

903 - REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIALIZADO NO BRASIL NA FORMA PULVERIZADA E NA FORMA GRANULAR

Edy Marley Barbosa Ferreira Filho⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental (UNB).

Helzalyce Rocha Novaes⁽¹⁾

Engenheira Civil (UNIVASF), mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos (UNB). Pesquisadora da equipe técnica do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento Básico (SINISA - Ministério das Cidades), com ênfase nos serviços de abastecimento de água e esgotamento sanitário.

Yovanka Pérez Ginoris⁽¹⁾

Engenheira Química (CUJAE), mestre em Biotecnologia Industrial (USP) e doutora em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (UFRJ) e realização de doutorado sanduíche na Universidade do Minho, Portugal. Professora Associada do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Endereço⁽¹⁾:

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Anexo SG-12, Térreo, Campus Universitário Darcy Ribeiro, s/n, Universidade de Brasília - CEP: 70.910-900 Brasília – DF, Brasil. Tel: +55 (61) 99163-0639, Email: yovanka@unb.br

Endereço⁽²⁾:

Coordenação Geral de Gestão da Informação (CGGI/DCOT/SNSA), Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Ministério das Cidades. Setor de Autarquias Sul (SAUS), Quadra 4, Bloco N, Asa Sul, CEP: 70.070-040, Brasília-DF, Brasília, TeL: +55 (87) 9998-5077, E-mail: helzalycernovaes@gmail.com.

RESUMO

Com o aumento da deterioração da qualidade da água e da disponibilidade de nutrientes em ambientes aquáticos, florações de cianobactérias produtoras de cilindropermopsina (CYN) têm sido reportadas por diferentes países em diferentes localidades. A CYN é tóxica a saúde humana e sua remoção por tecnologias de tratamento de água como as tecnologias convencionais e os processos em membranas de baixa pressão é dificultada pela elevada solubilidade em água. Dessa forma, é necessário a incorporação de métodos eficientes de remoção dessa cianotoxina incluindo os processos de adsorção. O carvão ativado tem sido amplamente aplicado na remoção de contaminantes por adsorção no tratamento de água para consumo humano devido às suas características texturais como elevada área superficial e alto volume de microporos e mesoporos. No presente estudo, foi avaliada a adsorção de CYN por um carvão ativado de madeira produzido e comercializado no Brasil. Com esse carvão, foram realizados ensaios cinéticos e de adsorção no equilíbrio em reatores agitados em batelada assim como ensaios rápidos em colunas de escala reduzida (ERCER) com o objetivo de se calcular o tempo de saturação de uma coluna em escala real. Ao estudar a cinética de adsorção, verificou-se que o processo adsorptivo atingiu o equilíbrio após 2 horas de contato. Também foi obtido o melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais, em que a constante da taxa de pseudo-segunda ordem, para o carvão estudado, foi de 4,370 g/(mg.min). O ajuste dos modelos de difusão intrapartícula e de Boyd aos dados experimentais indicaram que a difusão interna não foi a etapa limitante do processo adsorptivo, e que provavelmente outros mecanismos atuam simultaneamente no controle da cinética global do processo adsorptivo. Os dados experimentais dos ensaios de adsorção no equilíbrio bem representados pela isoterma de Langmuir, com uma capacidade máxima de adsorção de 1,763 µg/mg e constante de adsorção de Langmuir de 0,776 L/µg. Os ensaios ERCER indicaram um tempo de saturação da coluna de 3,5 horas (concentração efluente de CYN = 1 µg/L estabelecida na Portaria 888/2021) que correspondeu a um volume de água tratado de 10,1 litros, equivalente a, aproximadamente, 13.893 volumes de leito fixo considerando o volume de leito de, aproximadamente, 0,727 cm³. A taxa de rendimento específico foi igual a 29,52 L/g e a taxa de uso de carvão de 33,8 g /L de água tratada. Com base nos ensaios ERCER, considerando um tempo de contato de leito vazio em escala real de 10 minutos, estimou-se um tempo de saturação da coluna em escala real de 96,47 dias, equivalente a aproximadamente 3 meses de operação para as condições iniciais avaliadas o que mostra o potencial de aplicação da adsorção em colunas de leito fixo com o carvão de madeira no tratamento complementar de água tratada por processo de ultrafiltração.

PALAVRAS-CHAVE: cilindropermopsina, *Raphidiopsis raciborskii*, adsorção em carvão ativado, Ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCER).

INTRODUÇÃO

Numerosas cidades brasileiras não possuem tratamento de esgoto adequado. Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística e do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) apontam que, em 2023, apenas 49,4% do esgoto gerado era tratado. Parte do esgoto não tratado é despejado em rios e lagos, o que atrelado à poluição difusa, leva a deterioração da qualidade de corpos hídricos, devido ao acúmulo de sedimentos orgânicos e inorgânicos, assim como o aporte de nutrientes como o nitrogênio e o fósforo favorecendo a eutrofização dos ambientes aquáticos. A eutrofização estimula o surgimento de florações de cianobactérias potenciais produtoras de cianotoxinas. Algumas dessas cianotoxinas são nocivas à saúde humana mesmo quando ingeridas em baixas concentrações.

A cilindropermopsina (CYN) pode causar necrose nas células do fígado, danos aos rins, pulmões, coração e timo, bem como apresenta potencial carcinogênico e genotóxico. Essa cianotoxina já foi documentada no Brasil em 2011 em reservatórios no estado do Pernambuco (BITTENCOURT-OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Entre as espécies potencialmente produtoras de CYN uma das mais conhecidas é a *Raphidiopsis raciborskii*, devido ao aumento contínuo da sua área de ocorrência geográfica nos últimos anos e a sua relação com casos de intoxicação de animais. Diferentemente de outras cianobactérias, a *R. raciborskii*, quando alcança a fase estacionária de crescimento, pode liberar a toxina na água (DAVIS *et al.*, 2014), o que torna sua remoção mais complexa e custosa, já que se trata de uma toxina altamente solúvel.

