

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

**EFEITO DA ACIDEZ DE GRUPOS SUPERFICIAIS NA
REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR
ADSORÇÃO EM CARBONOS ATIVADOS**

HELZALYCE ROCHA NOVAES

ORIENTADORA: YOVANKA PÉREZ GINORIS

CO-ORIENTADOR: MARCOS JULIANO PRAUCHNER

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

BRASÍLIA/DF: OUTUBRO – 2023

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

**EFEITO DA ACIDEZ DE GRUPOS SUPERFICIAIS NA REMOÇÃO
DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO EM CARBONOS
ATIVADOS**

HELZALYCE ROCHA NOVAES

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

APROVADA POR:

**YOVANKA PÉREZ GINORIS, Doutora (ENC/UnB)
(ORIENTADORA)**

**MARCOS JULIANO PRAUCHNER, Doutor (IQ/UnB)
(CO-ORIENTADOR)**

**CRISTINA CELIA SILVEIRA BRANDÃO, Doutora (ENC/UnB)
(EXAMINADORA INTERNA)**

**EDUMAR RAMOS CABRAL COELHO, Doutora (UFES)
(EXAMINADORA EXTERNA)**

DATA: BRASÍLIA/DF, OUTUBRO de 2023.

FICHA CATALOGRÁFICA

NOVAES, HELZALYCE ROCHA

Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carbonos ativados produzidos a partir de casca-de-coco [Distrito Federal] 2023.

XVII, 115p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2023).

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

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Adsorção em carbono ativado

2. Tratamento avançado

3. Remoção de cianotoxinas

4. Adsorção em leito fixo

I. ENC/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NOVAES., H. R. (2023). Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carbonos ativados produzidos a partir de casca-de-coco. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 115p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Helzalyce Rocha Novaes.

TÍTULO: Remoção de cilindrospermopsina por adsorção em carbonos ativados produzidos a partir de casca-de-coco.

GRAU: Mestre

ANO: 2023

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

Helzalyce Rocha Novaes
helzalyce.novaes@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial, meus pais, Davilmar e Maria da Glória Novaes, meus grandes incentivadores. Agradeço pela generosidade, pelo amor, pela segurança, pela paciência e por estarem sempre ao meu lado. À minha irmã, Danyelle Novaes, com quem compartilho os dias dessa caminhada. Obrigada por me acolher nos momentos difíceis e celebrar junto as vitórias. Ao meu companheiro, Breno Nogueira, pela parceria, pelo colo, pelo cuidado, pelos conselhos, e por ser um amor presente e tranquilo nessa jornada.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, pelos ensinamentos compartilhados, e pelo empenho e zelo com o qual conduzem o Programa.

A todos os funcionários que contribuem para o Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos aconteça, em especial, às técnicas do Laboratório de Saneamento Ambiental, pelo aprendizado, paciência e auxílio durante as fases experimentais.

À minha orientadora, Professora Yovanka, por me acolher enquanto aluna. Obrigada pela confiança, respeito e compreensão com os quais a senhora me conduziu. Sou grata a todo o aprendizado, conselhos, incentivo e conhecimentos trocados. Agradeço também, ao meu coorientador, Professor Marcos Juliano, cujas contribuições foram fundamentais ao desenvolvimento desse trabalho. Obrigada pela confiança, pela paciência, pela generosidade e disponibilidade em me ensinar e ajudar sempre que preciso.

Às Professoras Cristina Brandão e Edumar Ramos pela disponibilidade em compor esta banca e por somarem a este trabalho.

Aos meus colegas, em especial, àqueles com quem dividi os dias em laboratório, obrigada pela troca de conhecimentos, pela amizade e pelos momentos de descontração e leveza. Agradeço também, a todos os meus amigos, por me resgatarem sempre que precisava.

Por fim, agradeço ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos, à UnB e à Faculdade de Tecnologia.

RESUMO

EFEITO DA ACIDEZ DE GRUPOS SUPERFICIAIS NA REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR ADSORÇÃO EM CARBONOS ATIVADOS

A cilindropermopsina (CYN) é um metabólito tóxico produzido por diversas espécies de cianobactérias, que pode ser encontrado dissolvido em elevadas quantidades nos ambientes aquáticos, incluindo fontes de água para abastecimento humano, representando, assim, um desafio para as estações de tratamento de água (ETAs). Por isso, se faz necessário o emprego de métodos avançados de tratamento de água potável, complementares aos sistemas convencionais. Dentre eles, a adsorção em carbono ativado (CA) tem se mostrado uma alternativa promissora e eficiente. Nesse contexto, o presente trabalho avaliou a cinética e capacidade de adsorção no equilíbrio da CYN por CAs pulverizados com diferentes graus de acidez. Os adsorventes foram sintetizados a partir de um CA mesoporoso preparado à base da casca-de-coco submetido à ativação química por H_3PO_4 . Em seguida, este CA foi submetido a um tratamento com HNO_3 , que deu origem a um CA rico em grupos funcionais oxigenados ácidos (CA_{Ox}) e a um tratamento térmico a $850\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera inerte, que produziu um CA de menor acidez (CA_{HT}). Os ensaios cinéticos foram realizados em águas de estudos de matriz ultrapura e de matriz de água superficial ultrafiltrada proveniente do Lago Paranoá (Brasília - DF). Os ensaios de adsorção no equilíbrio foram desenvolvidos apenas em matriz de água ultrapura. O CA de melhor desempenho nos ensaios de adsorção também foi avaliado na forma granular por meio de ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCER) em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada. Nas duas águas de estudo empregados, os dados cinéticos do CA_{HT} e CA_{Ox} se ajustaram ligeiramente melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, a difusão no filme demonstrou ser a fase limitante para adsorção da toxina nas horas iniciais de contato, seguida pela difusão intrapartícula próximo à condição de equilíbrio. Os dados de adsorção no equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir para ambos os CAs. Apesar de sua menor porosidade e área superficial específica, o CA_{HT} rendeu resultados de cinética e capacidade de adsorção melhores (k_2 água ultrapura = $0,0083\text{min}^{-1}$; k_2 água do Lago Paranoá ultrafiltrada = $0,025\text{ min}^{-1}$; q_{max} água ultrapura = $2,52\text{ }\mu\text{g/mg}$) em comparação ao CA_{Ox} . Os ensaios ERCER foram realizados com o carbono ativado tratado termicamente CA_{HT} em água de matriz do Lago Paranoá ultrafiltrada. O tempo de ruptura estimado para uma coluna adsorvedora em escala real foi de 28,4 dias, considerando uma concentração inicial de toxina de $15\text{ }\mu\text{g/L}$ e um tempo de contato de leito vazio (TCLV) de 10 minutos.

Palavras-chave: adsorção, carbono ativado, cilindropermopsina, colunas adsorção de leito fixo, ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCER), oxidação de carbonos ativados.

ABSTRACT

EFFECT OF ACIDIC SURFACE GROUPS ON CYLINDROSPERMOPSIN REMOVAL BY ADSORPTION ONTO ACTIVATED CARBONS

Cylindrospermopsin (CYN) is a toxic metabolite produced by several species of cyanobacteria. CYN can be dissolved in high proportions in aquatic environments, including water sources for human supply, thus representing a challenge for water treatment plants (WTPs). Therefore, it is necessary to use advanced drinking water treatment methods in addition to conventional systems. Amongst them, adsorption onto activated carbon (AC) has proven to be a promising and cost-effective alternative. So, the present work evaluated CYN adsorption onto two ACs with different acidic degrees. The adsorbents were synthesized as follows. Firstly, a starting mesopore-rich AC was prepared by chemical activation of coconut shells with H_3PO_4 . Then, this AC was submitted to (i) treatment with HNO_3 , which gave rise to an AC rich in acidic oxygenated functional groups (AC_{Ox}); (ii) a heat treatment at $850\text{ }^\circ\text{C}$ under an inert atmosphere, which rendered a much less acidic AC (AC_{HT}). The kinetic tests were carried out in two study waters with different matrices: ultrapure water and ultrafiltered surface water from Lake Paranoá WTP (Brasília - DF). Equilibrium adsorption tests were carried out only in the ultrapure water matrix. The AC with the best performance in adsorption tests was also evaluated in the granular form through rapid small-scale column tests (RSSCTs). In both study waters, AC_{Ox} and AC_{HT} fitted slightly better the pseudo-second-order model. Also, film diffusion was the limiting phase for toxin adsorption in the initial contact hours, followed by intraparticle distribution close to the equilibrium condition. The equilibrium adsorption data fitted the Langmuir isotherm model the better for both ACs. Despite its lower porosity and specific surface area, AC_{HT} yielded better results in terms of kinetics and adsorption capacity (k_2 ultrapure water = 0.0083 min^{-1} ; k_2 ultrafiltered Lake Paranoá water = 0.025 min^{-1} ; q_{max} ultrapure water = $2.52\text{ }\mu\text{g/mg}$). The RSSCT tests were conducted with AC_{HT} in the ultrafiltered Lake Paranoá water matrix. The estimated breakthrough for a full-scale adsorption column was 28.4 days, for an initial toxin concentration of $15\text{ }\mu\text{g/L}$ and an empty bed contact time (EBCT) of 10 minutes.

Keywords: adsorption, activated carbon, cylindrospermopsin, fixed bed adsorption columns, rapid small-scale column tests (ERCER), oxidation of activated carbons.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	3
2.1 - OBJETIVO GERAL	3
2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 – CILINDROSPERMOPSINA	4
3.2 – ADSORÇÃO: DEFINIÇÃO E ASPECTOS RELEVANTES	9
3.2.1 - Cinética de adsorção.....	11
3.2.2 - Capacidade de Adsorção	15
3.2.3 - Carbono Ativado	17
3.2.3.1 - Propriedades dos carbonos ativados.....	20
3.2.3.1.1 – Características texturais	20
3.2.3.1.2 - Características químicas	23
3.3 - CARBONO ATIVADO GRANULAR (CAG) APLICADO EM COLUNAS DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO - CURVA DE RUPTURA.....	25
3.3.1 – Ensaio Rápido em Coluna de Escala Reduzida (ERCER)	28
3.4 - REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA (CYN) POR CARBONOS ATIVADOS.....	34
4 - METODOLOGIA	41
4.1 - SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS	41
4.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS	43
4.2.1 - Área superficial específica, volume de poros e densidade aparente	43
4.2.2 - pH do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	43
4.2.3 - Potencial Zeta	44
4.2.4 - Acidez Total	44
4.2.5 - Caracterização dos grupos superficiais oxigenados	44

4.3 - ÁGUAS DE ESTUDO	45
4.4 - CULTIVO DA <i>RAPHIDIOPSIS RACIBORSKII</i> E OBTENÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA.....	46
4.5 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	46
4.5.1 - Ensaio Cinéticos	47
4.5.2 - Ensaio de adsorção no equilíbrio.....	48
4.6 - ENSAIOS RÁPIDOS EM COLUNA DE ESCALA REDUZIDA (ERCER)	50
4.7 - TÉCNICAS ANALÍTICAS	53
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS	54
5.1.1 - Caracterização textural.....	54
5.1.2 - Caracterização química	57
5.2 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	62
5.2.1 - Cinética e tempo de equilíbrio	62
5.2.1.1 - Cinética de adsorção de CYN em matriz de água ultrapura	62
5.2.1.2 - Cinética de adsorção de CYN em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada	68
5.2.2 - Ensaio no equilíbrio.....	73
5.2.2.1 - Ensaio no equilíbrio de adsorção de CYN em matriz de água ultrapura.....	73
5.2.2.2 - Ensaio no equilíbrio de adsorção de CYN em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada	76
5.3 - ENSAIOS RÁPIDOS EM COLUNA DE ESCALA REDUZIDA (ERCER)	78
6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades físico-químicas relevantes da CYN e análogos. (González-Blanco <i>et al.</i> , 2020).....	7
Tabela 3.2. Comparação entre CAG e CAP (Crittenden <i>et al.</i> , 2012).....	19
Tabela 3.3. Características das colunas de carbono ativado granular em escalas real e reduzida empregadas por Voltan <i>et al.</i> (2016).	32
Tabela 3.4. Características das colunas de carbono ativado granular em escalas real e reduzida empregadas por Kelley (2017).....	33
Tabela 3.5. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) obtidos em estudos de cinética de adsorção de CYN em carbonos ativados – Referências bibliográficas.	36
Tabela 3.6. Parâmetros dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir em estudos de adsorção de CYN em carbonos ativados – Referências bibliográficas.	37
Tabela 4.1. Parâmetros operacionais dos ensaios ERCER.....	51
Tabela 5.1. Caracterização textural dos carbonos ativados sintetizados.	56
Tabela 5.2. Caracterização Química dos Carbonos Ativados Sintetizados.....	62
Tabela 5.3. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	65
Tabela 5.4. Resultados do ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), ao modelo de difusão intrapartícula.....	67
Tabela 5.5. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	69
Tabela 5.6. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), ao modelo de difusão intrapartícula.	71
Tabela 5.7. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios de adsorção no equilíbrio, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos de isotermas.....	74
Tabela 5.8. Valores médios dos parâmetros monitorados nos ensaios ERCER.....	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1. Concentrações de CYN em corpos d'água globais. (Yang <i>et al.</i> , 2020, Adaptado).	6
Figura 3. 2. Estrutura química da CYN (1), 7-epi-cilindropermopsina (2), 7-desoxi-cilindropermopsina (3), 7-desoxi-dessulfo- cilindropermopsina (4), 7-desoxi-dessulfo-12-acetil-cilindropermopsina (5) (Wimmer, Strangman e Wright, 2014).....	6
Figura 3. 3. Esquema ilustrativo dos termos comuns usados em processos adsorptivos. (Tran <i>et al.</i> , 2017, Adaptado).	10
Figura 3. 4. Representação das etapas de adsorção (Wang e Guo, 2020, Adaptado).....	12
Figura 3.5. Classificação das isotermas de adsorção/dessorção de acordo com a IUPAC (Thommes <i>et al.</i> , 2015).	21
Figura 3. 6. Distribuição de poros em carbonos de diferentes matérias-primas (Crittenden <i>et al.</i> , 2012).....	22
Figura 3. 7. Principais grupos funcionais oxigenados presentes nas superfícies dos carbonos ativados (Figueiredo <i>et al.</i> , 1999, Adaptado).....	24
Figura 3. 8. Esquema de Coluna Adsorvedora (Jiang, Yang e Yu, 2020).....	26
Figura 3. 9. Esquema de uma curva de ruptura de coluna de leito fixo (Voltan <i>et al.</i> , 2016)	27
Figura 3. 10. Perfil de variação da concentração de diuron e de hexazinona em função do volume de leitos tratáveis (VL) obtidos por Voltan <i>et al.</i> (2016) na coluna em escala reduzida.	32
Figura 3. 11. Perfil de variação da concentração de MC-LR em função do volume de leitos tratáveis (VL) obtidos por Kelley (2017) na coluna em escala reduzida.	34
Figura 3. 12. Simulação da coluna adsorvedora de CAG em escala real operando com diferentes concentrações iniciais de CYN para um TCLV = 10 minutos e vazão = 700L/s obtida por Antonietti e Ginoris (2022).	40
Figura 4. 1. Fluxograma das etapas experimentais.....	41
Figura 4. 2. Esquema de execução dos ensaios cinéticos – carbono ativado CA _{HT}	47
Figura 4. 3. Esquema de execução dos ensaios cinéticos – carbono ativado CA _{Ox}	48
Figura 4. 4. Esquema de execução dos ensaios no equilíbrio – CA _{Ox} e CA _{HT}	49
Figura 4. 5. Sistema experimental dos ensaios ERCER.	50

Figura 5. 1. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os carbonos ativados preparados; (b) Curvas de Distribuição do Tamanho de Poros (PSD).....	55
Figura 5. 2. Perfis (a) TPD-CO ₂ e (b) TPD-CO do carbono ativado não modificado, CA ₅₄	58
Figura 5. 3. Perfis (a) TPD-CO ₂ e (b) TPD-CO do carbono ativado modificado, CA _{Ox}	59
Figura 5. 4. Perfis (a) TPD-CO ₂ e (b) TPD-CO do carbono ativado modificado CA _{HT}	60
Figura 5. 5. Perfil de variação da fração residual de CYN nos ensaios cinéticos de adsorção em matriz de água ultrapura (AE1).	63
Figura 5.6. Ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo- segunda ordem.....	64
Figura 5.7. Ajuste dos dados experimentais cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), ao modelo de difusão intrapartícula.....	66
Figura 5. 8. Ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), ao modelo de Boyd ($Bt = -0,4977 - \ln(1-F)$).	67
Figura 5. 9. Perfil de variação da fração residual de CYN nos ensaios cinéticos de adsorção em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2).....	68
Figura 5. 10. Ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), aos modelos cinéticos de pseudo- primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	69
Figura 5. 11. Ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), ao modelo de difusão intrapartícula.	70
Figura 5. 12. Ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), ao modelo de Boyd ($Bt = -0,4977 - \ln(1-F)$)....	71
Figura 5. 13. Remoção média de CYN, no equilíbrio, em função da dose de carbono ativado aplicada nos ensaios de adsorção em água de matriz ultrapura (AE1).....	73
Figura 5. 14. Ajustes dos dados experimentais dos ensaios de adsorção no equilíbrio, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos de isotermas.	74
Figura 5. 15. Remoção média de CYN, no equilíbrio, em função da dose de carbono ativado aplicada nos ensaios de adsorção em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2).	77
Figura 5. 16. Curva de ruptura obtida com valores médios dos ensaios ERCER	80

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3. 1	13
Equação 3. 2	13
Equação 3. 3	13
Equação 3. 4	14
Equação 3. 5	14
Equação 3. 6	14
Equação 3. 7	15
Equação 3. 8	16
Equação 3. 9	16
Equação 3. 10	16
Equação 3. 11	17
Equação 3. 12	29
Equação 3. 13	30
Equação 3. 14	30
Equação 3. 15	30
Equação 3. 16	31
Equação 4. 1	49
Equação 4. 2	52
Equação 4. 3	52
Equação 4. 4	52
Equação 5. 1	76

LISTA DE ABREVIACÕES

7-deoxi-CYN – 7-deoxi-cilindrospermopsina

7-deoxi-desulfo-12-acetil-CYN – 7-deoxi-desulfo-12-acetil-cilindrospermopsina

7-Deoxi-desulfo-CYN – 7-deoxi-desulfo-cilindrospermopsina

7-epi-CYN – 7-epi-cilindrospermopsina

ASTM - American Society for Testing and Materials

AWWA - American Water Works Association

A_{BET} - Área Superficial Específica

BET - Brunauer, Emmet e Teller

CA - Carbono Ativado

CAG - Carbono ativado granular

CAP - Carbono ativado em pó

CA_{Ox} - Carbono ativado oxidado

CA_{HT} - Carbono ativado tratado termicamente

CYN - Cilindrospermopsina

ERCER - Ensaio Rápido em Coluna de Escala Reduzida

ETA - Estação de Tratamento de Água

EPA - *Environmental Protection Agency*

HSDM - Modelo de Difusão de Superfície Homogênea

LMC - Laboratório de Materiais e Combustíveis

LSA - Laboratório de Saneamento Ambiental

PCZ - Ponto de Carga Zero

SBA - Short Bed Adsorber

TCLV - Tempo de Contato de Leito Vazio

TUC – Taxa de Utilização do Carbono

OMS - Organização Mundial da Saúde

V_{mes} - Volume de Mesoporos

V_{mic} - Volume de Microporos

VL – Volume de Leitos Tratáveis

1 - INTRODUÇÃO

A cilindrospermopsina (CYN) é uma cianotoxina produzida por uma diversidade de cianobactérias detectada em diferentes corpos hídricos ao redor do mundo. Embora seja classificada como uma hepatotoxina, seus efeitos deletérios vão desde citotoxicidade, genotoxicidade, neurotoxicidade, até distúrbios nos sistemas imune e endócrino de animais e, possibilidade de bioacumulação em tecidos animais e vegetais.

