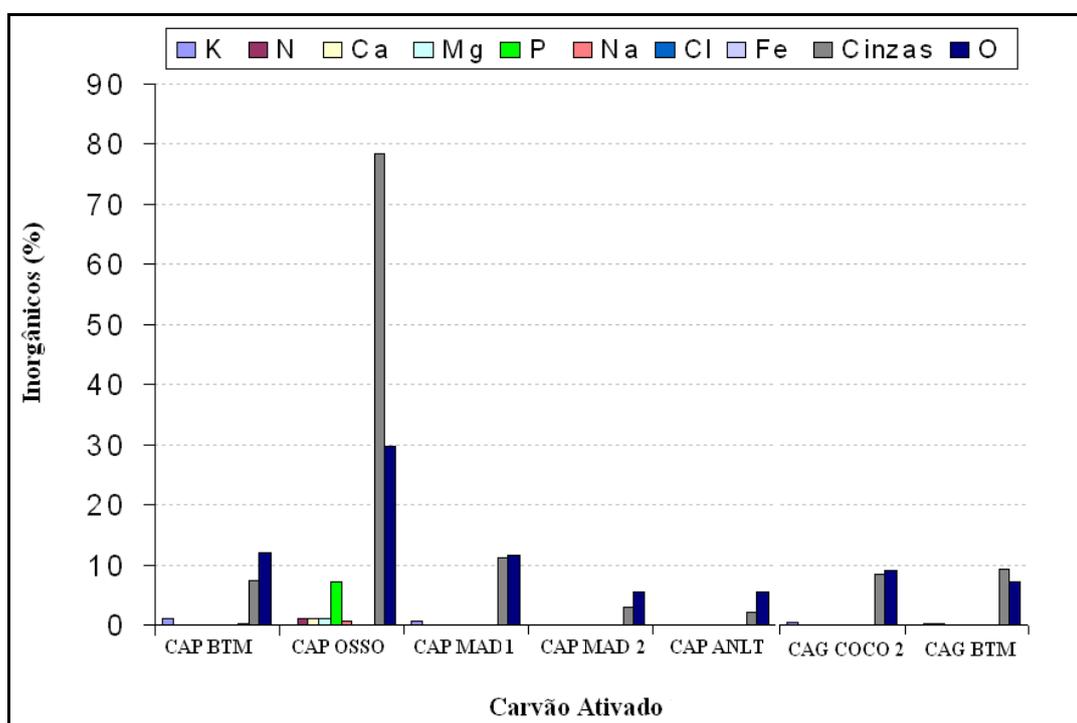


Figura 5.11 – Elementos químicos inorgânicos *versus* Cinzas.

A amostra CAP OSSO apresentou a maior quantidade de cinzas e consecutivamente, a maior quantidade de compostos inorgânicos. Os carvões CAP MAD 2 e CAP ANLT foram

os que apresentaram as menores quantidades de cinzas e as menores quantidades de oxigênio (Figura 5.11).

Por meio da Tabela 5.12, percebe-se, ainda, que o grupamento superficial éter, determinado por meio da análise XPS parece possuir caráter básico devido a correlação e RLS positiva com o teor de cinzas.

O conteúdo de cinzas se mostrou diretamente proporcional ao conteúdo de carbonato/CO₂, proveniente do método de ativação física, em outras palavras, carvões ativados com teores elevados de cinzas podem apresentar teores elevados de carbonato/CO₂.

A Tabela 5.13 apresenta os valores determinados pela correlação de Pearson e RLS para o conteúdo de carbono fixo presentes nas amostras estudadas.

Tabela 5.13 – Análise de correlação e regressão linear simples para o conteúdo de carbono fixo presentes nas amostras de carvão ativado.

Característica Avaliada	Característica Correlacionada	Correlação de Pearson (r)	R² Múltiplo (RLS)
<i>Carbono Fixo (%)</i>	Número de Iodo (mg/g)	0,91	0,84
	Grupos Básicos (Boehm-mEq/g)	-0,98	0,96
	Grupo Superficial Éter (%)	-0,92	0,84
	Carbonato/CO ₂ (%)	-0,90	0,81
	Oxigênio (%)	-0,98	0,96
	Carbono/XPS (%)	0,99	0,98
	Inorgânicos (%)	-0,99	0,98

Os valores mostrados na Tabela 5.13 já eram esperados, uma vez que, conforme comentado no decorrer deste trabalho, o conteúdo de carbono fixo é inversamente proporcional ao conteúdo de cinzas.

Conforme comentado no item 4.1.1.1, a molécula de iodo é pequena e por isso pode adsorver em todos os tamanhos de poro. Quando os resultados do número de iodo foram confrontados com a área superficial BET, observou-se condições favoráveis à teoria de que 1 mg de iodo é praticamente igual a 1 m² de área superficial BET, similarmente observa-se

que quanto maior o número de iodo e a área superficial BET também é maior o índice de azul de metileno. A Tabela 5.14 refere-se ao estudo da correlações e RLS para o número de iodo.

Tabela 5.14 – Análise de correlação e regressão linear simples para o número de iodo determinado nas amostras de carvão ativado.

Característica Avaliada	Característica Correlacionada	Correlação de Pearson (r)	R² Múltiplo (RLS)
<i>Número de Iodo (mg/g)</i>	Índice de Azul de Metileno (mg/g)	0,78	0,61
	Área Superficial BET (m ² /g)	0,94	0,89
	Volume total de Poros (cm ³ /g)	0,84	0,71
	Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,79	0,62
	Volume de Microporos ² (cm ³ /g)	0,89	0,79
	Carbonato/CO ₂ (%)	-0,84	0,70
	Oxigênio (%)	-0,91	0,83
	Carbono (%)	0,93	0,86
	Inorgânicos (%)	-0,94	0,88
	Grupos Básicos (Boehm-mEq/g)	-0,96	0,92

2) Secundários

Quando os valores estatísticos para o número de iodo foram comparados ao volume total de poros, satisfiz-se a condição de que a molécula pode realmente adsorver em qualquer tamanho de poro. Apesar disso, pareceu que a molécula de iodo mostrou afinidade em adsorver nos microporos secundários, nas amostras de carvão ativado estudadas (Tabela 5.14).

De acordo com o que foi anteriormente comentado no item 5.1.4, quanto à confiabilidade da análise do número de iodo para as amostras de carvão ativado de osso, não se fez pertinente para a amostra estudada neste trabalho. Quando o valor da adsorção do número de iodo foi confrontada com os dados do volume de poros revelados pela análise BET, percebeu-se que os valores do volume de microporos e da área superficial BET são realmente baixos para a amostra de osso (Tabela 5.14).

Por meio da análise estatística apresentada na Tabela 5.14, pode-se inferir que a adsorção de iodo (I_2) foi favorecida pela presença da quantidade de carbono (C-C) existente nas amostras estudadas. Já a presença de oxigênio, carbonato/ CO_2 , inorgânicos e grupos básicos, determinados pelo método de Boehm, influenciaram negativamente na adsorção de iodo, conforme observado também nas Tabelas 5.12 e 5.13. Vale lembrar que o conteúdo de cinzas, que conferiu caráter básico aos carvões ativados, mostrou-se coerente com o resultado do percentual de inorgânicos verificado na Tabela 5.14.

O índice de azul de metileno, tradicionalmente utilizado para inferir sobre a quantidade de mesoporos presentes nos carvões ativados quando aliado ao número de iodo mostrou capacidade de adsorção também em microporos secundários, de acordo com a Tabela 5.14, parecendo ser possível a sua utilização como uma estimativa da presença de grupos básicos na superfície dos carvões, uma vez que a adsorção do corante azul de metileno não tenha sido favorecida.

De acordo com o que foi discutido até o momento, sabe-se que quanto maior a área superficial BET e, conseqüentemente, maior o volume total de poros, maiores são as chances de que haja melhora na adsorção de qualquer substância, inclusive para o corante azul de metileno. Entretanto, por ser um corante catiônico, os resultados da baixa remoção do corante azul de metileno mostraram coerência sobre a interação com os carvões ativados degaseificados, ou seja, com superfície básica.

Conforme a teoria de Bansal e Goyal (2005), o azul de metileno interage com carvões ativados que possuem sítios carregados negativamente quando dispostos em solução. Essas características são observadas em carvões que possuem maiores quantidades de grupos superficiais negativos (COO^-). Dessa forma, ao que tudo indica, os resultados encontrados para a remoção do corante azul de metileno, abaixo da norma marroquina para estes carvões, exceto para a amostra CAP MAD 1, estariam coerentes com o tipo de amostra estudada no presente trabalho. Ou seja, quanto mais básico um carvão, como é o caso das amostras estudadas, menor a adsorção do azul de metileno, confirmando a teoria.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados dos estudos de correlação e RLS para o índice de azul de metileno.

Tabela 5.15 – Análise de correlação e regressão linear simples para o índice de azul de metileno presentes nas amostras de carvão ativado.

Característica Avaliada	Característica Correlacionada	Correlação de Pearson (r)	R² Múltiplo (RLS)
<i>Índice de Azul de Metileno (mg/g)</i>	Área Superficial BET (m ² /g)	0,91	0,83
	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	0,91	0,82
	Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,86	0,74
	Volume de Microporos ¹ (cm ³ /g)	0,82	0,65
	Volume de Microporos ² (cm ³ /g)	0,91	0,83
	Grupo Superficial Éter (%)	-0,79	0,62

1) Primários; 2) Secundários

A maior adsorção de azul de metileno foi percebida para a amostra CAP MAD 1, que apresentou pH_{PCZ} básico, Tabela 5.3, ou seja, superfície carregada negativamente e IAM igual a 186 mg/g, conforme pode ser visto na Tabela 5.4. Verificou-se que essa amostra possui o maior volume de microporos e quantidade significativa de mesoporos. Esse comportamento poderia ser explicado de acordo com o que foi relatado por Lei *et al.* (2006), onde afirmam que a molécula de azul de metileno pode adsorver em microporos.

Contudo, a difusão molecular nos microporos, em particular nos microporos primários, será provavelmente interferida pela pré-adsorção de outras moléculas. Essa restrição à difusão das moléculas de azul de metileno tende a ser vencida se houver a presença significativa de mesoporos, que servirão como uma espécie de “ponte” para que ocorra a adsorção nos microporos primários e secundários. Assim sendo, essa é a hipótese mais provável para o ocorrido com a amostra MAD 1, pois, essa amostra apresenta a segunda maior área superficial BET (1.091,0 m²/g), a maior distribuição de microporos (1,77 cm³/g) e uma quantidade significativa de mesoporos (0,34 cm³/g). Porém, nesse caso, não houve correlação significativa na estatística de regressão (R²=0,38) entre a área superficial BET e os mesoporos.

Observou-se que o corante azul de metileno adsorveu sobremaneira em microporos, especialmente nos microporos secundários (r=0,91), satisfazendo a teoria de que essa molécula é capaz de adsorver também em microporos. A Tabela 5.16 apresenta o resultado das análises estatísticas para a área superficial BET.

Tabela 5.16 – Análise de correlação e regressão linear simples para a área superficial BET das amostras de carvão ativado.

Característica Avaliada	Característica Correlacionada	Correlação de Pearson (r)	R² Múltiplo (RLS)
<i>Área Superficial BET (m²/g)</i>	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	0,95	0,90
	Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,88	0,78
	Volume de Microporos ¹ (cm ³ /g)	0,82	0,67
	Volume de Microporos ² (cm ³ /g)	0,94	0,89

1) Primários; 2) Secundários

A Tabela 5.16, mostra que quanto maior a área superficial BET maior é o volume total de poros e dentre os poros formados, houve predominância do conteúdo de microporos nas amostras estudadas, tanto para os microporos primários, quanto para os microporos secundários.

A Tabela 5.17 apresenta com maiores detalhes a distribuição do volume total de poros, entre os microporos, microporos primários e microporos secundários.

Tabela 5.17 – Análise de correlação e regressão linear simples para o volume total de poros das amostras de carvão ativado.

Característica Avaliada	Característica Correlacionada	Correlação de Pearson (r)	R² Múltiplo (RLS)
<i>Volume Total de Poros (cm³/g)</i>	Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,97	0,93
	Volume de Microporos ¹ (cm ³ /g)	0,94	0,88
	Volume de Microporos ² (cm ³ /g)	0,89	0,79

1) Primários; 2) Secundários

O volume total de poros, de acordo com a Tabela 5.17, fica distribuído em sua grande maioria na quantidade de microporos. Dentre o volume de microporos, o volume de microporos primários é mais elevado que o volume de microporos secundários. Vale lembrar que essa condição já havia sido observada na Tabela 5.8 e na Figura 5.1, onde apenas a amostra CAP OSSO se mostrou mesoporosa, contudo, com quantidades significativas de microporos, especialmente microporos primários.

A Tabela 5.18 apresenta os resultados da avaliação estatística para os grupos superficiais básicos, determinados por meio do método de Boehm e, por meio dessa Tabela, foi possível comprovar as tendências ácidas e básicas das características que compõem a estrutura dos carvões ativados.

Tabela 5.18 – Análise de correlação e regressão linear simples para os grupos superficiais básicos presentes nas amostras dos carvões ativados estudadas.

Característica Avaliada	Característica Correlacionada	Correlação de Pearson (r)	R² Múltiplo (RLS)
<i>Grupos Superficiais Básicos (mEq/g)</i>	Carbono (%)	-0,98	0,96
	Grupo Superficial Éter (%)	0,91	0,82
	Carbonato/CO ₂ (%)	0,89	0,80
	Oxigênio (%)	0,96	0,93
	Inorgânicos (%)	0,98	0,97

Os resultados verificados na Tabela 5.18, referentes à basicidade da superfície dos carvões ativados determinada pelo método de Boehm, foi confirmada pela presença do grupamento éter, conteúdo de carbonato/CO₂, oxigênio e inorgânicos, que já haviam sido identificados e discutidos na Tabela 5.12.

Ao considerar o grupamento éter como um grupo básico, correlacionou-se a soma dos com os valores dos grupos básicos determinados pela análise de Boehm com os valores obtidos por meio da análise XPS. Tanto para os valores da correlação ($r=0,94$) quanto para os valores da regressão ($R^2=0,89$), o resultado foi satisfatório, o que pode sugerir que o grupamento éter possua comportamento básico, justificando os valores de pH_{PCZ} básicos para as amostras estudadas.

Com respeito ao caráter básico ou ácido do grupamento cetona (C=O), pouco se pode inferir pelos meios estatísticos de regressão. A correlação encontrada para esse grupamento foi moderada ($r=0,62$), ou seja, quanto maior a presença do grupamento cetona, maior seria a presença da quantidade de oxigênio (caráter básico). Por outro lado, mostrou também uma diminuição quando houve o aumento na quantidade de carbono (caráter ácido) presente na superfície dos carvões ativados ($r=-0,60$). Esses resultados podem sugerir que

as cetonas sejam, de fato, grupamentos neutros, conforme sugerido por Figueiredo e Pereira, 2010.

Quando os valores da caracterização realizada pelo método de Boehm foram comparados aos números de onda obtidos pela análise FTIR, percebeu-se a presença do grupo lactona para todos os carvões. O carvão ativado da matéria prima osso foi o que apresentou o comprimento de onda (1.100 cm^{-1}) mais significativo, embora o método de Boehm não tenha identificado o grupamento lactona. Porém, o grupo fenólico tende a aparecer nesse mesmo intervalo do número de onda, o que pode ter influenciado na determinação dos grupos fenólicos determinados pelo método Boehm.

Ao se comparar os valores da análise XPS (Tabela 5.9) aos números de onda revelados pela análise FTIR (Figura 5.9), pôde-se concluir que o íon carboxilato, proveniente dos ácidos carboxílicos se fez presente em todas as amostras de carvão estudadas, embora em pequenas quantidades. Contudo, a amostra CAP OSSO mostrou valores superiores em ambas as análises.

O método de Boehm teve pouca sensibilidade em indicar a presença do grupamento de ácidos carboxílicos, ressalvo o fato de que as amostras continham pouca quantidade desses grupos. Além disso, não se sabe se a análise de Boehm foi eficaz na determinação de grupos lactônicos, uma vez que esses grupos possuem caráter neutro e somente se tornam ácido quando ocorre a quebra da molécula, transformando-se em fenol e ácido carboxílico, sujeitos a detecção ou não por essa técnica. Contudo, a análise de Boehm parece ter sido eficaz na determinação dos grupos básicos presentes na superfície dos carvões ativados, embora não qualifique os grupamentos funcionais presentes.

As fotografias em MEV para as amostras estudadas permitiram verificar uma semelhança física entre os carvões CAP MAD 2 e CAP ANLT. Com relação aos parâmetros de caracterização, com exceção do pH_{PCZ} , a maioria dos valores da caracterização de ambos permaneceu muito parecida, sendo mais um indício de que o CAP ANLT seja proveniente de matéria prima vegetal.

A microscopia da amostra CAP OSSO apresentou algumas diferenças visuais, ou seja, regiões mais claras. A imagem do MEV pode informar dados sobre os elétrons

retroespalhados (*BSE-Backscattering Electrons*) que demonstram as diferenças da composição na região ionizada do mineral e informações para a contagem de elétrons secundários (*SE-Secondary Electrons*) que fornecem detalhes da superfície ionizada do mineral, ambos em tons de cinza. Nas imagens BSE, os tons claros de cinza são correspondentes às porções constituídas por elementos com número atômico médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros (Duarte *et al.*, 2003). A diferença na coloração da superfície desse carvão ativado pode ser atribuída aos números atômicos das substâncias encontradas (Figura 5.3).

De maneira geral, quando os elementos identificados pela análise química qualitativa por microsonda EDX dos carvões ativados foram comparados, percebeu-se que esses carvões ativados possuem uma composição química bastante semelhante. Em outras palavras, os elementos encontrados nas amostras dos carvões ativados, tais como: CAP MAD 2 e CAP ANLT, são, em sua maioria os mesmos elementos, porém nenhum carvão é exatamente igual ao outro mesmo sendo da mesma matéria prima. Já para as amostras dos carvões CAP BTM e CAG BTM, que possuem uma semelhança física, os elementos identificados foram distintos, embora da mesma matéria prima.

Por meio das análises qualitativas FTIR e CP/MAS RMN ^{13}C foi possível avaliar os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados, que se mostraram coerentes aos resultados encontrados na análise dos valores de pH e do pH_{PCZ} , indicando maiores quantidades de grupamentos básicos.

Conforme comentado no item 5.1.10, por meio dos espectros CP/MAS RMN ^{13}C , dentre os resultados encontrados para os grupos superficiais presentes nos carvões ativado, essa técnica foi capaz de identificar quantidades superiores de grupamentos aromáticos, que podem indicar a presença de fenóis. Acredita-se que, por se tratar da mesma faixa de radiação da radiofrequência determinada para fenóis, não possível de ser detectado por meio da análise XPS, apenas na titulação de Boehm, porém com pouca sensibilidade, esse resultado pode sugerir a presença de quinonas, e não de fenóis, uma vez que o grupamento quinona pode conferir caráter básico aos carvões ativados sendo, assim, mais coerente com os resultados encontrados nas outras técnicas.

Em suma, as amostras submetidas a técnica CP/MAS RMN ^{13}C apresentaram picos alternados para os grupos funcionais encontrados, sendo possível identificar para a maioria das amostras analisadas a presença significativa de grupamentos aromáticos, o que permite dizer que a análise de RMN teve maior sensibilidade.

Vale destacar que a análise XPS, quando comparada aos resultados CP/MAS RMN ^{13}C para os demais grupamentos, não se mostrou muito coerente, o que poderia ser explicado pela abrangência da análise RMN em detectar mais grupos, em comparação aos resultados direcionados da análise XPS, demonstrando novamente que a análise de RMN teve maior sensibilidade.

Outra justificativa pertinente e/ou complementar, pode ser devido ao fato de que os valores dos *plasmons* emitidos durante a análise XPS podem ter interferido negativamente na identificação dos grupos superficiais, especialmente para os carvões ativados CAP MAD 1 (7,7%) e CAG COCO 2 (7,5%).

A análise CP/MAS ^{13}C RMN pôde ser comparada com outras análises realizadas para a identificação de grupos funcionais, realizadas neste trabalho, como por exemplo, a titulação de Boehm e a análise FTIR. A titulação de Boehm foi pouco sensível na identificação dos grupos fenólicos, carboxílicos e lactônicos, por outro lado, a análise FTIR apresentava timidamente o grupamento fenólico no número de onda compreendido entre ≈ 1.500 (aromáticos) e 1.000 cm^{-1} , referentes respectivamente às vibrações de deformação O-H e do estiramento C-O, confirmando também a presença de alcoóis.

Por meio dos primeiros resultados, que demonstraram o caráter básico dos carvões ativados, foi possível correlacionar as quantidades dos grupamentos éter e oxigênio, que configuraram caráter básico às amostras, com o resultado da análise RMN, onde percebeu-se que são diretamente proporcionais, ou seja, o carvão com as maiores quantidade de oxigênio e éter corresponde ao carvão com o maior pico e assim sucessivamente, sendo possível justificar que os picos detectados por meio da técnica RMN entre 110 e 160 correspondem, na realidade, a cromenos e pironas.

Dessa maneira, ficou evidente que as técnicas avaliadas foram, em maioria, um complemento entre si, embora tenha sido observado que dentre as técnicas que

determinaram a tipologia dos grupos superficiais, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear para o carbono 13 foi nitidamente mais sensível (Figura 5.10), embora semiquantitativa, devido a obtenção dos dados espectroscópicos dependerem da transferência de polarização (polarização cruzada) proveniente do hidrogênio das amostras de carbono.

5.3 – DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA PARA AS AMOSTRAS DOS CARVÕES ATIVADOS

5.3.1 - Determinação do Tempo de Equilíbrio de Adsorção

Para a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção das variantes neo-STX, STX e dc-STX de saxitoxinas em cada amostra de carvão ativado, adotou-se o procedimento descrito no item 4.2.3. As amostras para a verificação da quantidade adsorvida de saxitoxinas foram coletadas nos seguintes tempos: zero (com carvão, sem agitação), 2, 4, 6, 8, 12 e 24 horas de agitação e um ponto, branco, da AE. O comportamento característico da curva de equilíbrio, decaimento da concentração em função do tempo, foi observado somente para o CAG BTM, enquanto os demais carvões analisados apresentaram comportamento aleatório (Figuras 5.12 a 5.14).

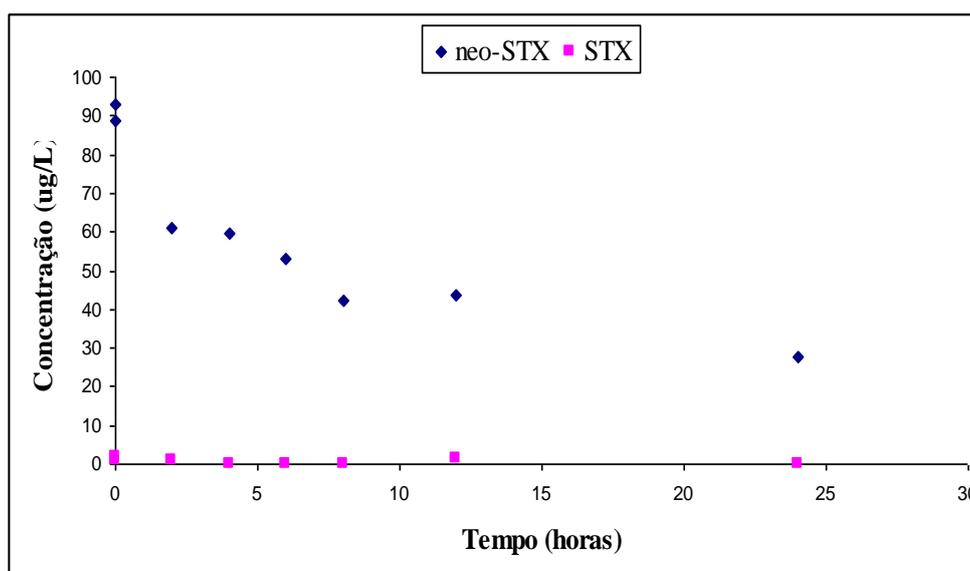


Figura 5.12 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAG BTM.