No Brasil, a Portaria GM/MS N° 888 de 2021, determina o valor limite de 1 µg/L para a concentração de cilindropermopsina em água potável, no entanto, as tecnologias tradicionais de tratamento de água, como o ciclo completo, e os processos em membrana de baixa pressão, como a ultrafiltração, não são eficientes na remoção dessa cianotoxina. Assim, para se alcançar o nível de potabilidade da água, devem ser utilizados métodos avançados, como a adsorção com carvão ativado que complementem o tratamento de água nos sistemas de tratamento existentes. Esse método é utilizado no tratamento de água no controle de compostos orgânicos halogenados, como os trihalometanos e compostos orgânicos voláteis, como o clorofórmio.

Em geral, as pesquisas sobre remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado são voltadas para a microcistina. Além disso, a maioria dos trabalhos publicados sobre adsorção de cilindropermopsina foram realizados em sistemas de reatores agitados empregando carvão ativado pulverizado (CAP) (HO *et al.*, 2011; LIU, 2017; FONSECA *et al.*, 2019; MASHILE, DIMPE, e NOMNGONGO, 2019), sendo escassos os estudos que avaliaram a remoção dessa cianotoxina por carvão ativado granular (CAG) em colunas de leito fixo (ANTONIETTI e GINORIS, 2022; NOVAES, PRAUCHNER e GINORIS (2024) o que evidencia uma lacuna no conhecimento sobre o comportamento desses sistemas na escala real e mostra a necessidade de avançar nas pesquisas sobre a avaliação da viabilidade técnica desses sistemas como forma de complementar os tratamentos existentes.

ANTONIETTI e GINORIS (2022), simularam a curva de saturação com CYN em colunas de adsorção em escala real por meio do modelo de Difusão Superficial Homogênea (HSDM) e ensaios em escala de bancada em coluna com um leito de espessura reduzida (*Short Bed Adsorber Tests - SBAs*). A partir dos ensaios foram estimados os coeficientes de transferência de massa e de Difusividade, essenciais para aplicar o modelo HSDM. Os ensaios SBA foram realizados com CAG de madeira e água do Lago Paranoá ultrafiltrada contendo 100 µg/L de CYN. Com os parâmetros do modelo, os autores realizaram simulações do comportamento de uma coluna em escala real, variando os tempos de contato de leito vazio (TCLV) e a concentração da toxina no afluente à coluna, e verificaram que a vida útil da coluna tende a aumentar com o aumento do TCLV. Todavia, devido à elevada concentração de toxina empregada nos ensaios SBA, os autores optaram por simular curvas de saturação em diferentes concentrações iniciais de toxina para um TCLV de 10 minutos. As simulações mostraram que para uma concentração de CYN tipicamente encontrada nos ambientes aquáticos (5 µg/L) a saturação da coluna real ocorre em 702 dias, mostrando-se viável para complementar o tratamento da água.

Os ensaios rápidos em colunas de escala reduzida (ERCER) permitem obter uma visão geral da remoção de contaminantes com o uso de CAG, fornecendo de forma rápida e menos dispendiosa informações preliminares sobre a taxa de adsorção, o consumo de carvão ativado necessário, o tempo de saturação e a vida útil da coluna. NOVAES, PRAUCHNER e GINORIS (2024) estudaram a remoção de CYN em água do Lago Paranoá ultrafiltrada em uma coluna de leito fixo com CAG sintetizado a partir da casca de coco, ativado com ácido fosfórico e tratado termicamente, empregando ensaios ERCER. A saturação da coluna real foi estimada em 28,4 dias para um TCLV de 10 minutos e uma concentração da toxina no afluente da coluna de 15 µg/L.

OBJETIVOS

Avaliar a remoção de cilindropermopsina em água do Lago Paranoá ultrafiltrada por adsorção com o carvão ativado de madeira empregando uma concentração da toxina próxima aos níveis típicos encontrados nos ambientes aquáticos brasileiros, com ênfase na avaliação da cinética e a capacidade adsorptiva do carvão na forma pulverizada (CAP) assim como na forma granular (CAG) empregando ensaios ERCER para prever o comportamento da coluna na escala real.

METODOLOGIA UTILIZADA

O trabalho experimental foi conduzido no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília e abrangeu duas etapas metodológicas. Na primeira etapa metodológica foram realizados os ensaios de cinética com o intuito de verificar a ordem da cinética de adsorção de CYN e determinar o tempo de equilíbrio. Nessa etapa também foram efetuados os ensaios de adsorção no equilíbrio com vista a obter o modelo de isoterma de adsorção que melhor representa a capacidade de adsorção de CYN pelo carvão estudado.

Na segunda etapa metodológica foram efetuados os Ensaios Rápidos em Colunas de Escala Reduzida (ERCER) para a obtenção da curva de saturação.

Água de estudo

A água de estudo foi preparada empregando água ultrafiltrada produzida na Estação de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte, Brasília – DF, que possui tecnologia de membranas de ultrafiltração e cujo manancial de captação é o Lago Paranoá. Prévio à realização dos ensaios adicionava-se à água base alíquotas de extrato de CYN obtido a partir do cultivo unialgal da cianobactéria *Raphidiopsis raciborskii* em meio de cultura ASM-1, buscando obter uma concentração inicial de CYN de 15 µg/L. Essa concentração inicial foi mantida em todos as etapas experimentais. Uma vez preparada a água de estudo, ajustava-se o pH em 6,5.

Carvão ativado

O carvão ativado granular avaliado no presente trabalho, produzido a partir de madeira, foi concedido por um fornecedor brasileiro. Este carvão foi escolhido com base na elevada capacidade de adsorção de CYN apresentada no estudo de ANTONIETI e GINORIS (2022). Os autores determinaram as características texturais (área superficial BET, volume de micro e mesoporos) e o ponto de carga zero (pHPCZ) do carvão cujos valores e técnicas utilizadas são apresentados na Tabela 1.

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

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

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) determinado conforme a metodologia proposta por MORENO-CASTILLA *et al.*, (2000).