Além disso, a CYN já foi associada a casos de intoxicação em seres humanos. O primeiro registro de intoxicação por CYN em pessoas ocorreu em 1979, na região de Queensland - Austrália, quando 148 indivíduos foram acometidos com hepatoenterites severas após consumo de água de manancial contaminado. No Brasil, concentrações de CYN entre 1,02 µg/L - 43,5 µg/L já foram detectadas em corpos d'água superficiais de 13 estados da federação, com destaque para a zona litorânea do país (Rosado, 2022).

Assim, a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde Brasileiro determina uma concentração máxima de CYN permitida em água tratada igual a 1µg/L. Ademais, diferente de outras cianotoxinas, a CYN pode se encontrar na forma dissolvida nos ambientes aquáticos em elevadas concentrações, dado o seu caráter hidrofílico. A fração dissolvida da toxina não é removida de maneira eficiente por tecnologias convencionais de tratamento. Face a essa limitação, a remoção da fração dissolvida da CYN demanda o uso de técnicas avançadas de tratamento de água.

Dentre as técnicas avançadas que podem ser empregadas para a remoção de CYN dissolvida na água, a adsorção por carbonos ativados, também conhecidos como carvões ativados, tem-se mostrado uma alternativa viável com boa relação custo-benefício. Além de serem materiais já amplamente utilizados nas estações de tratamento de água (ETAs) para remoção de substâncias orgânicas, os carbonos ativados apresentam como vantagem a possibilidade de serem produzidos a partir de diferentes de matérias primas, incluindo os resíduos de casca de coco, bambu, caroços de azeitona, entre outros, que podem ser aproveitados, contribuindo assim para reduzir os custos de produção desses adsorventes. Além disso, durante o processo de síntese é possível gerar materiais com características texturais e químicas diferenciadas e compatíveis com a matriz em que será efetuada aplicação do material.

Atualmente, estudos de avaliação da adsorção de CYN por carbonos ativados ainda são escassos. Em geral, a adsorção da toxina tem sido analisada em carbonos ativados pulverizados comerciais testados em escala de bancada (Ho *et al.*, 2008; Ho *et al.*, 2011; Valência-Cárdenas., 2016; Liu, 2017; Fonseca *et al.*, 2019; Mashile *et al.*, 2019; Antonietti e Ginoris, 2022), e sugerem que as características texturais de tais materiais influenciam no desempenho de remoção da toxina. Em contrapartida, estudos sobre a adsorção da toxina por carbonos ativados granulares em sistemas de adsorção de leito fixo são praticamente inexistentes (Antonietti e Ginoris, 2022), o que gera lacunas no conhecimento sobre o desempenho desses sistemas em larga escala. Por isso, se faz importante avançar no entendimento acerca da adsorção de CYN em carbonos ativados que possuam diferentes características, e sob condições distintas de aplicação.

O presente estudo tem como objetivos: (i) avaliar a adsorção de CYN por carbonos ativados pulverizados sintetizados com diferentes níveis de acidez a partir do endocarpo seco da casca-de-coco, aplicando-os em duas águas de estudo distintas; (ii) avaliar o comportamento de uma coluna de adsorção em leito fixo de carbono ativado granular em escala real na remoção da toxina por meio de ensaios rápidos em coluna de escala reduzida.

2 - OBJETIVOS

2.1 - OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da acidez superficial gerada por diferentes grupos superficiais oxigenados na adsorção de cilindropermopsina por dois carbonos ativados distintos produzidos a partir do endocarpo seco de casca-de-coco.

2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar dois carbonos ativados a partir do endocarpo seco da casca-de-coco submetidos a diferentes tratamentos com vista a gerar superfícies com características químicas distintas compatíveis com a molécula de cilindropermopsina;
- Comparar a cinética e a capacidade de adsorção de cilindropermopsina de dois carbonos ativados produzidos com diferentes níveis de acidez em matrizes de água ultrapura e água superficial tratada por ultrafiltração proveniente da ETA Lago Norte;
- Inferir a curva de ruptura de cilindropermopsina em uma coluna de adsorção em leito fixo em escala real contendo o carbono ativado modificado de melhor desempenho nos testes de adsorção, a partir de ensaios rápidos em coluna de escala reduzida - ERCER.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – CILINDROSPERMOPSINA

A cilindropermopsina (CYN) é uma cianotoxina produzida por uma diversidade de cianobactérias que habitam, principalmente, ambientes de água doce, como lagos e rios, e em menor escala, em água salobra (Ohtani, Moore e Runnegar, 1992; Scarlett *et al.*, 2020). A CYN pode ocorrer naturalmente, entretanto, as crescentes emissões de CO₂, as mudanças climáticas e o aumento no aporte de nutrientes em ambientes aquáticos originados por atividades humanas tem aumentado a frequência e intensidade de florações de espécies potencialmente produtoras dessa toxina, o que pode elevar, por consequência, a concentração da toxina nesses ecossistemas (Taranu *et al.*, 2015; Huisman *et al.*, 2018).

O primeiro registro de CYN no mundo foi em 1979, quando um surto de hepatointerites acometeu 148 pessoas na cidade Palm Island em Queensland – Austrália. Mais tarde, o episódio foi atribuído à presença da espécie produtora *Raphidiopsis raciborskii* no manancial de abastecimento de água (Griffiths e Saker, 2003; Yang *et al.*, 2020).

Até o momento, 16 espécies de cianobactérias já foram identificadas como potencialmente produtoras de CYN: *Raphidiopsis (Cylindropermopsis) raciborskii*, *Chrysochlorium ovalisporum*, *Aphanizomenon flosaquae*, *Aphanizomenon gracile*, *Umezakia natans*, *Raphidiopsis curvata*, *Raphidiopsis mediterranea*, *Chrysochlorium (Anabaena) bergii*, *Anabaena lapponica*, *Microseira wollei*, *Phormidium ambiguum*, *Oscillatoria sp.*, *Raphidiopsis catemaco*, *Raphidiopsis philippinensis*, *Planktothrix agardhii* e *Anabaena affinis* (Scarlett *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020; Chorus e Welker, 2021).

A distribuição de espécies produtoras varia ao redor do globo. Cepas potencialmente produtoras já foram detectadas na Europa, América do Norte, América do Sul, América Central, Ásia e Oceania (Merel *et al.*, 2013; Adamski *et al.*, 2014; Lei *et al.*, 2014; Buratti *et al.*, 2017; Blahova *et al.*, 2021).

Medeiros (2021) destaca a ocorrência da espécie *R. raciborskii* em reservatórios de diferentes bacias hidrográficas do Brasil, com destaque para a faixa litorânea do país, cuja

presença foi inclusive atrelada a produção de CYN. Outras espécies associadas à ocorrência potencial da toxina também já foram detectadas por Bittencourt-Oliveira *et al.* (2014) e Bittencourt-Oliveira *et al.* (2011) em reservatórios nas regiões do agreste, zona da mata e sertão do estado de Pernambuco.

A biossíntese de CYN está associada ao cluster de genes *cyr A-O*, ademais, acredita-se que a transcrição desses genes e, portanto, a produção de CYN, esteja relacionada ao metabolismo do nitrogênio (Chorus e Welker, 2021; Blahova *et al.*, 2021). Fatores abióticos como pH, temperatura, luminosidade e abundância de macronutrientes também podem influenciar na produção da toxina pelas diferentes espécies (Preußel *et al.*, 2009; Rzymiski e Poniedziatek, 2014; OMS, 2020).

De modo geral, as concentrações de CYN encontradas ao redor do mundo variam de 1 a 10 µg/L, com alguns picos ocasionais (Yang *et al.*, 2020; Humpage e Fastner, 2021). No Brasil, dados do Sistema de Informação para Vigilância da Qualidade da Água para Abastecimento Humano (SISAGUA) e do Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos (SNIRH) relataram concentrações de CYN de 1,02 µg/L até 43,5 µg/L em mananciais de abastecimento em 13 estados brasileiros (Rosado, 2022). A Figura 3.1 mostra as concentrações médias de CYN registradas em seis continentes (Yang *et al.*, 2020).

As maiores concentrações de CYN costumam ocorrer durante o pico de proliferação de cianobactérias na água. No entanto, diferente de outras cianotoxinas, 50% a 90% do total de CYN em ambiente aquático pode encontrar-se dissolvido através da liberação de CYN por células viáveis, a depender da espécie, das condições ambientais, como temperatura e luminosidade, e da fase de crescimento celular (Rucker *et al.*, 2007; Preußel *et al.*, 2009; Bormans *et al.*, 2014).

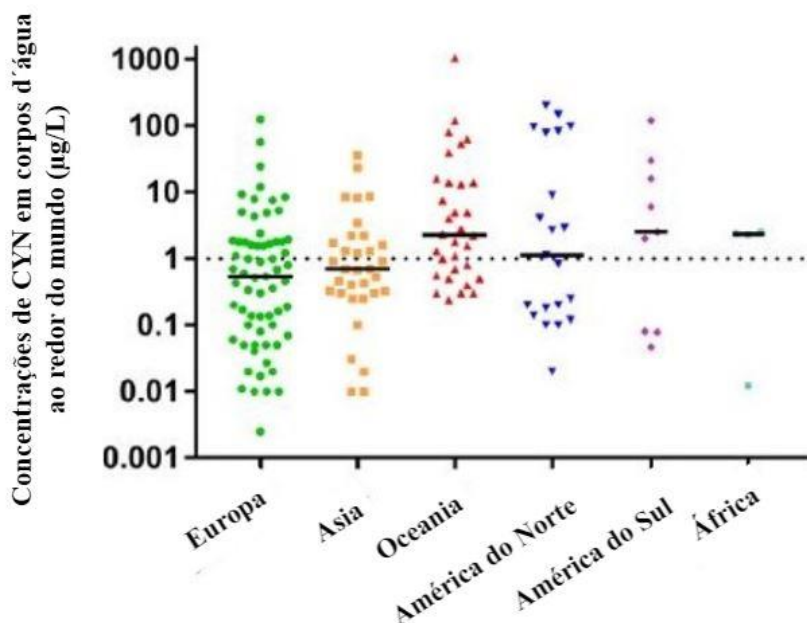


Figura 3. 1. Concentrações de CYN em corpos d'água globais. A linha pontilhada representa o valor de segurança proposto. As linhas sólidas representam as concentrações médias de CYN em corpos d'água nos diferentes continentes (Yang *et al.*, 2020, Adaptado).

Além da CYN, mais quatro outras variantes podem ser encontradas naturalmente: 7-epi-CYN, 7-deoxi-CYN, 7-desoxi-desulfo-CYN e 7-desoxi-desulfo-12-acetilCYN (Wimmer, Strangman e Wright, 2014) (Figura 3.2). Todas consistem em alcaloides sulfatados contendo uma porção tricíclica guanidina positiva ligados a uma hidroximetil uracila negativa.

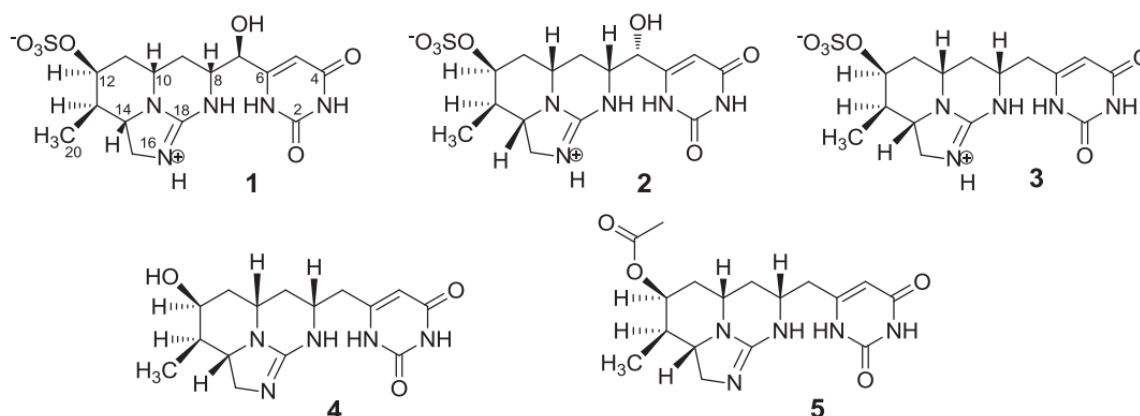


Figura 3. 2. Estrutura química da CYN (1), 7-epi-cilindrospermopsina (2), 7-desoxi-cilindrospermopsina (3), 7-desoxi-desulfo-cilindrospermopsina (4), 7-desoxi-desulfo-12-acetil-cilindrospermopsina (5) (Wimmer, Strangman e Wright, 2014)

As cepas produtoras podem sintetizar, simultaneamente, análogos em proporções distintas, com destaque para a 7-desoxi-CYN e 7-epi-CYN (Mazmouz *et al.*, 2011; OMS, 2020). Proporções de CYN para 7-desoxi-CYN entre 0,2 e 5 já foram identificadas em florações de *R. raciborskii*, *Aphanizomenon* e *A. Lapponica*, por exemplo. A predominância da 7-desoxi-CYN e da 7-Epi-CYN também já foi averiguada em cepas de *Microseira wollei*, *Raphidiopsis curvata*, e *C. ovalisporum*, respectivamente (Chorus e Welker, 2021).

As moléculas de CYN possuem natureza zwitteriônica, ou seja, são íon dipolares, o que as tornam altamente solúveis em água (Merel *et al.*, 2010). Apresentam um peso molecular médio de 415 Daltons, dimensões estimadas de 0,911 x 1,174 x 1,218 nm (Dolomanov *et al.*, 2009) e pKa estimado de 8,8 (Onstad *et al.*, 2007). Outras propriedades físico-químicas da CYN e variantes são descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1. Propriedades físico-químicas relevantes da CYN e análogos. (González-Blanco *et al.*, 2020).

Propriedade	CYN	7-Epi-CYN	7-Deoxi-CYN	7-Deoxi-desulfo-CYN	7-Deoxi-desulfo-12-acetilCYN
Fórmula Química	$C_{15}H_{21}N_5O_7S$	$C_{15}H_{21}N_5O_7S$	$C_{15}H_{21}N_5O_6S$	$C_{15}H_{21}N_5O_3$	$C_{17}H_{23}N_5O_4$
¹ P (g/mol)	415.116	415.116	399.121	319.164	361.175
² Kow	-2,45	-2,45	-1.74	-0,95	-0,43
³ DL50 (mg/kg)	2	2	> 8	NA	NA

¹Peso molecular médio; ²Kow: coeficiente de partição em octanol/água em escala logarítmica (valores negativos = mais hidrofílico); ³DL50: dose letal média após 24 horas via injeção intraperitoneal administrada em camundongos.

Em geral, a molécula de CYN é quimicamente estável em amplas condições de temperatura, pH, luz solar e radiação UV (Chiswell *et al.*, 1999; Wormer *et al.*, 2010; Adamski *et al.*, 2016; Adamski *et al.*, 2020).

Dentre os mecanismos de ação da toxina, destaca-se a inibição da síntese proteica celular, a partir de interações com a porção hidroximetil uracila presente nas moléculas de CYN (Banker, Carmeli, e Werman, 2021). Ainda, interações com o citocromo P450 (CYP450) são consideradas precursores de metabólitos secundários tóxicos (Norris *et al.*, 2002; Adamski *et al.*, 2020). Outros mecanismos de ação incluem indução de estresse oxidativo nos tecidos; quebra de fitas de DNA; ligação a receptores de estrogênio e desregulação da atividade da acetilcolinesterase (AChE) (Yang *et al.*, 2020).

Normalmente, a CYN é de ação lenta, afetando de forma expressiva as células do fígado e de maneira secundária outros tecidos animais como coração, rins, pulmões, olhos, pele e baço (Humpage e Falconer, 2003). Também já foi apontado o seu potencial imuno, endócrino, neuro e genotóxico, apresentando danos ao DNA em ensaios *in vivo* e *in vitro* (Falconer *et al.*, 1999; Shaw *et al.*, 2000; Shen *et al.*, 2002; Norris *et al.*, 2002; Humpage *et al.*, 2005; Falconer e Humpage, 2006; Poniedziałek, Rzymiski, e Wiktorowicz, 2012; de la Cruz *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2020).

O grau de intoxicação em seres vivos (aguda ou crônica) dependerá da dose, tempo e frequência de exposição, além do tipo, idade e gênero do organismo intoxicado (Humpage e Fastner, 2021). A exposição à CYN em seres humanos acontece, sobretudo, por meio do consumo de água contaminada e ingestão acidental durante atividades de recreação (Chorus e Welker, 2021). Também é possível a exposição por via parenteral, como o uso de água contaminada via processos de hemodiálise, por exemplo (Buratti *et al.*, 2017; Chorus e Welker, 2021).

Sendo assim, a Organização Mundial da Saúde (OMS) apresenta valores de referência provisórios para exposição segura à CYN em diferentes situações: 0,72µg/L para ingestão de água durante longos períodos; 3,0µg/L para ingestão de água durante curtos períodos e 6,0µg/L em águas destinadas a atividades de recreação (OMS, 2003; OMS, 2020; Chorus e Welker, 2021). Tais valores foram adotados com base nos estudos de Humpage e Falconer (2003), que demonstraram efeitos adversos em órgãos de camundongos (incluindo fígado, rins e testículos), bem como perturbações no metabolismo de proteínas e colesterol, identificando um nível de efeito adverso não observado (NEANO) de 30 µg de CYN por kg (peso corporal) por dia. No Brasil, também, a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021,

determina um valor máximo permitido de CYN em água potável para consumo humano de 1 µg/L.

A redução de CYN em água tratada pode ser alcançada pela remoção física das células de cianobactérias (intracelular) ou pela retirada da fração dissolvida (extracelular). A porção intracelular geralmente é removida por processos de tratamentos convencionais como coagulação seguida por floculação, flotação e filtração (de la Cruz *et al.*, 2013). Já a parcela dissolvida requer a aplicação de métodos de tratamento avançados complementares como ultrafiltração, ozonização, desinfecção, biodegradação, processos oxidativos avançados e adsorção em carbonos ativados (Ho *et al.*, 2008; Dixon *et al.*, 2010; Liu, 2017; Chorus e Welker, 2021, Ferreira *et al.*, 2021). Dentre eles, a adsorção em carbono ativado vem sendo apontada como um método eficiente, acessível e economicamente viável, em contraste a outros procedimentos normalmente aplicados na remoção de diversas cianotoxinas dissolvidas, incluindo a CYN (Abbas *et al.*, 2020).

3.2 – ADSORÇÃO: DEFINIÇÃO E ASPECTOS RELEVANTES

A adsorção é um fenômeno que consiste na transferência de massa de determinada substância presente em meios líquidos ou gasosos para a superfície de um dado sólido, possibilitando a separação/ recuperação dessas substâncias (Figura 3.3). Os compostos dissolvidos são chamados de adsorvatos ou solutos, enquanto os materiais onde se depositam são os adsorventes (Crittenden *et al.*, 2012).

Os materiais adsorventes se caracterizam pela sua estrutura porosa e elevada área superficial, e abrangem uma diversidade de materiais, tais como: zeólitas, resinas sintéticas, nanoadsorventes, resinas carbonáceas, *biochar*, carbonos ativados, esferas de carbono ativado, resinas macrorreticulares, entre outros (AWWA, 2011; Tran *et al.*, 2017).