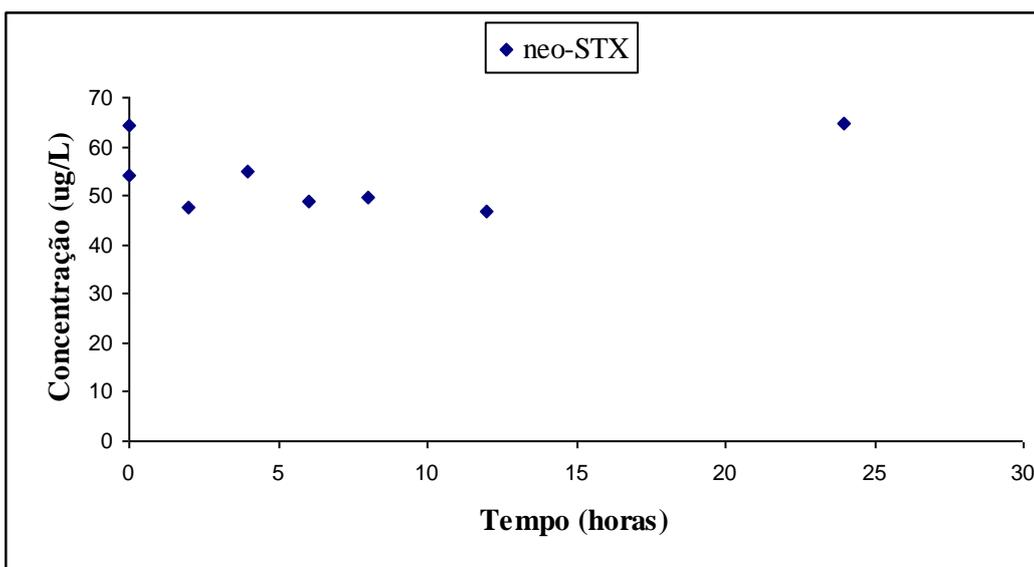


Figura 5.13 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAG MAD 2.

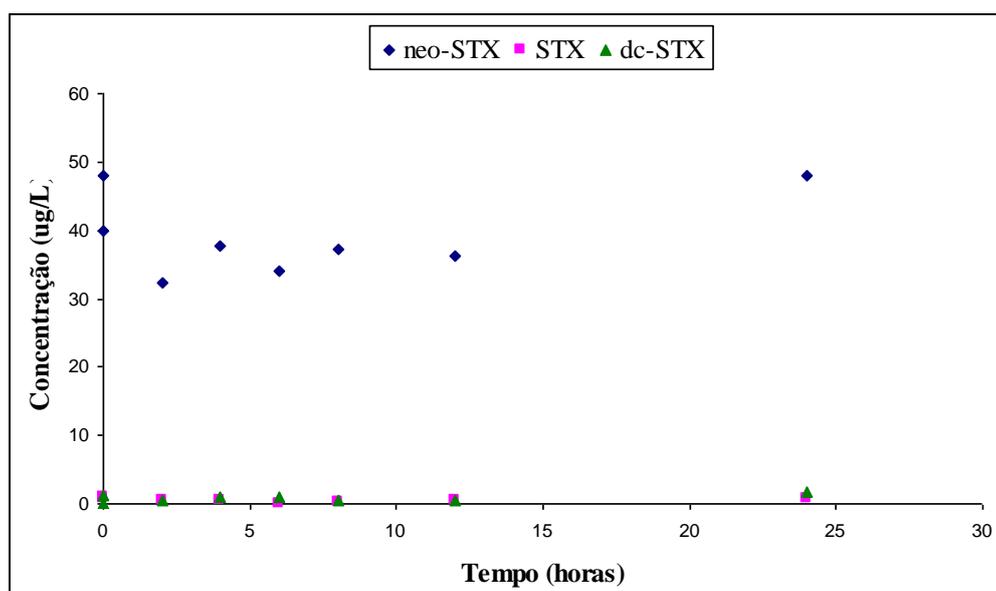


Figura 5.14 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP ANLT.

Durante os ensaios realizados com as primeiras amostras de carvão ativado, observou-se que o material obtido da lise apresentava um comportamento diferenciado, com sinais de degradação: odor desagradável, formação de espuma e alteração da viscosidade, o que dificultou sobremaneira a filtração da amostra para a leitura em CLAE durante os ensaios

das isothermas de adsorção, para a separação do carvão após os tempos de agitação pré-definidos.

Em busca de uma explicação para o ocorrido, uma vez que a concentração da AE diminuía a cada ensaio, fez-se necessária uma investigação microbiológica do cultivo, onde constatou-se a presença de *zooplankton*.

A Figura 5.15 mostra o cultivo com uma quantidade razoável de células de *Cylindrospermopsis raciborskii*, no início dos experimentos. A Figura 5.16 mostra para o mesmo cultivo depois de decorrido algum tempo, o organismo predominante e um ovo encontrado, significando que houve uma condição favorável para sua alimentação e reprodução no cultivo (AE) submetido aos testes do tempo de equilíbrio.



Figura 5.15 – Aparência do cultivo da cepa T3 de *Cylindrospermopsis raciborskii* – aumento de 400 vezes.

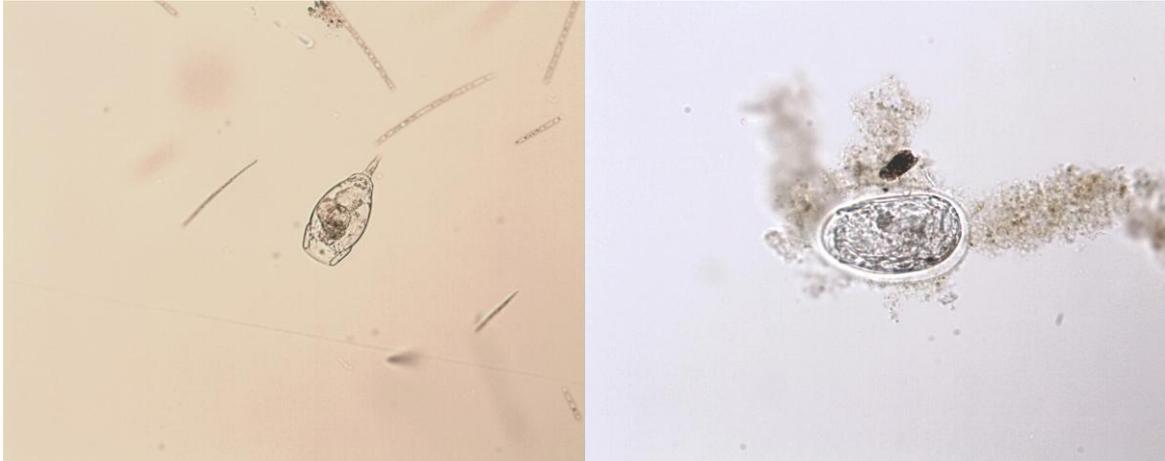


Figura 5.16 – Organismo zooplanktônico encontrado no cultivo da cepa T3 – aumento de 100 vezes – e ovo depositado pelo organismo – aumento de 400 vezes.

A confirmação da contaminação do cultivo utilizado como água de estudo foi preocupante e, por vezes, o resultado da baixa adsorção foi atribuído a esse fato. O organismo zooplanktônico presente parece ser um metazoário, anaeróbio facultativo, que vive em águas com decomposição da matéria orgânica, conferindo com as condições em que o cultivo foi desenvolvido (Figura 5.16). Embora a presença dessa espécie tenha sido identificada, estudos aprofundados não foram realizados.

Diante dos problemas vivenciados e apenas um resultado satisfatório (Figura 5.12), na tentativa de sanar esse problema, novos cultivos foram preparados e um monitoramento mais severo foi realizado.

Medidas dos valores do pH da água de estudo com e sem carvão ativado foram realizadas no decorrer das 24 horas do experimento (Apêndice A). As medições foram feitas nas amostras coletadas para determinação de saxitoxinas em cada tempo estipulado para o experimento.

A variação natural das toxinas no decorrer do ensaio também foi alvo de estudo. Um frasco com material da lise (AE) ficou sob agitação durante as 24 horas do ensaio e amostras foram coletadas durante os tempos simulados. Para que o monitoramento da agitação da água de estudo fosse possível, um dos tempos de agitação anteriores foi retirado. Optou-se por retirar o ponto das 6 horas e dessa forma, os tempos estipulados para a realização do experimento foram: zero, 2, 4, 8, 12 e 24 horas.

As Figuras 5.17 e 5.18, apresentam os resultados obtidos.

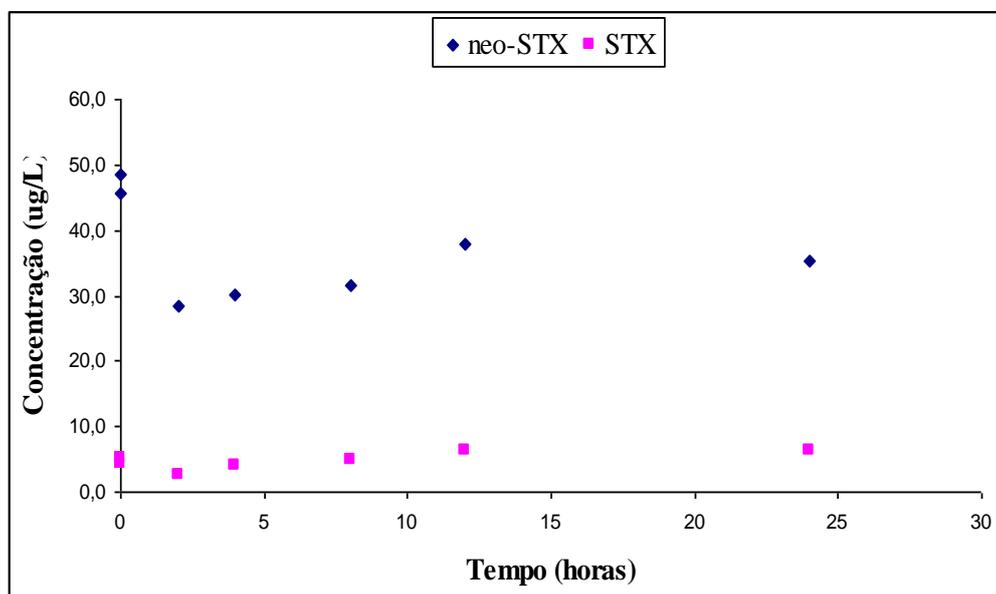


Figura 5.17 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP MAD 2.

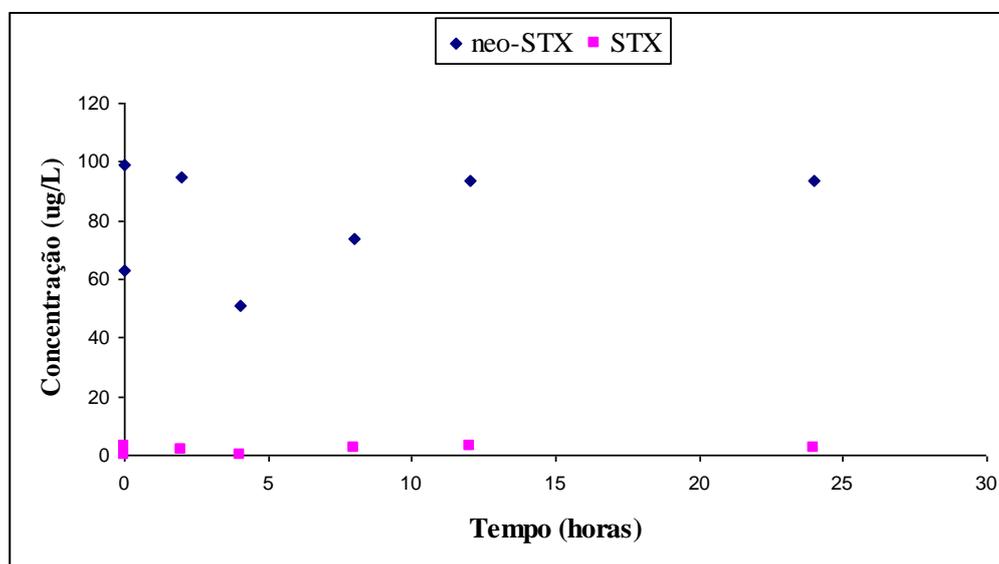


Figura 5.18 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP OSSO.

As Tabelas 1, 2 e 3, apresentadas no Apêndice A, mostram as diferenças nos valores de pH iniciais e finais dos últimos experimentos realizados, bem como as alterações ocorridas

com as concentrações da água de estudo e dos testes com os carvões. Para a amostra CAP MAD 2 (Figura 5.17, Tabela 1, Apêndice A), a água de estudo apresentou concentrações iniciais de neo-STX e STX de praticamente o dobro em 24 horas de agitação, o que pode sugerir a transformação das variantes de saxitoxinas.

A Tabela 2, Apêndice A, refere-se ao CAP OSSO (Figura 5.18). A cepa não produziu concentrações detectáveis da variante STX. Os resultados das concentrações iniciais e finais de neo-STX oscilaram pouco durante as 24 horas de experimento. As variações nos valores do pH mostraram-se um pouco superiores quando comparados aos outros experimentos.

Porém, um fato curioso ocorreu durante a análise do tempo de equilíbrio para o CAP OSSO. De acordo com a Figura 5.18, pode-se ver claramente que houve remoção eficiente durante o procedimento obtido para a amostra zero, ou seja, o carvão não precisou ser agitado para conferir uma boa adsorção de saxitoxinas. O ocorrido pode ser atribuído ao ponto referente à coleta de duas horas que, por estar fora da tendência pode ser considerado um erro analítico, uma vez que o ponto seguinte está de acordo com o decaimento. O restante dos pontos comportaram-se de acordo com os outros ensaios, nesse caso oscilando, sendo bem provável que as concentrações de saxitoxinas anteriormente adsorvidas tenham sido dessorvidas devido às condições de agitação, por exemplo.

Ainda durante o experimento realizado para o CAP OSSO (Tabela 2, Apêndice A) percebeu-se, em pontos específicos, valores de concentrações de saxitoxinas acima daqueles obtidos no início de experimento. A concentração inicial e final de neo-STX na água de estudo manteve-se por volta de 90 µg/L, mas no ponto coletado às 4 horas, sua concentração era igual a 114 µg/L, o que pode caracterizar erro analítico ou resultado de transformações entre variantes de saxitoxinas ocorrendo simultaneamente.

A Figura 5.19 mostra o comportamento da amostra de carvão ativado CAP ANLT, onde a amostra da água de estudo possuía concentração próxima a 20 µg/L para o ponto ou tempo zero, que corresponde a amostra com carvão e sem agitação (Tabela 3, Apêndice A).

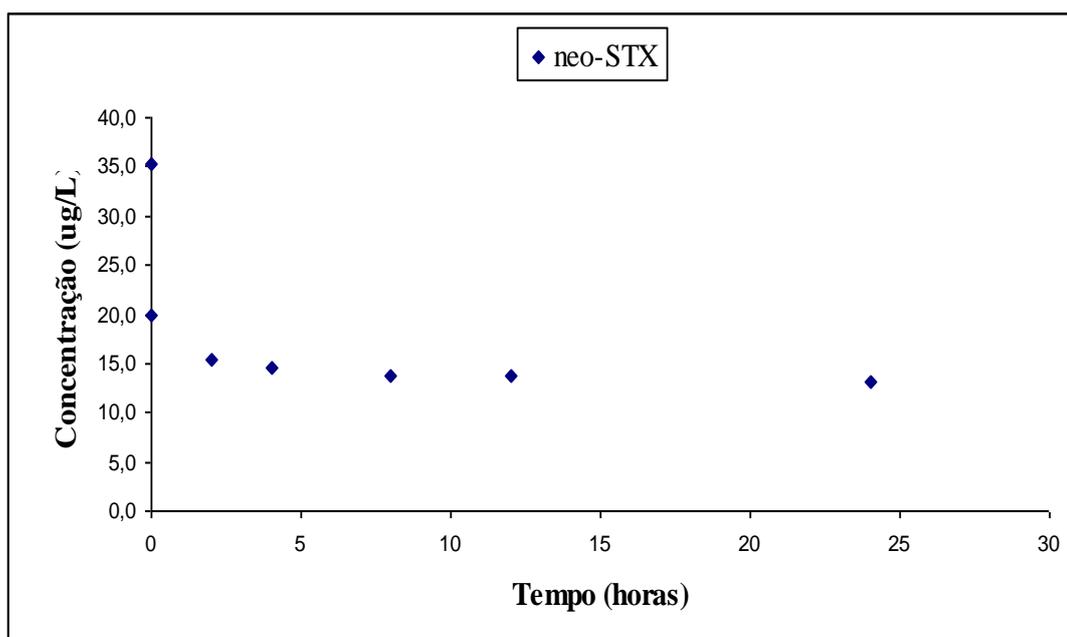


Figura 5.19 – Variação da concentração de saxitoxinas em função do tempo de contato para o CAP ANLT.

Para o CAP ANLT, nessa segunda etapa, o comportamento característico de uma curva de equilíbrio foi observado. A cepa não produziu quantidades significativas de STX, mas a concentração inicial de neo-STX foi praticamente estabilizando a partir do ponto de 4 horas.

Diante das dificuldades de realização dos ensaios de determinação do tempo de equilíbrio, em função da oscilação na concentração das saxitoxinas, particularmente a neo-STX, optou-se por realizar os ensaios para a determinação das isotermas utilizando o tempo de contato de quatro horas, o dobro do recomendado pela norma americana (ASTM, 2000) para a obtenção do tempo de equilíbrio de carvões ativados.

É importante observar que nas Figuras 5.14 a 5.17 o tempo de quatro horas mostrou a tendência de um comportamento característico de uma curva de equilíbrio e depois de quatro horas as concentrações de saxitoxinas tendem a estabilizar ou oscilar, sugerindo possível erro analítico na determinação da concentração das saxitoxinas, dessorção da saxitoxinas ou transformação de uma variante de saxitoxina em outra.

5.3.2 - Determinação da capacidade adsorptiva dos carvões ativados na remoção de saxitoxinas

Esse item tem por objetivo apresentar os resultados das isotermas de adsorção de diferentes carvões ativados e demais parâmetros avaliados na adsorção dos adsorvatos neo-STX, STX e dc-STX, variantes das saxitoxinas, empregando-se a AE e a AE 2 (cultivo de uma nova cepa), de acordo com os ajustes ao modelo de Freundlich. No Apêndice B estão apresentados os demais resultados.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá o composto de interesse, no caso desse estudo neo-STX, dc-STX e STX, e se a purificação desejada será alcançada. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de toxinas que será adsorvida e, ainda, se faz muito útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de águas.

Vale lembrar que, juntamente com as toxinas, durante a lise também foram liberados outros compostos, como por exemplo, a matéria orgânica possível de ser retida por meio das etapas de filtração nas membranas e a matéria orgânica dissolvida, não removida durante as etapas de filtração. A matéria orgânica dissolvida se mistura com as saxitoxinas competindo pelo sítio de adsorção do carvão ativado. Isso certamente não garante que as condições avaliadas sejam as mesmas para os carvões estudados e dependerá muito da saúde de cada cultivo. A estimativa da quantidade de matéria orgânica adsorvida pelos carvões ativados estudados foi determinada por meio do comprimento de onda 254 nm.

A água de estudo não produziu quantidades suficientes para a detecção em CLAE, em muitos casos, para variante dc-STX e, em alguns casos, para a STX. O limite de detecção do equipamento para a leitura da concentração da variante neo-STX é de 6 µg/L, enquanto que para as variantes dc-STX e STX, esse limite é igual a 3 µg/L. Portanto, as isotermas de adsorção com apenas três pontos não foram plotadas devido à não representatividade, uma vez que para alguns pontos o cromatógrafo não demonstrou sensibilidade na leitura da concentração de saxitoxinas. As isotermas foram obtidas na temperatura de 19 °C.

A Figura 5.20 se refere à isoterma de adsorção da AE na remoção da variante de saixitoxina neo-STX e a Tabela 5.19 apresenta a condição em que foi realizado o ensaio de adsorção para a amostra CAP BTM. Por meio da leitura UV-254 nm, foi possível verificar que houve adsorção dos compostos presentes na AE, na ordem de 8,0 %. As concentrações das variantes STX e dc-STX ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento e foram desconsideradas. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE, ou seja, sem modificações, portanto, abaixo do valor do pH_{PCZ} .

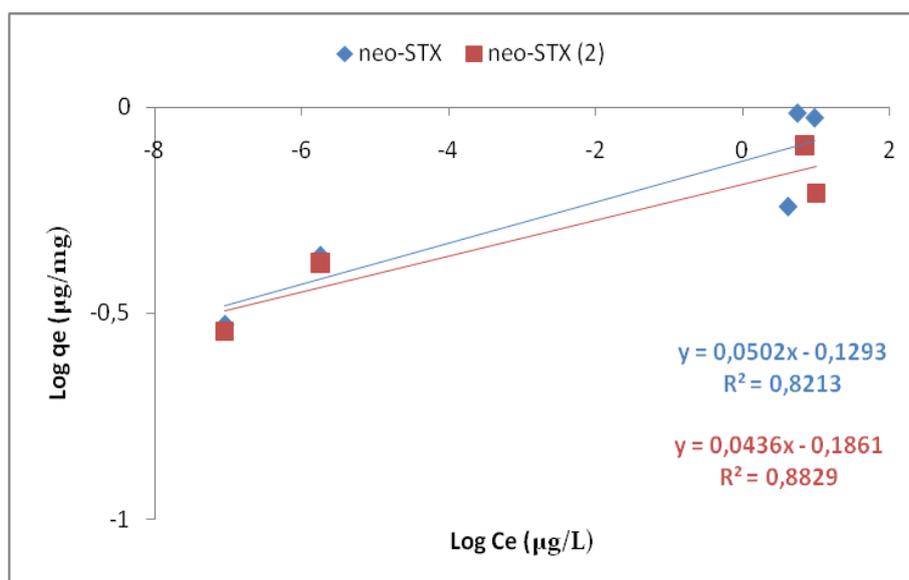


Figura 5.20 – Isotherma de adsorção do CAP BTM.

Tabela 5.19 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP BTM.

Adsorvente	Adsorvato			$pH_{inicial}$	pH_{final}	pH_{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP BTM	C_0 (µg/L)	C_0 (µg/L)	C_0 (µg/L)	6,6	7,1	9,4
	9,3	6,0	5,0			

C_0 : Concentração Inicial.

A Figura 5.21 mostra o ajuste da isoterma de adsorção desse experimento, na remoção da variante neo-STX. A concentração das variantes STX e dc-STX ficaram próximas do limite de detecção do equipamento, sendo desconsideradas. A Tabela 5.20 apresenta os parâmetros avaliados durante o experimento de adsorção para a AE 2 e o CAG BTM. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE 2, acima do valor do pH_{PCZ} .

dessa amostra e a análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 21 % de matéria orgânica.