Tabela 1: Características do carvão de madeira.

| Parâmetro | Valor |
|---|-------|
| Área Superficial Específica (SSA) (m ² /g) | 726 |
| Volume de microporos (cm ³ /g) | 0,375 |
| Volume de mesoporos (cm ³ /g) | 0,081 |
| $V_{0,95}$ (cm ³ /g) | 0,456 |

Para a realização dos ensaios cinéticos e de adsorção no equilíbrio o carvão foi pulverizado seguindo os procedimentos descritos na norma técnica NBR 12073 da ABNT (1991). Posteriormente, o carvão era pesado, preparado em suspensão de água ultrapura livre de CO₂ e mantido em dessecador a vácuo sob pressão negativa de 600 mmHg para eliminação do ar presente nos interstícios por pelo menos 12h.

Para efetuar os ensaios ERCER o carvão ativado na forma granular era preparado seguindo a norma ASTM D-6586 (2008). O carvão era moído e peneirado para obter uma fração granulométrica com média geométrica de 18 x 25 mesh. A seguir, o carvão era suspenso em 40 mL de água ultrapura e aquecido, permanecendo em ebulição por 10 minutos, com o objetivo de remover o ar dos poros. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a suspensão de CAG era disposta na coluna ERCER para proceder aos ensaios de adsorção.

Métodos analíticos

Tanto nos ensaios em reatores agitados como nos ensaios ERCER a concentração de CYN na água de estudo e na água tratada foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (Agilent 1200 Series, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) acoplada à espectrometria de massa (3200 QTRAP, Sciex, Toronto, ON, Canadá) seguindo o procedimento proposto por FERREIRA, BRANDÃO E GINORIS (2021)

Primeira etapa metodológica – Ensaios de cinética e de adsorção no equilíbrio de CYN

Os ensaios cinéticos e de adsorção no equilíbrio foram feitos em equipamento de teste de jarros usando 6 béqueres com 300 mL de água de estudo e adotando velocidade de mistura de 200 s^{-1} . Todos os ensaios foram realizados em duplicata a temperatura de 20°C . Após os tempos de contato definidos em cada grupo de ensaios, as amostras de água eram filtradas em membrana de ésteres de celulose com diâmetro de poro de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ para separação do carvão. As frações de água tratada filtradas eram analisadas quanto à concentração residual de CYN por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de Massas (Ion Trap 3200 Q TRAP).

Para a execução dos ensaios cinéticos, foi adotada uma dose constante do carvão igual à 6 mg/L e tempos de contato de 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 6 h e 12 h. De posse dos dados experimentais, foi calculada a massa de CYN adsorvida pelo carvão. Esses ensaios permitiram definir o tempo de equilíbrio a ser utilizado nos ensaios de adsorção no equilíbrio. Avaliou-se, também, o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e dos modelos de difusão intrapartícula com vista a analisar os mecanismos que controlam a cinética global do processo adsorptivo.

Os ensaios de adsorção no equilíbrio para determinação da capacidade adsorptiva do carvão ativado foram efetuados conforme a norma técnica D3860-98 (ASTM, 2000) aplicando dosagens de carvão ativado pulverizado de 3 mg/L , 7 mg/L , 10 mg/L , 15 mg/L , 20 mg/L e 25 mg/L . O tempo de contato utilizado foi o tempo de equilíbrio definido nos ensaios cinéticos. Finalizados os ensaios, foi estimada a massa de CYN adsorvida por unidade de massa de carvão e foi avaliado o ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir.

Segunda etapa metodológica – Ensaios Rápidos em Coluna de Escala Reduzida (ERCER)

Os ensaios ERCER foram conduzidos em um sistema experimental recomendado pela norma ASTM D-6586 (2008), utilizando uma coluna de politetrafluoretileno (PTFE) com diâmetro interno de 10 mm.

O sistema experimental para realização dos ensaios ERCER foi similar ao utilizado por ANTONIETTI e GINORIS (2022) conforme ilustrado na Figura 1.

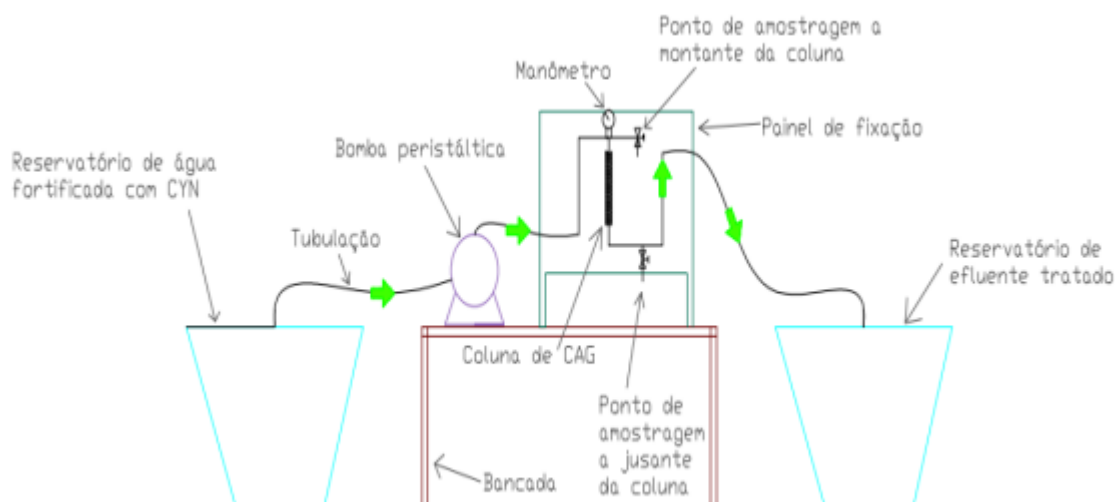


Figura 1: Sistema experimental utilizado nos ensaios ERCER.

No sistema experimental foram utilizados dois reservatórios de polietileno para armazenar a água de estudo para coleta do efluente da coluna. Foi utilizada uma coluna de Politetrafluoretileno (PTFE) e as conexões e válvulas de aço galvanizado. Uma bomba peristáltica com ajuste de vazão foi utilizada para garantir a taxa de aplicação estabelecida. Para monitorar a pressão instalou-se um manômetro a montante da coluna.

A coluna ERCER foi dimensionada com o objetivo de fornecer uma razão diâmetro da coluna/diâmetro da partícula GAC acima de 50 para evitar efeitos de parede (ASTM, 2008). Além disso, foi assumida difusividade proporcional ao tamanho da partícula de GAC que é considerada predominante em processos de adsorção de compostos orgânicos em ensaios ERCER (SUMMERS et al., 1995).