Figura 3. 3. Esquema ilustrativo dos termos comuns usados em processos adsorptivos. (Tran *et al.*, 2017, Adaptado).

No processo de adsorção em meio líquido, estão envolvidas três interfaces: adsorvato-adsorvente; adsorvente-líquido e adsorvato-líquido (Crittenden *et al.*, 2012). Na interface adsorvato-adsorvente a retenção pode se dar devido às diferenças entre as dimensões das moléculas de adsorvato e o tamanho/formato dos poros do adsorvente, bem como por interações eletrostáticas, tais como troca iônica, complexação de superfície, precipitação na superfície, interações ácido-base, entre outros (Wan Daud e Houshamnd, 2010; Sahoo e Prelot, 2020). A depender do tipo de interação predominante, a adsorção pode ser classificada como física, química ou eletroestática (Tran *et al.*, 2017; Sahoo e Prelot, 2020).

A adsorção física, ou fisiossorção, sugere a atuação de forças de ligação fracas, com predominância de forças de van der Waals de longo alcance, sem troca de elétrons. Por apresentarem menor energia, tais ligações podem ser facilmente revertidas pela elevação da temperatura. Além disso, a adsorção física permite maior interação entre moléculas de adsorvato adjacentes, propiciando a formação de multicamadas. A adsorção química, ou quimiossorção, por outro lado, engloba forças covalentes e ligações iônicas, de maior energia, assim, é considerada mais estável em altas temperaturas, e pressupõe ligações em sítios específicos, dificultando a formação de multicamadas. Por fim, a adsorção eletroestática

envolve a atração coulômbica entre íons adsorvidos e grupos funcionais carregados presentes na superfície do adsorvente, e pode ser reversível (Sahoo e Prelot, 2020).

A adsorção é um fenômeno complexo governado por uma série de fatores que afetam desde o transporte do adsorvato pela rede de poros até o acesso aos locais de ligação (Crittenden *et al.*, 2012; Delgado *et al.*, 2012). De maneira geral, o processo de adsorção varia conforme as características físico-químicas do adsorvente (área superficial específica, formato, volume e distribuição dos poros, natureza dos grupos funcionais ligados à superfície adsorvente), do adsorvato (dimensões e carga superficial), bem como das condições do meio onde o processo ocorre (temperatura, pH, concentração inicial de adsorvato, condições de mistura, dentre outros). Além disso, outros compostos presentes na solução podem competir com o adsorvato-alvo pelos sítios de adsorção, e até obstruir, total ou parcialmente, poros de pequeno diâmetro (Chowdhury *et al.*, 2012).

Normalmente, vários mecanismos de interação estão em jogo, por isso, a cinética e a capacidade de adsorção no equilíbrio são considerados bons indicadores do desempenho do material adsorvente em relação a um determinado composto alvo.

3.2.1 - Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de transferência de massa do adsorvato do meio líquido até o sítio de adsorção para uma determinada dose de adsorvente, temperatura, pH e grau de agitação. O acesso do adsorvato ao sítio de adsorção se dá pelas seguintes etapas (Figura 3.4) (Kajjumba *et al.*, 2019; Wang e Guo, 2020):

1. Difusão Externa ou no Filme: Transporte do adsorvato através da camada estacionária de filme líquido até a superfície externa do adsorvente.
2. Difusão Interna: Transporte do adsorvato até o sítio de adsorção na superfície do carbono ativado. Tal transferência pode ocorrer por difusão molecular para o interior dos poros (difusão no poro) ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão superficial).
3. Adsorção: Interação energética entre as moléculas de adsorvato e o sítio ativo de adsorção.

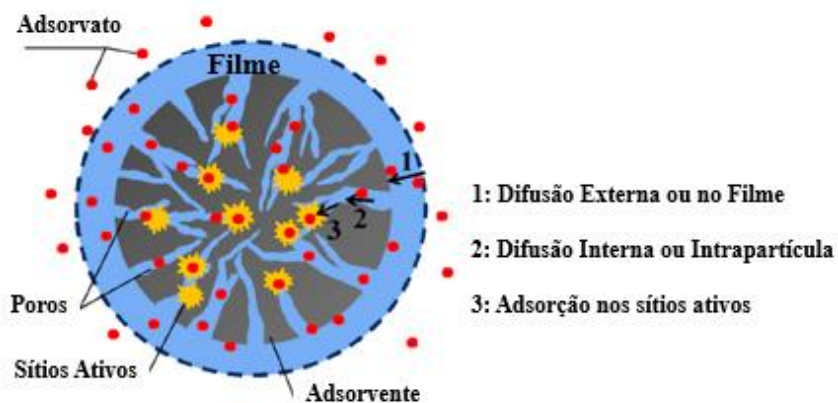


Figura 3. 4. Representação das etapas de adsorção (Wang e Guo, 2020, Adaptado).

A cinética é afetada pelas condições adotadas nos ensaios, como temperatura e pH do meio, tempo de contato, velocidade de agitação e condições de mistura, assim como pelas características físico-químicas do adsorvente (granulometria, porosidade e natureza da superfície) e do adsorvato (tamanho e características químicas) (El-Naas e Alhaija, 2013; Sahoo e Prelot, 2020).

Para investigar a taxa de adsorção e a etapa de difusão limitante ao processo adsorptivo são empregados modelos matemáticos. Tais modelos podem ser divididos em duas classes: modelos cinéticos de reação superficial e modelos cinéticos de difusão (Ray, Rashi e Kumar, 2020).

Os modelos cinéticos de reação superficial são derivados dos modelos cinéticos de reações químicas, e consideram que a adsorção nos sítios ativos tem grande influência na cinética geral do processo adsorptivo, por isso, avaliam a taxa de adsorção nos sítios ativos (Plazinski, Rudzinski e Plazinska, 2009). Dentre eles, os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são comumente empregados (Ho e McKay, 1998).

O modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren (1898) (Equação 3.1), supõe que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade máxima de soluto adsorvida em condições de saturação e a quantidade adsorvida em dado intervalo de tempo. O modelo de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (1999) (Equação 3.2), por outro lado, assume que a taxa de adsorção do soluto é proporcional à disponibilidade de sítios ativos, logo, está sujeito à capacidade de adsorção do adsorvente (Ray, Rashi e Kumar, 2020).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 3. 1})$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 3. 2})$$

Em que q_t é a massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente no tempo t ($\mu\text{g}/\text{mg}$); q_e é a massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{mg}$); k_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem; k_2 é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem.

Em termos de interpretação, os significados físicos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ainda não estão totalmente estabelecidos (Tran *et al.*, 2017; Wang e Guo, 2020), entretanto, algumas considerações são levantadas na literatura pertinente: geralmente, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem em todo o intervalo de adsorção, mas sim nos minutos iniciais de contato entre adsorvato e adsorvente. Além disso, o modelo é mais sensível à concentração de soluto, promovendo melhores ajustes aos dados cinéticos experimentais quando a concentração inicial de adsorvato é elevada (Azizan, 2004, Hu *et al.*, 2018; Wang e Guo, 2020; Islam *et al.*, 2021). Em contrapartida, o modelo de pseudo-segunda ordem representa melhor os dados experimentais em condições de baixa concentração de soluto, além de abranger todos os pontos experimentais, desde os estágios iniciais até o equilíbrio (Ho e McKay, 1999; Azizan, 2004; Sahoo e Prelot, 2020; Wang e Guo, 2020).

Os modelos de difusão, como o modelo de difusão intrapartícula e o modelo de Boyd, por outro lado, avaliam qual etapa de difusão limita a adsorção do composto alvo (Kajjumba *et al.*, 2019; Ray, Gusain, e Kumar, 2020).

O modelo de difusão intrapartícula, foi desenvolvido por Weber e Morris (1963) e avalia se a difusão intrapartícula é a etapa limitante à transferência de massa do soluto até a superfície adsorvente. A equação do modelo é dada pela Equação 3.3 (Kajjumba *et al.*, 2019):

$$q_t = (k_d * t^{1/2}) + C \quad (\text{Equação 3. 3})$$

Em que k_d é a constante de difusão intrapartícula em $\text{mg}/\text{g}.\text{min}^{1/2}$ e C é a espessura da camada limite. Com a equação do modelo é possível gerar um gráfico q_t versus $t^{1/2}$. A difusão

intrapartícula será considerada limitante, caso a equação tenha coeficiente linear nulo, e o gráfico gere uma linha que atravesse a origem. No entanto, é comum a ocorrência de múltiplas seções lineares, as quais correspondem às diferentes etapas de difusão que atuam no processo de adsorção (Campos *et al.*, 2018; Kajjumba *et al.*, 2019; Schmitz *et al.*, 2021).

O modelo de Boyd (1947) avalia o papel da difusão no filme na transferência de massa, considerando que a camada limite, que envolve o adsorvente, tem um efeito maior na difusão do adsorvato. O modelo é expresso pela Equação 3.4:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \text{Exp}(-\pi^2 Bt) \quad (\text{Equação 3. 4})$$

Em que F é razão entre a quantidade de soluto adsorvido no tempo t (qt) e soluto adsorvido no infinito (q_{∞}) ($t_{\infty} > 24$ horas). Bt é uma função matemática que depende de F:

$$\text{Se } F > 0,85 \text{ então } Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{Equação 3. 5})$$

$$\text{Se } F < 0,85 \text{ então } Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)\right)}\right)^2 \quad (\text{Equação 3. 6})$$

Ao traçar o gráfico Bt versus t por regressão linear, é possível identificar a etapa que limita a dinâmica de difusão. Caso o gráfico gere uma a reta que intercepte a origem, então, a difusão interna controla o processo adsorvativo nas condições analisadas.

É comum que a difusão no filme governe o processo adsorvativo nos instantes iniciais, seguido pela difusão intrapartícula na medida em que o adsorvato alcança a superfície do adsorvente (Campos *et al.*, 2018; Kajjumba *et al.*, 2019; Schmitz *et al.*, 2021). As duas etapas têm como força motriz o gradiente de concentração do adsorvato na fase líquida e no interior dos poros, e são influenciadas pelas características dos poros e as propriedades do adsorvato (Chowdhury *et al.*, 2012).

A cinética de adsorção traz informações importantes para a aplicação dos adsorventes e dimensionamento de unidades de contato em sistemas em escala real, como o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio e a taxa de adsorção.

3.2.2 - Capacidade de Adsorção

A capacidade de adsorção (q) é dada pela quantidade de soluto adsorvida por massa de adsorvente quando se atinge a condição de equilíbrio entre a concentração residual de adsorvato na fase líquida e a concentração de adsorvato na fase sólida, em dada temperatura e pH (Crittenden *et al.*, 2012).

Segundo Foo e Hameed (2010) a condição de equilíbrio é estabelecida quando a concentração de soluto na fase líquida (meio) entra em equilíbrio dinâmico com a concentração de soluto na fase sólida (adsorvente), ou seja, quando as taxas de adsorção e dessorção são iguais, e a concentração residual de adsorvato na solução permanece constante. A capacidade de adsorção pode ser expressa pela Equação 3.7:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Em que q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio (μg de adsorvato/ mg de adsorvente); V é o volume do líquido (L); M é a massa de adsorvente (mg); C_0 é a concentração inicial de adsorvato na fase líquida ($\mu\text{g}/\text{L}$) e C_e é a concentração residual de adsorvato na fase líquida no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{L}$).

A capacidade adsortiva é dada por isotermas de adsorção no equilíbrio. Tais curvas representam graficamente a relação entre a capacidade de adsorção ou concentração de soluto na fase sólida (q_e) em função da concentração residual de adsorvato na fase líquida (C_e), na condição de equilíbrio, e descrevem os fenômenos que governam a interação entre adsorvato e adsorvente em temperatura e pH constantes (Wong *et al.*, 2004, Limousin *et al.*, 2007; Foo e Hameed, 2010).

Por meio de correlações entre modelos matemáticos e isotermas de adsorção é possível definir parâmetros físico-químicos que são úteis no esclarecimento dos mecanismos de adsorção e grau de afinidade entre adsorvato-adsorvente. Tais modelos matemáticos são chamados modelos de isotermas de adsorção. Atualmente, há uma gama de modelos de isotermas, teóricos e empíricos, que partem de diferentes proposições e interpretações físicas. Dentre eles, os modelos de biparamétricos Langmuir e Freundlich, e o modelo triparamétrico

de Redlich-Peterson são aplicados com frequência em estudos de adsorção em meio líquido (Ho *et al.*, 2008; Ho *et al.*, 2011; Mariano *et al.*, 2014; Mashile *et al.*, 2019; Antonietti e Ginoris, 2022).

O modelo teórico de Langmuir (1916) considera que a adsorção ocorre de forma homogênea em monocamada, e que a energia de ativação disponível é equivalente em todos os sítios adsorptivos. O modelo também supõe que há um número finito de sítios de adsorção, os quais comportam uma única molécula de soluto, isolada das demais, não havendo interação entre moléculas de adsorvato adjacentes. O modelo é descrito pela Equação 3.8:

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 3. 8})$$

Em que q é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{mg}$); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção ($\mu\text{g}/\text{mg}$); K_L é constante de interação adsorvato/adsorvente, também denominada constante de Langmuir ($\text{L}/\mu\text{g}$) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{L}$).

Com base nos parâmetros do modelo de Langmuir também é possível determinar o fator de separação RL , uma constante adimensional obtida conforme a Equação 3.9:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Equação 3. 9})$$

Em que C_0 é concentração inicial de adsorvato ($\mu\text{g}/\text{L}$). O processo de adsorção é considerado favorável quando $0 < RL < 1$, desfavorável se $RL > 1$, linear se $RL=1$ e irreversível se $RL=0$.

Já, o modelo empírico de Freundlich (1906) pressupõe que a superfície adsorvente é heterogênea e não ideal. Logo, os sítios de adsorção possuem afinidades e energias de ativação diferentes. Além disso, o modelo pressupõe a formação de multicamadas. A expressão matemática do modelo é dada pela Equação 3.10:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 3. 10})$$

Em que q_e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($\mu\text{g}/\text{mg}$), K_F é a constante de Freundlich $\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{mg}}\right) \cdot \left(\frac{\text{L}}{\mu\text{g}}\right)^{1/n}$ e representa a capacidade de adsorção do adsorvente; C_e é a

concentração de equilíbrio em solução em $\mu\text{g/L}$; $1/n$ é o fator de heterogeneidade da superfície e n é a intensidade de adsorção.

Valores de $1/n$ próximos a zero sugerem maior heterogeneidade da superfície; em outra perspectiva, resultados de $1/n$ menores que 1 sugerem que o processo adsorptivo ocorre, predominantemente, por quimiossorção, enquanto $1/n$ acima de 1 são indicativos de adsorção cooperativa (Foo e Hameed, 2010). Além disso, $1/n > 1$ indicam que o adsorvente funciona melhor em altas concentrações de soluto, por sua vez, $1/n < 1$ revela maior potencial de adsorção mesmo em situações de baixa concentração inicial de adsorvato (Ray, Rashi e Kumar, 2020).

O modelo empírico de Redlich-Peterson (1959) é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Além disso, o modelo de Redlich-Peterson representa equilíbrios de adsorção em uma ampla faixa de concentração de adsorvato, e pode ser aplicado tanto em sistemas de adsorção homogêneos como heterogêneos. A equação do modelo pode ser expressa pela Equação 3.11:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_r C_e^\beta} \quad (\text{Equação 3. 11})$$

Em que K_R e a_r são constantes da isoterma de Redlich-Peterson e β é o expoente da isoterma de Redlich-Peterson. Para valores de β nulos, o modelo se aproxima do modelo de Freundlich, e para valores de β iguais ou próximos a 1, do modelo de Langmuir.

As isotermas de adsorção são fundamentais para uma previsão confiável dos parâmetros de adsorção, como a capacidade de adsorção. Além disso, servem como ferramentas de comparação entre diferentes adsorventes. Essas informações são cruciais não só para entender o comportamento de um sistema de adsorção, como também para otimizar a escolha do adsorvente e o projeto e operação dos sistemas de adsorção.

3.2.3 - Carbono Ativado

O carbono ativado, por vezes referenciado como carvão ativado, é um adsorvente com elevada porosidade e área superficial específica, que pode ser produzido a partir de diferentes matérias primas que contenham alto teor de carbono (Chowdhury *et al.*, 2012). Sua origem

pode ser tanto vegetal (casca-de-coco, madeira, resíduos da agricultura, entre outros) (Abbas *et al.*, 2020; Gokce e Aktas, 2014; Li *et al.*, 2016; Liu, 2017), como mineral (pneus, betume, ossos de animais, entre outros) (Francischetti, 2010; Araújo *et al.*, 2018; Mashile *et al.*, 2019; Mariano *et al.*, 2014; Antonietti e Ginoris, 2022).

Em linhas gerais, a produção dos carbonos ativados acontece em duas etapas: carbonização e ativação. A carbonização consiste na queima incompleta da matéria prima em temperaturas de até 700 °C, para retirada de compostos voláteis e mineralização. Já, a ativação tem como objetivo principal desenvolver a porosidade e a natureza da superfície adsorvente, e pode ser do tipo física ou química (Prauchner e Reinoso, 2012; Crittenden *et al.*, 2012).

Na ativação física, também chamada de ativação térmica, o carbono é queimado na presença de gases oxidantes (vapor d'água, CO_2 , entre outros), em temperaturas que podem variar de 700-900°C. Já na ativação química, o carbono é previamente impregnado em agente de ativação, geralmente, cloreto de zinco, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio ou ácido fosfórico (Prauchner e Reinoso, 2012; Shafeeyan *et al.*, 2010).

Comparado a outros adsorventes, os carbonos ativados apresentam como vantagens certa facilidade de aplicação, boa resistência mecânica; resistência ao calor e à radiação; certa estabilidade a soluções ácidas e básicas, e boa relação custo-benefício (Wan Daud e Houshamnd; 2010).

Nas estações de tratamento de água (ETAs), os carbonos ativados estão entre adsorventes mais utilizados (Crittenden *et al.*, 2012; Di Bernardo *et al.*, 2017), em especial, para a remoção de contaminantes orgânicos naturais ou sintéticos (Snoeyink e Summer, 1999; Di Bernardo *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2019; Abbas *et al.*, 2023), e podem ser aplicados na sua forma pulverizada (CAP), com granulometria variando de 0,020 a 0,050 mm, ou na forma granular (CAG), cuja granulometria varia na faixa de 0,5 a 3 mm (Crittenden *et al.*, 2012).

O CAP pode ser adicionado em diferentes pontos ao longo do tratamento de água, seja na captação, nas unidades de mistura rápida ou nos tanques de contato pré-filtração, sendo, posteriormente, retirado nas etapas de clarificação e/ou filtração. Já o CAG é utilizado em sistemas de leito fixo ou fluidizado. Dentre as opções de leito fixo, o CAG pode utilizado em colunas adsorvedoras antes das unidades de mistura rápida ou após a filtração.

Como diferencial em relação ao CAP, o CAG apresenta a possibilidade de ser regenerado, por meio da dessorção da matéria aderida, em procedimento denominado reativação. A reativação pode ser por via térmica, química ou biológica e, tem como objetivo reaver a superfície e estrutura dos poros do carbono. Dessa forma, o CAG regenerado pode ser adicionado a uma parcela de CAG virgem, o que ajuda a diminuir os custos de aquisição e operação das colunas de adsorção (Crittenden *et al.*, 2012).