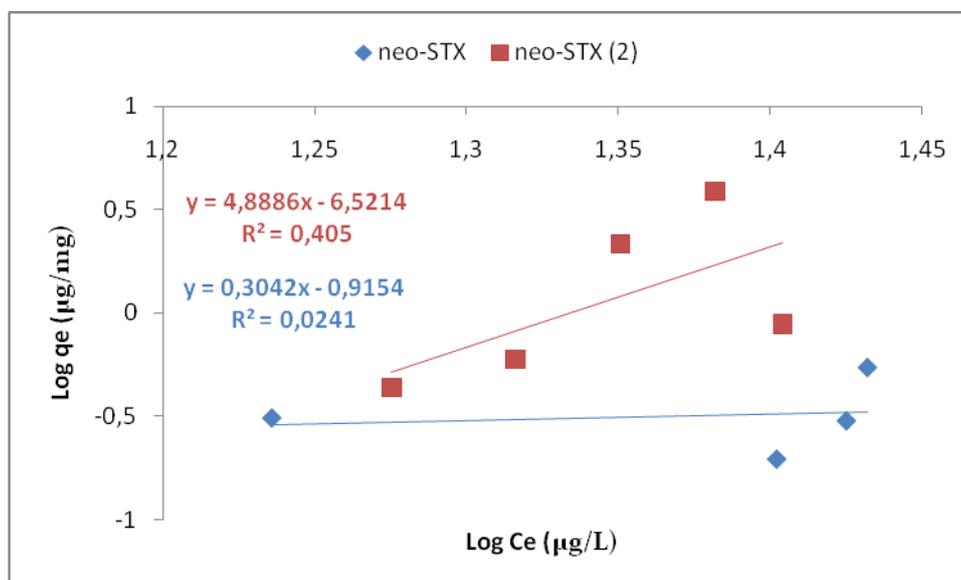


Figura 5.21 – Isoterma de adsorção do CAG BTM.

Tabela 5.20 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAG BTM.

Adsorvente	Adsorvato			pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAG BTM	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	8,0	7,6	6,7
	34,0	4,5	3,4			

C₀: Concentração Inicial.

Nas Figuras 5.22 e 5.23 podem ser vistos os resultados da isoterma de adsorção da AE, na remoção das variantes de saixitoxinas: neo-STX e STX. A concentração da variante STX e dc-STX ficaram próximas do limite de detecção do equipamento e foram desconsideradas. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE, abaixo do valor do pH_{PCZ} da amostra CAP MAD 2 (Tabela 5.21). A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 30 % de matéria orgânica.

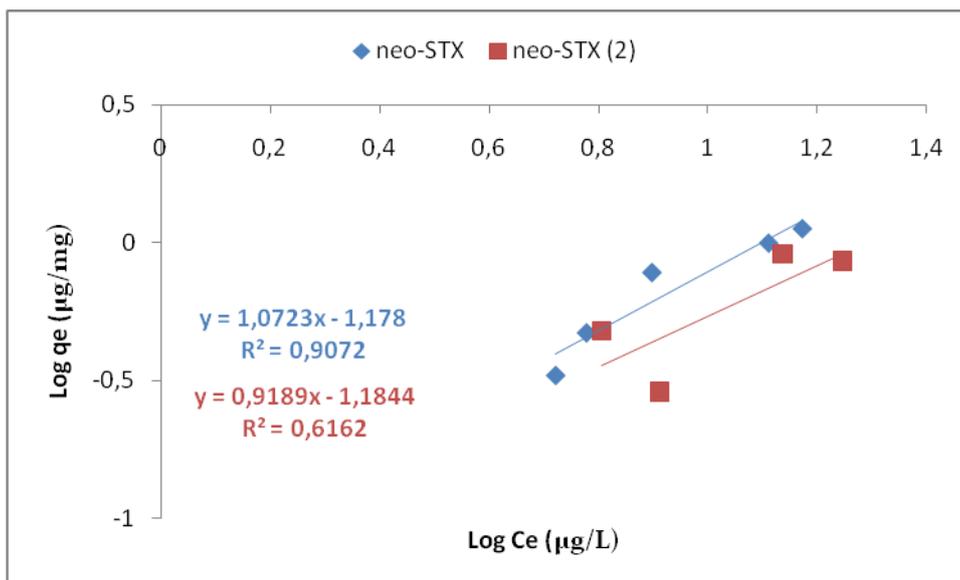


Figura 5.22 – Isoterma de adsorção do CAP MAD 2.

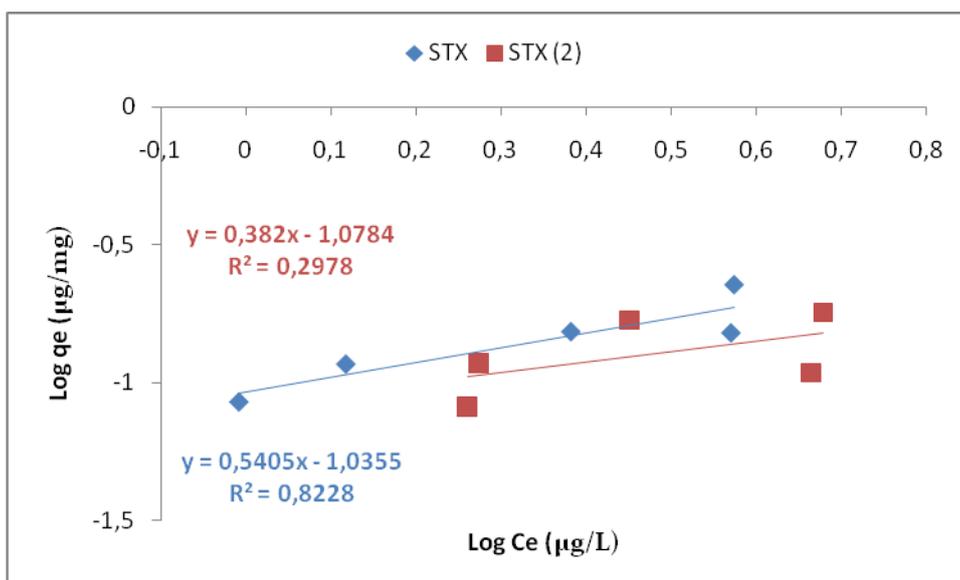


Figura 5.23 – Isoterma de adsorção do CAP MAD 2.

Tabela 5.21 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP MAD 2.

Adsorvente	Adsorvato			$\text{pH}_{\text{inicial}}$	pH_{final}	pH_{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP MAD 2	C_0 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	C_0 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	C_0 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	7,8	8,0	9,4
	20,3	4,8	4,2			

C_0 : Concentração Inicial.

A isoterma de adsorção obtida para a amostra CAP MAD 2 e a AE 2 não pôde ser considerada, impossibilitando o emprego dos resultados ao ajuste do modelo de Freundlich.

Percebeu-se durante o tempo de agitação uma oscilação na concentração da AE 2, a qual iniciou em 14 µg neo-STX/L e finalizou em cerca de 20 µg neo-STX/L, comportamento semelhante ao obtido na determinação do tempo de equilíbrio dos carvões, sugerindo a instabilidade das variantes de saxitoxinas presentes na água de estudo. As concentrações iniciais e finais para as outras variantes seguiram a mesma tendência em ambos os testes.

O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE 2 (inicial igual a 7,8 e final igual a 8,1), abaixo do valor do pH_{PCZ} (9,4), praticamente igual ao do experimento conduzido para a AE. A estimativa da porcentagem de matéria orgânica dissolvida removida durante o experimento, realizado com a AE 2 para a amostra CAP MAD 2, identificadas por meio do comprimento de onda 254 nm, foi de 19 e 22 % para o primeiro ensaio e para a duplicata, respectivamente, sugerindo que o ocorrido não deve ser atribuído à matéria orgânica dissolvida e nem ao valor do pH. Sendo assim, a hipótese mais provável é que tenha ocorrido erro no procedimento analítico, dessorção ou a transformação das cianotoxinas.

As Figuras 5.24, 5.25 e 5.26 mostram o ajuste das isoterma de adsorção da AE para a amostra de carvão ativado CAP ANLT na remoção das variantes neo-STX, STX e dc-STX. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE, acima do valor do pH_{PCZ} dessa amostra (Tabela 5.22). A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 34 % de matéria orgânica, por este carvão ativado.

Tabela 5.22 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP ANLT.

Adsorvente	Adsorvato			pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP ANLT	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	7,8	7,9	6,6
	35	6,4	5,2			

C₀: Concentração Inicial.

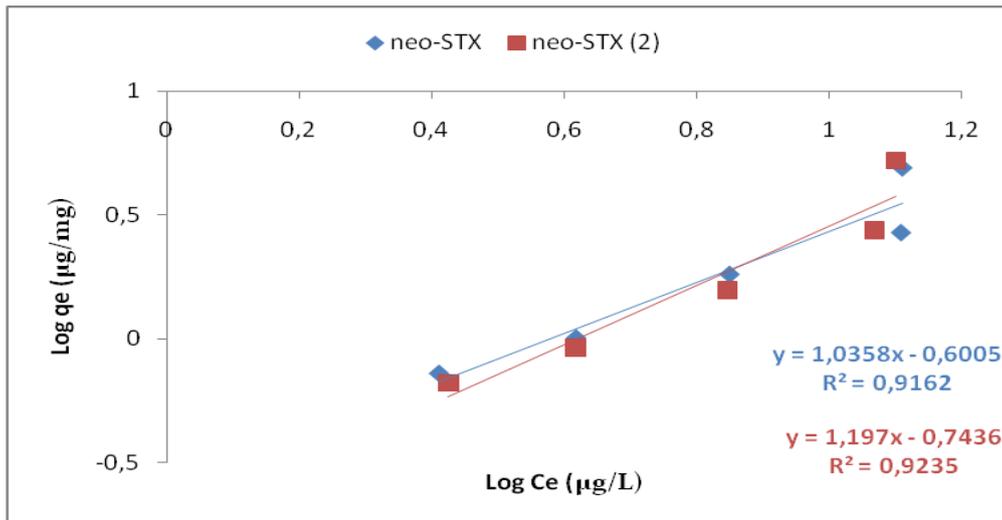


Figura 5.24 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.

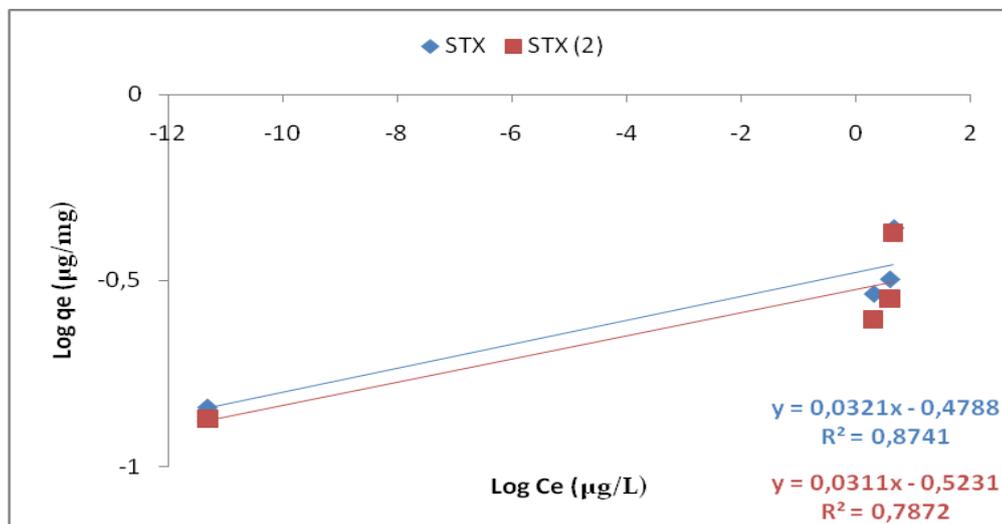


Figura 5.25 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.

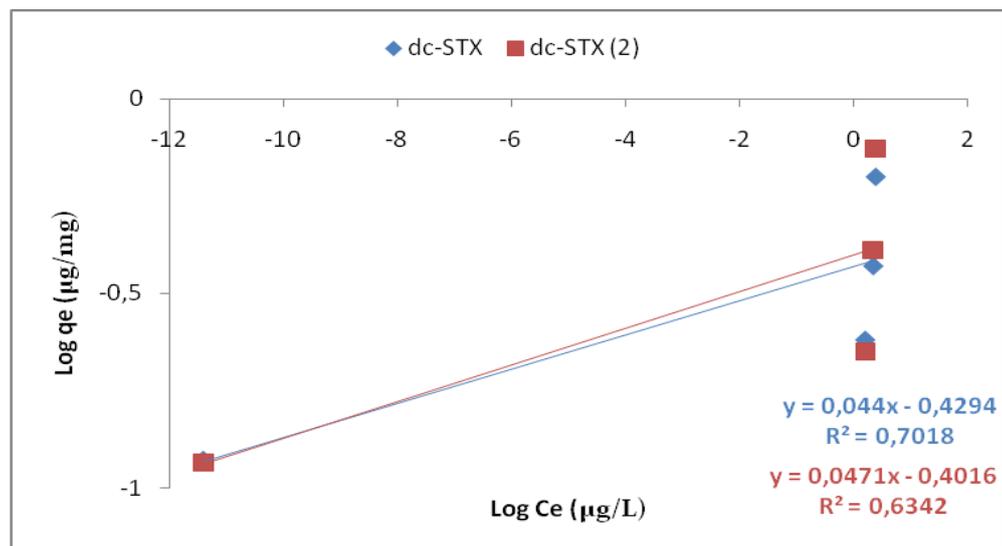


Figura 5.26 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.

As Figuras 5.27 e 5.28 mostram os ajustes das isotermas de adsorção para esse ensaio. A Tabela 5.23 apresenta os valores dos parâmetros avaliados para a isoterma de adsorção da AE com a amostra de carvão ativado CAP OSSO. A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 3 % de matéria orgânica. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE, abaixo do valor do pH_{PCZ} dessa amostra.

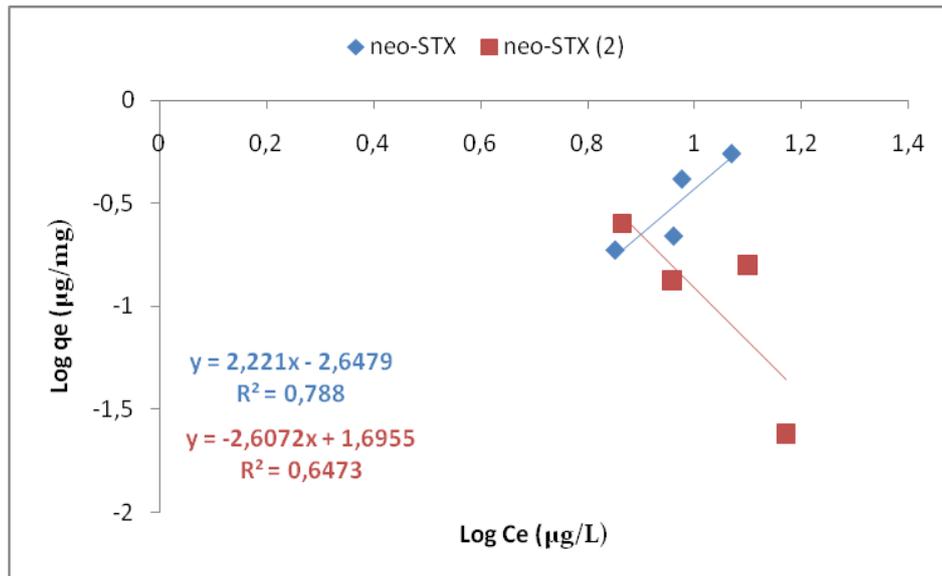


Figura 5.27 – Isotherma de adsorção do CAP OSSO.

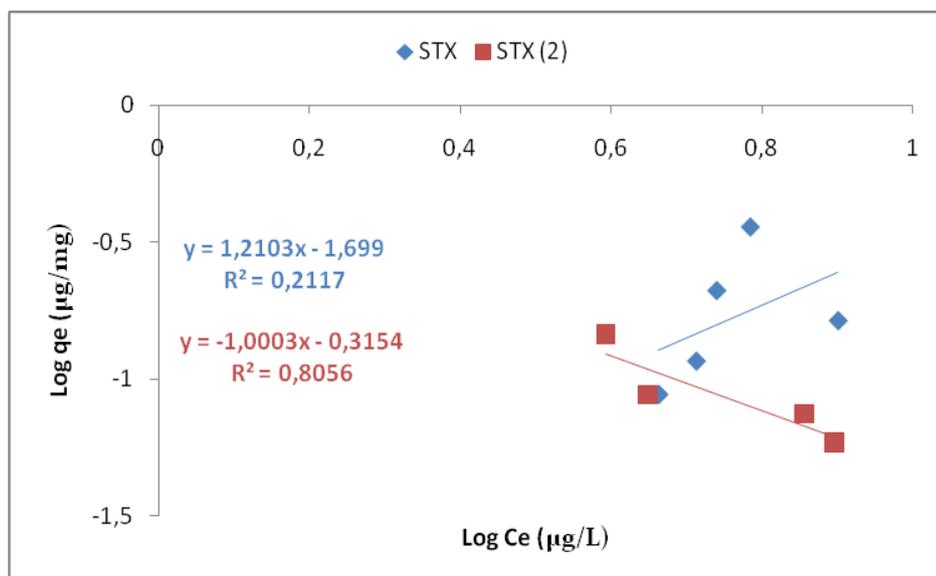


Figura 5.28 – Isotherma de adsorção do CAP OSSO.

Tabela 5.23 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAP OSSO.

Adsorvente	Adsorvato			pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP OSSO	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	6,7	7,1	8,7
	15,0	9,0	4,0			

C₀: Concentração Inicial.

Na Figura 5.29 está apresentado o ajuste da isoterma de adsorção para a AE 2 e para a amostra CAP OSSO, visando a remoção de neo-STX. As concentrações iniciais para as variantes STX e dc-STX estavam abaixo dos valores de detecção e foram desconsideradas. A análise da leitura do comprimento de onda 254 nm mostrou uma adsorção de cerca de 9 % de matéria orgânica. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE 2, abaixo do valor do pH_{PCZ} dessa amostra (Tabela 5.24).

Tabela 5.24 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAP OSSO.

Adsorvente	Adsorvato			pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP OSSO	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	6,5	7,1	8,7
	40,0	3,7	3,0			

C₀: Concentração Inicial.

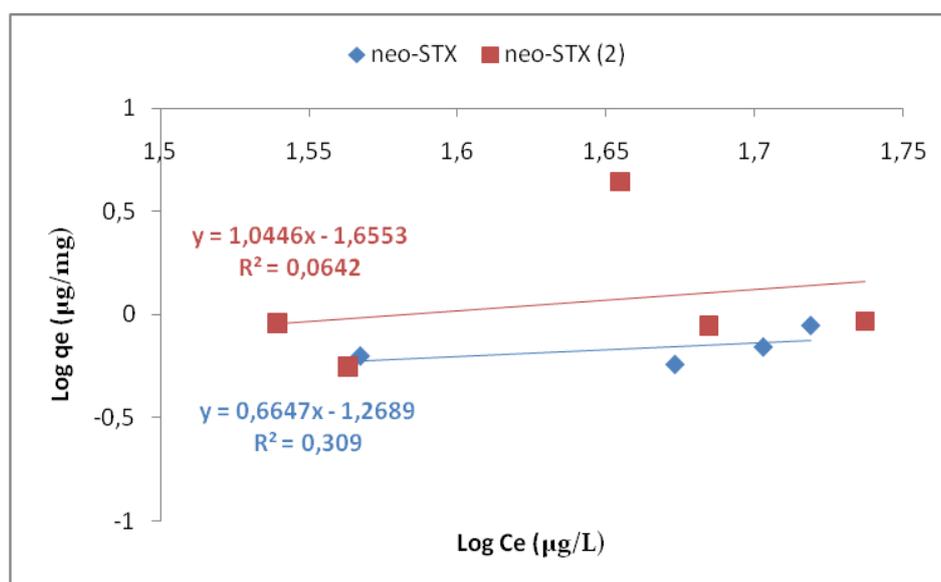


Figura 5.29 – Isotherma de adsorção do CAP OSSO.

De maneira geral, os comportamentos observados podem ser justificados por meio da metodologia analítica adotada, especialmente o comportamento anômalo verificado nas Figuras 5.27 e 5.28.

Mesmo quando a tendência da reta é positiva, pode-se dizer que o ajuste ao modelo de Freundlich não se adequou a um comportamento favorável de adsorção, embora tenha havido a adsorção das saxitoxinas de interesse pelos carvões ativados, mesmo que em baixa quantidade. Isso pode ser observado nos valores das constantes K e n de Freundlich, onde, a constante K ($\text{anti log } K$) representa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato e quanto maior o valor de n ($\frac{1}{a}$), mais forte a ligação entre o adsorvente e o adsorvato.

Os valores da constante n para a maioria das isotermas se mostraram muito baixos, significando que houve uma fraca ligação entre o adsorvente e o adsorvato, muitas vezes percebida pela inclinação horizontal da reta. Em contrapartida, mesmo quando os valores da constante n se apresentam razoáveis, pode-se perceber que o valor da constante K é baixo.

A teoria do modelo de Freundlich complementa, ainda, que valores negativos das constantes K e n não têm significado físico (Ciola, 1981), mesmo quando os valores de R^2 ficaram próximos de 1. De acordo com o observado em alguns resultados no decorrer desse item, por meio das Figuras 5.27, 5.28 e no Apêndice C, as isotermas de adsorção foram sempre conduzidas em duplicata, embora no mesmo experimento, ou seja, nas mesmas condições de trabalho se tenha observado comportamentos distintos, com tendências negativas e positivas.

Dessa forma, considerando que a amostra da AE era a mesma para cada duplicata, assim como os valores do pH de trabalho e demais parâmetros analisados, uma provável explicação para esse comportamento seria de que o procedimento analítico adotado, como por exemplo, de pesagem da amostra e/ou durante o processo da retirada do ar dos interstícios do carvão durante 12 horas tenha sido comprometido de alguma forma, apesar dos cuidados proporcionados à todos os testes. A não uniformidade na agitação durante o experimento e o menor tempo de contato entre a água de estudo e o material adsorvente,

encontrando-se este aderido às paredes do erlenmeyer, podem ser também considerados, assim como a possível influência de alguma característica da água de estudo, não monitorada. Outra possibilidade, é a fraca força de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato, que já havia sido percebida durante os ensaios para a determinação do tempo de equilíbrio dos carvões.

Nos ensaios conduzidos com valores do pH da AE acima do valor do pH_{PCZ} , para algumas amostras, esperava-se, com a baixa disponibilidade de íons H_3O^+ na solução, outro comportamento de adsorção, porém esse comportamento não foi verificado. Dessa forma, nos valores de pH no qual os experimentos foram conduzidos parece não ter havido diferença significativa ao se trabalhar com a AE abaixo ou acima do pH_{PCZ} dos carvões ativados. Isso pode ser atribuído ao fato de que nos valores de pH estudados, próximos aos valores do pH_{PCZ} dos carvões ativados onde, teoricamente, não ocorre adsorção, tenha ocorrido uma espécie de neutralização de cargas enquanto que em valores de pH extremamente baixos, que vencessem a neutralização dessas cargas, talvez fosse possível encontrar um resultado diferenciado, com a melhora da capacidade adsorvativa dos carvões ativados.