A Tabela 2 apresenta de forma resumida as características das colunas real e em escala reduzida assim como os valores dos parâmetros operacionais. Os parâmetros da coluna em escala real foram escolhidos considerando o uso na escala real de uma coluna de leito fixo de GAC pós-filtração (CHOWDHURY, SUMMERS e WESTERHOFF, 2012).

Tabela 2: Parâmetros de dimensionamento da coluna adsorvedora na escala real e na escala reduzida.

| Parâmetro | Unidade | Coluna Real | Coluna Reduzida |
|-----------------------------|-------------------|-------------|-----------------|
| Difusividade intrapartícula | - | - | Proporcional |
| Granulometria | mesh | 12-40 | 60-100 |
| Diâmetro dos grãos | mm | 0,855 | 0,19 |
| Diâmetro Interno da Coluna | mm | --* | 10 |
| TCLV | min | 10 | 2,222 |
| Densidade aparente do leito | g/cm ³ | 0,480 | 0,480 |
| TAS | m/d | 200 | 900 |
| Vazão | mL/min | --* | 49,066 |
| Volume do leito | cm ³ | --* | 1,727 |
| Altura do leito | cm | --* | 0,926 |

Na escala real, a taxa de aplicação superficial (TAS) foi estabelecida em 200 m/d, enquanto na escala reduzida a TAS foi de 900 m/d. O leito fixo de carvão na coluna apresentava uma espessura de 0,926 cm (~1 cm). O tamanho médio do grão de GAC utilizado na escala reduzida foi de 0,190 mm, respeitando a relação diâmetro do grão/diâmetro interno da coluna superior a 50.

A partir dos valores dos diâmetros médios da escala real e da escala reduzida, foram obtidos os parâmetros Taxa de Aplicação superficial (TAS) (Equação 1) e o Tempo de Contato em Leito Vazio (TCLV) (Equação 2) empregados nos ensaios ERCER.

$$\frac{TCLV_{red}}{TCLV_{real}} = \left[\frac{d_{p,red}^{2-X}}{d_{p,real}} \right] = \frac{t_{red}}{t_{real}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,

$TCLV_{red}$ é o tempo de contato em leito vazio na coluna de escala reduzida;

$TCLV_{real}$ é o tempo de contato em leito vazio na coluna de escala real;

$d_{p,red}$ é o diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida;

$d_{p,real}$ é o diâmetro médio das partículas da coluna em escala real;

t_{red} é o tempo de operação da coluna em escala reduzida;

t_{real} é o tempo de operação da coluna em escala real;

X é o coeficiente de dependência do tamanho da partícula na difusividade intrapartícula, sendo igual a zero quando a difusividade é constante e igual a 1 quando a difusividade é proporcional ao tamanho da partícula.

$$TCLV = \frac{VF}{Q} = \frac{A_F L}{v A_F} = \frac{L}{v} \quad \text{Equação 2}$$

Onde,

$TCLV$ = Tempo de contato de leito vazio (h);

VF = Volume ocupado pelo adsorvato incluindo o volume poroso (m^3);

Q = Vazão afluyente (m^3/h);

A_F = Área da seção de escoamento da coluna (m^2);

v = Velocidade intersticial (m/h).

Durante os ensaios ERCER, realizados em duplicata, foram monitorados em tempos definidos a pressão a montante da coluna, a vazão volumétrica. Além disso, amostras de efluente foram coletadas para quantificar a concentração residual de CYN. A saturação da coluna com CYN foi considerada quando a concentração residual de CYN no efluente foi superior a $1 \mu g L^{-1}$, conforme estabelecido na Portaria nº 888/2021 do Ministério da Saúde do Brasil.

De posse dos dados experimentais foram obtidas as curvas de saturação e estimados o tempo e o número de volumes de leito tratado até a saturação. Também foram calculados a taxa de utilização do CAG e o comprimento da zona de transferência de massa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeira etapa experimental - Ensaios cinéticos e de adsorção no equilíbrio

Na Figura 2 são apresentados os valores médios de residual de CYN (C/C_0) em função do tempo para o carvão de madeira estudado.

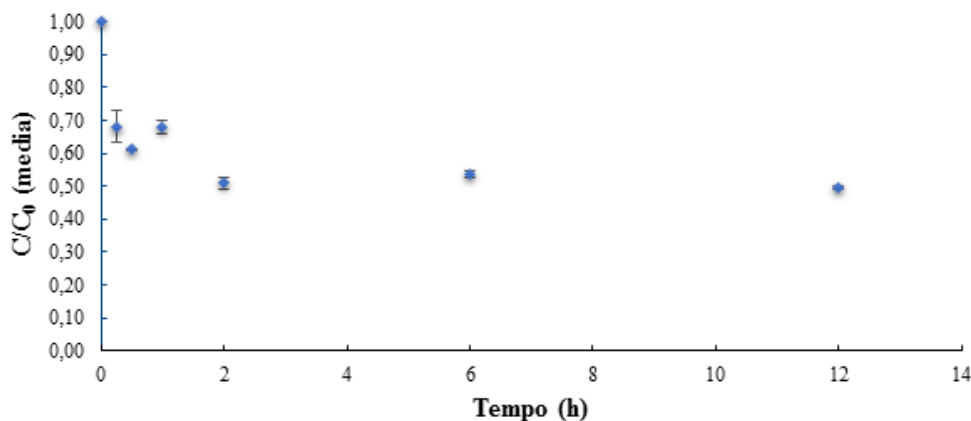


Figura 2: Perfil de variação do residual médio de CYN nos ensaios cinéticos com CAP de madeira.

C_0 = Concentração inicial de CYN; C = Concentração de CYN na água após o tempo de contato; pH da água de estudo = 6,5; Turbidez da água de estudo = 0,620 uT; Dose de carvão = 6 mg/L; Temperatura da água = 22 °C; Concentração inicial de CYN na água de estudo = 15 e 18 $\mu g/L$.