A Tabela 3.2 traz um resumo das principais aplicações, vantagens e desvantagens das duas alternativas de aplicação dos carbonos ativados no campo de tratamento de água.

Tabela 3. 2. Comparação entre CAG e CAP (Crittenden *et al.*, 2012).

Parâmetro	CAG	CAP
Principais aplicações	Barreira contra compostos orgânicos tóxicos, em água superficial e subterrânea	Controle sazonal de compostos que produzem gosto e odor
	Barreira contra compostos que produzem gosto e odor Controle de subprodutos de desinfecção e matéria orgânica dissolvida	Adsorção de pesticidas e herbicidas em baixas concentrações
Vantagens	Possibilidade de reativação Menor taxa de uso do carbono por litro de efluente tratado	Facilmente adicionado nos pontos de captação ou unidades de coagulação para controle ocasional de compostos orgânicos
Desvantagens	Maior complexidade de operação	Inviabilidade técnica de recuperação
	Sensibilidade a presença de compostos previamente adsorvidos	Interação com compostos oxidantes e/ou concorrentes

A depender do contaminante uma forma pode ser mais vantajosa que a outra. No Brasil, a forma pulverizada ainda é a mais aplicada nas ETAs de tratamento convencionais, no entanto,

em países como Estados Unidos, Itália, Austrália e Finlândia, o uso de colunas adsorvedoras de leito fixo de CAG vem sendo cada vez maior (Vahala, 2002; Arden, Ma e Brown, 2018).

3.2.3.1 - Propriedades dos carbonos ativados

Os carbonos ativados são caracterizados quanto aos seus atributos morfológicos/texturais e químicos (Wan Daud e Houshamnd, 2010).

3.2.3.1.1 – Características texturais

As características texturais de um carbono ativado dizem respeito à área superficial específica, à granulometria, à distribuição, tamanho e volume dos poros, à densidade, à resistência à abrasão, ao teor de umidade, à dureza, ao conteúdo de cinzas e ao tamanho das partículas. (Wan Daud e Houshamnd, 2010; Crittenden *et al.*, 2012).

Dentre elas, a área superficial específica (A_{BET}) e o volume de poros são utilizados de forma recorrente na caracterização. Tais características podem ser medidas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , em sistema fechado com atmosfera inerte à temperatura constante, normalmente, $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Com base nessas isotermas, aplicam-se, então, os métodos de Brunauer-Emmet-Teller (Garrido *et al.*, 1987) e Dubinin-Radushkevich (Rodríguez-Reinoso *et al.*, 1989) para a definição da área superficial específica e volume de poros, respectivamente.

Os poros podem ser classificados quanto ao seu diâmetro em microporos primários ($< 0,7\text{ nm}$) microporos secundários ($0,7 - 2\text{ nm}$), mesoporosos ($> 2\text{ nm}$ e $< 50\text{ nm}$) e macroporos ($> 50\text{ nm}$). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabelece isotermas de referência que servem como guia comparativo e auxiliam na caracterização textural de materiais adsorventes. (Figura 3.5) (Thommes *et al.*, 2015).

As isotermas Tipo I são fornecidas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. O Tipo I(a) caracteriza a presença mais acentuada de microporos primários, mais estreitos ($< \sim 1\text{ nm}$), já, as isotermas do tipo I(b) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poros mais ampla, incluindo microporos mais largos e mesoporos estreitos ($< \sim 2,5\text{ nm}$).

As isotermas do tipo II e III são características de materiais não porosos ou macroporosos. Já, as isotermas do tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. No caso isotermas do Tipo IV(a), ocorre condensação capilar acompanhada por histerese. A histerese acontece quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura do sistema. Para adsorção de N₂ a -196 °C, por exemplo, a histerese começa a ocorrer para poros de largura superior a 4 nm. As isotermas IVb, por sua vez, desprovidas de histerese ou com histerese menos expressiva, são fornecidas por adsorventes com mesoporos de menor largura.

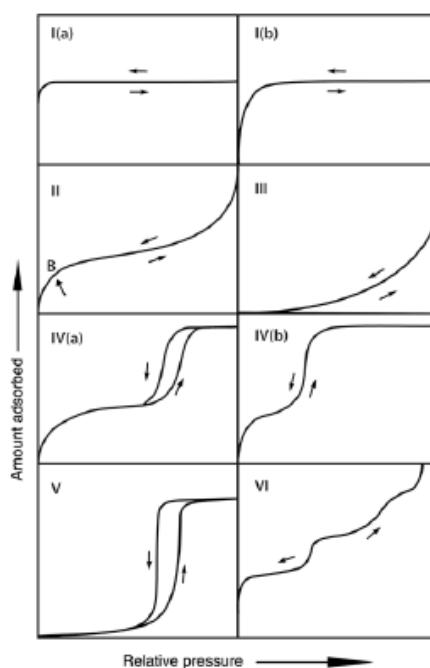


Figura 3.5. Classificação das isotermas de adsorção/dessorção de acordo com a IUPAC (sentido esquerda-direita: adsorção; sentido direita-esquerda: dessorção) (Thommes *et al.*, 2015).

Por fim, isotermas do tipo V são observadas na adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos, enquanto isotermas do tipo VI são representativas da adsorção em superfícies uniformes não porosas.

As características texturais variam com o material de origem e condições de síntese. Carbons à base de casca-de-coco, por exemplo, costumam apresentar maior volume de microporos, enquanto carbonos a base de madeira tendem a apresentar uma distribuição

balanceada de micro, meso e macroporos, como é possível ver na Figura 3.6 (Crittenden *et al.*, 2012; Qiu *et al.*, 2023).

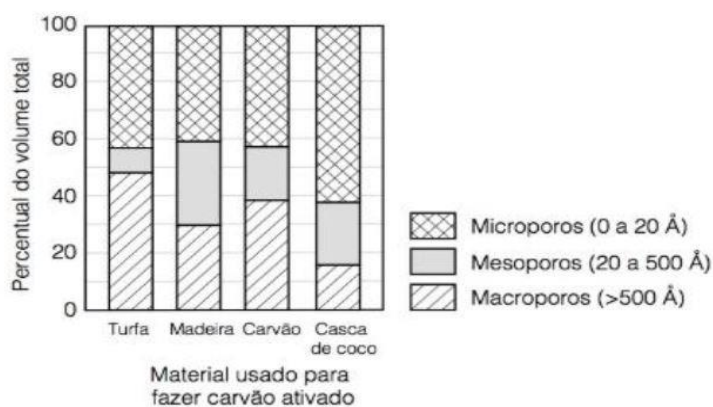


Figura 3. 6. Distribuição de poros em carbonos de diferentes matérias-primas (Crittenden *et al.*, 2012).

Considerando as condições de ativação e carbonização, Rosas *et al.* (2009) observaram as diferenças nas estruturas de carbonos ativados de fibra de cânhamo produzidos por ativação química com impregnação de ácido fosfórico (H_3PO_4) em diferentes temperaturas de carbonização e razão de impregnação. A razão ótima de impregnação H_3PO_4 /precursor encontrada foi de 3:1 g/g à 550 °C, produzindo um carbono ativado de elevada área superficial (1350 m²/g) e elevado volume de mesoporos (1,25 cm³/g). Os autores relatam, também, que o aumento da temperatura e da proporção de H_3PO_4 favoreceu a formação de poros mais largos devido a ésteres de fosfato, que expandem a matriz carbonácea.

Da mesma forma, Prauchner e Reinoso (2012) estudaram o efeito do tipo de ativação nas características físicas de carbonos ativados produzidos a partir do endocarpo da casca-de-coco. Os carbonos foram submetidos a ativação térmica em CO_2 e ativação química por impregnação em dois agentes químicos: cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e ácido fosfórico (H_3PO_4). Os autores observaram que a ativação térmica em CO_2 produziu carbonos ativados com maior volume de microporos, por outro lado, a ativação química, de modo geral, gerou carbonos com elevada proporção de mesoporos. Os autores também discutiram as alterações geradas pelos dois agentes de ativação química, inclusive, em diferentes proporções agente químico/precursor. Como conclusão, destacaram que elevadas proporções de H_3PO_4 produziram carbonos ativados com alto volume de mesoporos, incluindo mesoporos largos,

enquanto a ativação química por impregnação em $ZnCl_2$ resultou na formação de mesoporos mais estreitos, independente da proporção desse sal empregada na ativação do carbono.

3.2.3.1.2 - Características químicas

As características químicas dizem respeito à natureza química das superfícies interna e externas dos carbonos ativados, e normalmente são dadas em termos de pH, ponto de carga zero (PCZ) e grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (Lahaye, 1998).

O PCZ representa o estado elétrico da superfície do carbono ativado em solução, e é definido como a condição de pH em que a densidade de carga superficial é nula. Em meios cujo pH é superior ao PCZ, o carbono apresenta superfície com carga negativa, ao passo que, em valores de pH inferiores, a superfície do carbono apresenta carga positiva. A depender do PCZ os carbonos podem ser considerados ácidos ($PCZ < 7$), básicos ($PCZ > 7$) ou neutros ($PCZ = 7$) (Chowdhury *et al.*, 2012).

Os grupos funcionais estão relacionados a presença de heteroátomos como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, fósforo e enxofre. Dentre eles, os grupos contendo oxigênio apresentam papel relevante no comportamento da superfície adsorvente influenciando em aspectos como hidrofília, carga superficial e densidade eletrônica superficial (Lahaye, 1998; Wan Daud e Houshamnd, 2010).

Os grupos funcionais superficiais oxigenados mais comuns na superfície de carbonos ativados podem ser qualificados como: (i) grupos ácidos (grupos carboxílicos, anidridos ácidos e lactonas); (ii) grupos fracamente ácidos ou neutros (fenóis, hidroxilas e éteres); grupos básicos (quinonas e cetonas) (Kalijadis *et al.*, 2011; Qiu *et al.*, 2023).

A Figura 3.7 ilustra os principais grupos funcionais oxigenados presentes na superfície dos carbonos ativados.

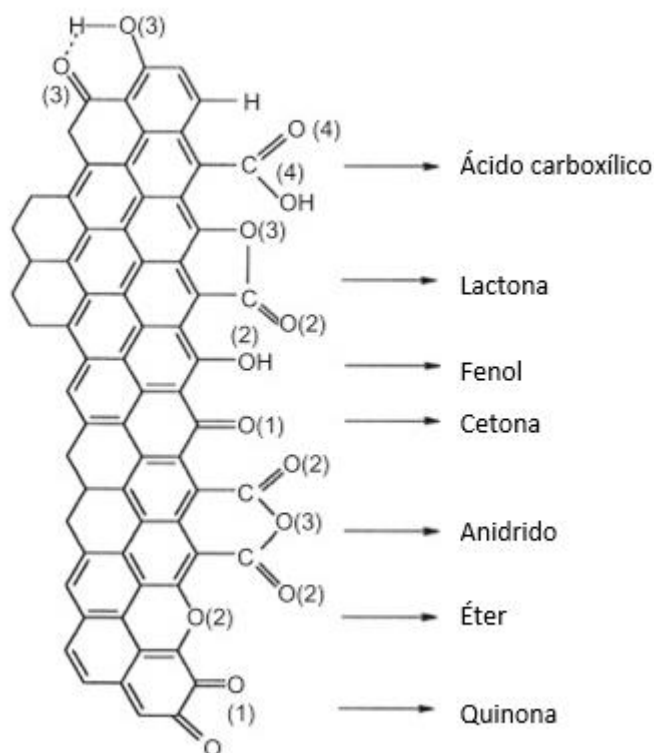


Figura 3. 7. Principais grupos funcionais oxigenados presentes nas superfícies dos carbonos ativados (Figueiredo *et al.*, 1999, Adaptado).

Assim como os aspectos texturais, o tipo e quantidade de grupos funcionais depende do material precursor e das condições de síntese (Shen, Li e Liu, 2008). Além disso, grupos funcionais podem ser gerados ou retirados da estrutura dos carbonos ativados por meio de diferentes técnicas de modificação, tais como tratamentos térmicos, tratamentos químicos, exposição ao ozônio, tratamentos com plasma, entre outros (Ruckenstein e Li, 2005; Shafeeyan *et al.*, 2010).

Os procedimentos de modificação podem ser realizados com o objetivo de incrementar o caráter ácido ou básico da superfície adsorvente visando uma aplicação específica relacionada com a remoção do contaminante alvo (Park e Jang, 2002; Salame e Badosz, 2001; Santiago *et al.*, 2005; Álvarez-Merino, López-Ramón e Moreno-Castilla; 2005), ou podem ser empregados como etapa prévia a um processo de modificação subsequente (Tamai *et al.*, 2005; Silva *et al.*, 2007; Gorgulho *et al.*, 2008).

Dentre os processos que elevam a quantidade de grupos oxigenados ácidos na superfície dos carbonos ativados, destaca-se a oxidação. A ativação mediante oxidação de carbonos

ativados pode ser realizada de duas maneiras: por via seca ou por via úmida. A oxidação por via seca é realizada a partir do contato do carbono ativado com gases oxidantes (ar, dióxido de carbono, oxigênio, ozônio) em temperaturas elevadas (Wan Daud e Houshamnd, 2010). Já, a oxidação por via úmida ocorre por meio da reação entre o carbono ativado e soluções de agentes oxidantes (ácido nítrico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio, e permanganato de potássio) em condições brandas de temperatura (Salame e Bandosz, 1999; ShamsiJazeyi e Kaghazchi, 2010).

Os principais grupos oxigenados adicionados pela oxidação são os grupos carboxílicos, fenólicos, lactônicos e anidridos ácidos, que tendem a elevar a acidez e hidrofiliabilidade da superfície adsorvente (Figueiredo *et al.*, 1999; Bandosz e Ania, 2006). O nível de acidez dependerá das condições de oxidação e do tipo e concentração de oxidante empregados (Santiago *et al.*, 2005; Gokce e Aktas, 2014).

Em contrapartida, superfícies básicas são obtidas por meio de tratamentos térmicos, a partir da dessorção de grupos oxigenados ácidos após aquecimento até elevadas temperaturas (850-900 °C) em atmosfera inerte, normalmente, sob fluxo de gás nitrogênio (N₂) ou hidrogênio (H₂) (Shen, Li e Liu, 2008; Shafeeyan *et al.*, 2010). O aumento do caráter básico da superfície dos carbonos ativados após tratamentos térmicos pode ser explicado por dois motivos: (i) fixação de grupos oxigenados de caráter básico aos sítios ativos liberados pela decomposição de grupos ácidos nas bordas das camadas de grafeno, após o resfriamento e reexposição ao ar; (ii) formação de sítios básicos de Lewis livres de oxigênio. (Bandosz e Ania, 2006; Shafeeyan *et al.*, 2010).

3.3 - CARBONO ATIVADO GRANULAR (CAG) APLICADO EM COLUNAS DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO - CURVA DE RUPTURA

Os sistemas de adsorção em leito fixo consistem em colunas preenchidas por um leito estacionário de material adsorvente, como o carbono ativado granular, pelo qual escoar uma solução contendo adsorvato, em fluxo contínuo, em sentido descendente ou ascendente. A Figura 3.8 traz um esquema genérico de uma coluna de adsorção em leito fixo.

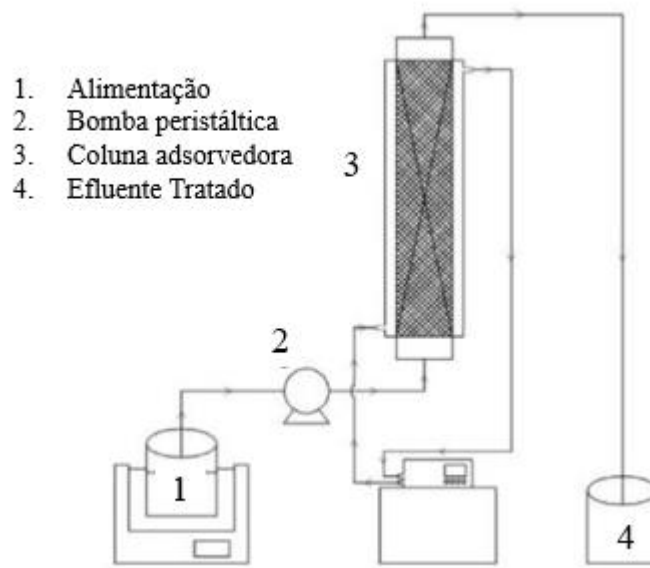


Figura 3. 8. Esquema de Coluna Adsorvedora (Jiang, Yang e Yu, 2020)

Sistemas em leito fixo são amplamente aplicados na remoção de corantes e poluentes orgânicos no tratamento de efluentes industriais, águas residuárias, e no tratamento de água para consumo humano (Crittenden *et al.*, 2012; Patel, 2019). Segundo Nascimento *et al.* (2020), colunas de leito fixo de fluxo contínuo são utilizadas com maior frequência em processos de adsorção em larga escala, dada a sua eficácia no tratamento de grandes volumes de água e melhor aproveitando dos ciclos de adsorção-dessorção, o que permite um uso mais eficiente do adsorvente.

A performance de uma coluna de leito fixo são avaliados por meio de curvas de rupturas (Crittenden *et al.*, 2012). As curvas de rupturas constituem a representação gráfica da relação entre concentração efluente/afluente do adsorvato em função do tempo ou do volume de líquido tratado. Por meio das curvas de ruptura é possível determinar a vida útil do leito, e, conseqüentemente, o momento de troca ou reativação do adsorvente.

Geralmente, o ponto de ruptura representa o tempo de operação ou volume de água tratada em que a concentração do adsorvato no efluente ao sistema é igual a 5% da concentração afluente, ou, quando a concentração do adsorvato no efluente ultrapassa o valor máximo permitido por legislação ambiental/sanitária pertinente.

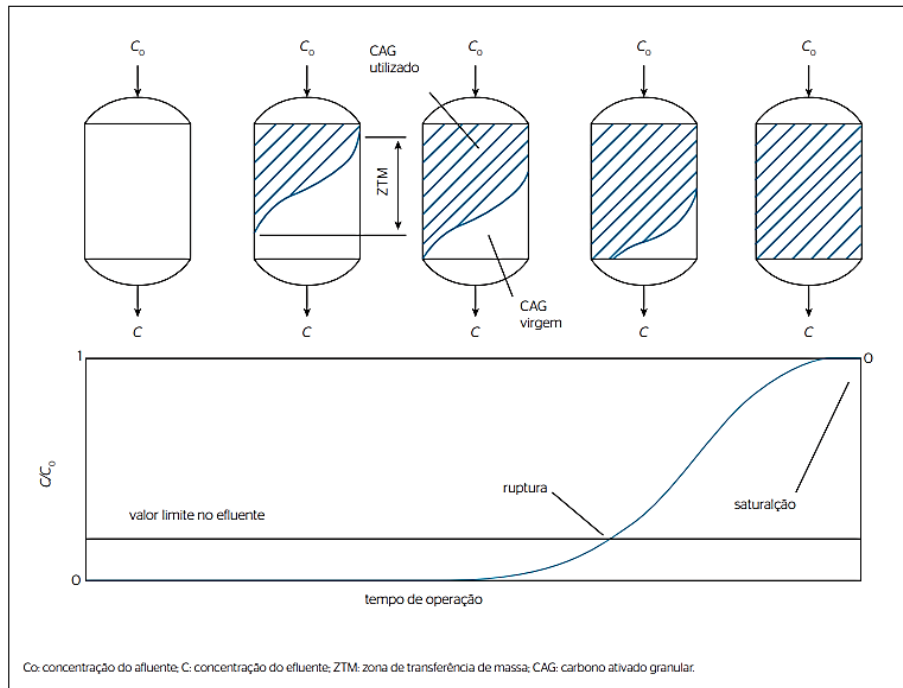


Figura 3. 9. Esquema de uma curva de ruptura de coluna de leito fixo (Voltan *et al.*, 2016)

O desenho da curva de ruptura está intimamente relacionado a chamada zona de transferência de massa ou ZTM (Figura 3.9). A ZTM é a região entre a região saturada de leito e aquela ainda não saturada, correspondendo ao comprimento de leito suficiente para ocorrer a transferência de adsorvato do meio líquido ao meio sólido.