Outra maneira de inferir sobre o comportamento de adsorção seria optar por carvões ativados de superfícies ácidas, uma vez que os carvões básicos utilizados nesse trabalho não apresentaram bons resultados com a metodologia adotada.

Vale destacar que a competitividade pelo sítio ativo do carvão ativado entre as variantes de saxitoxinas e a matéria orgânica dissolvida existiu, atribuindo-se aos valores do teor de matéria orgânica da AE antes e depois das isotermas, estimados por meio do comprimento de onda 254 nm.

A matéria orgânica dissolvida (MON) naturalmente presente na água de estudo é oriunda do material intracelular liberado após a lise celular por meio de sucessivos congelamentos e descongelamentos e do meio de cultura utilizado (ASM 1).

Preferencialmente, os resultados de UV-254 nm devem ser realizados em conjunto com os resultados de carbono orgânico total (COT) pois a análise de COT fornece a concentração total de carbono contido na amostra. Embora alguns compostos orgânicos possam ser

quantificados na análise de COT, como por exemplo, os álcoois, carboidratos e aminoácidos, os mesmos não apresentam valores de UV-254 nm pelo fato de não possuírem grupos cromóforos capazes de absorverem radiação ultravioleta (Ferreira Filho, 2001). Porém, não foi possível monitorar os compostos orgânicos mediante determinação de COT, uma vez que o equipamento estava inoperante.

Para alguns carvões, como é o exemplo das amostras CAP OSSO, CAP BTM e CAG COCO 2 (esse último pode ser visto no Apêndice C) houve uma menor competitividade, o que pode ser atribuída aos volumes de poros menores para essas amostras (Tabela 5.6), mas mesmo assim, valores de até 15% de adsorção de matéria orgânica foram identificados. Já para as demais amostras, de acordo com os valores obtidos por meio do comprimento de onda 254 nm, houve maior competição por parte da matéria orgânica dissolvida, variando de 18,5 a 29,7 % de adsorção, visto que o volume dos poros para o restante das amostras são superiores, permitindo maior competição ou maior chances de bloqueio do poro.

O peso molecular da matéria orgânica natural pode variar entre 500 a 3.000 Dalton e de acordo com Newcombe e Drikas (1997), têm sua adsorção diminuída quando estudadas em valores de pH variando de 3 a 9, o mesmo deste estudo. As porcentagens de MON removidas tiveram uma correlação moderada com a área superficial BET dos carvões ativados ($r=0,64$), especialmente com o volume de mesoporos presentes nas amostras deses carvões ($r=0,62$). Vale lembrar que os carvões que menos adsorveram MON foram as amostras CAP OSSO, CAP BTM e CAG COCO 2, que possuem os menores volumes de mesoporos (Tabela 5.7), concordando com o que foi comentado anteriormente.

De acordo com Pelekani e Snoeyink (1999), a MON não adsorve em microporos primários, mas pode adsorver em microporos secundários uma vez que a maioria de suas moléculas possuem tamanhos superiores a 8 Å, assim, em carvões essencialmente microporosos, quando há a presença de MON, o bloqueio do poro pode ocorrer com maior facilidade. Dessa maneira, se a adsorção de MON em microporos secundários, ou mesoporos, ocorrer, a adsorção de micropoluentes em microporos primários ficaria comprometida.

A competição da MON com as variantes de saxitoxinas, que possuem pesos moleculares menores (em torno de 300 Dalton), pelo sítio de adsorção poderia ser mais um indício para a baixa adsorvidade, uma vez que os resultados encontrados demonstraram uma fraca ligação de adsorção por parte das saxitoxinas nos tipos de carvões ativados estudados.

Quanto à qualidade da água de estudo, vale destacar que a variação da quantidade de matéria orgânica dissolvida na AE, com problemas de contaminação e na AE 2, em que foi realizado o cultivo de uma nova cepa, não foi significativa sugerindo que o parâmetro de contaminação na produção de matéria orgânica não tenha sido relevante para esse estudo.

De acordo com Foust *et al.* (1982), os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção são as de Freundlich e Langmuir. Uma vez não condizente com esse resultado, três questões, pelo menos, podem ser cogitadas: i) ser o caso de adsorção eletrostática repulsiva; ii) outras variantes de saxitoxinas não possíveis de serem identificadas devido à carência de padrões, além da MON, competindo pelo sítio de adsorção; iii) método analítico impróprio.

Os resultados da fraca, ou nenhuma adsorção, podem indicar um tipo de interação eletrostática repulsiva entre os carvões ativados básicos, com as características discutidas no item 5.1, e as variantes de saxitoxinas ou, ainda, indicar o bloqueio do poro por outro competidor do sítio de adsorção, uma vez que a adsorção não tenha se adequadado ao modelo de Freundlich.

Além das questões levantadas, vale lembrar que carvões ativados microporosos que possuem grupos básicos em sua superfície, ou seja, maiores centros hidrofílicos, tendem a interagir especialmente com a água (Slasli *et al.*, 2003), pois os sítios básicos conferem polaridade fazendo com que a interação com as moléculas de água sejam favorecidas (Bleda-Martínez *et al.*, 2006). Tal fato refletiria diretamente na condição em que os carvões ativados foram preparados para a condução das isotermas de adsorção (item 4.2.3), não podendo ser completamente ignorado, uma vez que isso pode ser um indício desfavorável à adsorção das saxitoxinas.

Em resumo, pode-se dizer que as isotermas de adsorção das variantes de saxitoxinas com os carvões ativados estudados apresentadas neste item, e no Apêndice C, se mostraram semelhantes, apresentando praticamente os mesmos resultados, tanto para a AE, quanto para a AE 2.

5.3.3 – Medidas preventivas e/ou corretivas aplicadas aos ensaios de adsorção com o cultivo pré purificado

Esta fase teve por objetivo implementar ajustes aos testes conduzidos com o cultivo pré purificado, buscando minimizar alguns erros analíticos e eventuais competições pelo sítio de adsorção dos carvões ativados.

Com o cultivo pré purificado, onde concentrou-se a amostra da AE 2, houve a possibilidade de inferir sobre a competição, ou não, pelo sítio de adsorção dos carvões ativados também por parte de outras variantes produzidas pela cepa T3.

Realizou-se, ainda, um experimento no qual houvesse um monitoramento do comportamento das variantes de saxitoxinas de acordo com um aumento no valor do pH, em uma ampla faixa, com o objetivo de escolher um valor de pH mais próximo da realidade, onde as saxitoxinas não apresentassem muitas alterações, ou seja, transformação de uma espécie em outra.

Além disso, investigou-se a possível presença das variantes GTX no cultivo (AE2). A respeito do valor do pH da AE 2, no qual os testes de adsorção com o cultivo pré purificado foram submetidos, foi necessário implementar uma solução tampão fosfato de potássio, que mantivesse o valor do pH constante, pois conforme verificado no item 5.4.2 esses valores se alteraram no decorrer da agitação de 4 horas.

Não menos importante, fez-se um estudo da possibilidade da implementação de uma suspensão de carvão ativado com solução tampão fosfato de potássio, com o objetivo de minimizar perdas referentes às quantidades reduzidas da massas de carvão ativado utilizadas, retirando-se alíquotas (mL), condizentes com as massas (mg). O teste não foi representativo para os valores de massa muito baixos, portanto, foi desconsiderado.

5.3.3.1 – Obtenção do cultivo pré purificado

O cultivo pré purificado foi obtido por meio da extração e concentração das amostras da AE 2, conforme descrito no item 4.2.5.2. O procedimento de extração utilizado para concentrar e pré purificar a amostra resultou em uma eficiência maior do que 90% na recuperação das saxitoxinas, surtindo melhor resultado do que os relatados por Rositano *et al.* (1998), que obteve 80% de recuperação. Esse valor foi constatado depois de comparar a concentração das variantes STX, neo-STX e dc-STX, produzidas pelo cultivo da cepa tóxica T3, por meio da injeção, no cromatógrafo, de uma amostra do cultivo antes da extração e depois da extração.

- *Transformações das variantes STX de acordo com os valores de pH do cultivo pré purificado*

Para uma correta análise do desempenho dos carvões ativados diante da remoção de saxitoxinas, quanto mais se souber sobre os possíveis interferentes, como por exemplo, a presença de outras variantes de saxitoxinas, mais se pode inferir sobre o comportamento de adsorção ocorrido.

Os resultados dos ensaios para a verificação das transformações das variantes de saxitoxinas de acordo com o aumento do valor do pH, utilizando-se hidróxido de sódio (NaOH 6 N) são apresentados nas Figuras 5.30 e 5.31. Os valores do pH do cultivo pré purificado foram ajustados do primeiro ponto, cujo valor de pH era próximo a 2,5, até o valor de pH próximo a 12,0, conforme pode ser visto na Figura 5.31.

De acordo com a polaridade de cada molécula constatou-se, conforme pode ser visto na Figura 5.30, que a variante neo-STX é a mais polar, saindo primeiro da coluna de fase reversa, seguida pela dc-STX e STX, sendo também a que está presente em maior concentração nesse cultivo.

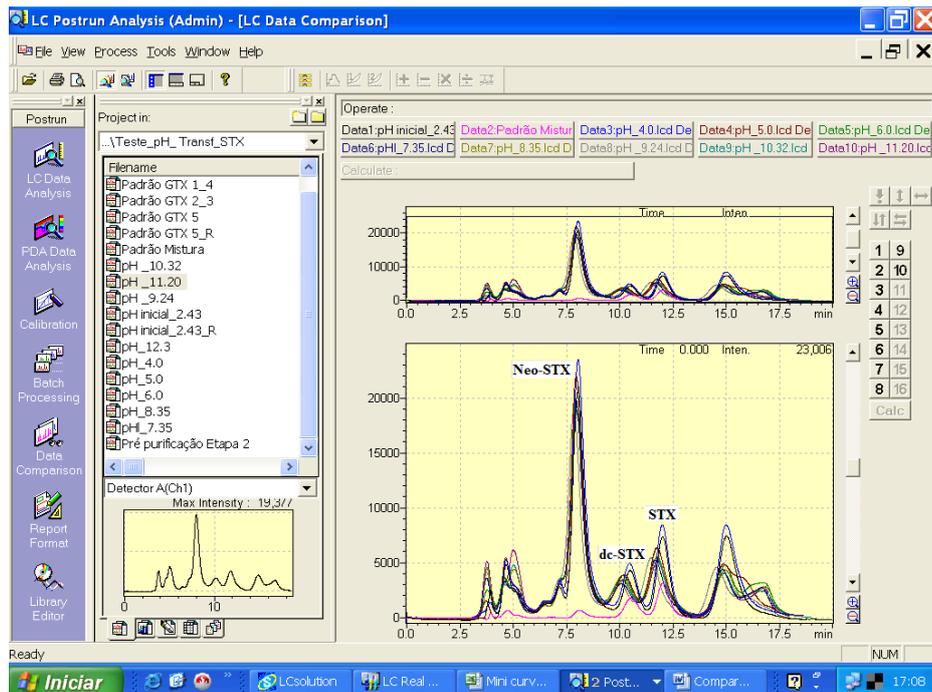


Figura 5.30 – Alterações nas variantes de saxitoxinas, analisadas em CLAE, de acordo com o aumento no valor do pH (NaOH 6 N) (faixa de pH: 2,5 à 11,2).

Na Figura 5.30, se percebe que apenas nos valores de pH iguais a 2,5 e 4,0, as variantes STX, neo-STX e dc-STX quase não foram alteradas, o que permite dizer que somente nesses valores de pH as toxinas saíram nos respectivos tempos de retenção do padrão analisado, representado pela cor rosa. Percebeu-se ainda, que no valor de pH igual a 4,0, a concentração das variantes STX, neo-STX e dc-STX aumentou, o que pode sugerir que nesse valor de pH algumas variantes ficaram suscetíveis à transformações, uma vez que esse comportamento foi verificado para a duplicata. Vale destacar que as variantes que deixam de sair nos respectivos tempos de retenção, iguais às dos padrões, passam a configurar outras estruturas, ou seja, outras variantes.

Conforme comentado, os ensaios em duplicata produziram resultados coerentes e abrangeram uma faixa ampla de valores de pH, de modo que fosse possível observar o comportamento das variantes de saxitoxinas em valores de pH baixos e elevados (Figura 5.31).

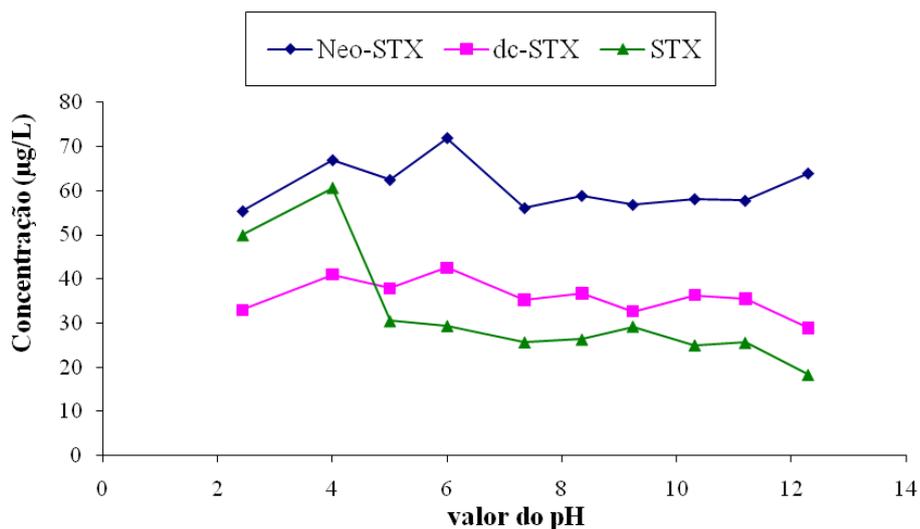


Figura 5.31 – Comportamento da concentração de saxitoxinas diante as variações dos valores no pH do extrato.

Por meio dos resultados obtidos, foi possível inferir que a melhor faixa do pH de trabalho, ou estudo, para o emprego do carvão ativado objetivando a remoção das variantes, neo-STX, dc-STX e STX, mostrou-se ideal nos valores de pH entre 2,5 e 4,0, pelo fato de que nesses valores as variantes se apresentaram mais estáveis, não variando no tempo, o que pôde ser constatado por meio do tempo de retenção iguais ao do padrão. Vale lembrar que esses valores fogem da realidade das estações de tratamento de água do nosso país.

Alfonso *et al.* (1994), relataram que a STX é muito estável em soluções ácidas. Neste trabalho, foi possível perceber que em valores de pH abaixo de 4,0 as saxitoxinas incluídas neste estudo quase não sofreram transformações, conforme observado por esses autores. Nos valores de pH mais elevados, pôde-se perceber que a estabilidade das variantes ficou comprometida, ressalvo a variante neo-STX embora Alfonso *et al.* (1994) relate que a neo-STX, terceira variante mais tóxica, é muito instável, mesmo em soluções ácidas, possivelmente pela transformação em outras toxinas.

A variante GTX 6, que não pôde ser analisada pela ausência do padrão, pode se transformar em STX e em neo-STX e, por sua vez, a neo-STX pode se transformar em dc-neoSTX por meio, por exemplo, da reação de hidrólise de radicais sulfatados (Jones e Negri, 1997; Oshima, 1995). Esse fato pode ser um indício de possível transformação

ocorrida nos valores de pH acima de 5, onde o pico de neo-STX começou a oscilar mais (Figura 5.30).

No presente trabalho, foram verificadas alterações na altura dos picos para a neo-STX, conforme comentado, o que pode contribuir com o aumento ou diminuição na concentração de outras variantes, mas por outro lado, a variante neo-STX, dentre as analisadas, foi a que se mostrou mais estável, discordando do resultado encontrado por Alfonso *et al.* (1994).

Outro fator a ser considerado é a conversão de uma ou mais variantes para a variante mais tóxica e mais estável. Jones e Negri (1997) perceberam que a conversão das saxitoxinas ocorria quando as amostras estavam submetidas à temperatura ambiente e pH entre 6 e 7, condição próxima à do experimento. Shimizu e Yoshioka (1981) relataram um aumento da variante STX, enquanto outras toxinas como GTX 1, GTX 2 e 3 e neo-STX diminuíram. Esses autores relatam, ainda, que o inverso também pode ocorrer, de acordo com o resultado observado na Figura 5.31, onde a STX se mostrou mais instável. Isso também pode ser observado no tempo de 15 minutos, Figura 5.30, tempo no qual se desconhece as variantes devido à não disponibilidade de padrão. Percebeu-se, que essas variantes desconhecidas começaram a se deslocar e o pico a diminuir, e com isso a concentração, deixando de sair nos respectivos tempos de retenção, sugerindo a transformação em outras variantes.

A fase móvel utilizada para a quantificação de neo-STX, STX e dc-STX não permite a distinção das GTXs, que saem todas em um mesmo pico, com tempo de retenção anterior ao da neo-STX (Oshima, 1995)². Dessa forma, de acordo com a Figura 5.30, a quantidade de GTX produzida pela cepa T3 seria àquela correspondente ao pico imediatamente antes da neo-STX (~7,5 minutos).

² Duarte, M. M. M. B. (2007). Adsorção de cianotoxinas em diferentes matrizes. Relatório Final apresentado ao Programa de Pesquisa em Saúde e Saneamento/Funasa.

A presença significativa de variantes desconhecidas, que não foram possíveis de serem identificadas pela ausência de padrão devem ser consideradas moléculas competidoras pelo sítio dos carvões ativados estudados.

- *Identificação das variantes GTX no cultivo pré purificado*

A Figura 5.32 apresenta um teste de verificação da presença das variantes do grupo GTX, por meio dos padrões dessas toxinas, comparando-as com as variantes GTX produzidas pelo cultivo tóxico da cepa T3. O estudo foi conduzido no valor de pH igual a 6,0. Os picos em cor negra são referentes ao cromatograma do cultivo pré purificado. Os picos em rosa, são correspondentes aos picos de GTX 4 e GTX 1, nessa ordem. Os picos em azul, são referentes às variantes GTX 2 e 3. O pico na cor marrom corresponde ao padrão da GTX 5.

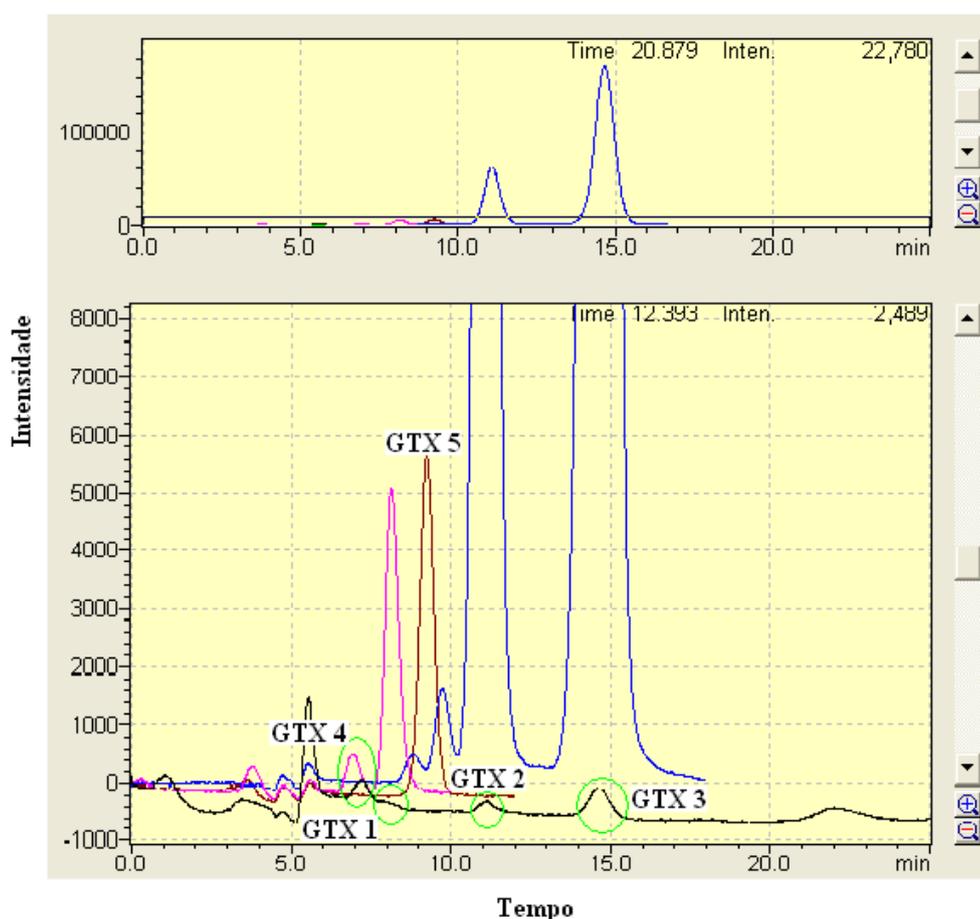


Figura 5.32 – Espectro de saxitoxinas e alterações das variantes analisadas em CLAE, de acordo com o valor de pH 6,0.

Por meio da Figura 5.32, foi possível perceber que, embora os padrões sejam conservados em congelador e em meio ácido, houve transformação visível das variantes da GTX 2 e 3. Já para a GTX 5, observou-se que o padrão continuou intacto, com o passar dos tempos, e isso pode significar que dentre as variantes GTX, a GTX 5 seria a mais estável, enquanto que a GTX 2 e 3 seriam as mais instáveis e a GTX 4 a mais polar. A cepa tóxica T3, cultivada no LAA, não produziu GTX 5.

Os picos grifados em verde correspondem à presença de pequenas quantidades das variantes GTX 1 e 4, 2 e 3. Dessa forma, o limite de detecção do cromatógrafo não identificará essas variantes quando a amostra não estiver concentrada, sendo possível inferir que a cepa tóxica T3 cultivada no LAA não produz quantidades significativas das variantes GTX.

5.3.3.2 – Solução tampão fosfato de potássio

Os resultados mostraram que houve variação significativa no valor do pH inicial e no valor do pH final das amostras quando se fez uso da metodologia de Morita e Assumpção (2005). A solução tampão fosfato de potássio de Morita e Assumpção (2005) ficou estável somente sem a presença dos carvões ativados.

A metodologia descrita por Lamitina (2007) foi selecionada por manter inalterados os valores do pH das amostras a serem estudadas (valor de pH inicial igual a 6,0 e valor de pH final igual a 6,0, depois de decorrido 4 horas de agitação).

Os resultados dos ensaios para a estimativa da quantidade de matéria orgânica dissolvida presente na solução tampão fosfato de potássio, utilizando-se o comprimento de onda igual a 254 nm, foram considerados satisfatórios por estar próximo de zero (absorbância média igual a 0,08 nm).

5.3.4. – Determinação da capacidade adsorptiva dos carvões ativados na remoção de saxitoxinas para o cultivo pré purificado

Esse item apresenta as isotermas de adsorção para os carvões ativados CAP ANLT, CAP OSSO e CAG BTM conduzidas com o cultivo pré purificado, proveniente da AE 2, diluído em água deionizada.

Os experimentos foram conduzidos com o valor do pH do cultivo pré purificado ajustado com NaOH (6 N) para um valor de pH igual a 6,0, sendo esse valor considerado aplicável às estações de tratamento de água.