Durante as duas primeiras horas de contato, o carvão de madeira removeu 50% da CYN. A partir de então, se observou pouca variabilidade dos residuais da toxina, sinalizando que o sistema tinha alcançado a condição de equilíbrio. Com tudo para desenvolver os ensaios de adsorção no equilíbrio optou-se por adotar 12 horas como tempo de equilíbrio por questões de segurança experimental.

A seguir, foi avaliado o ajuste dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em sua forma não-linear aos dados experimentais obtidos, e os resultados são apresentados nas Figuras 3, 4 e 5. Os valores dos parâmetros de ambos os modelos cinéticos são apresentados na Tabela 3. Para efetuar o ajuste dos modelos optou-se por utilizar os modelos de regressão não linear devido ao fato destes métodos não distorcerem os valores dos parâmetros dos modelos resultando em maiores coeficientes de determinação e menores desvios padrões normalizados.

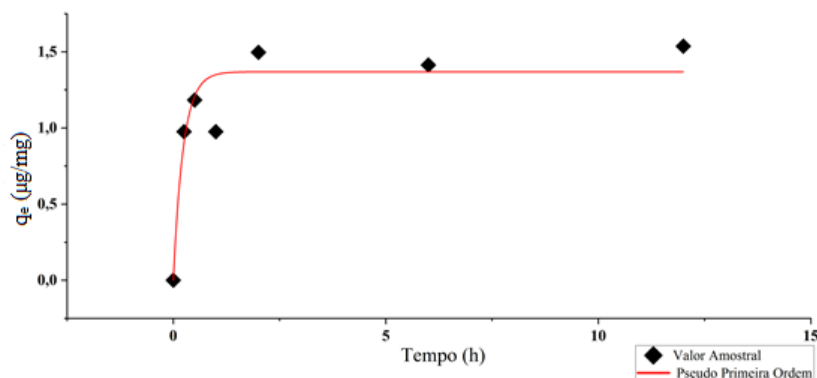


Figura 3: Ajuste do modelo de regressão não linear de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais utilizando-se CAP de madeira; qe: capacidade de adsorção; qe: experimental (1,53 µg/mg); qe: ajustado (1,368 µg/mg).

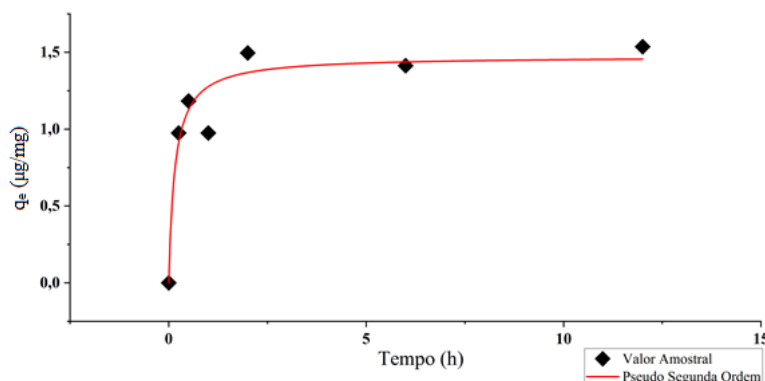


Figura 4: Ajuste do modelo de regressão não linear de pseudo-segunda ordem utilizando-se CAP de madeira; qe: capacidade de adsorção; qe: experimental (1,53 µg/mg); qe: ajustado (1,474 µg/mg).

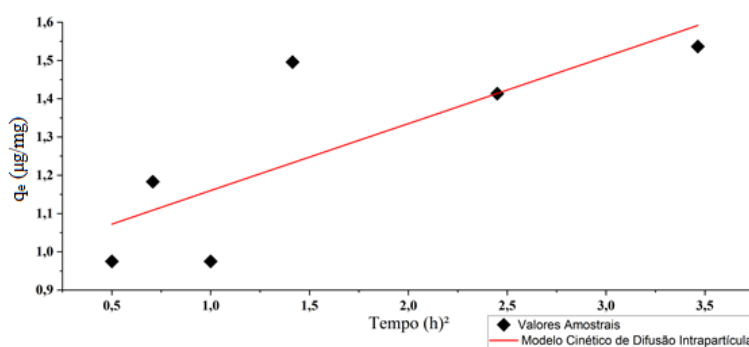


Figura 5: Representação gráfica do ajuste do modelo de cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais utilizando-se CAP de madeira.

Os valores do coeficiente de determinação obtidos mostram um bom ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem sendo que o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem foi ligeiramente melhor com um coeficiente de determinação ajustado de 0,913, e um menor valor da soma dos quadrados residuais de 0,121. Além disso, o valor de qe estimado pelo modelo (1,47 µg/mg) ficou mais próximo ao qe experimental (1,53 µg/mg), evidenciando uma boa qualidade do ajuste do modelo.

Tabela 3: Resultados do ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais

| Modelo de Isoterma | Parâmetro | Valor |
|---|---|-------------------------------------|
| Pseudo Primeira Ordem | Equação | $y = a*(1 - \exp(-b*x))$ |
| | q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$) | $1,368 \pm 0,100$ |
| | k_1 (1/min) | $0,0712 \pm 0,026$ |
| | R^2 | 0,885 |
| | R^2 Ajustado | 0,862 |
| | Soma dos Quadrados dos Resíduos | 0,193 |
| Pseudo Segunda Ordem | Equação | $(q_e^2*k_2*t)/(1+k_2*q_e*t)$ |
| | q_e ($\mu\text{g}/\text{mg}$) | $1,474 \pm 0,102$ |
| | k_2 ($\text{mg}/(\mu\text{g}.\text{min})$) | $7,28\text{E}-5 \pm 3,65\text{E}-5$ |
| | R^2 | 0,927 |
| | R^2 Ajustado | 0,913 |
| | Soma dos Quadrados dos Resíduos | 0,121 |
| Modelo Cinético de Boyd | Equação | $Bt = -0,4977 - \ln(1 - qt/q_e)$ |
| | Intercept | $0,39136 \pm 0,99$ |
| | Inclinação | $0,02289 \pm 0,0288$ |
| | Soma de Quadrados Residual | 3,266 |
| | R^2 | 0,239 |
| | R^2 Ajustado | -0,140 |
| Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula | Equação | $y = a + b*x$ |
| | Plot | qt (mg/g) |
| | C ($\mu\text{g}/\text{mg}$) | $0,984 \pm 0,129$ |
| | K_p ($\text{mg}/(\text{g}.\text{min}^{0,5})$) | $0,175 \pm 0,067$ |
| | Soma de Quadrados Residual | 0,121 |
| | R^2 | 0,624 |
| | R^2 Ajustado | 0,530 |