Nos instantes iniciais, após o começo da alimentação da coluna, o adsorvato é retido pelas camadas superiores do adsorvente fresco, resultando em uma concentração de adsorvato (C) no efluente tratado igual a zero. À medida em que a camada superior do leito é saturada, a ZTM se desloca em direção às regiões onde o adsorvente ainda se encontra virgem. Quando a ZTM chega à porção final do leito, a concentração de adsorvato na saída da coluna aumenta gradativamente até que o ponto de ruptura, representado na Figura 3.8 pelo ponto C₃, é alcançado. A concentração de adsorvato no efluente da coluna continua a aumentar, até que a capacidade de adsorção do leito é exaurida. Nesse momento, a concentração de adsorvato na corrente efluente é igual ou muito próxima à concentração de adsorvato afluente (C₀).

O comportamento da curva de ruptura varia conforme a taxa de aplicação superficial, a concentração inicial do soluto, a espessura do leito e o diâmetro médio da partícula adsorvente. De modo geral, o tempo de ruptura diminui com a espessura do leito, com o aumento do tamanho da partícula de adsorvente e com o aumento da concentração inicial de

adsorvato na alimentação (Crittenden *et al.*, 2012). Tais aspectos influenciarão na taxa e nos mecanismos de adsorção predominantes, que são baseados em diferentes fenômenos, como dispersão axial, resistência à difusão no filme, resistência à difusão intrapartícula e natureza do equilíbrio de adsorção (Patel, 2019).

O projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo depende da estimativa da sua curva de ruptura. Essa estimativa pode ser feita por meio de ensaios em escala piloto, da aplicação de modelos matemáticos, e a partir de ensaios em coluna em escala de bancada, como os ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCERs) (Crittenden *et al.*, 1991).

Embora os ensaios em escala piloto sejam mais acurados na avaliação do desempenho de coluna de leito fixo em escala real, sua execução demanda tempo e elevado volume de água, dificultando sua realização. Os modelos matemáticos apresentam como principal vantagem a possibilidade de avaliar variações em parâmetros de operação, contudo, não são totalmente precisos, especialmente, quando há múltiplos contaminantes na solução em análise, ademais, demandam extensivos estudos cinéticos e no equilíbrio para calibração e validação dos modelos (Crittenden *et al.*, 2012). Os ensaios ERCER, em compensação, além de serem mais diretos, requerem tempo e volume de água inferiores aos estudos em escala piloto (Crittenden *et al.*, 2012; Poddar e Mahindrakar, 2013).

3.3.1 – Ensaios Rápidos em Coluna de Escala Reduzida (ERCER)

Desenvolvidos por e validados por Crittenden *et al.* (1986, 1987 e 1991), os ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (ERCER) constituem um método rápido para estimar a taxa de uso do adsorvente e a curva de ruptura de contaminantes em colunas de adsorção em leito fixo em grande escala (real ou piloto) a partir do desenvolvimento de ensaios em pequena escala (escala de bancada).

Os ensaios ERCER tem como objetivo manter a similaridade entre os fenômenos de transferência entre escalas real e reduzida, bem como entre parâmetros de operação como o tempo de contato de leito vazio (TCLV), taxa de aplicação superficial (TAS), a espessura do leito e o tempo de operação nas duas escalas com base em relações de escalonamento fundamentadas na razão dos diâmetros das partículas do material adsorvente empregado na escala real e na escala reduzida.

As relações de escalonamento são baseadas no Modelo de Difusão Superficial no Poro em Fluxo Disperso, em inglês, *Dispersed-flow Pore Surface Diffusion model (DFPSDM)* (Crittenden *et al.*, 1991). Considera-se que, dentre os mecanismos de difusão envolvidos na adsorção em leito fixo (resistência à transferência de massa no filme, dispersão axial e resistência à difusão intrapartícula), a difusão intrapartícula é responsável por limitar o processo adsorptivo e o avanço da ZTM, por isso, a resistência à difusão intrapartícula e o avanço da ZTM seriam os mesmos em ambas as escalas.

Os critérios e parâmetros de dimensionamento das colunas na escala reduzida são estabelecidos na norma técnica ASTM D6586-03 (2008). O dimensionamento é feito partir das seguintes relações de escalonamento (Equação 3.12):

$$\frac{TCLV_{red}}{TCLV_{real}} = \left(\frac{D_{red}}{D_{real}} \right)^{2-X} = \frac{t_{red}}{t_{real}} \quad (\text{Equação 3. 12})$$

Em que:

$TCLV_{red}$: tempo de contato em leito vazio na coluna de escala reduzida (min);

D_{red} : diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida (mm);

t_{red} : tempo de operação da coluna em escala reduzida (min);

$TCLV_{real}$: tempo de contato em leito vazio na coluna de escala real (min);

D_{real} : diâmetro médio das partículas da coluna em escala real (mm);

t_{real} : tempo de operação da coluna em escala real (min);

X: coeficiente de difusividade intrapartícula.

O parâmetro X pode assumir dois valores a depender da relação entre a difusão intrapartícula e o diâmetro da partícula de carbono ativado empregada na escala reduzida. Caso a resistência à difusão intrapartícula não varie com o diâmetro da partícula de carbono ativado, a difusividade intrapartícula é considerada constante, e o valor de X será igual a zero. Do contrário, a difusividade intrapartícula será considerada proporcional ao diâmetro da partícula adsorvente, assim, o valor de X será igual a 1.

Segundo Summers *et al.* (1995) e Crittenden *et al.* (1991) a difusividade intrapartícula proporcional tem representado satisfatoriamente a adsorção de compostos orgânicos dissolvidos e ácidos fúlvicos e húmicos, enquanto a difusividade constante tem apresentado melhores resultados em estudos de adsorção de trihalometanos, ácidos haloacéticos, compostos orgânicos halogenados totais, dentre outros.

Além da Equação 3.12, o dimensionamento das colunas ERCER também considera que o regime de escoamento, representado pelo número de Reynolds, é igual nas duas escalas (Equação 3.13 e Equação 3.14).

$$\frac{Re_{real}}{Re_{red}} = 1 \quad \text{(Equação 3. 13)}$$

Dessa forma, tem-se:

$$\frac{v_{red}}{v_{real}} = \frac{D_{real}}{D_{red}} \quad \text{(Equação 3. 14)}$$

Em que:

v_{red} : taxa de aplicação superficial na coluna de escala reduzida ($m^3/m^3.dia$);

v_{real} : taxa de aplicação superficial na coluna de escala reduzida real ($m^3/m^3.dia$);

D_{real} : diâmetro médio das partículas da coluna em escala real (mm);

D_{red} : diâmetro médio das partículas da coluna em escala reduzida (mm).

Contudo, o uso da Equação 3.14 em projetos de colunas de adsorção que consideram a difusividade intrapartícula proporcional ao tamanho da partícula de adsorvente pode render espessura de leito elevados na escala reduzida, o que, não só dificulta a execução dos ensaios em escala de bancada, mas também pode gerar excessivas perdas de carga. Em função disso, a ASTM D6586-03 (2008) admite uma redução da taxa de aplicação superficial para um valor mínimo, desde que a difusão intrapartícula ainda seja o mecanismo de transferência de massa predominante na adsorção. Esse valor mínimo é definido a partir de um número de Reynolds mínimo que deve ser igual ou superior a 0,1 (Equação 3.15).

$$\frac{v_{red}}{v_{real}} = \frac{D_{real}}{D_{red}} * \frac{Re_{min}}{Re_{real}} \quad \text{(Equação 3. 15)}$$

Com os resultados experimentais dos ensaios ERCER é possível calcular o tempo de ruptura na escala real a partir da Equação 3.16:

$$VL = \frac{V_{AT}}{V_{leito}} = \frac{t_r}{TCLV} \quad (\text{Equação 3. 16})$$

VL: volume de água tratado dividido pelo volume do meio granular de CAG (adimensional);

V_{AT} : Volume de água tratada (m^3);

V_{leito} : Volume do leito granular (m^3).

t_r : tempo de operação até a ruptura (min);

TCLV: tempo de contanto de leito vazio (min).

Os ensaios ERCER tem sido aplicados para avaliar a eficiência de colunas de adsorção em carbonos ativados granulares na remoção de microcontaminantes orgânicos variados (Merle *et al.*, 2020; Zietzschmann e Jekel, 2016) tais como substâncias perfluoroaquil (PFAs) (Cantoni *et al.*, 2021; Schaefer *et al.*, 2020), resíduos farmacêuticos (Lima *et al.*, 2016), bem como matéria orgânica dissolvida (Summers *et al.*, 1992; Crittenden *et al.*, 1991), arsênio, fósforo, nitrogênio, entre outros (Poddar e Mahindrakar, 2013; Ezzati *et al.*, 2020). Também têm sido empregados na seleção de adsorventes e na otimização de parâmetros e arranjos operacionais de sistemas de adsorção em leito fixo (Kólová e Stejskalová, 2022).

Voltan *et al.* (2016) desenvolveram ensaios ERCER para estimar a vida útil de colunas de adsorção na remoção de diuron e hexazinona, em água subterrânea com concentrações de 0,28 e 1 mg/L, respectivamente, utilizando carbono ativado granular produzido à base de babaçu. Os autores empregaram a difusividade constante, com base em dados obtidos em ensaios em escala piloto. Segundo os autores, os ensaios tiveram duração total de 50 horas. Os características e parâmetros de operação das colunas real e reduzida utilizados no estudo estão dispostos na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3. Características das colunas de carbono ativado granular em escalas real e reduzida empregadas por Voltan *et al.* (2016).

Parâmetro	Unidade	Coluna CAG	Ensaio ERCER
Escala		Real	Reduzida
Difusividade Intrapartícula			Constante
Granulometria	mesh	8x30	100x140
Diâmetro do maior grão	mm	2,38	0,149
Diâmetro do menor grão	mm	0,60	0,105
Diâmetro médio dos grãos	mm	1,19	0,125
Diâmetro interno da coluna	mm	--	10
Altura do leito de carbono	mm	700	72,7
Volume de CAG	mL	--	5,7
Massa do CAG	g	--	2,55
Taxa de aplicação superficial (TAS)	m/d	200	1910
Vazão (Q)	L/h	--	6,25
Tempo de contato em leito vazio (TCLV)	min	5	0,0548

Finalizados os ensaios ERCER, os autores definiram a curva de ruptura em escala reduzida, com C/C_0 em função do volume de leitos tratáveis (VL) (Figura 3.10).

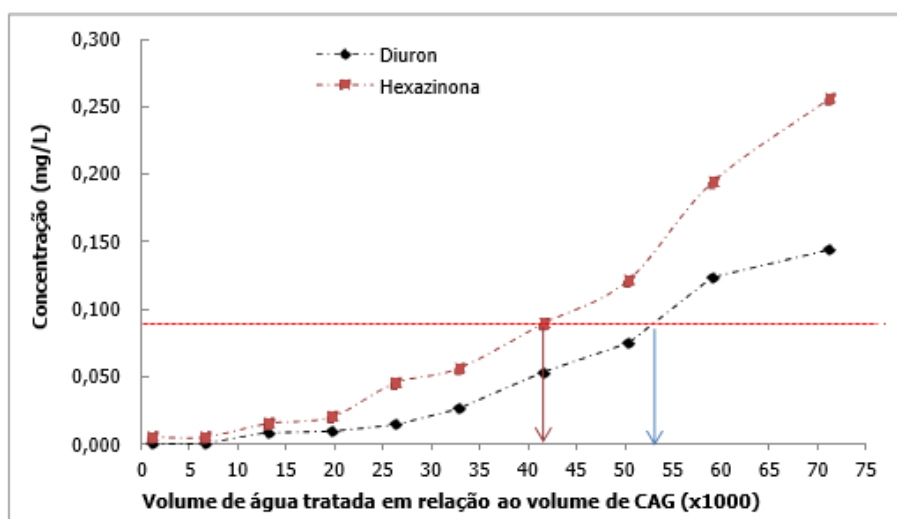


Figura 3. 10. Perfil de variação da concentração de diuron e de hexazinona em função do volume de leitos tratáveis (VL) obtidos por Voltan *et al.* (2016) na coluna em escala reduzida.

O ponto de ruptura de hexazinona ocorreu após 38 horas de ensaios, o que correspondeu a um VL de 41.500, já, a ruptura do diuron se deu após 50 horas, equivalente a um valor de

VL igual a 54.000. A duração das carreiras de filtração em escala real foram estimadas pela multiplicação dos valores de VL por um TCLV de 5 minutos, o que resultou em tempos de operação de 144 e 187 dias para a hexazinona e para o diuron, respectivamente.

Kelley (2017) aplicou a metodologia ERCER para prever a curva de ruptura de uma coluna de carbono ativado (Calgon Carbon Filtrasorb 300: 15% de CAG virgem e 85% de CAG reativado) na remoção de extrato de microcistina (MC-LR). A concentração afluyente de toxina foi de 7-8 µg/L, em água tratada por processos convencionais com pré-cloração. O autor não realizou ensaios prévios em escala piloto, porém considerou a difusividade intrapartícula como proporcional. A duração prevista dos ensaios em coluna reduzida foi de 33 dias, para um consumo de 20 litros de água, no entanto, o autor não traz a duração efetiva. As características e parâmetros de operação das colunas real e reduzida empregados no estudo de Kelley (2017) são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3. 4. Características das colunas de carbono ativado granular em escalas real e reduzida empregadas por Kelley (2017).

Parâmetro	Unidade	Coluna CAG	
		Real	Ensaio ERCER
Escala			Reduzida
Difusividade Intrapartícula			Proporcional
Granulometria	mesh	8x30	100x200
Diâmetro médio dos grãos	mm	1,69	0,110
Diâmetro interno da coluna	mm	--	3,74
Altura do leito de carbono	mm	--	24,2
Volume de CAG	mL	--	0,27
Massa de CAG	g	--	0,128
Taxa de aplicação superficial (TAS)	m/d	163	41,5
Vazão (Q)	L/h	--	0,0192
Tempo de contato em leito vazio (TCLV)	min	13	0,84

Os autores estimaram a curva de ruptura em três situações: por carbono ativado sem incrustação prévia de matéria orgânica (0% M.O.), carbono previamente carregado com 55% de matéria orgânica (55% M.O.) e, carbono previamente saturado de matéria orgânica (100% M.O.) (Figura 3.11).

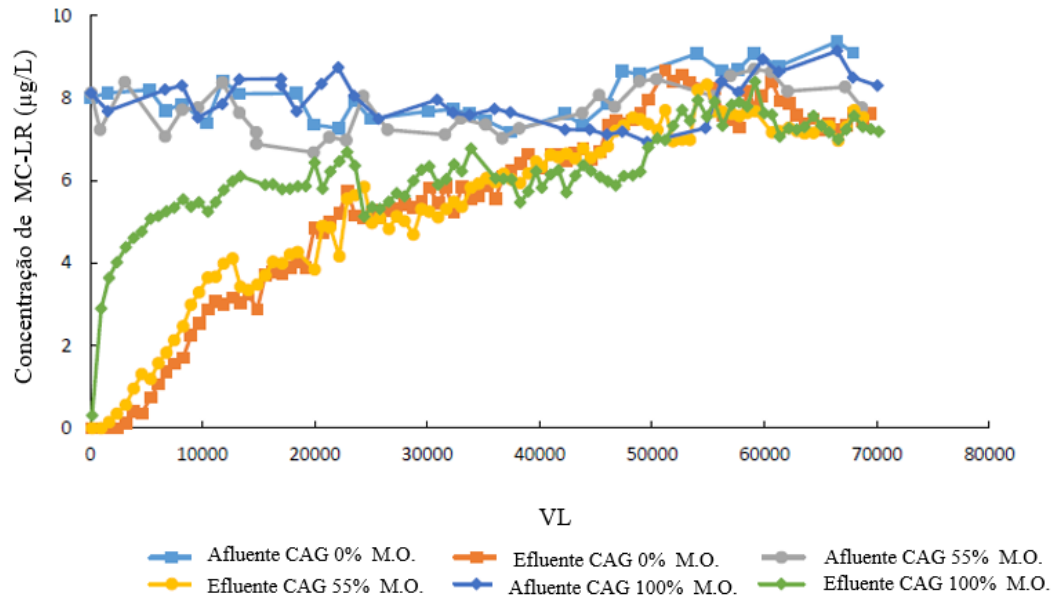


Figura 3. 11. Perfil de variação da concentração de MC-LR em função do volume de leitos tratáveis (VL) obtidos por Kelley (2017) na coluna em escala reduzida.

A concentração de MC-LR excedeu o valor máximo permitido pela Agência de Proteção Ambiental de Ohio (*EPA Ohio*) de $0,3\mu\text{g/L}$ em valores de VL de 3.900, 2.400 e 200 para as pré-carga de matéria orgânica de 0%, 55% e 100%, respectivamente, o que correspondeu a tempos de operação de 42 dias, 27 dias e 1 dia.

Apesar de ser uma alternativa rápida e direta para a estimativa de curvas de ruptura em escala real ou plena, é importante pontuar que, os resultados obtidos nos ensaios ERCER se aplicam às colunas em escala real com os mesmos valores de concentração inicial de soluto e TCLV empregados na escala reduzida, logo, para avaliar o efeito de variações nesses parâmetros é necessário realizar ensaios em escala reduzida sob as diferentes condições as quais se deseja testar. Além disso, por ser um método rápido, os ensaios ERCER não consideram a ação da degradação biológica que pode prolongar a vida útil do leito adsorvente.

3.4 - REMOÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA (CYN) POR CARBONOS ATIVADOS

De forma geral, ainda são limitados os estudos acerca da adsorção de CYN em carbonos ativados. Até o momento, a maioria das pesquisas têm se concentrado em avaliar o efeito das características texturais e químicas do adsorvente, como porosidade, área superficial e

ponto de carga zero (PCZ) na cinética e capacidade de adsorção da CYN. Essas análises têm sido conduzidas principalmente em carbonos ativados comerciais pulverizados, por meio de ensaios em reatores agitados em escala de bancada.

Os estudos mostram uma tendência de favorecimento da remoção de CYN por carbonos ativados mesoporosos em diferentes matrizes de água. Ho *et al.* (2008), por exemplo, avaliaram a remoção de CYN em água superficial por dois carbonos ativados: o primeiro a base de carvão mineral submetido a ativação química, e o segundo de madeira submetido à ativação química com H_3PO_4 . Como resultado, o carbono ativado a base de carvão, com volume de mesoporos (V_{mes}) de $0,190\text{ cm}^3/\text{g}$, apresentou desempenho melhor, removendo cerca de 10% a mais de toxina na maior dose de carbono ativado avaliada (40 mg/L), quando ao comparado ao carbono de madeira cujo volume de mesoporos era expressivamente menor ($V_{mes} = 0,011\text{ cm}^3/\text{g}$).