O cultivo pré purificado concentrado apresentou comprimento de onda UV-254 igual a 0,01 nm de absorbância. As Figuras 5.33 e 5.34 mostram o comportamento da amostra CAP ANLT diante da adsorção das saxitoxinas de interesse (neo-STX e STX). A presença de dc-STX não foi identificada nesse experimento. A Tabela 5.25 refere-se aos parâmetros avaliados na isoterma de adsorção do CAP ANLT.

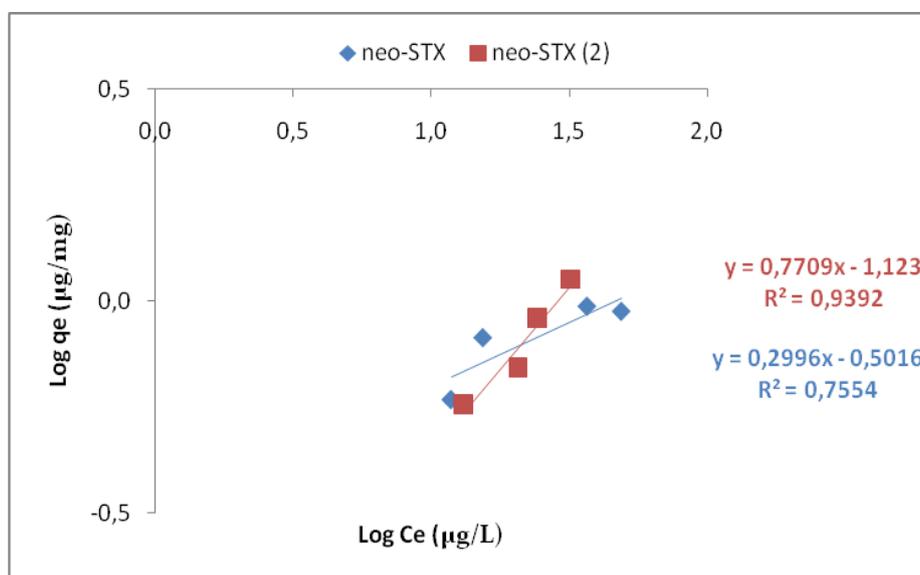


Figura 5.33 – Isotherma de adsorção do CAP ANLT.

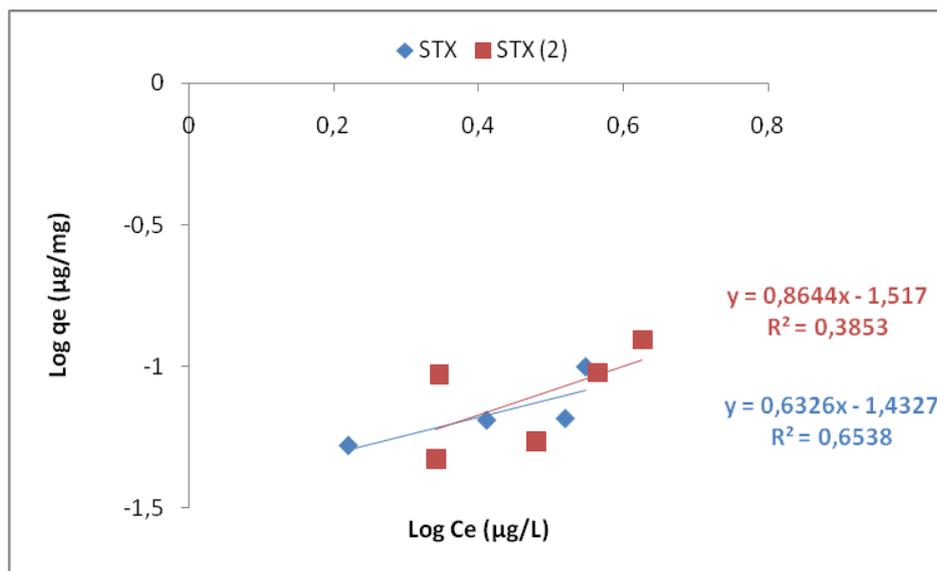


Figura 5.34 – Isoterma de adsorção do CAP ANLT.

Tabela 5.25 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAP ANLT.

Adsorvente	Adsorvato		pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX			
CAP ANLT	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	6,0	6,0	6,6
	68,0	7,0			

C₀: Concentração Inicial.

A Tabela 5.26 mostra as condições em que foram realizados os ensaios de adsorção para a amostra CAP OSSO. As Figuras 5.35, 5.36 e 5.37 referem-se a isoterma de adsorção do cultivo pré purificado diluído, na remoção das variantes de saixitoxinas (neo-STX, STX e dc-STX).

Tabela 5.26 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAP OSSO.

Adsorvente	Adsorvato			pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP OSSO	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	6,0	6,0	8,7
	100,0	36,0	42,0			

C₀: Concentração Inicial.

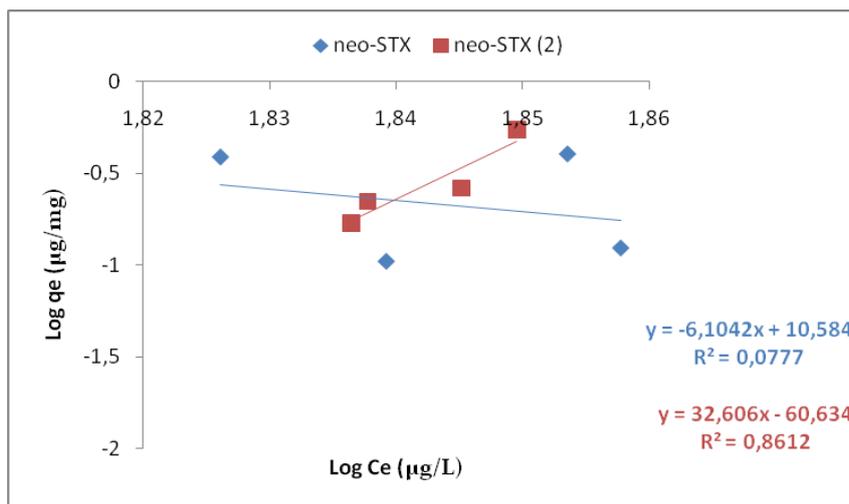


Figura 5.35 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.

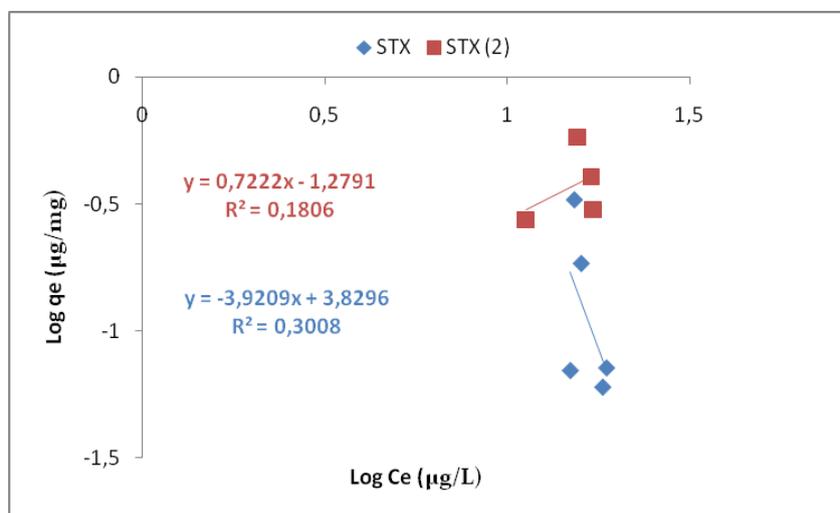


Figura 5.36 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.

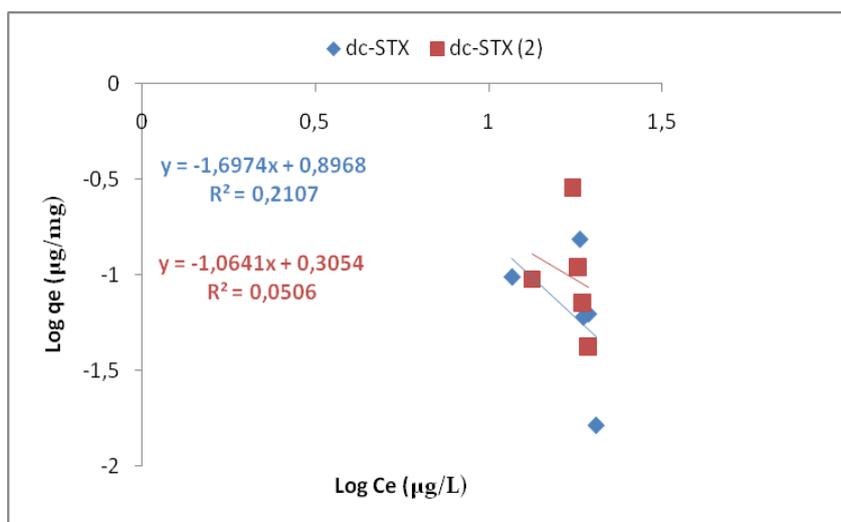


Figura 5.37 – Isoterma de adsorção do CAP OSSO.

A Tabela 5.27 refere-se a isoterma de adsorção do CAG BTM e a Figura 5.38 mostra o comportamento de adsorção para a variante neo-STX. Não houve detecção das outras duas variantes estudadas (STX e dc-STX) durante esse experimento.

Tabela 5.27 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com o cultivo pré purificado e a amostra CAG BTM.

Adsorvente	Adsorvato	pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
CAG BTM	neo-STX	6,0	6,0	6,7
	C ₀ (µg/L)			
	38,0			

C₀: Concentração Inicial.

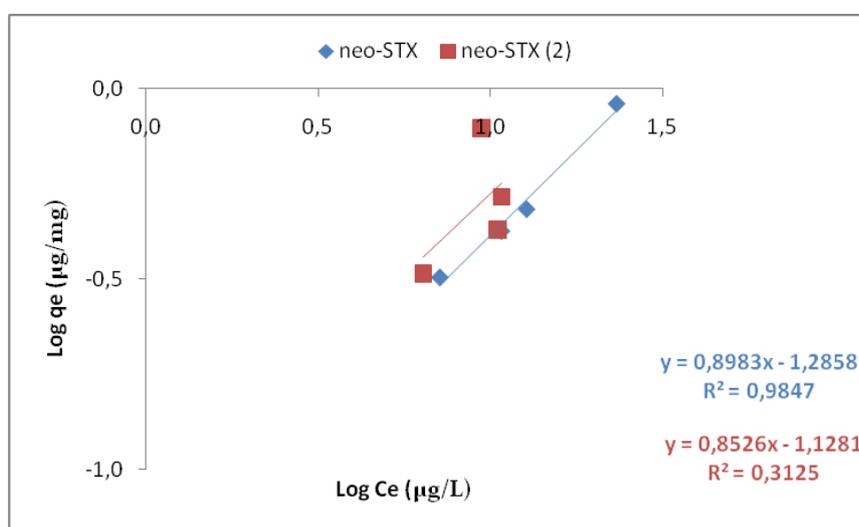


Figura 5.38 – Isoterma de adsorção do CAG BTM.

Os dados dos experimentos conduzidos com a AE, AE 2 e o cultivo pré purificado foram plotados separadamente, para a neo-STX e os carvões ativados estudados para facilitar a visualização dos resultados. A variante neo-STX foi selecionada por se fazer presente em maiores quantidades no cultivo.

As Figuras 5.39 à 5.41 mostram a tendência positiva do comportamento de adsorção, embora não tenham se ajustado ao modelo de Freundlich.

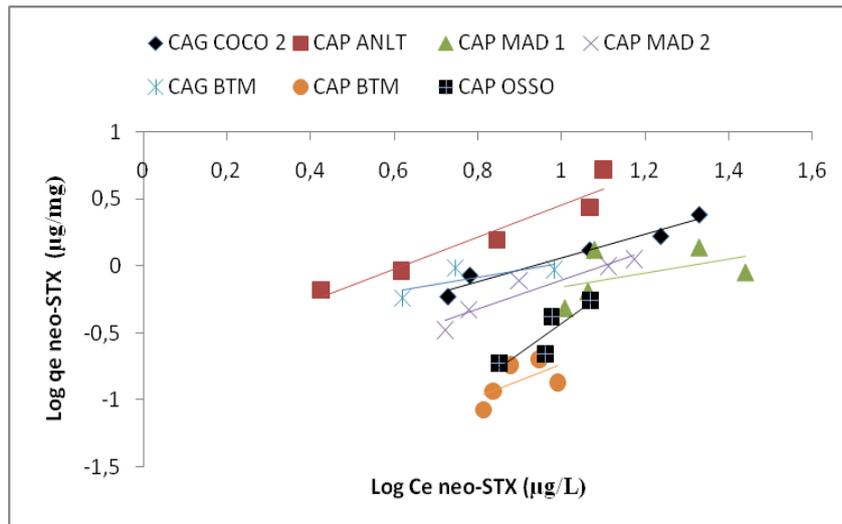


Figura 5.39 – Isoterma de adsorção dos carvões estudados para a AE.

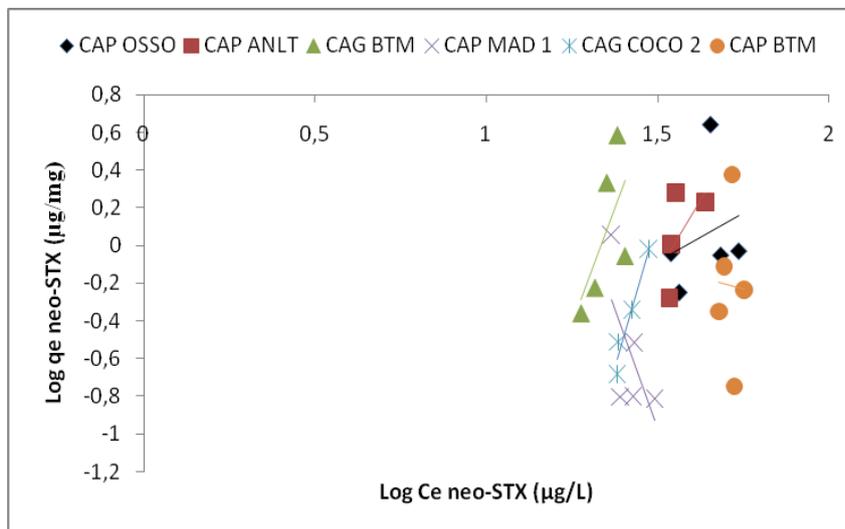


Figura 5.40 – Isoterma de adsorção dos carvões estudados para a AE 2.

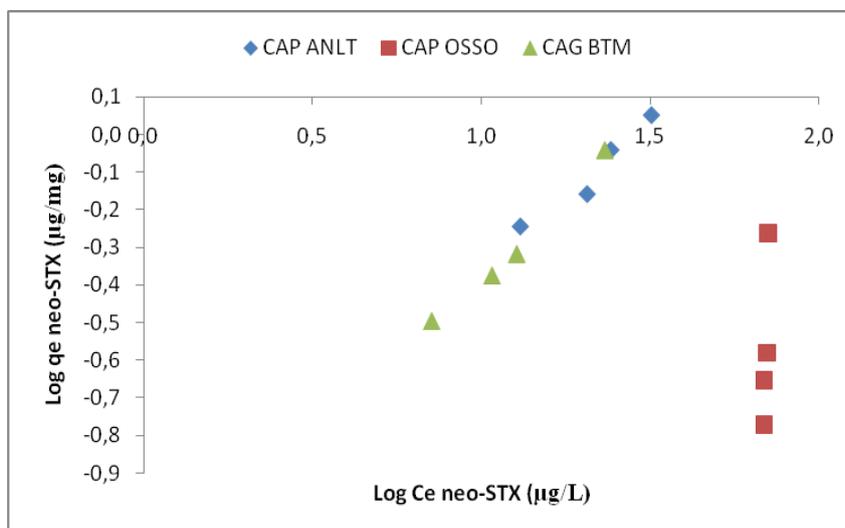


Figura 5.41 – Isoterma de adsorção dos carvões estudados para o cultivo pré purificado.

Apesar de o cultivo ser pré purificado, os resultados foram semelhantes ao apresentado nos itens 5.4.2 e 5.4.3, quanto aos parâmetros K e n de Freundlich, ou seja, as isotermas de adsorção para as amostras estudadas não se ajustaram perfeitamente ao modelo de isotermas de Freundlich em seu ajuste linear.

Nas condições estudadas, esse fato pode sugerir uma adsorção com características de interações físicas muito fraca entre o adsorvente e o adsorvato, o que poderia ser explicado por um comportamento repulsivo de interações eletrostáticas, competição de outros compostos pelo sítio do carvão ativado, ou ainda, pelo procedimento analítico inadequado, que deve ser melhor investigado.

As formas das isotermas indicaram que a maioria dos carvões ativados seriam melhor empregados para a remoção da variante neo-STX quando utilizados em batelada, sendo o carvão ativado CAP ANLT o que certamente produzirá um melhor resultado, embora haja possibilidade de o CAG BTM produzir uma melhor adsorção em concentrações mais elevadas.

De acordo com a Figura 5.40, referente a AE 2, os carvões teriam sua capacidade adsorptiva apropriada para o emprego em filtros ou colunas adsorptivas, sendo o carvão ativado betuminoso (CAG BTM) o mais apropriado. O resultado encontrado pode ser atribuído às diferentes condições da AE 2, inclusive para os valores de pH.

Na Figura 5.41, para o cultivo pré purificado foi possível inferir que o CAG BTM se mostrou equivalente em eficiência, nas condições estudadas, ao carvão ativado ANLT utilizado como parâmetro de avaliação.

Na Tabela 5.28 são apresentados os dados cinéticos obtidos da isoterma de adsorção para as amostras CAG BTM e CAP ANLT. O valor de pH de trabalho dos experimentos conduzidos com o cultivo pré purificado foi igual a 6,0.

Tabela 5.28 – Parâmetros avaliados de acordo com o ajuste de Freundlich para o ensaio de adsorção para as amostras CAP ANLT e CAG BTM.

Carvões	q (µg/mg)	K	n	R ²	pH _{PCZ}	Gr. Ác _F	Volume de Poros (cm ³ /g)		
							1	2	3
CAP ANLT	2,0	0,07	1,3	0,93	6,6	0,41	0,8	0,4	0,17
CAG BTM	1,7	0,05	1,1	0,98	6,7	0,36	1,1	0,5	0,12

q: quantidade de neo-STX removida; K e n: Parâmetros de Freundlich; Gr. Ác_F: Grupo Superficial Fenólico determinado pelo método de Boehm; 1) Microporo; 2) Mesoporo; 3) Macroporo.

Ao relacionar as características das amostras CAG BTM e CAP ANLT, pôde-se inferir que os valores do pH_{PCZ} para esses carvões são os mais baixos dentre os estudados (Tabela 5.3) e os valores do grupamento fenólico (Tabela 5.6) são os mais elevados. Ambas as amostras possuem, além de uma quantidade expressiva de microporos, quantidades significativas do volume de mesoporos e macroporos (Tabela 5.28), o que pode ter influenciado positivamente na capacidade adsortiva desses carvões para a remoção das saxitoxinas.

Optou-se, por analisar em CLAE, uma corrida mais longa do cultivo pré purificado no valor de pH igual a 6,0, referente ao ensaio de adsorção para o CAP OSSO, assim pôde-se verificar como as outras variantes existentes no cultivo se comportaram durante o ensaio. Na Figura 5.42 pode ser visto o resultado desse experimento.

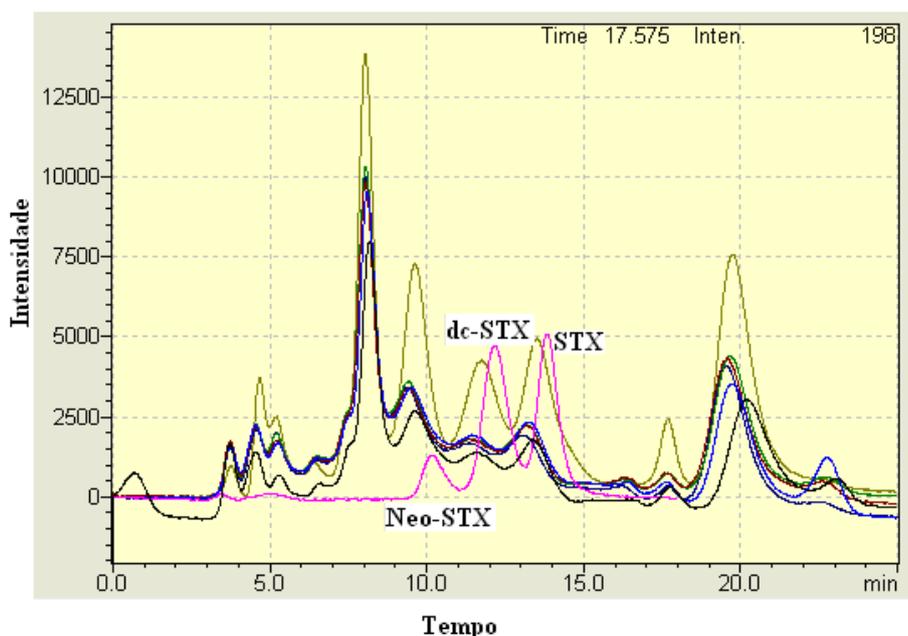


Figura 5.42 – Espectro das variantes de saxitoxinas detectadas por CLAE, no cultivo pré purificado durante uma corrida de 25 minutos (pH=6,0).

Os testes conduzidos para a identificação das variantes neo-STX, STX e dc-STX exigiam que a corrida tivesse um tempo razoável para a detecção dessas variantes (por volta de 15 minutos) e, de acordo com a polaridade de cada molécula, a primeira a sair da coluna foi a neo-STX, a mais polar, seguidas pelas variantes dc-STX e STX, conforme anteriormente comentado.

Conforme comentado, esse teste foi conduzido para o cultivo pré purificado com a amostra CAP OSSO, onde os picos mais altos (representados em tom esverdeado) são os valores iniciais das concentrações do cultivo. A linha rosa representa os picos de retenção dos padrões de neo-STX, STX e dc-STX, como especificado na Figura 5.42.

Por meio da Figura 5.42, percebeu-se que a influência de outras variantes não identificadas, e em grande presença, pode ter sido significativa na concorrência pelo sítio de adsorção do carvão ativado, uma vez que os picos dessas variantes diminuíram no decorrer do ensaio. A não determinação da capacidade adsorptiva total do carvão ativado em relação a todas as variantes de saxitoxinas dificultou maiores comparações.

Vale salientar que, embora houvesse uma certa diversidade de matéria prima e amostras de diferentes fabricantes, os carvões apresentaram-se praticamente com as mesmas características, como por exemplo, a superfície básica. Dessa forma, carvões com características superficiais ácidas possivelmente resultem em estudos promissores para a remoção das variantes neo-STX, STX e dc-STX, tendo em vista que os carvões ativados que mostraram os melhores resultados possuíam pH_{PCZ} mais baixos que os demais. A mudança no valor do pH da água de estudo forçando o carvão a mudar a carga superficial pode ser outra alternativa, uma vez que nos valores de pH trabalhados não se notou diferença para as diferentes situações estudadas.

Uma outra questão pertinente é a importância de uma ampla caracterização física, química e biológica da água de estudo e da água deionizada, para melhor discutir os resultados, de acordo com as metodologias analíticas indicadas em APHA, AWWA, WEF (1999). Além dos valores de pH e absorvância 254 nm, sugere-se: oxigênio dissolvido (OD), potencial Zeta, carbono orgânico total (COT), condutividade elétrica, dureza e turbidez.