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

O melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem também foi encontrado nos estudos de LIU (2017), MASHILE, DIMPE, e NOMNGONGO (2019) durante o estudo da cinética de adsorção da CYN em carvões ativados utilizando água ultrapura como matriz. ANTONIETI (2022), que também investigou a remoção de CYN, por adsorção no carvão de madeira utilizado no presente trabalho, porém utilizando uma concentração de 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ na água ultrafiltrada, com uma dose de 80 mg/L de carvão, também observou que a adsorção da toxina segue uma cinética de pseudo-segunda ordem com coeficientes de determinação superiores a 0,99. Em contrapartida, no estudo de FONSECA et al. (2018) foi encontrado melhor ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de CYN em água ultrapura em carvões a base de casca de coco ativados quimicamente.

Na equação de pseudo segunda ordem, a constante da taxa (K_2) representa a taxa específica de adsorção de um soluto em uma superfície sólida em uma dada temperatura. Esse parâmetro descreve a velocidade com que a adsorção ocorre e indica a afinidade entre o adsorvente e o soluto. Neste trabalho foi encontrado um valor baixo de K_2 em comparação com o valor obtido por ANTONIETI (2022), possivelmente devido a baixa concentração de CYN na água de estudo comparada com a concentração da toxina utilizada no referido estudo, o que pode ter influenciado no gradiente de concentração, afetando o transporte da toxina da massa de água para a superfície do carvão, resultando nas redução da taxa de adsorção de CYN.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem levam em consideração a cinética de adsorção em nível de sítio de adsorção, mas não consideram a influência dos mecanismos de transporte na cinética global do processo adsorptivo. Dessa forma, esses modelos não permitem afirmar se a ligação é física ou química. Porém, levando em consideração as características do carvão, como pH_{PCZ} de 8,61, e que os ensaios foram feitos em pH de 6,5, ou seja, uma condição em que a superfície do carvão estava carregada negativamente e a CYN prevalecia na água na forma ionizada, é provável que a adsorção da toxina tenha sido principalmente por meio de interações de eletrostáticas entre a toxina e o carvão.

O ajuste do modelo de difusão intrapartícula, aplicado com o intuito de identificar a etapa limitante da cinética global do processo de adsorção, mostrou o valor de 0,12 indicativo de um bom ajuste do modelo aos dados observados. O coeficiente de determinação foi de 0,62 e o parâmetro C encontrado foi diferente de zero, o que significa que a difusão interna não foi a etapa limitante da cinética global do processo adsorptivo, indicando que provavelmente outros mecanismos atuam simultaneamente no controle do processo adsorptivo. ANTONIETI e GINORIS (2022) aplicaram o modelo de difusão intrapartícula aos dados cinéticos de adsorção de CYN no carvão de madeira e encontraram um resultado similar ao obtido no presente estudo, o que corrobora que a cinética de adsorção de CYN é controlada por vários mecanismos.

O modelo de difusão intrapartícula utilizado também nos permite compreender os mecanismos atuantes durante a adsorção. Traçando-se uma reta entre os 4 primeiros pontos experimentais poderia-se deduzir que a difusão no filme ocorreu na primeira 1,5 hora de contato, a partir do qual a adsorção tende ao equilíbrio, com a atuação da difusão interna no poro.

Os dados obtidos também foram ajustados ao modelo cinético de Boyd (BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JÚNIOR, L. S., 1947) com o intuito de avaliar se a mecanismo de difusão interna é a etapa limitante da cinética do processo adsorptivo, neste caso o ajuste foi feito por regressão linear, conforme a Figura 5. Nota-se que provavelmente a difusão nos poros não é a etapa limitante da cinética de adsorção de CYN no intervalo de tempo e nas condições experimentais avaliadas neste estudo, sendo o coeficiente linear diferente de zero. Esse comportamento também foi observado por ANTONIETI e GINORIS (2022).

A Figura 6 ilustra, de forma gráfica, o ajuste dos modelos de isoterma de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson na forma não-linearizada aos dados experimentais de adsorção de CYN na condição de equilíbrio adsorção. Os valores dos parâmetros dos modelos assim como os valores da soma de quadrados residual e do coeficiente de determinação são apresentados na Tabela 4.

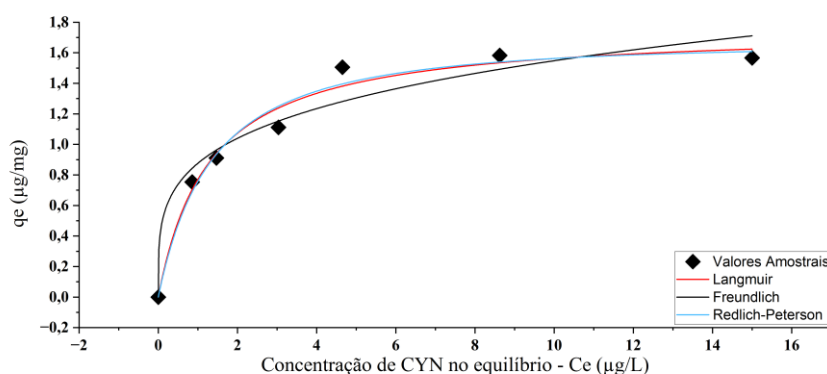


Figura 6 – Ajuste aos modelos por regressão; Tempo de equilíbrio = 12 horas; C_0 – concentração inicial = 19,7 $\mu\text{g/L}$; pH inicial da água de estudo = 6,45; Temperatura da água = 21 $^{\circ}\text{C}$.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson se ajustaram bem aos dados experimentais indicado pelos valores do coeficiente de determinação (R^2) maiores que 0,95. Constata-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, com um valor de R^2 de 0,979. Isso sugere que a adsorção de CYN ocorre em uma camada única na superfície do carvão ativado. Além disso, o ajuste ao modelo de Langmuir implica que a adsorção é reversível, os sítios de adsorção possuem energia equivalente, sem interação entre as moléculas vizinhas adsorvidas (LANGMUIR, 1916).