Do mesmo modo, Mariano *et al.* (2014) avaliaram três carbonos ativados comerciais de origem vegetal e um de origem mineral em matriz de água ultrapura. Segundo os autores, o carbono de origem mineral apresentou maiores percentuais de remoção da toxina, reduzindo a concentração de CYN de $14\text{ }\mu\text{g/L}$ para $2\text{ }\mu\text{g/L}$ com uma dose de carbono ativado igual a 10 mg/L . Tais resultados foram atribuídos ao maior volume de mesoporos ($0,47\text{ cm}^3/\text{g}$) e microporos secundários ($1,07\text{ cm}^3/\text{g}$) deste carbono ativado.

Fonseca *et al.* (2019) obtiveram conclusões semelhantes ao avaliar a adsorção de CYN em matriz de água ultrapura por carbonos ativados sintetizados em laboratório a partir da casca-de-coco submetidos a ativação química com diferentes proporções de H_3PO_4 . O carbono ativado com maior volume de mesoporos, CAP-1 ($V_{mes} = 0,331\text{ cm}^3/\text{g}$) se destacou em celeridade e potencial de remoção da toxina em face ao outro carbono ativado avaliado ($V_{mes} = 0,038\text{ cm}^3/\text{g}$).

Outros trabalhos, cujas condições estão resumidas na Tabela 3.5, avaliaram a cinética de adsorção da toxina a partir modelos cinéticos de reação superficial em matrizes de água ultrapura e água superficial. De maneira geral, o modelo que melhor representou a cinética de adsorção de CYN foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 > 0,95$), sugerindo que, nas condições avaliadas, a taxa de adsorção da toxina foi mais sensível à capacidade retenção de CYN pelos carbonos ativados do que à concentração inicial de toxina, e

possivelmente, a superfície dos adsorventes testados era rica em sítios ativos de adsorção afins à molécula de CYN.

Tabela 3. 5. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) obtidos em estudos de cinética de adsorção de CYN em carbonos ativados – Referências bibliográficas.

Material Precursor	V _{mes} (m ³ /g) PCZ	Condições	Modelo de PPO	Modelo de PSO	Referências
			k ₁ (min ⁻¹) q _e (μg/mg) R ²	k ₂ (mg/(μg.min)) q _e (μg/mg) R ²	
Carvão Mineral	0,18	Água Ultrapura; pH = 6,6; C ₀ = 100 μg/L CYN-padrão	Não informado	0,037	Liu (2017)
	10,8			2,18 0,99	
Madeira	0,71	Água Ultrapura; pH = 6,6; C ₀ = 100 μg/L CYN-padrão	Não informado	0,409	
	3,5			2,15 0,99	
Casca-de-coco.	0,04	Água Ultrapura; pH = 6,6; C ₀ = 100 μg/L CYN-padrão	Não informado	0,243	
	10,1			2,15 0,99	
Carvão Mineral	0,18	Água Superficial; pH = 7,2; C ₀ = 100 μg/L CYN-extrato	Não informado	0,014	
	10,8			4,5 0,99	
Madeira	0,71	Água Superficial; pH = 7,2; C ₀ = 100 μg/L CYN-extrato	Não informado	0,194	
	3,5			2,05 1	
Casca-de-coco.	0,04	Água Superficial; pH = 7,2; C ₀ = 100 μg/L CYN-extrato	Não informado	0,027	
	10,1			1,95 0,99	
Resíduo de Pneus	Não Informado	Água Ultrapura pH = 3 C ₀ = 25 μg/L CYN-padrão	-0,023 0,0083 0,65	0,143 0,11 0,99	Mashile <i>et al.</i> (2019)

Betume	0,053	Água Superficial Ultrafiltrada; pH = 6,5; C ₀ = 102,23 µg/L CYN-extrato	0,077	0,205	Antonietti e Ginoris (2022)
	8,49		1,4	1,4	
Madeira	0,081	Água Superficial Ultrafiltrada; pH = 6,5; C ₀ = 89,24 µg/L CYN-extrato	0,098	0,348	
	8,61		1,49	1,52	
			0,99	0,99	

Quanto às análises de adsorção no equilíbrio, os trabalhos apresentados na Tabela 3.6 avaliaram diferentes modelos de isotermas por meio de regressão não linear, sendo mais comum a aplicação dos modelos de Langmuir e/ou Freundlich. Contudo, apenas Mashile *et al.* (2019) e Antonietti e Ginoris (2022) ajustaram os dados experimentais no equilíbrio a ambos os modelos, obtendo melhores ajustes ao modelo de Langmuir ($R^2 \geq 0,90$); os demais ajustaram os dados experimentais no equilíbrio somente ao modelo de Freundlich.

Tabela 3. 6. Parâmetros dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir em estudos de adsorção de CYN em carbonos ativados – Referências bibliográficas.

Material Percursor	V _{mes} (m ³ /g) PCZ	Condições	Freundlich	Langmuir	Referências
			K _F (µg/mg). (L/µg) ^{1/n} 1/n R ²	q _{max} (µg/mg) K _L (L/µg) R ²	
Carvão Mineral	0,207	Água Superficial; pH= 7.9; C ₀ = 37,4 µg/L CYN-extrato	0,17	-	Ho <i>et al.</i> (2008)
	9,5		0,02	-	
Madeira	0,173	Água Superficial; pH= 7.9; C ₀ = 37,4 µg/L CYN-extrato	0,13	-	
	3		0,05	-	
Carvão Mineral	0,18	Água Ultrapura; pH= 6,6; C ₀ = 100 µg/L CYN-padrão	3,76	-	Liu (2017)
	10,8		0,031	-	
Madeira	0,71	Água Ultrapura; pH= 6.6; C ₀ = 100 µg/L CYN-padrão	5,11	-	
	3,5		0,39	-	
			1		

Casca-de-coco.	0,04 10,1	Água Ultrapura; pH= 6.6; C ₀ = 100 µg/L CYN-padrão	3,88 0,32 0,99	-	
Carvão Mineral	0,18 10,8	Água Superficial; pH = 7,2; C ₀ = 100 µg/L CYN-extrato	2,94 0,46 0,99	-	
Madeira	0,71 3,5	Água Superficial; pH = 7,2; C ₀ = 100 µg/L CYN-extrato	2,32 0,40 0,99	-	
Casca-de-coco.	0,04 10,1	Água Superficial; pH = 7,2; C ₀ = 100 µg/L CYN-extrato	2,12 0,17 0,99	-	
Resíduos de Pneus	Não informado	Água Ultrapura pH = 3 C ₀ = 25 µg/L CYN-padrão	0,081 0,2 0,69	0,11 10 0,99	Mashile <i>et al.</i> (2019)
Betume	0,053 8,49	Água Superficial Ultrafiltrada; pH= 6.5; C ₀ = 102,23 µg/L CYN-extrato	0,99 0,20 0,95	2,4 0,25 0,94	Antoni-etti e Ginoris (2022)
Madeira	0,081 8,61	Água Superficial Ultrafiltrada; pH= 6.5; C ₀ = 89,24 µg/L CYN-extrato	1,24 0,30 0,73	3,86 0,28 0,90	

Confirmando a tendência apontada nos trabalhos citados inicialmente, observa-se que as constantes de taxa de pseudo-segunda ordem, k_2 , encontrados pelos autores tendem a ser superiores para os carbonos ativados com maior volume de mesoporos, assim como as capacidades de adsorção, dadas pelos parâmetros q_{max} e K_F dos modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Com relação às características químicas, os trabalhos não apontam uma tendência clara de favorecimento de adsorção da toxina com base na relação entre características superficiais dos carbonos ativados, da molécula de CYN e do meio. Entretanto, Liu (2017) e Antonietti

e Ginoris (2022) comentam que nas condições de pH empregadas (6,5 – 7,2), as moléculas de CYN estariam com carga predominantemente neutra, logo não haveria interações significativas de atração ou repulsão entre a CYN e a superfície adsorvente independentemente da carga superficial dos carbonos ativados.

Quanto as características da matriz aquosa, somente Liu (2017) avaliou os mesmos carbonos ativados em matrizes distintas: água ultrapura e matriz de água superficial. Como esperado, nota-se que tanto a constante de taxa, k_2 , como o parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich, K_F , são reduzidos em matriz de água superficial, possivelmente devido à presença de matéria orgânica que compete pelos sítios de adsorção.

No que se refere a adsorção da toxina em sistemas de adsorção em leito fixo, estudos em colunas de adsorção utilizando carbonos granulares são praticamente inexistentes. Nesse âmbito, apenas o trabalho de Antonietti e Ginoris (2022) se propôs a prever a curva de ruptura na remoção de CYN em colunas de adsorção pós-filtração em escala real. Os autores realizaram simulações por meio do modelo de Difusão Superficial Homogênea (HSDM). Para tanto, foram conduzidos ensaios em coluna com um leito de espessura reduzida, conhecidos como *Short Bed Adsorber Tests (SBAs)*. Tais ensaios visaram obter os coeficientes de transferência de massa, K_f e D_s , essenciais para a aplicação do modelo. Os ensaios SBA foram desenvolvidos com carbono de ativado de madeira de granulometria média igual a 0,855 mm, em matriz de água superficial ultrafiltrada e concentração inicial de CYN de 100 µg/L. Como resultados, foram obtidos parâmetros K_f e D_s iguais a 9×10^{-6} m/s e 3×10^{-16} m²/s, respectivamente.

Antonietti e Ginoris (2022), então, realizaram simulações do comportamento de uma coluna adsorvedora em escala real, variando os tempos de contato de leito vazio (TCLV), 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 ruptura em diferentes concentrações iniciais de toxina para um TCLV fixo de 10 minutos. As curvas resultantes dessas simulações são apresentadas na Figura 3.12.

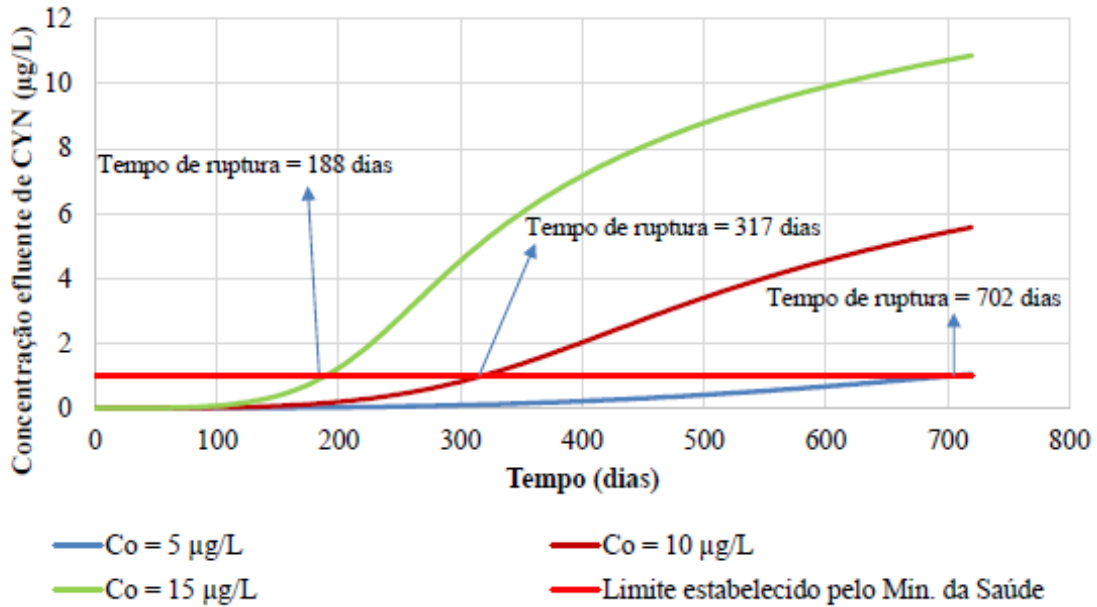


Figura 3. 12. Simulação da coluna adsorvedora de CAG em escala real operando com diferentes concentrações iniciais de CYN para um TCLV = 10 minutos e vazão = 700L/s obtida por Antonietti e Ginoris (2022).

Com base nos estudos mencionados, é evidente que há uma lacuna expressiva de pesquisas focadas em colunas de adsorção em leito fixo. Além disso, a síntese de novos carbonos ativados com características voltadas à adsorção de CYN não tem sido devidamente abordada. Outro ponto relevante é que as concentrações de toxina utilizadas na maioria dos estudos estão consideravelmente acima das concentrações típicas encontradas nos corpos d'água brasileiros. Dessa maneira, este trabalho se propôs a contribuir para o avanço do conhecimento, visando o desenvolvimento de carbonos ativados com propriedades mais compatíveis com a estrutura da molécula de CYN, visando condições de tratamento de água mais próximas da realidade dos mananciais de abastecimento de água.

4 - METODOLOGIA

O trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) do Instituto de Química e no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, ambos localizados na Universidade de Brasília (UnB). A metodologia foi dividida em 3 três etapas. Na primeira delas, foram realizadas a síntese, modificação e caracterização dos carbonos ativados a serem avaliados, assim como a preparação do extrato de CYN. Na segunda etapa, foram desenvolvidos os testes de adsorção referentes aos ensaios de adsorção em batelada (cinéticos e de equilíbrio) empregando os carbonos ativados modificados e duas águas de estudo. A terceira, e última fase consistiu na realização de ensaios de adsorção em coluna de escala reduzida (ERCER) com o carbono ativado que apresentou melhor desempenho na etapa 2. A Figura 4.1 ilustra o fluxograma das etapas experimentais.

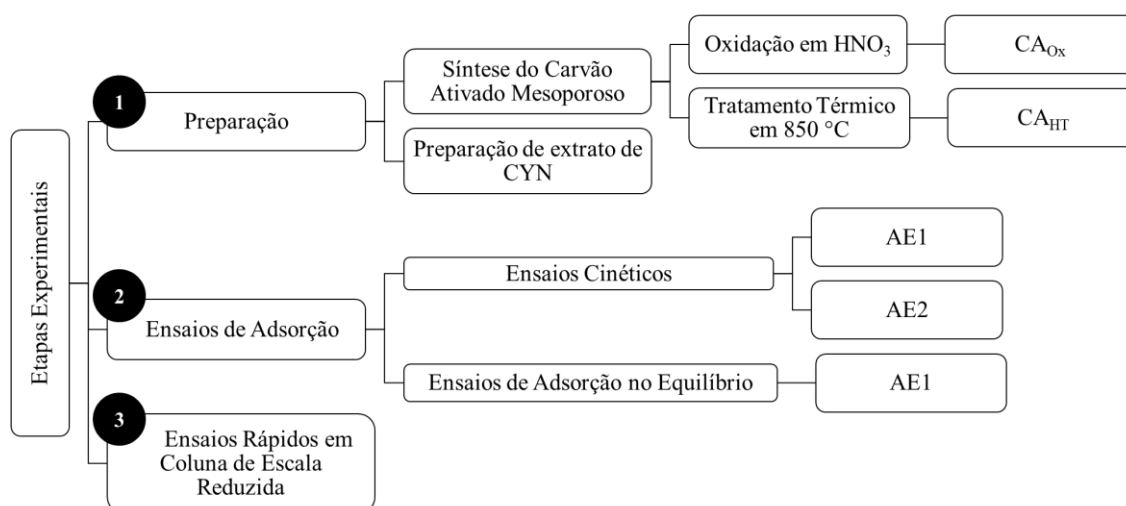


Figura 4. 1. Fluxograma das etapas experimentais.

4.1 - SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS

Uma amostra de carbono ativado foi sintetizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB a partir da ativação química com H_3PO_4 de uma amostra de endocarpo da casca-de-coco. seco, conforme procedimento descrito por Prauchner e Rodriguez-Reinoso (2012).

A casca-de-coco foi inicialmente moída e separada, por peneiração, em diferentes faixas de tamanho de grãos. O processo de ativação envolveu, primeiramente, a impregnação da casca-de-coco, de granulometria inicial 14 x 20 mesh (1,4 x 0,84 mm) (previamente seca em estufa à 105 °C durante 12 horas) com o agente ativador, o H₃PO₄. Para isso, 60 g da casca-de-coco, seca foram adicionados a um copo *Becker* contendo 120 mL (2 mL de solução/grama de precursor) de uma solução de H₃PO₄ em concentração preparada de forma a resultar em uma proporção fósforo/casca-de-coco, igual a 0,54 g/g. Para isso, foram empregados 70,47 mL de uma solução de H₃PO₄ comercial com concentração 85% m/m e densidade de 1,71 g.mL⁻¹, sendo o volume restante completado com água destilada até se atingir 120 mL. A mistura foi submetida agitada sob refluxo (85°C) por 2 horas (o refluxo foi obtido tampando-se o béquer com um vidro relógio contendo água fria em sua parte superior). Após este período, o vidro relógio foi retirado, de forma que o excesso de água foi deixado evaporar. Quando a água foi evaporada, a mistura foi colocada em estufa, a 105°C, por 12 horas, para completar secagem.

Na sequência, o material impregnado foi carbonizado em forno tubular a 450 °C (2 °C/min, 2h) sob atmosfera de N₂ (100 mL/min). Em seguida, o material carbonizado foi lavado com água deionizada a 60 °C, para remover o H₃PO₄, até que o pH da água de lavagem passasse a ser igual ao da água antes da lavagem (~ 6). Após a lavagem, o material foi levado à estufa e seco durante 12h a 110 °C. O material obtido foi denominado CA₅₄. Durante a carbonização, a estrutura de carbono se desenvolve ao redor das partículas do H₃PO₄, de forma que a remoção deste durante a lavagem dá origem a uma estrutura porosa.

O CA₅₄ foi submetido a dois tipos de modificação, uma visando o aumento e, outra, a redução de grupos funcionais oxigenados ácidos em sua superfície. Estas modificações consistiram, respectivamente, na oxidação por meio do tratamento com uma solução de HNO₃ e no tratamento térmico a 850 °C sob atmosfera inerte.

A oxidação do CA₅₄ foi realizada com solução de HNO₃ a 1 mol.L⁻¹, na proporção de 10 mL de solução ácida para cada grama de carbono ativado. A mistura foi submetida a agitação a 75 °C por 1 hora (Gokce e Aktas, 2014). Depois, o material foi lavado com água destilada para a retirada de material fino e excesso de ácido até que pH da água de lavagem atingisse um valor próximo de 6, seguindo, novamente, para secagem à 105 °C por 12 horas.

O tratamento térmico do CA₅₄ foi realizado em forno tubular à 850°C por 2 horas sob fluxo de N₂ (2°C/min; 100 mL/min). Os carbonos ativados modificados foram identificados como CA_{Ox}, resultante da oxidação por HNO₃, e CA_{HT}, resultante do tratamento térmico.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS

Os carbonos ativados foram caracterizados quanto a suas características texturais (área superficial específica, distribuição do volume de poros, densidade aparente) e químicas (pH do ponto de carga zero, acidez total, potencial zeta e grupos funcionais oxigenados).

4.2.1 - Área superficial específica, volume de poros e densidade aparente

A área superficial específica (A_{BET}) e o volume de microporos (V_{mic}) foram calculados pelas equações de Brunauer-Emmet-Teller (Garrido *et al.*, 1987) e Dubinin-Radushkevich (Rodríguez-Reinoso, *et al.*, 1989), respectivamente, tendo como base as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (77 K) registradas em equipamento de sorção de gás Quantachrome Nova 2200e (Boynton Beach, FL, EUA).

O volume de N₂ líquido adsorvido à razão p/p_0 igual 0,95 ($V_{0,95}$) foi considerado como a soma do volume microporos (V_{mic}) e mesoporos (V_{mes}). Desse modo, o V_{mes} foi calculado subtraindo o V_{mic} do $V_{0,95}$.

A densidade aparente dos carbonos ativados foi medida conforme os procedimentos da norma técnica ASTM D 2854 (1996).