6 – CONCLUSÕES

1. As isotermas de adsorção para as amostras de carvão ativado estudadas não se ajustaram perfeitamente ao modelo de isotermas de Freundlich em seu ajuste linear quanto à remoção das variantes Neo-STX, dc-STX e STX, sendo necessário salientar que a metodologia analítica utilizada para a determinação da capacidade adsortiva deve ser melhor investigada;
2. A caracterização físico-química dos carvões adsorventes realizada neste trabalho foi de grande importância para melhor entender o comportamento dos carvões ativados diante da adsorção das saxitoxinas e, dependendo do estudo que se pretende realizar, bem como a disponibilidade financeira envolvida nesse estudo, pode-se fazer uso de técnicas quantitativas de simples determinação, tais como teor de cinzas, valores do pH e do pH_{PCZ} , que, em geral, corresponderam bem aos resultados obtidos pelas técnicas qualitativas mais renomadas, utilizadas para a mesma finalidade;
3. Foi possível verificar que houve competitividade pelo sítio de adsorção dos carvões ativados entre as variantes existentes no cultivo da cepa tóxica de *Cylindrospermopsis raciborskii* e a matéria orgânica dissolvida, naturalmente existente no cultivo da cepa.

6.1 – TRABALHOS FUTUROS

A necessidade da aplicação de técnicas mais eficientes na remoção de toxinas é evidente e cada vez mais urgentes, visto que os comprometimentos dos recursos hídricos nas próximas décadas já preocupam especialistas e pesquisadores. A possibilidade da presença de cianotoxinas em corpos de água destinados ao consumo humano alerta para que as companhias responsáveis pelo abastecimento público façam um constante monitoramento.

Por meio dos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se:

1. Ajustar a metodologia analítica para a obtenção das isotermas de adsorção, incluindo o uso de agitação orbital, caracterização da água de estudo e da água deionizada utilizada;
2. Obter novas isotermas de adsorção para as amostras dos carvões ativados, especialmente para a amostra CAG BTM, sob a condição de vácuo, substituindo-se a água deionizada pela própria água de estudo;
3. Avaliar o comportamento das isotermas de adsorção utilizando amostras secas de carvão ativado, com a finalidade de avaliar a possibilidade de atração eletrostática entre as moléculas da água;
4. Aprofundar o estudo da quantificação da matéria orgânica existente no cultivo da cepa T3;
5. Modificar o valor do pH da água de estudo para valores inferiores à 5,0 para inferir sobre o comportamento das cargas em solução;
6. Efetuar testes de adsorção com carvões ativados ácidos para avaliar a adsorção de saxitoxinas;
7. Realizar testes de adsorção com o cultivo pré purificado durante um tempo de contato suficientemente longo para que o carvão ativado atinja o equilíbrio;
8. Avaliar a possibilidade de conduzir testes de adsorção com amostras de carvões grafitizados, uma vez que foram eficientes na recuperação das saxitoxinas;
9. Aprofundar o estudo da estrutura química das variantes de saxitoxinas e suas transformações e relacionar cada variante com as possíveis interações de seus grupos químicos com os diferentes carvões ativados;
10. Reproduzir o procedimento da análise titulométrica de Boehm com uma massa de carvão mais representativa do que a utilizada neste trabalho, para inferir um pouco mais sobre a viabilidade dessa técnica;

11. Investigar o organismo zooplanktônico existente no cultivo da cepa tóxica de *Cylindrospermopsis raciborskii*, como proposta para o tratamento de águas que contenham células de saxitoxinas e toxinas dissolvidas;
12. Avaliar o comportamento de adsorção das amostras de carvões ativados quando aliado a outras tecnologias, como por exemplo, a pré oxidação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT (1983). NBR 8299 – *Carvão Mineral – Determinação do Carbono Fixo*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2p.
- ABNT (1984). NBR 6508 – *Grãos de Solo que Passam na Peneira de 4,8mm – Determinação da Massa Específica*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 7p.
- ABNT (1986). NBR 8112 – *Carvão Vegetal – Análise Imediata*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 5p.
- ABNT (1991). NBR 12073 – MB 3410 – *Carvão Ativado Pulverizado – Determinação do Número de Iodo*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 4p.
- ABNT (1991). NBR 12075 – MB 3412 - *Carvão Ativado Pulverizado – Determinação Granulométrica*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2p.
- ABNT (1991). NBR 12076 – MB 3413 – *Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da Massa Específica Aparente*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 1p.
- ABNT (1991). NBR 12077 – MB 3414 – *Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da Umidade*. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2p.
- Akash, B. A. e O'Brien, W. S. (1996). "The production of activated carbon from a bituminous Coal". *International Journal of Energy Research*, **20**, (10), 913-922.
- Albers, A. P. F., Melchiade, F. G., Machado, R., Baldo, J. B. e Boschi, A. O. (2002). "Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X". *Cerâmica* **48** (305), 34-37.
- Alfonso, A., Louzão, M. C., Vieytes, M. R. e Botana, L. M. (1994). "Comparative study of the stability of saxitoxin and neosaxitoxin in acidic solutions and lyophilized samples." *Toxicon*, **32** (12), 1593-1598.
- American Geological Institute (1997). *Dictionary of Mining, Mineral and Related Terms*. Segunda Edição. Virgínia, USA.
- Ania, C.O. Parra, J.B. Pis, J.J. (2002). "Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal", *Fuel Processing Technology*, 77-78, 337-343.

- APHA, AWWA e WEF (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20 edição, Washington D.C., EUA.
- Arantes, C. (2004). *Uso da filtração lenta para a remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências Fisiológicas, Universidade de Brasília, DF, 109p.
- ASTM (2000). American Society for Testing Materials – *Standards on Activated Carbon*. Second Edition . Filadélfia, EEUU.
- Azevedo, S. M. F. O. e Magalhães, V. F. (2005). *Metodologia para quantificação de cianotoxinas*. Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias (LETC) do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da UFRJ.
- Azevedo, S. M. F. O., e Brandão, C. C. S. (2003). *Cianobactérias Tóxicas na Água para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para Consumo Humano*. FUNASA/MS, Brasília, Brasil, 56p.
- Baçaçoui, A. S., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Luu, R. P. T., Maldonado-Hodar, F. J., Rivera-Utrilla, J. e Moreno-Castilla, C. (2001). “Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes”. *Carbon*, **39** (3), 425-432.
- Bansal, R. C. e Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 497p.
- Barton, S. S., Evans, B. J. M., Halliop, E., MacDonald, F. A. J. (1997). “Acidic and basic sites on the surface of porous carbon“. *Carbon*, **35**, 1361-1366.
- Bartram, J. Carmichael, W. W., Chorus, I., Jones, G. e Skulberg, O. (1999). “Introduction.” In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 1-40.
- Bastos-Neto, M., Canabrava, D. V., Torres, A. E. B., Rodriguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr, C. L. (2007). “Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures”. *Applied Surface Science*, **253**, 5721-5725.
- Bittencourt-Oliveira, M. C. e Molica, R. (2003). “Cianobactéria Invasora.” *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, **30**, 82-90.
- Bleda-Martínez, M. J., Losano-Castelló, D., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. (2006). “Chemical and Electrochemical Characterization of Porous Carbon Materials”. *Carbon*, **44**, 2642-2651.

- Boehm, H. P. (2002). "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment". *Carbon*, **40**, 145-149.
- Boehm, P. H. (1994). "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons". *Carbon*, **32**, 759-769.
- Brandão, C. C. S., Borges, E. L., Araújo, J. V. C. P. (2009). "Estudo da lise de *Microcystis aeruginosa* e liberação de microcistinas com o tempo de armazenamento de lodo em decantadores: Avaliação em escala de bancada utilizando cloreto férrico como coagulante". 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES.
- BRASIL (2004). Ministério da Saúde. "Portaria nº 518: Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade". *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília DF, 25 de março de 2004.
- Brito, J. O. e Barrichelo, L. E. G. (1977). "Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto". IPEF n.14, p.9-20.
- Carmichael, W. W. (1994). "The toxins of Cyanobacteria". *Scientific American*, **270** (1), 78-86.
- Carvalho, R. P. M. e Brandão, C. C. S. (2009). "Oxidação de saxitoxinas com o uso de hipoclorito de sódio em diferentes valores de pH: Ensaios preliminares em escala de bancada". 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES.
- Ciola, R. (1981). *Fundamentos da catálise*. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo, SP, 377p.
- Cosnier, F., Celzard, A., Furdin, G., Bégin, D., Marêché, J. F. e Barrés, O. (2005). "Hydrophobisation of active carbon surface and effect on the adsorption of water". *Carbon*, **43**, 2554-2563.
- Coutinho, B. M. F., Gomes, S. A., Teixeira, G. V. (2001). "Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno". *Química Nova*, **24** (6), 808-818.
- Derbyshire, F., Jagtoien, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullón, I., Grulke, E. (2001). "Carbon materials in environmental applications". In: Radovic L. R., editor. *Chemistry and physics of carbon*. Marcel Dekker: New York, 27, 1-65p.
- Di Bernardo, L. (1993). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. ABES, Rio de Janeiro, Brasil, 496p.

- Di Bernardo, L. (2003). “Conceituação da Filtração Rápida e da Fluidificação de Meios Granulares.” In: *Tratamento de água para abastecimento por filtração direta*, Rio de Janeiro, ABES-Rimap. 19-112.
- Di Bernardo, L. e Dantas, A. D. B. (2005). Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Vol 2, 2 Ed. RiMa, São Carlos/SP.
- Donati, C., Drikas, M., Hayes, R., Newcombe, G. (1994). “Myrocystin-LR adsorption by powdered activated carbon.” *Water Research*, **28** (8), 1735-1742.
- Drikas, M., Chow, C. W. K., House, J. e Burch, M. D. (2001). “Toxic Cyanobacteria – Using coagulation, Flocculation, and settling to remove.” *Water Journal*, **93** (2), 101-111.
- Duarte, L. C. ; Juchem, P. L. ; Pulz, G. M. ; Brum, T. M. M. ; Chodur, N. L. ; Liccardo, A.; Fischer, A. C. ; Acauan, R. B. (2003). Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. *Pesquisas em geociências*, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15.
- Eckenfelder, W. W. (1989). *Industrial Water Pollution Control*. New York; McGraw-Hill; 400 p.
- El-Hendawy, A. A., Samra, S. E., Girgis, B. S. (2001). “Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs”. *Physicochemical and Engineering Aspects*, **180**, 209-221.
- Enzyme immunoassay for the quantitative analysis of saxitoxin (Paralytic Shellfish Poison, PSP). Art. No.: R1902, RIDASCREEN®FAST Saxitoxin. Disponível em: http://www.fooddiagnostics.dk/R-biopharm/Allergener/PDF/R1902_pi.pdf. Acesso em: 21/07/2006.
- Ermel, A. V. B. e Brandão, C. C. S. (2009). “Estudo da lise de *Microcystis aeruginosa*, liberação e degradação de microcistinas em lodos de sedimentadores: Avaliação em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio como coagulante”. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES.
- Falconer, I. R. (1996). “Potencial impact on human health of toxic cianobactéria”. *Phycologia*, **35** (6) 6-11.
- Falconer, I. R., Bartram, J., Chorus, I., Kuiper-Goodman, T., Utkilen, H., Burch, M., Cood, G. A. (1999). “Safe levels and safe practices“. In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 155-178.

- Falconer, I. R., Runnegar, M. T. C., Buckley, T., Huyn, V.L., Bradshaw, P. (1989). “Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing Cyanobacterial blooms“. *Journal of The American Water Works Association*, **81** (2), 102-5.
- Fernandes, A. N., Junior, E. P., Ferreira Filho, S. S. (2009). “Remoção de microcistina-LR no tratamento de águas de abastecimento por processos de oxidação química e adsorção”. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES.
- Ferreira Filho, S., S. (2001). Remoção de compostos orgânicos precursores de subprodutos da desinfecção e seu impacto na formação de trihalometanos em águas de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **6**, n. 1, p.53-60.
- Fierro, V., Fernández-Torné, V., Montané, D., Celzard, A. (2008). “Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties”. *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**, 276-284.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R. (2010). “The role of surface chemistry in catalysis with carbons”. *Catalysis Today*, **150**, 2-7.
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A e Órfão, J. J. M. (1999). “Modification of the surface chemistry of activated carbons”. *Carbon*, **37**, 1379-1389.
- Foust, S. A., Wenzel, A., Clump, W. C., Maus, L. e Andersem, B. L. (1982). *Princípios das Operações Unitárias*. LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, RJ, 670p.
- Gago-Martínez, A., Moscoso, S.A., Martins, J. M. L., Vázquez, J. A. R., Niedzwiadek, B. e Lawrence, J. F. (2001). “Effect of pH on the oxidation of paralytic shellfish poisoning toxins for analysis by liquid chromatography.” *Journal of Chromatography A*, **905**, 351-357.
- García, C., Bravo, M. C., Lagos, N. (2004). “Paralytic shellfish poisoning: post-mortem analysis of tissue and body fluid samples from human victims in the Patagonia fjords.” *Toxicon*, **43**, 149-158.
- Hand, D. W., Crittenden, J. C., Hokanson, D. R., e Bulloch, J. L. (1997). “Predicting the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers”. *Water Science and Technology*, **35** (7), 235-241.
- Harada KI, Kondo, F. e Lawton, L. (1999). “Laboratory analysis of cyanotoxins”. In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 369-405.

- Harada, K. I., Ohtani, I., Iwamoto, K., Suzuki, M., Watanabe, M. F., Terao, K. (1994). "Isolation of cylindrospermopsin from cyanobacterium *Umezakaia natans* and its screening method." *Toxicon*, **32**, 73.
- Hart, J., Fawell, J. K., Croll, B. (1998). "The fate of both intra- and extracellular toxins during drinking water treatment". *Water Supply*, **16** (1/2), 611-616.
- Himberg, K., Keijola, A. M., Hiisvirta, L., Pyysalo, H., Sivonen, K. (1989). "The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study". *Water Research*; **23** (8), 979-984.
- Hrudey, S., Burch, M., Drikas, M., Gregory, R. (1999). "Remedial Measures". In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 275-312.
- Hsieh, C.T. e Teng, H. (2000). "Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions," *Carbon* 38, 863-869.
- Hu, Z. e Srinivasan, M. P. (2001). "Mesoporous high-surface-area activated carbon". *Microporous and Mesoporous Materials*, **43**, 267-275.
- Huang, W. -J., Cheng, B. -L, Cheng, Y. -L. (2007). "Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon". *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 115-122.
- Ishizaki, C. e Marti, I. (1981). "Surface oxide structures on a commercial activated carbon," *Carbon*, **19** (6), 409-412.
- IUPAC, International Committee for Characterization and Terminology of carbon, *Carbon*, 1982: 20, 445; 1983: 21, 517; 1985: 23, 601.
- Jarvie, M. E., Hand, D. W., Bhuvendralingam, S., Crittenden, J. C. e Hokanson D. R. (2005). "Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter". *Water Research*, **39**, 2407-2421.
- JIS K 1474 (1991) *Test Methods for Activated Carbon*. Japanese Industrial Standard Association, Japão, 47p.
- Jones, G. J., Negri, A. P. (1997). "Persistence and degradation of cyanobacterial paralytic shellfish poisons (PSPs) in freshwaters". *Water Research*, **31**, 525-533.
- Jung, W. M., Ahn, H. K., Lee, Y., Kim, P. K., Rhee, S. J., Park, T. J., Paeng, J. K. (2001). "Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)". *Microchemical Journal*, **70**, 123-131.

- Kaneko, K. (1994). "Determination of pore size and pore distribution 1 – Adsorbents and catalysis". *J. Membrane Sci*, **96**, 59-89.
- Keijola, A. M., Himberg, K., Esala, A. L., Sivonen, K., Hiisvirta, L. (1988). "Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot scale experiments". *Toxicity Assessment International Journal*; **3**, 643-656.
- Kögel-Knaber, I. (1997). "¹³C and ¹⁵N spectroscopy as a tool in soil organic matter". *Geoderma*, **80**, 243-270.
- Koutcheiko, S., Monreal, C. M., Kodama, H. McCracken, T., Kotlyar, L. (2007). "Preparation and characterization of activated carbon derived from the thermochemical conversion of chicken manure". *Bioresource Technology*, **98**, 2459-2464.
- Kuiper-Goodman, T., Falconer, I. e Fitzgerald, J. (1999). "Human health aspects." In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 113-153.
- Kuroda, E. K., Takenaka, R. A., Rocha, O. Di Bernardo, L. (2005) "Remoção de células de *Microcystis spp.* e microcistinas por dupla filtração, oxidação e adsorção". 24^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. I-173.
- Kuroda, E. K. (2006). Remoção de células e de subprodutos de *Microcystis spp.* por dupla filtração, oxidação e adsorção. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, SP, 233p.
- Lagos, N., Onodera, H., Zagatto, P. A., Andrinolo, D., Azevedo, S. M. F. Q. e Oshima, Y. (1999). "The first evidence of paralytic shellfish toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*, isolated from Brazil." *Toxicon*, **37**, 1359-1373.
- Lambert, T. W., Holmes, C. F. B. e Hrudey, S. E. (1996). "Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment." *Water Research*, **30** (6), 1411-1422.
- Lawrence, J. F. e Wong, B. (1996). "Development of a manganese dioxide solid-phase reactor for oxidation of toxins associated with paralytic shellfish poisoning". *Journal of Chromatography A*, **755**, 227-233.
- Lawton, L., Marsalek, B., Padisák, J. e Chorus, I. (1999). "Determination of cianobactéria in the laboratory." In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 347-367.

- Le Page, J.-F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Franck, J.-P., Jacquin, Y., Juguin, B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montanal, R., Sugier, A. e van Landeghem, H. (1987). *Applied Heterogeneous Catalysis*. Limido, J., Ed.; EÄditions Technip: Paris.
- Lei, S., Miyamoto, J., Kanoh, H., Nakahigashi, Y., Kaneko, K. (2006). “Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores”. *Carbon* **44**, 1884-1890.
- Leon e Leon, C. A., Radovic, L. R. (1974). *Chemistry and Physics of Carbon*. Throrer P.A. ed., Marcel Dekker, New York, 124, 213.
- Llewellyn, L. E. (2006). Saxitoxin, a Toxic Marine Natural Product that Targets a Multitude of Receptors. Natural Product Reports. *The Royal Society of Chemistry*, 23, 200–222.
- Looper, R. E., Runnegar, M. T. C. e Williams, R. M. (2006). “Syntheses of the cylindrospermopsin alkaloids”. *Tetrahedron*, **62**, 4549-4562.
- Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F; Moreno-Castilla, C., Marin-Carrasco, F. (1999). “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques”. *Carbon*, **37**, 1215-1221.
- Lu, Q. e Sorial, G. A. (2004). “Adsorption of phenolics on activated carbon—impact of pore size and molecular oxygen”. *Chemosphere*, 55, 671–679.
- Mahan, B. M., e Myers, R. J. (1995). “Química Orgânica” Em: Química – Um Curso Universitário. Editora Blücher. Tradução da quarta edição americana. São Paulo, SP, 463-470.
- Marczewska, D. A. e Marczewski, W. A. (2002). “Effect of adsorbate structure on adsorption from solutions“. *Applied Surface Science*, **196**, 264-272.
- Masschelein, W. J. (1992). Unit Processes in Drinking Water Treatment. Environmental Science and Pollution Control Series; 3. Marcel Dekker, INC.
- McMurry, J. (2008). “Química Orgânica”. Vol. 1. 2 reimpressão da 1 Ed. d 2005. Cengage Learning, 925p.
- Metcalf, J. S., Beattie, K. A., Saker, M. L. e Codd, G. A. (2002a). “Effects of organic solvents on the high performance liquid chromatographic analysis of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin and its recovery from environmental eutrophic waters by solid phase extraction”. *FEMS Microbiology Letters*, **216**, 159-164.

- Metcalf, J. S., Lindsay, J., Beattie, K. A., Birmingham, S., Saker, M. L., Törökne, A. K. e Codd, G. A. (2002b). "Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia Salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins". *Toxicon*, **40**, 1115-1120.
- Molica, R. J. R., Oliveira, E. J. A., Carvalho, P. V. V. C., Costa, A. N. S. F., Cunha, M. C. C., Melo, G. L. e Azevedo, S. M. F. O. (2004). "Ocurrence of saxitoxins and na anatoxin-a(s)-like anticholinesterase in a brazilian drinking water supply." *Harmful Algae* (no prelo).
- Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., Fuente, E. (2004). "On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview". *Carbon*, **42**, 1219-1225.
- Moreno-Castilla, C. (2004). "Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón". In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). *Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales*. Departamento de Quimica Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Madrid, Espana, 53-77p.
- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, V. M., Carrasco-Marin, F. (2000). "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation". *Carbon*, **38**, 1995-2001.
- Mucciacito, J. C. (2006). *Revista e Portal Meio Filtrante*. Ano V - Edição 22. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>. Acesso em: 07/05/2008.
- Müller, C. C. (2008). *Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistinas em água para abastecimento público*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Biociências, Programa de Pós-Graduação em Ecologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 121p.
- Mur, L. R., Skulberg O. M. e Utkilen, H. (1999). "Cyanobacteria in the Environment ." In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 15-40.
- Nabais, J. V., Carrott, P., Carrott, R., Luz, V., Ortiz, L. A. (2008). "Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp". *Bioresource Thecnology*, **99**, 7224-7231.