Tabela 4: Ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais dos ensaios de adsorção no equilíbrio.

| Modelo de Isoterma | Parâmetro | Valor |
|--------------------|---|---|
| Freundlich | Equação | $k_f \cdot (C_{eq})^{1/n}$ |
| | $K_F (\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$ | $0,875 \pm 0,082$ |
| | $1/n$ | $0,247 \pm 0,047$ |
| | R^2 | 0,953 |
| | R^2 Ajustado | 0,944 |
| | Soma de Quadrados Residual | 0,091 |
| Langmuir | Equação | $(C_{eq} \cdot Q_{max} \cdot K_L) / (1 + (K_L \cdot C_{eq}))$ |
| | $K_L (\text{L}/\mu\text{g})$ | $0,776 \pm 0,153$ |
| | $q_{max} (\mu\text{g}/\text{mg})$ | $1,763 \pm 0,089$ |
| | Fator R_L | 0,067 |
| | R^2 | 0,979 |
| | R^2 Ajustado | 0,975 |
| Redlich-Peterson | Equação | $(C_{eq} \cdot a_{rp}) / (1 + (K_{rp} \cdot (C_{eq})^b))$ |
| | $a_{rp} (\text{L}/\mu\text{g})$ | $1,236 \pm 0,425$ |
| | $K_{rp} (\text{L}/\text{mg})$ | $0,631 \pm 0,433$ |
| | β | $1,039 \pm 0,132$ |
| | R^2 | 0,979 |
| | R^2 Ajustado | 0,969 |
| | Soma de Quadrados Residual | 0,039 |

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

No modelo de Langmuir quanto maior o valor de K_L , maior será a afinidade entre o adsorvente e o soluto, resultando em uma maior capacidade de adsorção. O K_L calculado foi de 0,776, um pouco maior que 0,279 encontrado por ANTONIETI e GINORIS (2022). Também é possível calcular a taxa de uso do carvão pulverizado para reduzir a concentração de CYN na água de 15 $\mu\text{g}/\text{L}$ para 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ utilizando-se os modelos de Freundlich e Langmuir. Essa taxa foi calculada empregando ambos os modelos e resultou em valores de 16 mg/L e 18 mg/L , respectivamente.

A equação fornece o fator R_L , uma constante adimensional que expressa as características fundamentais da isoterma de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação 4}$$

Segundo HALL et al. (1966), o valor de R_L permite classificar a adsorção como favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$). No carvão analisado, o fator R_L apresentou valores entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção da CYN foi favorável no adsorvente estudado.

No estudo de ANTONIETI e GINORIS (2022) também foi encontrado um melhor ajuste ao modelo de Langmuir quando utilizado o carvão de madeira, com R^2 de 0,975, obtido por regressão linear e fator R_L entre 0 e 1.

No estudo de ANTONIETI e GINORIS (2022) o carvão de madeira apresentou um q_{max} de 3,6670 μg de CYN adsorvidos por mg de carvão, enquanto neste estudo foi encontrado um valor de capacidade máxima de adsorção de CYN menor (1,763 μg de CYN adsorvidos por mg de carvão). Essa diferença pode ser devida à menor concentração inicial de CYN utilizada no presente estudo que pode ter afetado o transporte da toxina da fase líquida para os sítios

de adsorção do carvão ativado.

Além disso os dados experimentais também foram ajustados ao modelo de Redlich-Peterson, o ajuste resultou em um valor do parâmetro $\beta \approx 1$, o que corrobora com um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, já que este é um modelo empírico híbrido composto por três parâmetros e é resultante da combinação dos modelos de Langmuir e de Freundlich. Quando $\beta \approx 1$ a expressão do modelo de Redlich-Peterson comporta-se de forma semelhante à expressão do modelo de Langmuir, resultando na obtenção dos mesmos valores de R^2 para ambos os modelos durante o ajuste por regressão não linear. Isso indica que os modelos apresentam uma boa capacidade de descrever os dados experimentais de forma similar.

Segunda etapa experimental - Ensaios Rápidos Em Colunas de Escala Reduzida – (ERCER)

Os ensaios em duplicata em colunas de escala reduzida (ERCER) foram realizados para analisar o comportamento da fração remanescente de CYN no efluente da coluna. Os valores médios da fração residual referentes a análise em triplicata das amostras coletadas ao longo do ensaio ERCER, incluindo os desvios padrões são ilustrados na Figura 7.

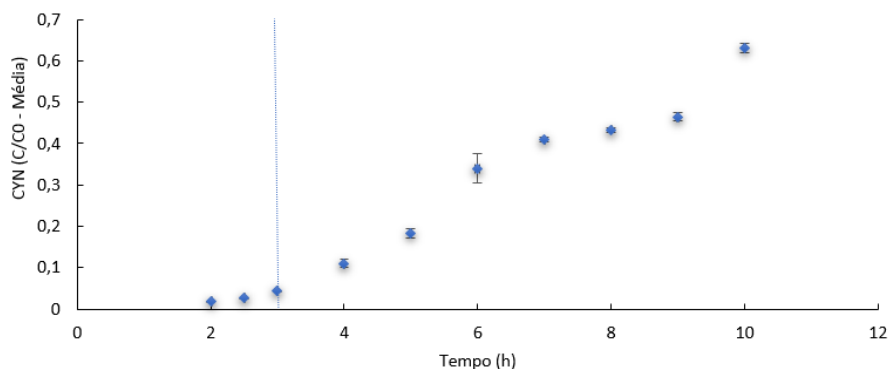


Figura 7: Curva de saturação de CYN obtida nos ensaios ERCER utilizando-se CAG – apresenta os valores médios da fração residual de CYN no efluente da coluna e os desvios padrões, a linha azul indica o ponto de ruptura da coluna (concentração efluente de CYN = 1 µg/L em consonância com o padrão de potabilidade vigente).