4.2.2 - pH do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação ponto de carga zero (PCZ) foi feita conforme o Método de Park e Regalbutto, também conhecido como Método dos 11 pontos (Park e Regalbutto, 1995). Para tanto foram adicionados 20 mg de carbono ativado em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, sob 11 diferentes valores de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L.

Após 24 horas de contato sob agitação de 100 rpm, à 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH final medido em pHmetro de bancada (Scientific Orion 3 Star, Thermo Fisher Scientific). O PCZ correspondeu à faixa em que o pH final se manteve constante.

4.2.3 - Potencial Zeta

O potencial zeta foi medido por mobilidade eletroforética a partir de suspensões de carbono ativado em pH 6,5, dispostas em células capilares descartáveis, utilizando o equipamento Zetasizer modelo Nano ZS90, conforme procedimento indicado pelo fabricante (Malvern Panalytical, EUA).

4.2.4 - Acidez Total

A acidez total foi medida por titulação de Boehm (Boehm, 1994). O método quantifica grupos com certa acidez, com destaque para os grupos carboxílicos, lactonas e fenóis. Para tanto, 0,5 g de carbono ativado foi misturado a 50 mL de solução padronizada de 0,1 mol/L de NaOH, em erlenmeyers de 250 mL. Os erlenmeyers foram selados e submetidos à agitação em agitador horizontal de bancada por 24 horas.

Em seguida, as amostras foram filtradas e alíquotas de 10 mL foram retiradas. Em cada alíquota retirada adicionou-se 15 mL de solução 0,1 M HCl e indicador fenolftaleína. A titulação foi realizada por retorno com solução de NaOH. A quantidade de grupos ácidos foi calculada pela diferença de volume de solução NaOH gasto para titulação das amostras e titulação do branco.

4.2.5 - Caracterização dos grupos superficiais oxigenados

A caracterização dos grupos oxigenados foi realizada por meio de análises de dessorção em temperatura programada (em inglês, *temperature-programmed desorption* - TPD) acoplada a um Espectrômetro de Massas. As análises de TPD consistem na carbonização do material, em microescala, sob atmosfera inerte. À medida que a temperatura aumenta, pequenas moléculas são gradualmente liberadas devido à decomposição do material, principalmente de grupos alifáticos e grupos funcionais contendo heteroátomos. A correlação entre as moléculas liberadas e a temperatura em que isso ocorre permite identificar os grupos que

foram decompostos. No caso dos grupos funcionais oxigenados em carbonos ativados, a identificação é realizada principalmente por meio dos perfis de liberação de CO e CO₂.

No presente trabalho, as análises de TPD foram realizadas em um sistema automatizado para caracterização de materiais (Altamira Instruments, EUA) modelo AMI-90R, acoplado a um espectrômetro de massas Dycor Dymaxion com faixa de 1-100 AMU (disponível na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília). A análise foi conduzida utilizando-se cerca de 1,0 g de amostra e um fluxo de 10 mL/min de gás argônio.

4.3 - ÁGUAS DE ESTUDO

No presente estudo foi avaliada a remoção de CYN em duas águas de estudo contaminada com a toxina, a saber:

1. Água de Estudo 1 (AE1): Matriz água ultrapura Milli-Q[®] (C79625, Merck Millipore, Darmstadt, Hesse, Alemanha) produzida em laboratório enriquecida com solução padrão de CYN.
2. Água de Estudo 2 (AE2): Matriz água ultrafiltrada proveniente da Estação de Tratamento de Água (ETA) Lago Norte, localizada na SMLN MI 4 Trecho 4 - Lago Norte, Brasília – DF, enriquecido com extrato lisado de CYN. A ETA Lago Norte utiliza o Lago Paranoá como manancial de abastecimento e possui tratamento com tecnologia de ultrafiltração. A água ultrafiltrada proveniente da ETA Lago Norte foi previamente caracterizada quanto a turbidez, enquanto o extrato de CYN foi caracterizado quanto a concentração de CYN e turbidez.

O pH das águas de estudo foi, inicialmente, ajustado para 6,5, com soluções de HCl 0,5 M ou NaOH 0,25 M. Esse pH foi definido com base no pH da água ultrafiltrada, próximo a neutralidade, produzida na ETA Lago Norte.

As águas de estudo foram preparadas buscando uma concentração inicial de CYN de, aproximadamente, 15 µg/L, definida com base nos valores médios de CYN encontrados em mananciais de abastecimento público na América do Sul (Yang *et al.*, 2020). Ambas as águas de estudo produzidas foram caracterizadas quanto à concentração inicial de CYN e turbidez.

4.4 - CULTIVO DA *RAPHIDIOPSIS RACIBORSKII* E OBTENÇÃO DE EXTRATO DE CILINDROSPERMOPSINA

O cultivo de células de *R. raciborskii* foi realizado no Laboratório de Saneamento Ambiental, em meio de cultura unialgal ASM-1 esterilizado em autoclave com pH ajustado entre 7-8. A sala de cultivo foi mantida nas seguintes condições: temperatura de 24°C, fotoperíodo de 12 horas, e intensidade luminosa média de $40 \mu E m^{-2} s^{-1}$.

O repique foi realizado quinzenalmente, durante a fase de crescimento exponencial das células, com proporção volumétrica de inóculo/meio igual a 10%.

Para a obtenção do extrato de CYN, o cultivo de células de *R. raciborskii* foi submetido a três processos consecutivos de gelo e degelo, levando à lise celular e à liberação da toxina e demais compostos intracelulares na matriz líquida. Para remoção de fragmentos de células, o material lisado foi submetido a 3 etapas de filtração, empregando: (i) filtro de papel; (ii) membrana de fibra de vidro de 0,7 μ m e; (iii) membrana de éster de celulose de 0,45 μ m. O material filtrado foi homogeneizado e armazenado em freezer para uso posterior.

4.5 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados, conforme a norma ASTM D3860-98 (2014) em reatores agitados operados em batelada (equipamento de teste de jarros) empregando os carbonos ativados CA_{OX} e CA_{HT}. Primeiramente, os ensaios foram realizados utilizando a água de estudo AE1, e posteriormente, a água de estudo AE2.

Antes dos testes de adsorção, as amostras de carbono ativado foram moídas e peneiradas com o objetivo de remover as partículas maiores que 45 μ m (325 mesh). A fração passante (pulverizada) foi, então, colocada em estufa à 130 °C por 3 h, para secagem, e resfriada em temperatura ambiente. Em seguida, foi pesada e utilizada na preparação de suspensões em água ultrapura livre de CO₂ (1 mg/mL), obtida por fervura seguida por resfriamento até temperatura ambiente. Tais suspensões permaneceram sob um vácuo de -600 mmHg por 12 horas antes dos experimentos visando a remoção do ar presente no interior dos poros.

Os ensaios de adsorção em matriz de água ultrapura (AE1) foram realizados em duplicada devido a restrições no volume de solução padrão da toxina. Para a AE2 foram realizadas triplicatas.

4.5.1 - Ensaios Cinéticos

Para os ensaios cinéticos, alíquotas das suspensões de carbono ativado equivalentes a uma dose de 8 mg/L foram acrescentadas a 300 mL das águas de estudo em béqueres de 500 mL. Os béqueres foram agitados em condições controladas de rotação (200 s^{-1}), temperatura ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pH (6,5) (Valência-Cárdenas, 2016), com o objetivo de reduzir variações nos resultados impactados por tais aspectos.

Durantes os ensaios realizados com o carbono CA_{HT} , foram retiradas amostras de água tratada nos tempos de contato: 15 min, 30 min, 1h, 2h, 6h, 12h e 24 h. Nos ensaios desenvolvidos no carbono CA_{Ox} , além dos tempos de contato avaliados no carbono CA_{HT} , foram incorporados os tempos 36h e 48h, visando alcançar o equilíbrio. A partir dos resultados dos ensaios cinéticos, foram definidos tempos de equilíbrio para cada carbono ativado. Nas Figuras 4.2 e 4.3 é possível observar o esquema de execução dos ensaios cinéticos para o CA_{HT} e para o CA_{Ox} , respectivamente.

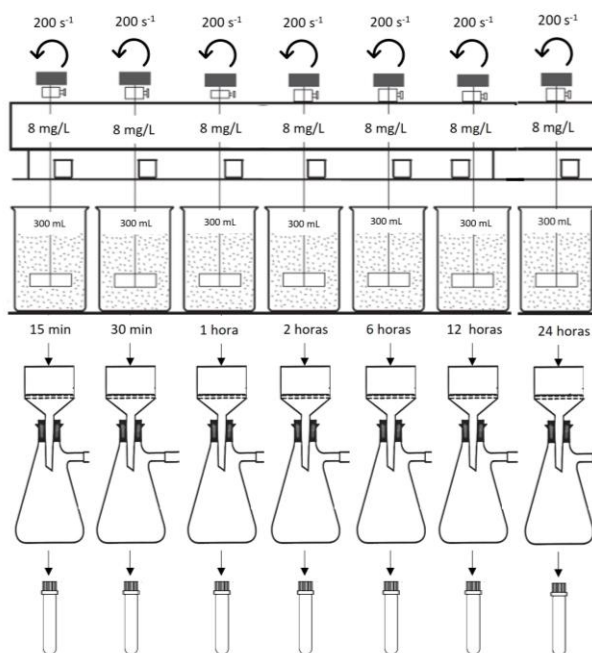


Figura 4. 2. Esquema de execução dos ensaios cinéticos – carbono ativado CA_{HT} .

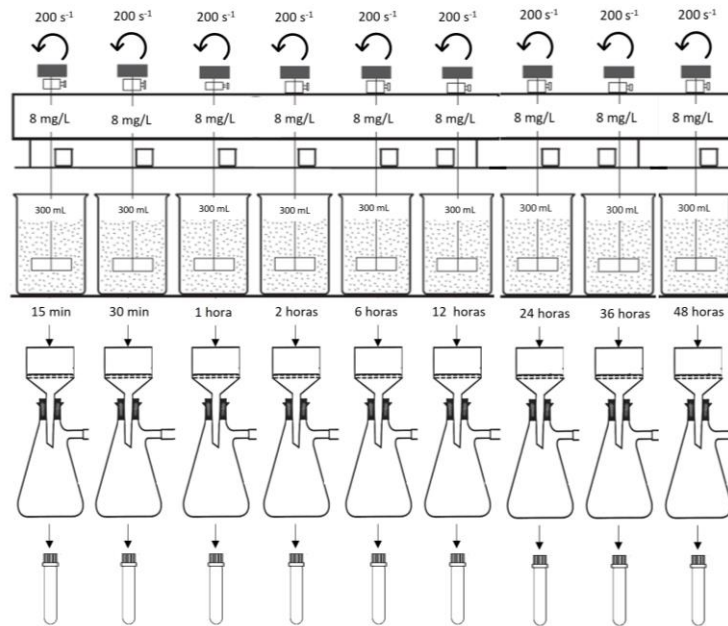


Figura 4. 3. Esquema de execução dos ensaios cinéticos – carbono ativado CA_{Ox}

Os dados experimentais gerados nos ensaios cinéticos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1999) e aos modelos de Boyd e de Difusão Intrapartícula (Weber e Morris, 1963).

4.5.2 - Ensaios de adsorção no equilíbrio

Os ensaios de adsorção no equilíbrio foram realizados mediante a adição de alíquotas das suspensões de cada carbono ativado em 300 mL das águas de estudo perfazendo doses de 2, 3, 4, 5, 6 e 7 mg/L. Os reatores foram agitados até que o tempo de equilíbrio fosse atingido. As condições de pH, agitação e temperatura foram as mesmas utilizadas nos ensaios cinéticos. A Figura 4.4 ilustra o esquema de execução dos ensaios de adsorção no equilíbrio.

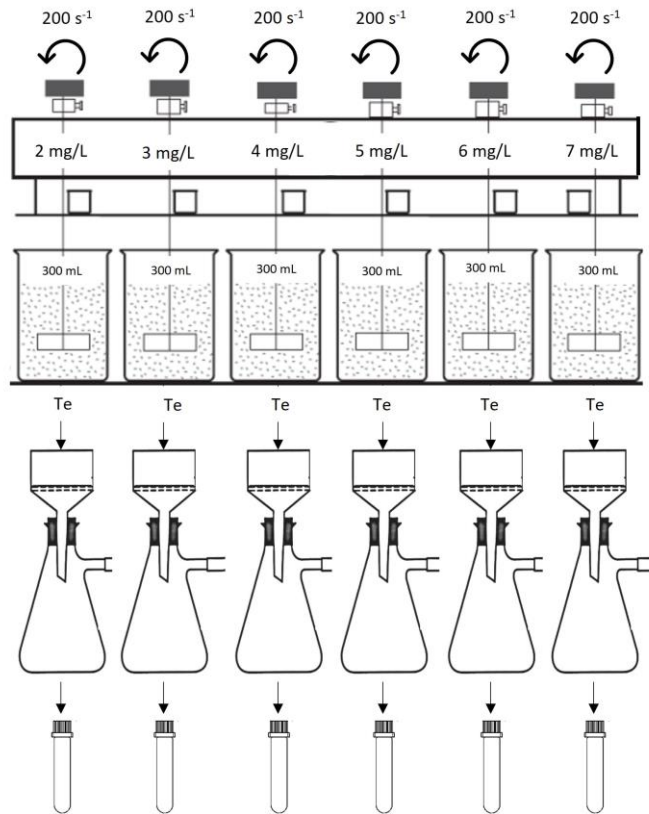


Figura 4. 4. Esquema de execução dos ensaios no equilíbrio – CA_{Ox} e CA_{HT} .

Ao final do tempo de contato em cada batelada, alíquotas de água tratada eram filtradas em membrana de $0,22 \mu\text{m}$, e a concentração residual de CYN era medida. Para AE2, a concentração residual de COT também era quantificada.

A quantidade de CYN adsorvida por massa de carbono, ou seja, a capacidade de adsorção dos carbonos ativados em cada tempo de contato avaliado foi calculada conforme Equação 4.1:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * Vol}{M} \quad (\text{Equação 4. 1})$$

Em que:

q_t : Massa de CYN adsorvida por massa de carbono no tempo “t” ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

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

C_t : Concentração de CYN residual no tempo de contato “t” ($\mu\text{g}/\text{L}$)

Vol: Volume total da água de estudo utilizado (L)

M: Massa de carbono utilizada (mg)

Os dados experimentais no equilíbrio foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. Os ajustes aos modelos cinéticos e isotermas foram realizados no software Origin 2023 por regressão não linear e a qualidade dos ajustes foi avaliada em termos de coeficiente de determinação (R^2) e soma dos quadrados dos resíduos (SQR).

4.6 - ENSAIOS RÁPIDOS EM COLUNA DE ESCALA REDUZIDA (ERCER)

Os ensaios ERCER foram desenvolvidos com o carbono ativado que apresentou melhor desempenho nos ensaios de adsorção de CYN, dessa vez na forma granular. Os ensaios ERCER foram realizados empregando a água de estudo AE2. A montagem do sistema, a preparação do carbono ativado e a execução dos ensaios ERCER foram desenvolvidos conforme a norma ASTM D-6586 (2003). O esquema do sistema experimental pode ser observado na Figura 4.5.

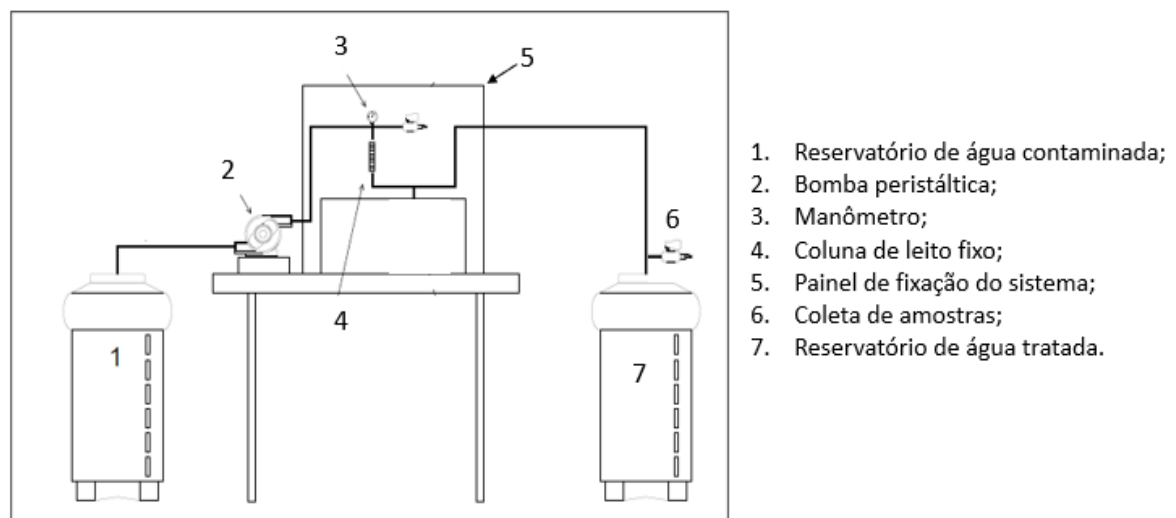


Figura 4. 5. Sistema experimental dos ensaios ERCER.

O sistema foi composto por reservatórios de alimentação e de coleta de efluente tratado, fabricados em polietileno, com volume de 100 L, cada um; tubulação de polietileno de baixa densidade; coluna de Politetrafluoretileno (PTFE); manômetro; bomba peristáltica com ajuste de vazão e conexões e válvulas de aço galvanizado. O leito de carbono ativado granular foi fixado sobre camada de lã de vidro, fixada com auxílio de tela de aço inoxidável de 100 mesh (0,149 mm), fixados por anel de vedação. Para aplicação na coluna, o carbono ativado foi previamente submetido à remoção de ar dos poros. Para tanto, a massa definida

de carbono ativado foi adicionada à 40 mL de água ultrapura. Em seguida, essa suspensão foi aquecida, sendo mantida em ebulição por 10 minutos, seguido de resfriamento a temperatura ambiente.

Os parâmetros em escala real (tempo de contato de leito, diâmetro médio dos grãos e taxa de aplicação superficial) utilizados para o projeto das colunas ERCER foram definidos a partir de valores sugeridos por Crittenden *et al.* (2012) para uma coluna de adsorção de carbono ativado granular pós-filtração hipotética. Além disso, as colunas ERCER foram projetadas considerando a difusividade intrapartícula como proporcional ao diâmetro da partícula adsorvente em escala real, assim, considerou-se o valor de X da Equação 3.12 igual a 1. De acordo com recomendações da literatura, a difusividade intrapartícula proporcional tem sido aplicada em ensaios ERCER na remoção de matéria orgânica natural ou para águas de estudo com presença de matéria orgânica, como a empregada no presente estudo (Crittenden *et al.*, 1991; Summers *et al.*, 1995; Poddar e Mahindrakar, 2013).

A relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro da partícula foi superior a 50, de forma a evitar escoamentos preferenciais, conforme ASTM D-6586 (2003).

A Tabela 4.1 traz as características e parâmetros de operação das colunas em escala real e reduzida (coluna ERCER).