- Nasrin, R. K., Campbell, M., Sandi, G., Golás, J. (2000) “Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation”. *Carbon*, **38**, 1905-1915.
- Newcombe, G. e Drikas, M. (1997). “Adsorption of nom onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects”. *Carbon*, **35**, (9), 1239-1250.
- Newcombe, G. e Nicholson, B. (2002). “Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins.” *Water Science and Technology: Water Supply*, **2** (5-6), 271-275.
- Newcombe, G. e Nicholson, B. (2004). “Water treatment options for dissolved cyanotoxins.” *Journal of water supply: Research and Technology – AQUA*, **53** (4), 227-239.
- Nicholson, B. C. e Burch, M. D. (2001). *Evaluation of Analytical Methods for Detection and Quantification of Cyanotoxins in Relation to Australian Drinking Water Guidelines*. A report prepared for the National Health and Medical Research Council of Australia, the Water Services Association of Australia, and the Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment. Australia, 52p.
- Orr, P. T., Jones, J. G. e Hamilton, R. G. (2004). “Removal of saxitoxins from drinking water by granular activated carbon, ozone and hydrogen peroxide – implications for compliance with the Australian drinking water guidelines”. *Water Research* **38**, 4455-4461.
- Oshima, Y. (1995). “Post-column derivatization HPLC methods for paralytic shellfish poisons.” In: Hallegraef, G. M., Anderson, D. M., Cembella, A. D (eds) *Manual on Harmfull Marine Microalgae, IOC Manuals and Guides N° 30*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, 81-94.
- Pádua, H. B. (2002). *Cianobactérias e outras intrigantes ocorrências em criações de organismos aquáticos*. Disponível em www.setorpesqueiro.com.br. Acesso em 10/01/2005.
- Pelekani, C. E Snoeyink, V. L. (1999). “Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size”. *Wat. Res.*, **33**, (5), 1209-1219.
- Pendleton, P., Schumann, R., Wong, S. H. (2001) “Microcystin-LR Adsorption by Activated Carbon”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **240**, 1–8.
- Pérez-Cadenas, A. F., Maldonado-Hódar, F. J., Moreno-Castilla, C. (2003). “On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons”. *Carbon*, **41**, 473-478.
- Pimenta, J. F. P., Morais, A. A., Viana, D. B., Bastos, R. K. X., Lima, H. S. (2009). “Avaliação da remoção de células da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* em

- instalação piloto de processos convencionais de tratamento de água”. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES.
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Socha, R. P., Gurgul, J., Wisniewski, M. (2008). “XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons”. *Carbon*, **46**, 2113-2123.
- Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C. e Rivera-Utrilla, J. (2001). “Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions”. In: Radovic L. R., editor. *Chemistry and physics of carbon*. Marcel Dekker: New York, 27, 227–405p.
- Ramalho, R. S. (1983). *Introduction to Wastewater Treatment Process*. Academic Press, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, 572p.
- Remião, F. (2005/2006). *Saxitoxina - Risco para a saúde pública*. Trabalho realizado no âmbito da disciplina de Toxicologia e Análises Toxicológicas I. Faculdade de Farmácia (FFUP), Universidade do Porto. Disponível em <http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0506/saxitoxina/quimica.html>. Pesquisado em 01/12/2006.
- Rodríguez-Reinoso, F. e Molina-Sabio, M. (1998). “Textural and chemical characterization of carbons microporous.” *Advances in colloid and interface Science*, **76** (77), 271-294.
- Rodríguez-Reinoso, F. e Molina-Sabio, M. (2004). “El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental”. In: Rodrigues-Reinoso, F. (ed). *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Madrid, Espana, 37-52p.
- Rositano, J. Nicholson, B. C., Heresztyn, T., Velzeboer, R. M. A. (1998). Characterization and Determination of PSP Toxins in Neurotoxic Cyanobacteria and Methods for their Removal from Water. Urban Water Research Association of Australia (UWRAA). Australia Water Quality Centre, Research Report n° 148.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Desorption Processes*. John Wiley & Sons, New York, 466p.
- Salame, I. I. & Bandosz, T. J. (2003). “Role of the Surface Chemistry in Adsorption of Phenol on Activated Carbons.” *Journal of Colloid and Interface Science*, **264** (2), 307-312.
- Sant’anna, C. L., Azevedo, M. T. P. (2000). “Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil”. *Nova Hedwigia*, **71** (3-4), 359-385.

- Schreiber, B., Brinkmann, T., Schmalz, V. e Worch, E. (2005) “Adsorption of dissolved organic matter onto activated carbon: the influence of temperature, absorption wavelength, and molecular size”. *Water Research*, **39**, 3449–3456.
- Scintag Inc. (1999). Providing Solutions To Your Diffraction Needs. Chapter 7: Basics of X-ray Diffraction. 10040 Bubb Road, Cupertino, CA 95014, U.S.A.
- Senogles, P., Scott, J. A., Shaw, G. e Stratton, H. (2001). “Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV radiation”. *Water Research*, **35**, 1245-1255.
- Senogles, P., Shaw, G., Smith, M., Norris, R., Chiswell, R., Mueller, J., Sadler, R. e Eaglesham, G. (2000). “Degradation of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin, from *Cylindrospermopsis raciborskii*, by chlorination”. *Toxicon*, **38**, 1203-1213.
- Shimizu, Y. e Yoshioka, M. (1981). “Transformation of paralytic shellfish toxins as demonstrated in scallop homogenates”. *Science*, **212**, 547-549.
- Silva, A. S. (2005). *Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 97p.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J. (2007). Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro - Rio de Janeiro: LTC.
- Singer, P.C. (1999). Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Science Technology*, v.40, n.9, p.25-30.
- Sivonen, K. e Jones, G. (1999). “Cyanobacterial Toxins.” In: Chorus, I. e Bartram, J. (eds) *Toxic Cyanobacteria in Water – A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E&FN Spon, Londres, Inglaterra, 41-111.
- Slasli, A. M., Jorge, M., Stoeckli, F., Seaton, N. A. (2003). “Water Adsorption by Activated Carbons in Relation to their Microporous Structure”. *Carbon*, **41**, 479-486.
- Suzuky, M. (1990). *Adsorption Engineering*. Elsevier. Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo, Japan, 306p.
- Teixeira, M. G. L. C., Costa, M. C. N., Carvalho, V. L. P., Pereira, M. S., Hage, E. (1993). “Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica, Bahia, Brazil“. *Bulletin of PAHO* **27** (3), 244-253.

- Toles, A. C., Marshall, E. W., Johns, M. M. (1999). "Surface functional groups on acid activated nutshell carbons". *Carbon*, **37**, 1207-1214.
- Vassilev, S. V., Kitano, K., Vassileva, C. G. (1997). "Relations between ash and chemical and mineral composition of coals". *Fuel*, **76**, 3-8.
- Vogel, A., I. (1981). *Química Analítica Quantitativa*. Editora Mestre Jou. São Paulo, SP, 665p.
- Vollhardt, K. P. C., Schore, N. E. (2003). "Química Orgânica: Estrutura e Função". 4 Ed. Reimpressão 2006. Editora Bookman, Porto Alegre, RS, 1111p.
- Welker, M., Bickel, H. e Fastner, J. (2002). "HPLC-PDA detection of cylindrospermopsin: oportunities and limits". *Water Research*, **36** (18), 4659-4663.
- Wigmans, T. (1989). "Industrial aspects of production and use of activated carbons". *Carbon*, **27** (1), 13-22.

ANEXO

ANEXO A – ESPECTROS OBTIDOS NA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA
FOTOELÉTRICA DE RAIOS-X (XPS)

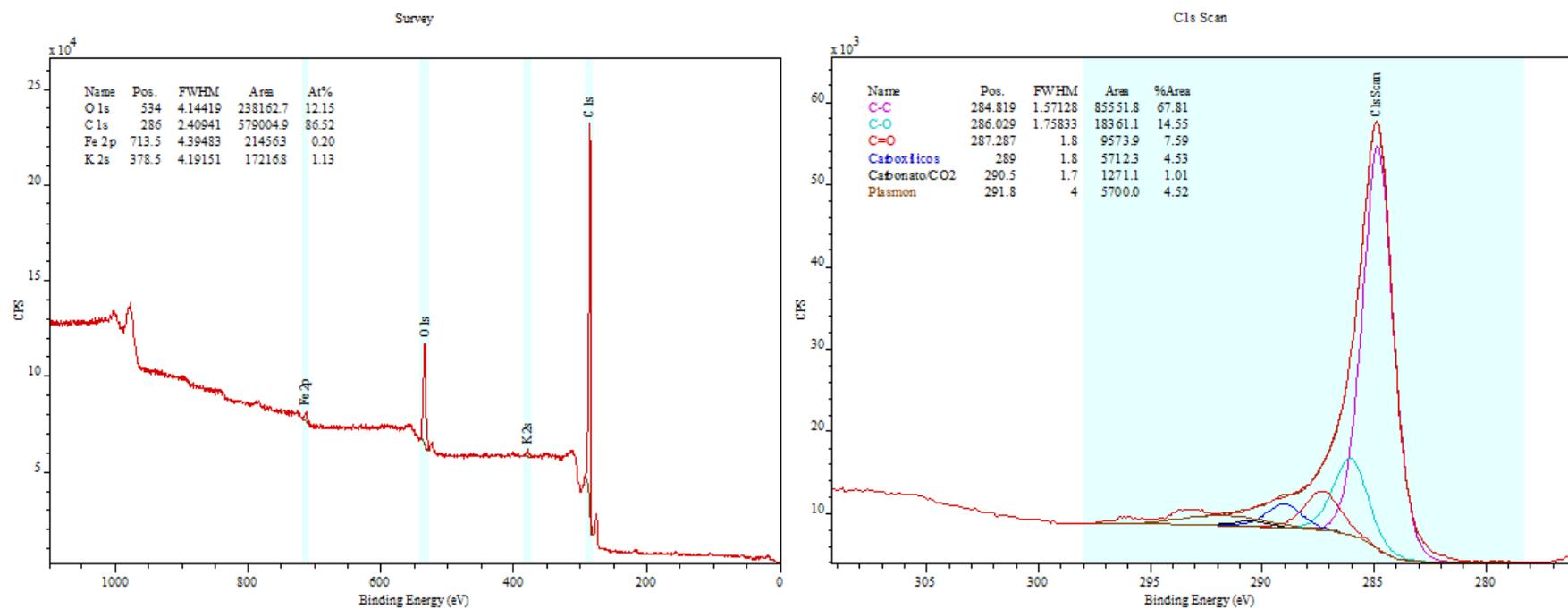


Figura 1 - Espectros obtidos na análise de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS). Composição química ($\times 10^4$) e grupos superficiais ($\times 10^3$) presentes na amostra CAP BTM.

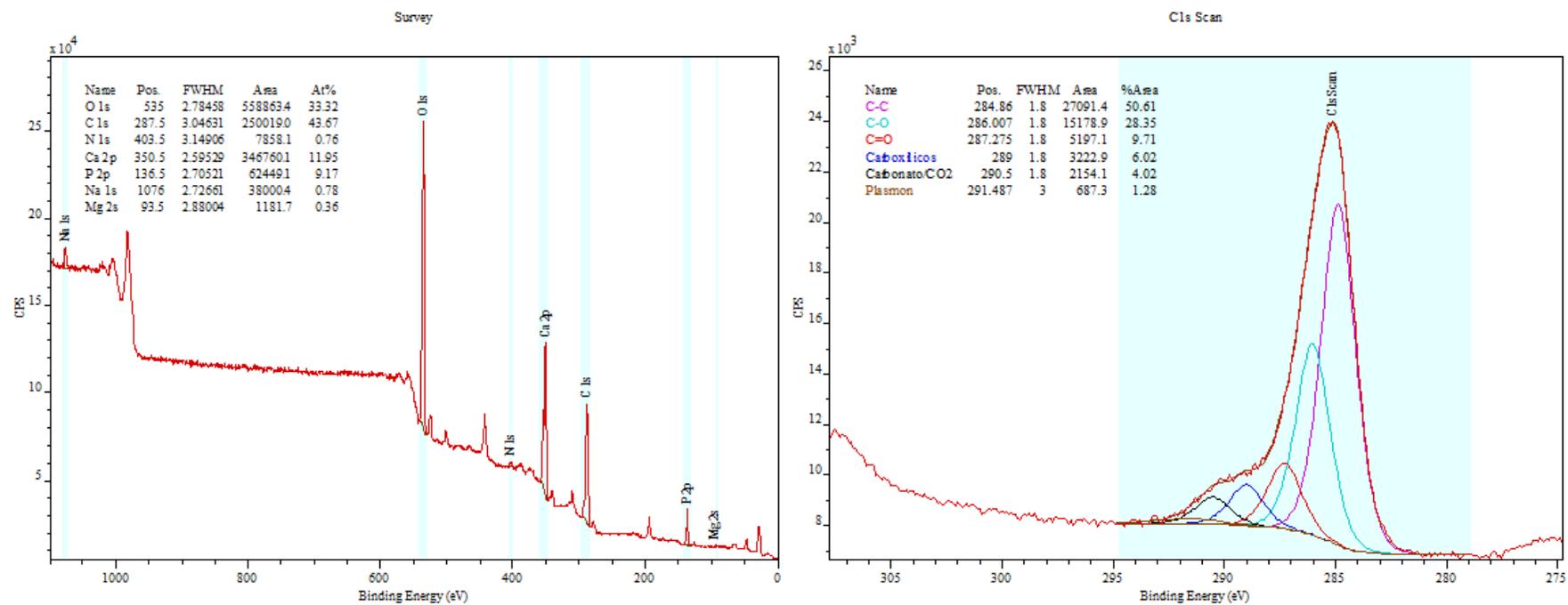


Figura 2 - Espectros obtidos na análise de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS). Composição química ($\times 10^4$) e grupos superficiais ($\times 10^3$) presentes na amostra CAP OSSO.

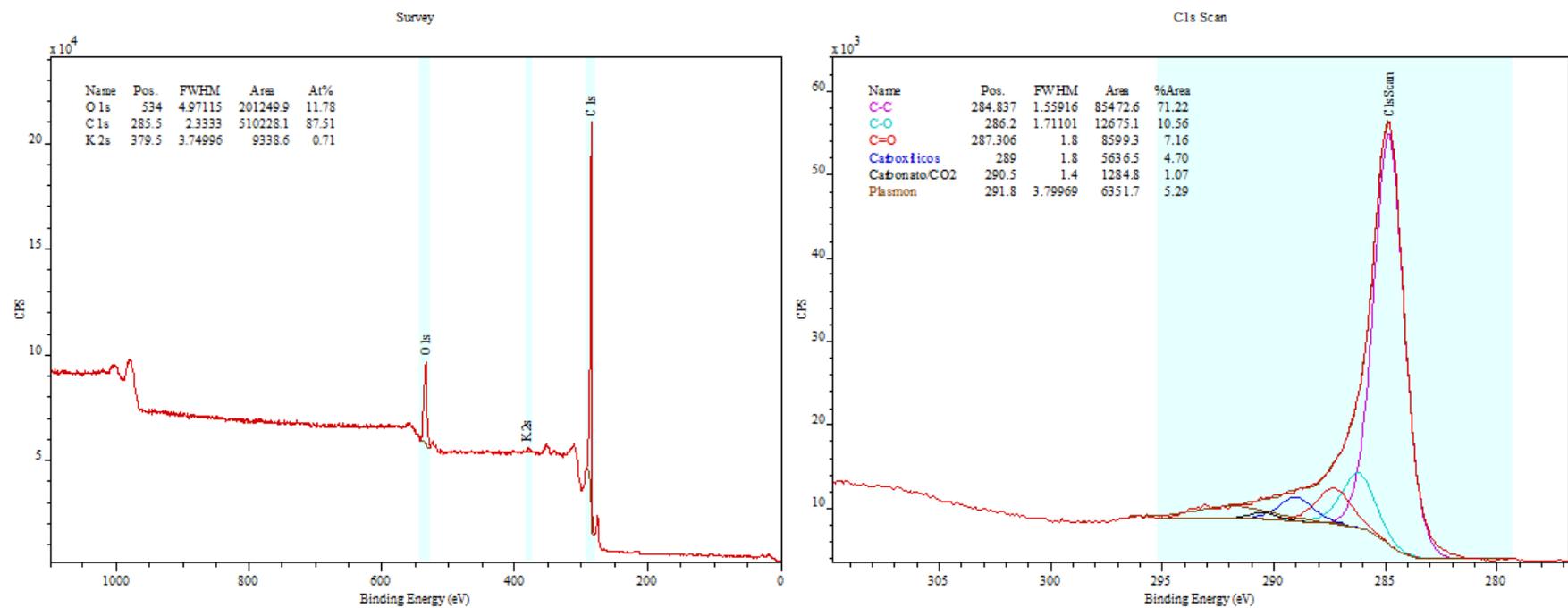


Figura 3 - Espectros obtidos na análise de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS). Composição química ($\times 10^4$) e grupos superficiais ($\times 10^3$) presentes na amostra CAP MAD 1.

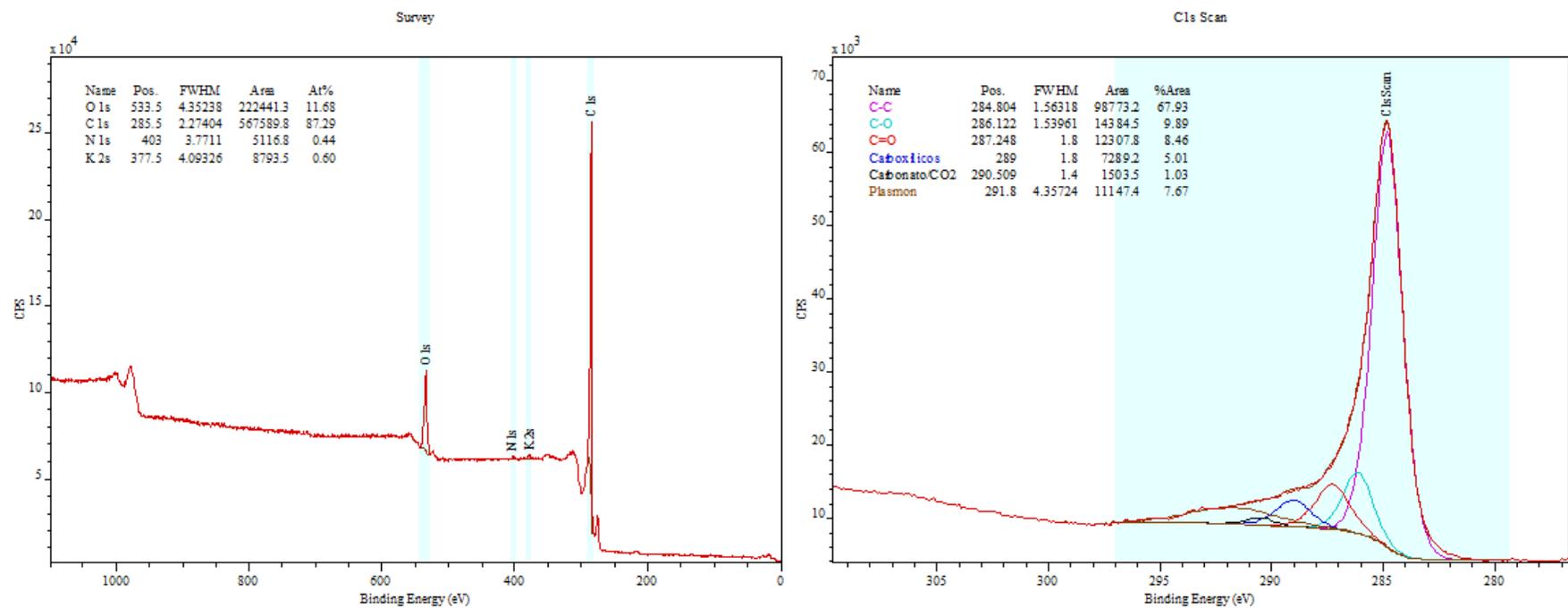


Figura 4 - Espectros obtidos na análise de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS). Composição química ($\times 10^4$) e grupos superficiais ($\times 10^3$) presentes na amostra CAP MAD 2.

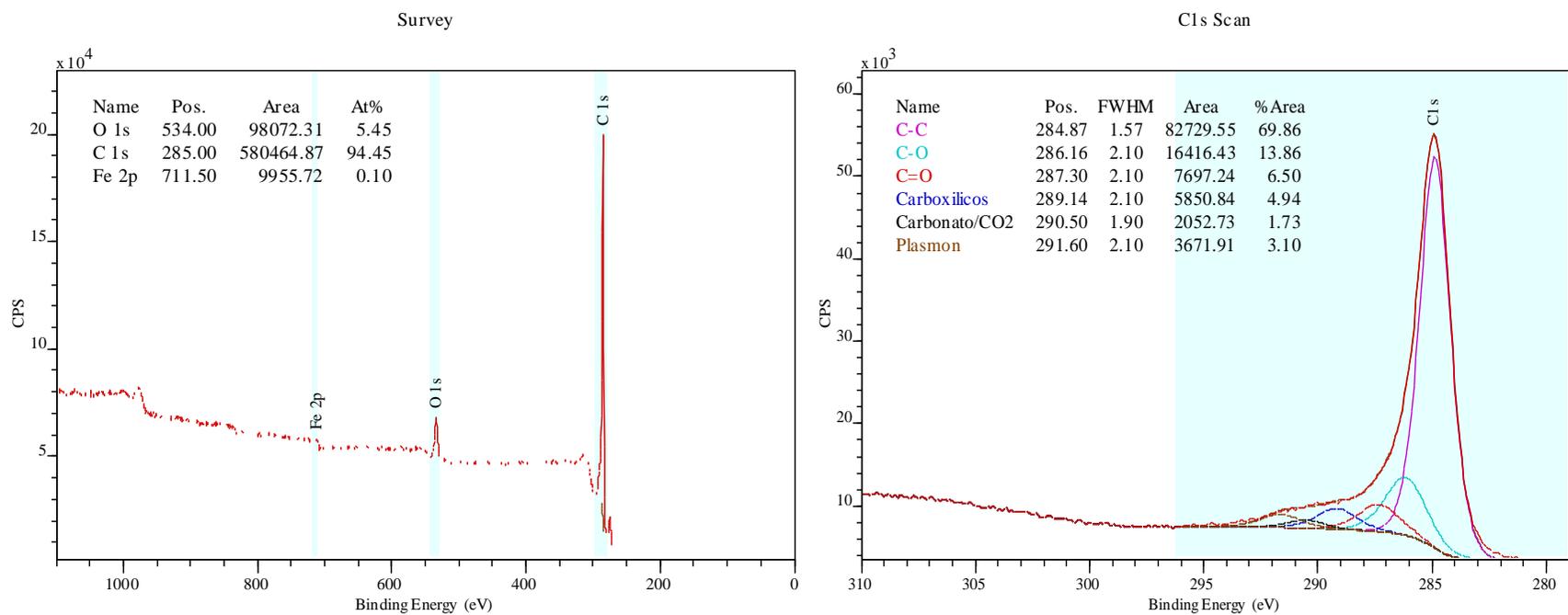


Figura 5 - Espectros obtidos na análise de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS). Composição química ($\times 10^4$) e grupos superficiais ($\times 10^3$) presentes na amostra CAP ANLT.

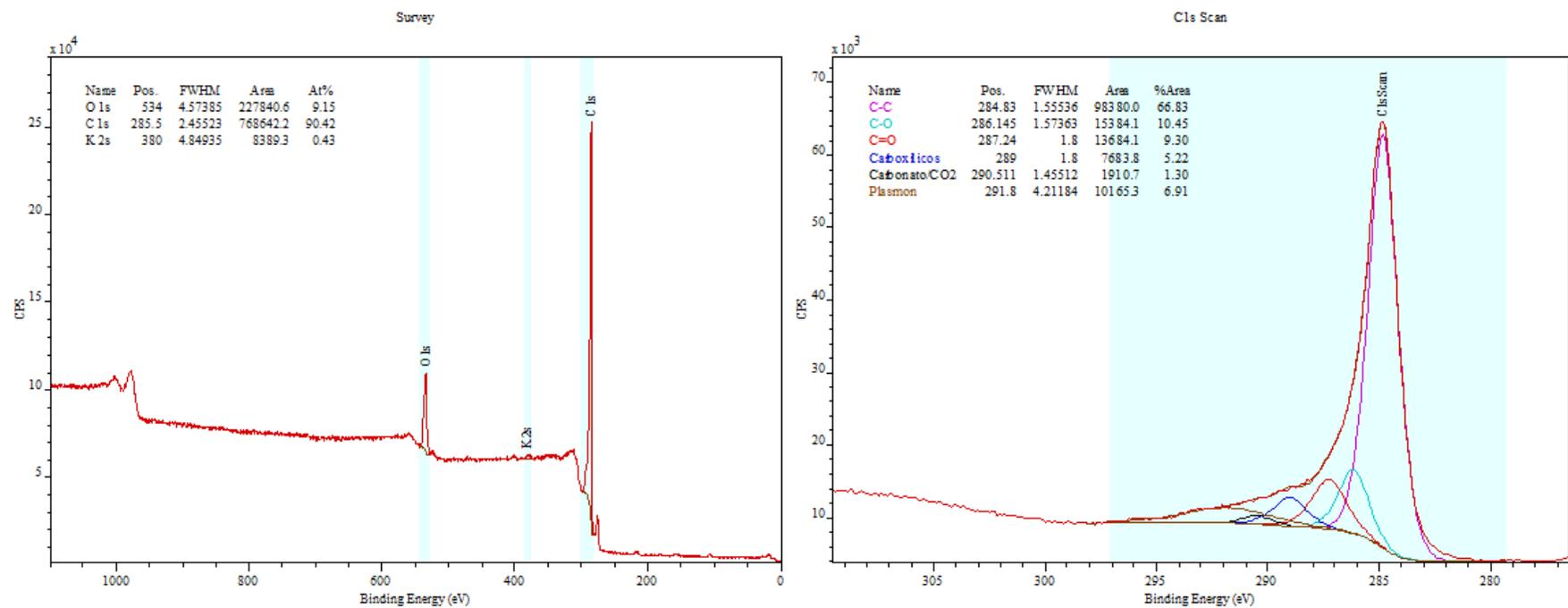


Figura 6 - Espectros obtidos na análise de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS). Composição química ($\times 10^4$) e grupos superficiais ($\times 10^3$) presentes na amostra CAG COCO 2.