Os ensaios ERCER indicaram um tempo de ruptura da coluna reduzida com CYN de 3,5 horas (concentração efluente de CYN = 1 µg/L em consonância com a legislação nacional vigente sobre potabilidade da água) que correspondeu a um volume de água tratado de 10,1 litros, equivalente a, aproximadamente, 13.893 volumes de leito fixo (Treatable Bed Volumes) considerando o volume de leito de, aproximadamente, 0,727 cm³. A taxa de rendimento específico (Specific Throughput) foi igual a 29,52 L/g.

A taxa de uso do CAG na coluna foi de 33,88 mg/L, praticamente o dobro da taxa de uso de carvão na forma pulverizada. Essa diferença de consumo de carvão ativado pode estar associada à diferença na granulometria do carvão, na taxa de adsorção, ou ainda fatores relacionados com as condições operacionais empregadas em cada grupo de ensaios, como por exemplo a temperatura e o pH.

O sistema não alcançou a saturação, pois após 10 horas de operação a pressão na coluna aumentou para 1,8 bar (1,77 atm) devido à colmatagem do leito de CAG, em ambos os ensaios realizados, decorrente do reduzido tamanho dos grãos do carvão ativado utilizado, o que resultou em uma diminuição da vazão, que normalmente se mantinha constante em 48 mL/min durante a maior parte do ensaio. Dessa forma, com a diminuição da vazão, o aumento da pressão e os vazamentos no sistema com a consequente descaracterização do meio, os ensaios eram encerrados. Com base nos resultados dos ensaios ERCER e considerando um tempo de contato de leito vazio na coluna na escala real de 10 minutos, estimou-se para a escala real o tempo de ruptura da coluna de 96,47 dias, equivalente a aproximadamente 3 meses de operação para as condições iniciais avaliadas.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, pode ser concluído que o carvão ativado de madeira comercializado no Brasil apresenta potencial para ser usado para complementar o tratamento de água por ultrafiltração realizado na ETA Lago Norte, DF, tanto na forma pulverizada como na forma granular, sendo que a forma granular empregada em colunas de leito fixo tem vantagem sobre a forma pulverizada, uma vez que o emprego do carvão pulverizado levaria à necessidade de incluir uma etapa adicional no processo para remover as partículas de carvão ativado.

Recomenda-se a continuidade dos estudos relacionados com a avaliação da remoção de CYN em colunas adsorvedoras de leito fixo empregando o CAG de madeira para investigar os impactos dos parâmetros de operação, como a granulometria do carvão ativado granular (CAG), taxa de aplicação superficial, nos coeficientes de transferência de massa e na taxa de utilização do carvão. Também é necessário realizar estudos assumindo a difusividade de CYN constante, para se verificar o tipo de difusividade que predomina no processo de adsorção, se constante ou proporcional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. NBR 12073 – Carvão Ativado Pulverizado – Determinação do Número de Iodo. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 4p, 1991.
- ANTONIETI, C.C.; GINORIS, Y.P. Removal of Cyndrospermopsin by Adsorption on Granular Activated Carbon, Selection of Carbons and Estimated Fixed-Bed Breakthrough. *Water*, v. 14, 2022, p. 1630.
- ANTONIETI, C. C. Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carvão ativado granular, seleção de carvões e estimativa de tempo de operação da coluna. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação MTARH.DM-17A/99, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 95p, 2022.
- ASTM. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. American Society for Testing and Materials, n. D3860-98, 2014.
- ASTM. Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. American Society for Testing and Materials, n. D6586-03, 2008.
- BITTENCOURT-OLIVEIRA, M. DO C.; PICCIN-SANTOS, V.; KUJBIDA, P.; MOURA, A. DO N. (). Cyndrospermopsin in Water Supply Reservoirs in Brazil Determined by Immunochemical and Molecular Methods. *Journal of Water Resource and Protection*. v. 03, n. 06, 2011, p. 349–355.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JÚNIOR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, 1947, p. 2836-2848.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria número GM/MS nº 888 de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: < <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em: 24 de jul. de 2022.
- CHOWDHURY, Z., SUMMERS, R. S., E WESTERHOFF, G. P. Activated Carbon: Solution for Improving Water Quality. In: AWWA - American Water Works Association, 2012.
- DAVIS, T. W.; ORR, P. T.; BOYER, G. L.; BURFORD, M. A. “Investigating the production and release of cyndrospermopsin and deoxy-cyndrospermopsin by Cyndrospermopsis raciborskii over a natural growth cycle.” *Harmful Algae*, v. 31, 2014, p. 18–25.
- FERREIRA, M.A., BRANDÃO, C.C.S., GINORIS, Y.P. Oxidation of Cyndrospermopsin by Fenton Process: A Bench-Scale Study of the Effects of Dose and Ratio of H₂O₂ and Fe (II) and Kinetics.” In: *Toxins (Basel)*, 13(9), 2021, p.604.
- FONSECA, I. R., VALENCIA-CARDENAS, D., PRAUCHNER, M. J., GINORIS, Y. P. Removal of Cyndrospermopsin by Adsorption onto Activated Carbon Synthesized from Coconut Shell. In: 11 th Eastern European Young Water Professionals Conference IWA YWP, 2019, Praga. 11 th Eastern European Young Water Professionals Conference Proceedings, v. único, 2019, p. 153-160.
- LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, 1916, p. 1145-1156.
- LIU, Y. Treatment of the Cyanotoxins Cyndrospermopsin, Microcystin-LR, and Anatoxin-a by Activated Carbon in Drinking Water; University of Waterloo: Waterloo, ON, Canada, 2017.
- MASHILE, P. P., DIMPE, M. K., & NOMNGONGO, P. N. Application of waste tyre-based powdered activated carbon for the adsorptive removal of cyndrospermopsin toxins from environmental matrices: Optimization using response surface methodology and desirability function. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 1–7, 2019.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon v. 42, 2004, p. 83–94.

NOVAES HR, PRAUCHNER MJ, GINORIS YP. Cyindrospermopsin adsorption onto activated carbons synthesized from coconut shell: Effect of surface chemical composition on removal efficiency. Adsorption Science & Technology. 2024, p. 42.

SUMMERS, R. S.; HOOPER, S. M.; SOLARIK, G.; OWEN, D. M.; HONG, S. Bench-scale evaluation of GAC for NOM control.” Journal - American Water Works Association, v. 87, n. 8, 1995, p. 69–80.