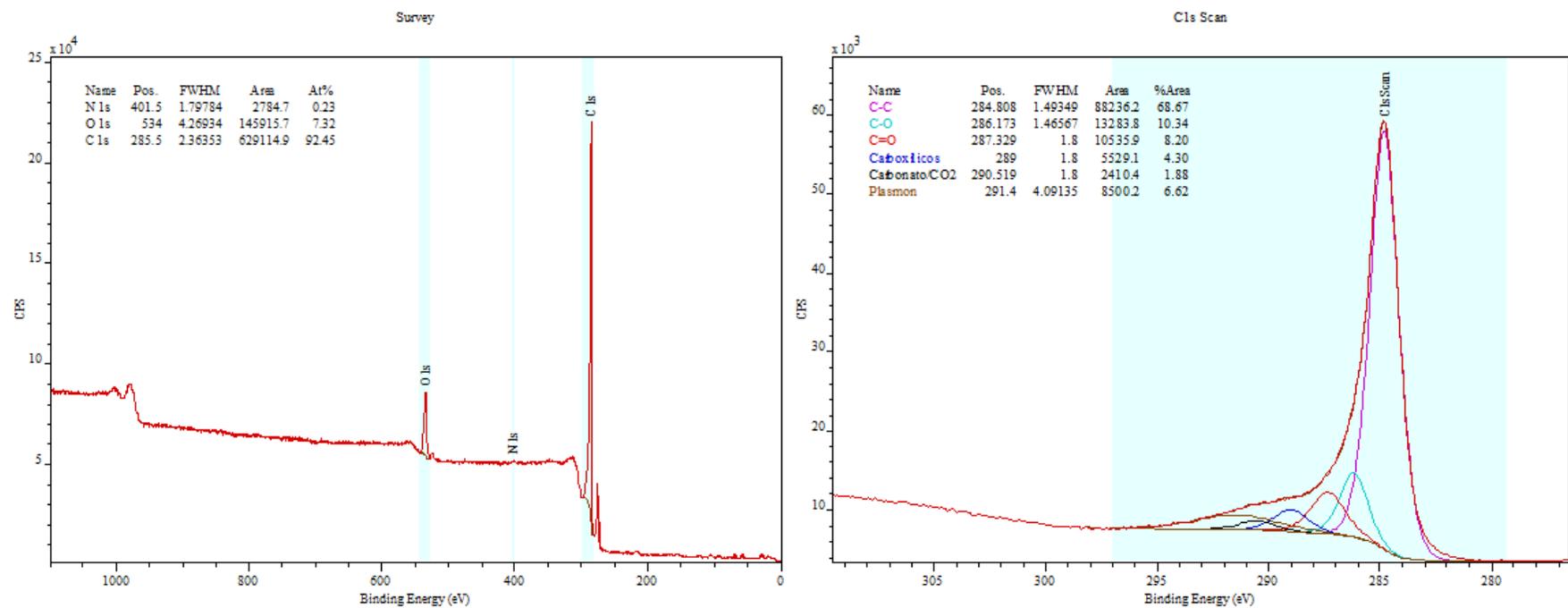


Figura 7 - Espectros obtidos na análise de Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X (XPS). Composição química ($\times 10^4$) e grupos superficiais ($\times 10^3$) presentes na amostra CAG BTM.

APÊNDICES

APÊNDICE A – MONITORAMENTO DOS EXPERIMENTOS NA DETERMINAÇÃO
DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Tabela 1 – Experimento do tempo de contato para o carvão CAP MAD 2.

Amostras Tempo de Equilíbrio (0-24 horas)	Concentração de neo-STX (µg/L)	pH	Concentração de STX (µg/L)
Água de estudo (AE)	45,8	7,5	5,25
Tempo zero (amostra a)	48,5	7,6	4,26
Amostra (AE) 2 horas	62,7	7,5	6,2
2 horas (amostra a)	28,4	7,5	2,6
Amostra (AE) 4 horas	68,7	7,5	4,9
4 horas (amostra a)	30,2	6,9	3,9
Amostra (AE) 8 horas	58,2	6,8	2,8
8 horas (amostra a)	22,4	6,9	0
Amostra (AE) 12 horas	80,7	7,1	10,1
12 horas (amostra a)	37,8	6,8	6,4
Amostra (AE) 24 horas	84,9	7,0	10,9
24 horas (amostra a)	35,3	6,9	6,4

Tabela 2 – Experimento do tempo de contato para o carvão CAP OSSO.

Amostras Tempo de Equilíbrio (0-24 horas)	Concentração de neo-STX (µg/L)	pH	Concentração de STX (µg/L)
Água de estudo (AE)	98,8	7,9	0
Tempo zero (amostra a)	64,6	8,0	0
Amostra (AE) 2 horas	82,7	8,0	2,3
2 horas (amostra a)	94,6	7,9	1,9
Amostra (AE) 4 horas	114,4	7,8	2,5
4 horas (amostra a)	51,3	7,7	0
Amostra (AE) 8 horas	78,2	7,4	1,4
8 horas (amostra a)	73,9	7,3	1,4
Amostra (AE) 12 horas	95,6	7,1	3,3
12 horas (amostra a)	93,6	7,1	2,7
Amostra (AE) 24 horas	93,4	6,7	2,9
24 horas (amostra a)	98	6,9	2,2

Tabela 3 – Experimento do tempo de contato para o carvão CAP ANLT.

Amostras Tempo de Equilíbrio (0-24 horas)	Concentração de neo-STX (µg/L)	pH
Água de estudo (AE)	35,4	8,0
Tempo zero (amostra a)	26,5	8,1
Tempo zero (amostra b)	13,3	8,0
2 horas (amostra a)	15,5	8,1
2 horas (amostra b)	45,2	8,1
4 horas (amostra a)	14,6	8,1
4 horas (amostra b)	38,1	8,2
8 horas (amostra a)	13,9	7,9
8 horas (amostra b)	13,8	8,0
12 horas (amostra a)	12,6	7,8
12 horas (amostra b)	14,9	7,8
24 horas (amostra a)	12,9	7,2
24 horas (amostra b)	13,3	7,3

APÊNDICE B – ENSAIOS DE ADSORÇÃO - AE E AE 2

A Tabela 1 mostra os parâmetros nos quais foram realizados os ensaios de adsorção para o adsorvente CAP MAD 1. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE, abaixo do valor do pH_{PCZ} da amostra CAP MAD 1. A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 17 % de matéria orgânica. As Figuras 1 e 2 referem-se a isoterma de adsorção da AE na remoção das variantes de saxitoxinas e suas respectivas concentrações iniciais.

Tabela 1 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção para a AE e a amostra CAP MAD 1.

Adsorvente	Adsorvato			pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP MAD 1	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	6,3	6,7	9,4
	31,4	7,5	3,5			

C₀: Concentração Inicial.

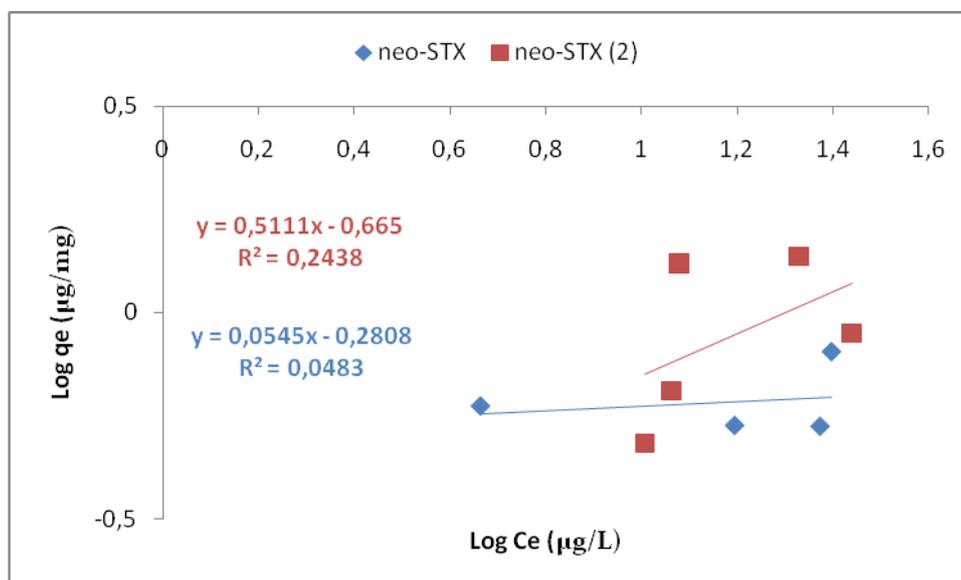


Figura 1 – Isotherma de adsorção do CAP MAD 1.

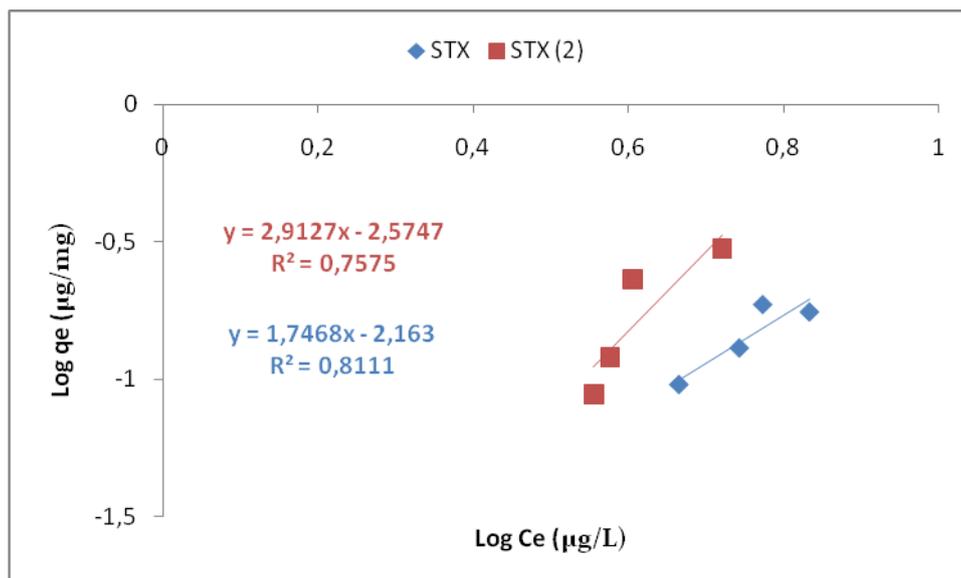


Figura 2 – Isoterma de adsorção do CAP MAD 1.

A Tabela 2 mostra as condições avaliadas no experimento da isoterma de adsorção para a amostra CAP MAD 1 e a AE 2 (Figura 3), na remoção da variantes de saixitoxina: neo-STX.

A AE 2 não apresentou quantidades suficientes para a identificação da variante dc-STX e não houveram pontos representativos para o plote da variante STX. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE 2, abaixo do valor do pH_{PCZ} desse carvão ativado. A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 20 % de matéria orgânica.

Tabela 2 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção da amostra CAP MAD 1 com a AE 2.

Adsorvente	Adsorvato		pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX			
CAP MAD 1	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	7,6	7,7	8,9
	31,5	4,2			

C₀: Concentração Inicial.

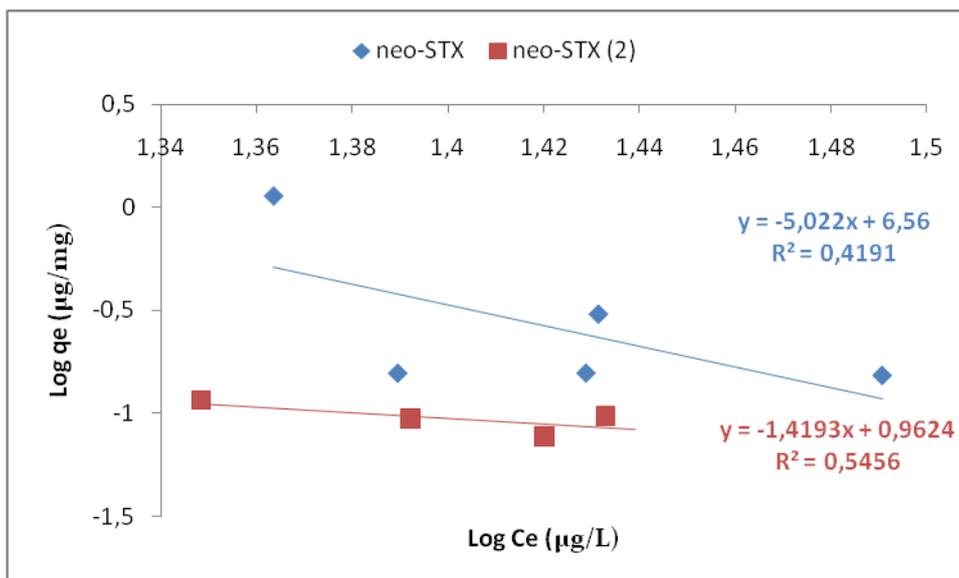


Figura 3 – Isoterma de adsorção do CAP MAD 1.

Nas Figuras 4 e 5 podem ser vistos os ajustes da isoterma de adsorção da AE 2 quando se fez uso da amostra CAP ANLT para a remoção das variantes estudadas.

O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE 2, acima do valor do pH_{PCZ} dessa amostra (Tabela 3). A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 25 % de matéria orgânica.

Tabela 3 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAP ANLT.

Adsorvente	Adsorvato			$pH_{inicial}$	pH_{final}	pH_{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAP ANLT	C_0 (µg/L)	C_0 (µg/L)	C_0 (µg/L)	8,0	7,6	6,6
	49,0	4,0	5,0			

C_0 : Concentração Inicial.

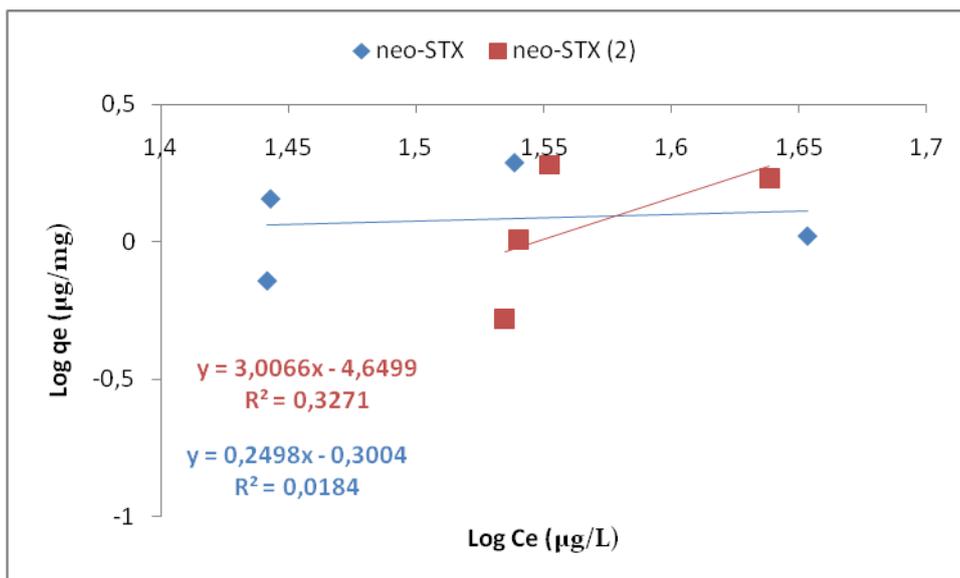


Figura 4 – Isotherma de adsorção do CAP ANLT.

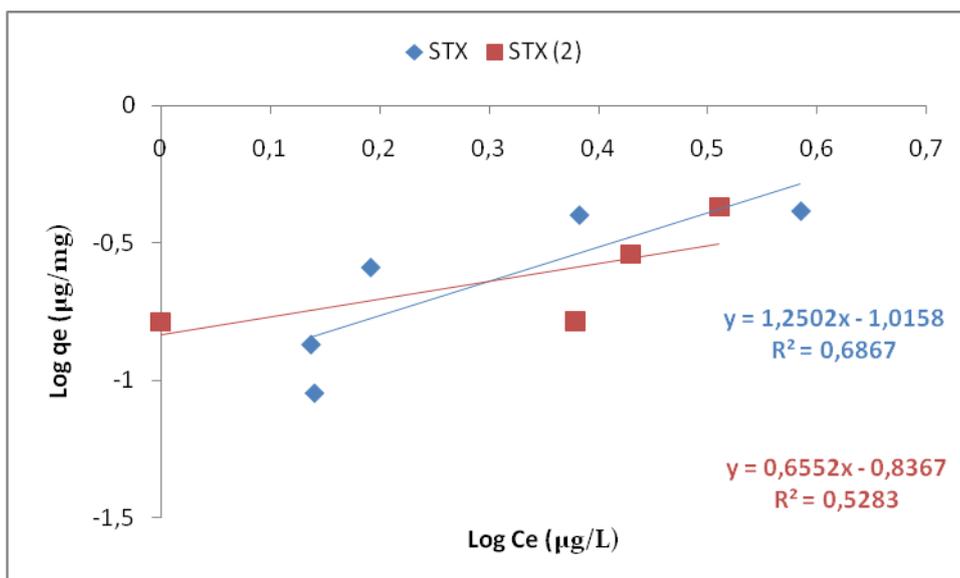


Figura 5 – Isotherma de adsorção do CAP ANLT.

Na Figura 6 pode ser visto o ajuste da isoterma de adsorção da AE, para a amostra CAG COCO 2, na remoção da variante neo-STX. Não houveram pontos representativos para o plote das variantes STX e dc-STX.

A Tabela 4 mostra detalhes dos parâmetros avaliados durante o experimento, conduzido com o valor do pH natural da AE, abaixo do valor do pH_{PCZ} dessa amostra. A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 16 % de matéria orgânica.

Tabela 4 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE e a amostra CAG COCO 2.

Adsorvente	Adsorvato			pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX	dc-STX			
CAG COCO 2	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	8,0	8,1	8,5
	30,0	5,0	3,4			

C₀: Concentração Inicial.

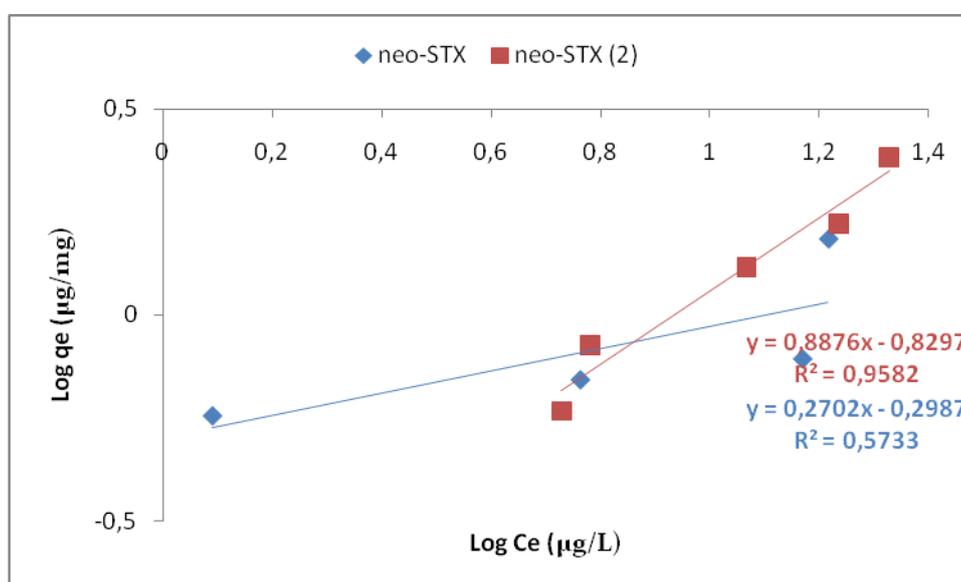


Figura 6 – Isoterma de adsorção do CAG COCO 2.

A Figura 7 mostra o ajuste da isoterma de adsorção da AE 2, para a amostra CAG COCO 2, na remoção das variantes neo-STX e STX.

A AE 2 não apresentou limites detectáveis de concentração para a variante dc-STX e pontos suficiente para o plote da variante STX. O experimento foi conduzido com o valor do pH natural da AE 2, portanto, abaixo do valor do pH_{PCZ} dessa amostra (Tabela 5). A análise da leitura do comprimento de onda mostrou uma adsorção de cerca de 15 % de matéria orgânica.

Tabela 5 – Condições avaliadas para o ensaio de adsorção com a AE 2 e a amostra CAG COCO 2.

Adsorvente	Adsorvato		pH _{inicial}	pH _{final}	pH _{PCZ}
	neo-STX	STX			
CAG COCO 2	C ₀ (µg/L)	C ₀ (µg/L)	7,0	7,5	8,5
	33,0	4,0			

C₀: Concentração Inicial.

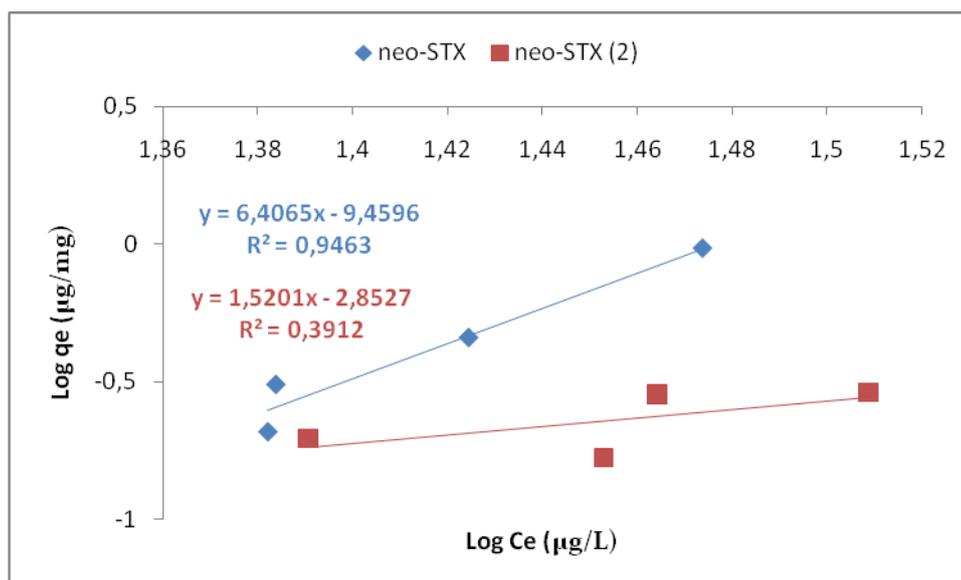


Figura 7 – Isoterma de adsorção do CAG COCO 2.