Tabela 4. 1. Parâmetros operacionais dos ensaios ERCER

Parâmetro	Unidade	Coluna Real	Coluna ERCER
Difusividade Intrapartícula	-	-	Proporcional
D_{red}/D_{real}^1	-	-	0,22
Granulometria	mesh	12 x 40	60 x 100
Diâmetro médio dos grãos ²	mm	0,855	0,19
Diâmetro interno da coluna	mm	1000	10
Altura do leito	cm	- ³	2,5
Volume de Carbono Ativado	cm ³	- ³	1,96
Massa de Carbono Ativado	g	- ³	0,83
Taxa de Aplicação Superficial (TAS)	m/d	200	900

Tempo de Contato de Leito Vazio (TCLV)	min	10	2,22
Vazão (Q)	mL/min	- ³	50

¹D_{p_{sc}}: diâmetro médio de CAG na escala reduzida e D_{p_{ic}}: diâmetro médio de CAG na escala real; ²média geométrica; ³variam conforme o projeto do sistema.

Durante os ensaios, amostras de água tratada foram retiradas em tempos definidos, e analisados em termos de turbidez residual e concentração residual de CYN. Em cada intervalo, também foram monitoradas a pressão à montante da coluna, a vazão de operação (com o auxílio de uma proveta e um cronômetro) e o pH da água tratada.

A ruptura foi definida para uma concentração efluente de CYN igual a 1 µg/L e o tempo de ruptura em escala real foi estimado conforme Equação 4.2.

$$VL = \frac{Vol_{AT}}{Vol_{CAG}} = \frac{T_r}{TCLV_{real}} \quad (\text{Equação 4. 2})$$

Em que:

VL: volume de leitos tratáveis (adimensional);

Vol_{AT}: volume de água tratada até a ruptura em escala reduzida (mL);

Vol_{CAG}: volume do leito em escala reduzida (cm³);

T_r: tempo de ruptura em escala real (horas)

A taxa de utilização do carbono ativado e o comprimento da zona de transferência de massa foram calculados pelas Equações 4.3 e 4.4, respectivamente.

$$TUC = \frac{\rho_{CAG}}{VL} \quad (\text{Equação 4. 3})$$

$$L_{ZTM} = \frac{t_{95\%} - t_{5\%}}{t_{total}} * L_{CAG} \quad (\text{Equação 4. 4})$$

Em que:

TUC: taxa de utilização do carbono ativado em escala reduzida (kg/m³);

ρ_{CAG}: massa específica de carbono no leito filtrante em escala reduzida (kg/m³);

L_{ZTM} : comprimento da zona de transferência de massa em escala reduzida (cm);

$t_{95\%}$: tempo decorrido para concentração residual de CYN igual a 95% da concentração inicial (horas);

$t_{5\%}$: tempo decorrido para concentração residual de CYN igual 5% da concentração inicial (horas);

t_{total} : tempo decorrido para ruptura total (saturação) (horas);

L_{CAG} : comprimento do leito em escala reduzida (cm).

4.7 - TÉCNICAS ANALÍTICAS

A CYN 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 *et al.* (2021).

A turbidez foi medida por método nefelométrico segundo procedimento 2130 do Standard Methods (APHA, 1999) em turbidímetro (Hach 2100 N), e o pH por método potenciométrico em pHmetro de bancada (Scientific Orion 3 Star, Thermo Fisher Scientific).

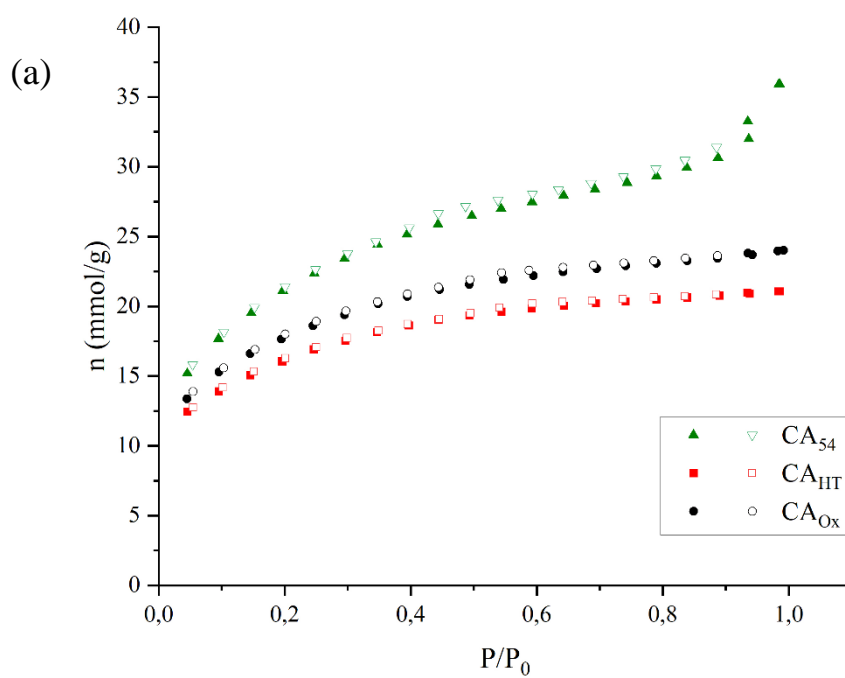
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CARBONOS ATIVADOS

Os carbonos ativados foram caracterizados quanto aos aspectos texturais (área superficial específica, volumes de poros, distribuição do volume de poros e densidade aparente) e químicos (pH ponto de carga zero, potencial zeta e grupos funcionais oxigenados).

5.1.1 - Caracterização textural

A Figura 5.1a apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos carbonos ativados.



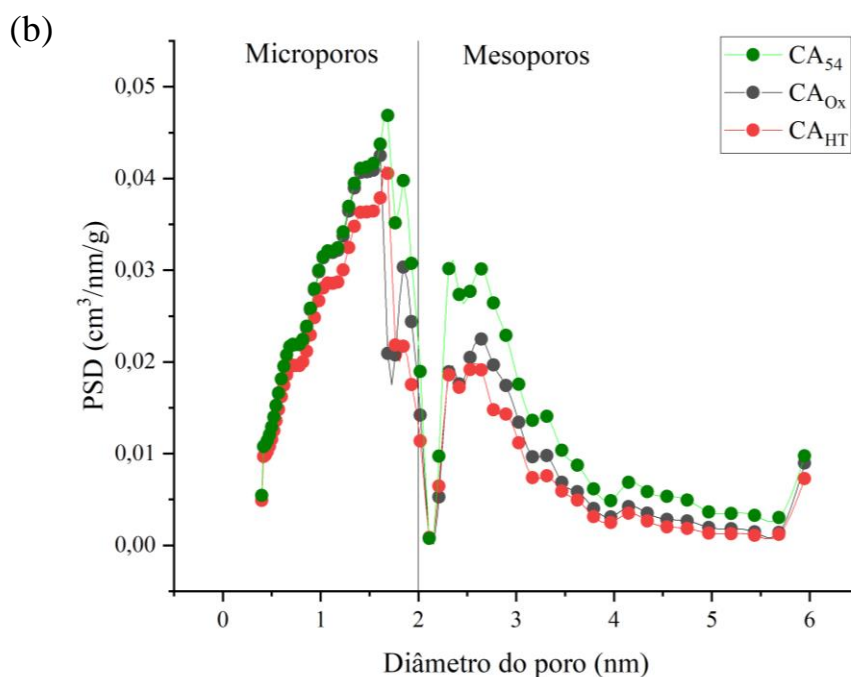


Figura 5. 1. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os carbonos ativados preparados (símbolos fechados: adsorção; símbolos abertos: dessorção); (b) Curvas de Distribuição do Tamanho de Poros (PSD).

A isoterma do CA original CA_{54} pode ser considerada um híbrido das isotermas dos tipos I(b) e IV na classificação da IUPAC, típicas de adsorventes micro e mesoporosos, respectivamente (Thommes *et al.*, 2015). As isotermas do tipo I(b) são caracterizadas por níveis elevados de adsorção de N_2 em regiões de baixa pressão relativa ($p/p_o < \sim 0,05$) devido ao preenchimento de microporos estreitos (ultramicroporos) por efeito de sobreposição dos potenciais de adsorção das paredes adjacentes dos poros, que se encontram bastante próximas; além disso, a ocorrência de um “joelho” largo resulta do preenchimento de microporos de tamanho maior (supermicroporos). Por sua vez, as isotermas do tipo IV são caracterizadas por um aumento contínuo da adsorção até próximo da pressão de saturação, o que ocorre primeiramente devido à formação de múltiplas camadas adsorvidas e, posteriormente, em pressões mais elevadas, porque os mesoporos são preenchidos por capilaridade (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

A presença mesoporos no carbono ativado original CA_{54} é confirmada pela ocorrência de um loop de histerese (em pressões relativas mais elevadas, acima de $p/p_o = 0,6$, a curva de dessorção apresenta uma quantidade adsorvida mais elevada do que a curva de adsorção). O

loop de histerese observado apresenta aspectos intermediários entre as do tipo H3 e do tipo H4 na classificação da IUPAC, as quais são características de carbonos com poros do tipo “fenda” (Thommes *et al.*, 2015).

As isotermas dos carbonos ativados modificados CA_{Ox} e CA_{HT}, por sua vez, apresentam características mais próximas ao tipo I(b), sugerindo uma presença mais acentuada de ultramicroporos e supermicroporos.

Os dados de morfologia de poros (Tabela 5.1) e as curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 5.1b) confirmam as discussões acima, com o carbono ativado CA₅₄ apresentando volumes de micro e mesoporos iguais a 0,753 e 0,355 cm³/g, respectivamente. Já, para o CA_{Ox} tais valores foram, respectivamente, 0,634 e 0,187 cm³/g, e para o CA_{HT}, 0,561 e 0,163 cm³/g.

Tabela 5. 1. Caracterização textural dos carbonos ativados sintetizados.

Características	CA ₅₄	CA _{Ox}	CA _{HT}
¹ Área BET (m ² /g)	1666	1360	1226
² V _{mes} (cm ³ /g)	0,355	0,187	0,163
³ V _{mic} (cm ³ /g)	0,753	0,634	0,561
⁴ V _{0,95} (cm ³ /g)	1,108	0,821	0,724
Densidade Aparente (g/cm ³)	0,33	0,37	0,42

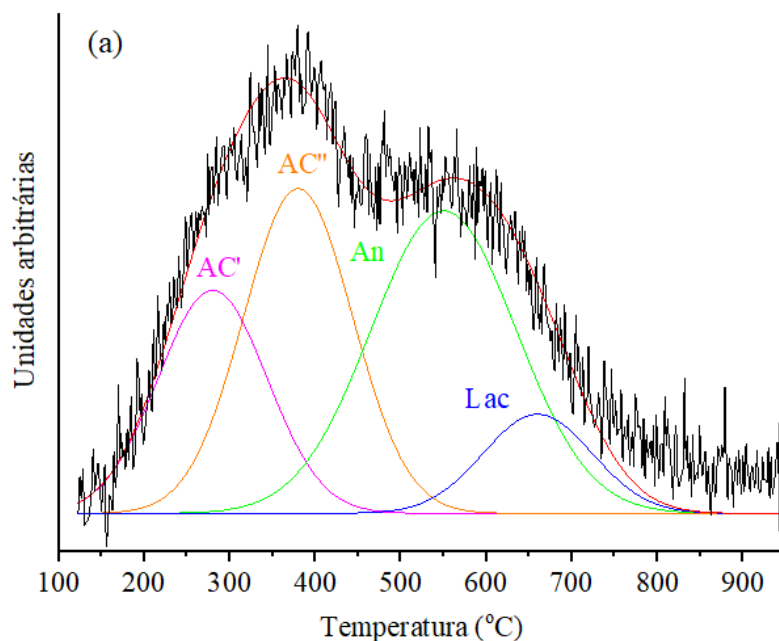
¹área superficial específica; ²volume de mesoporos; ³volume de microporos; ⁴volume total de N₂, medido no estado líquido, adsorvido à pressão relativa de 0,95.

Os dados da Tabela 5.1 mostram que os tratamentos oxidativo e térmico realizados ocasionaram reduções significativas da porosidade e da área superficial específica em comparação ao carbono ativado original CA₅₄. No caso do CA_{Ox}, as reduções podem ser atribuídas a dois fatores: (i) a formação de grupos oxigenados que podem bloquear a entrada de poros; (ii) o colapso das paredes dos poros pela ação oxidativa do HNO₃ (Vivo-Vilches *et al.*, 2014). Já para o carbono tratado termicamente a 850 °C, CA_{HT}, o tratamento a temperaturas superiores à utilizada durante o procedimento de ativação (450 °C) provoca um

encolhimento do material, com consequente redução da porosidade (Wan Daud e Houshamnd, 2010; Prauchner *et al.*, 2016; Qiu *et al.*, 2023).

5.1.2 - Caracterização química

As Figuras 5.2a e 5.2b mostram, respectivamente, os perfis TPD-CO₂ e TPD-CO do carbono ativado não modificado, CA₅₄. O perfil de emissão de CO₂ foi deconvolucionado em quatro picos centrados em torno de 280, 380, 550 e 660 °C. De acordo com Li *et al.* (2011) e Razdyakonova *et al.* (2015), estes picos são atribuídos a ácidos carboxílicos mais fortes, ácidos carboxílicos mais fracos, anidridos carboxílicos e lactonas, respectivamente (AC', AC'', An e Lac). Por sua vez, o perfil de emissão de CO foi deconvolucionado em três picos: o primeiro, em torno de 550 °C, pode ser atribuído à decomposição de anidridos, a qual libera CO₂ e CO simultaneamente: o pico em 650 °C, a grupos fenólicos (Ph); o pico em torno de 750 °C, a grupos neutros ou levemente básicos tais como cetonas, quinonas e éteres (Ce, Qu, Et).



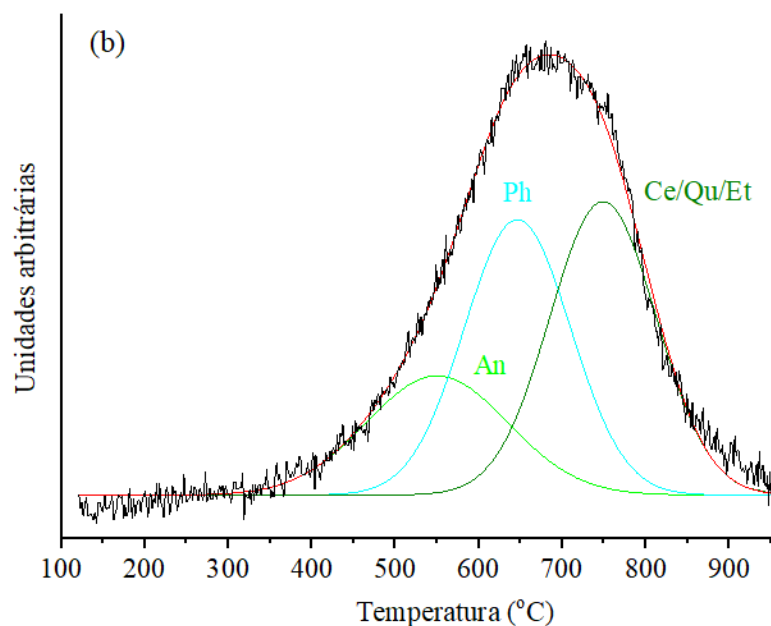


Figura 5. 2. Perfis (a) TPD-CO₂ e (b) TPD-CO do carbono ativado não modificado, CA₅₄.

As análises de TPD da Figura 5.3 revelam que o carbono ativado tratado com HNO₃ apresentou basicamente os mesmos grupos oxigenados do material antes do tratamento, principalmente grupos ácidos carboxílicos. É válido salientar a presença de emissões de CO em posições correspondentes às emissões de CO₂ devido a ácidos carboxílicos (em torno de 310 e 410 °C). Em tese, a decomposição de ácidos carboxílicos ocasiona apenas a liberação de CO₂; entretanto, este CO₂ pode ser posteriormente reduzido a CO (i) pela ação catalítica da superfície do próprio CA e/ou (ii) pela fragmentação dos íons CO₂⁺ a CO⁺ após a ação do feixe de elétrons no espectrômetro de massas (Kalijadis *et al.* 2011).

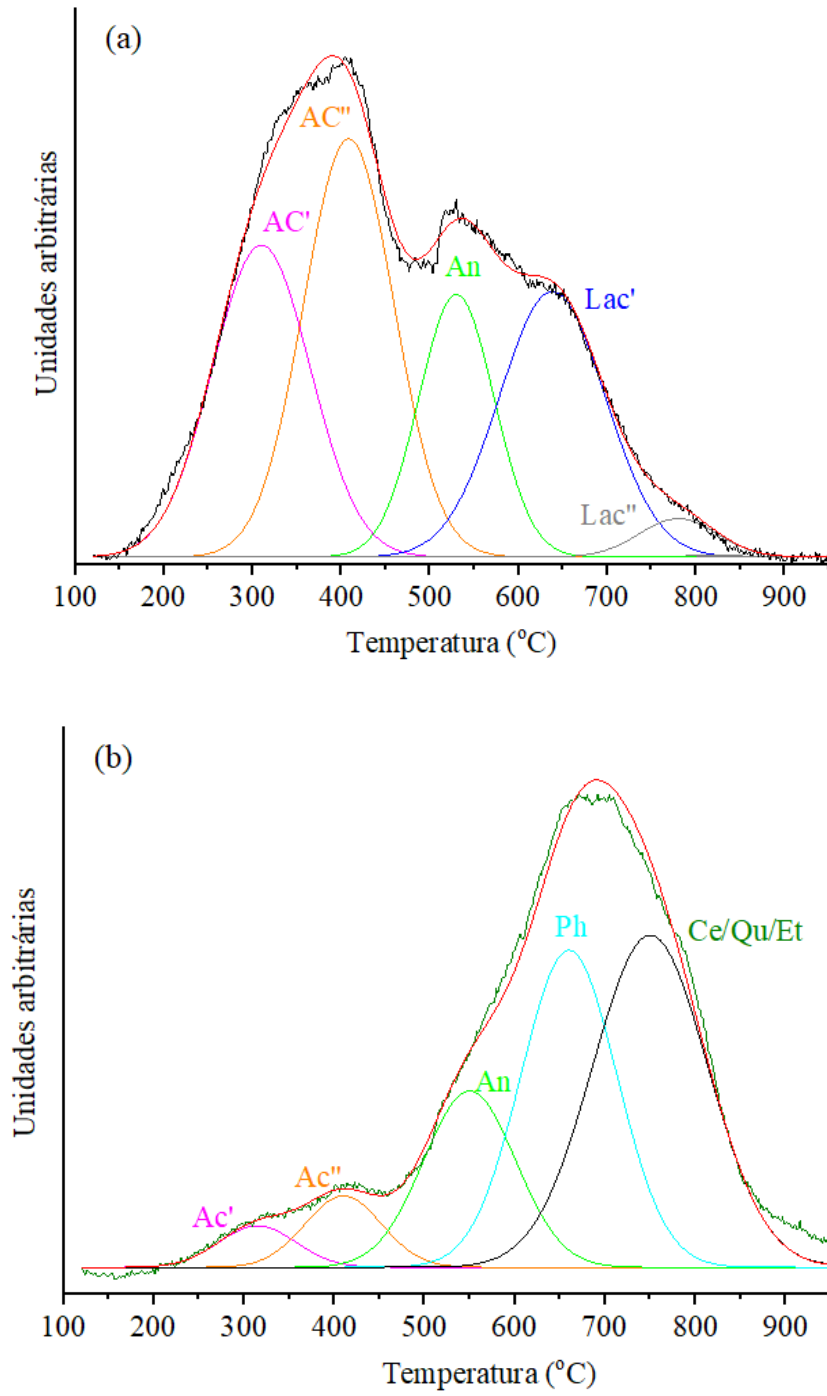


Figura 5. 3. Perfis (a) TPD-CO₂ e (b) TPD-CO do carbono ativado modificado, CA_{Ox}.

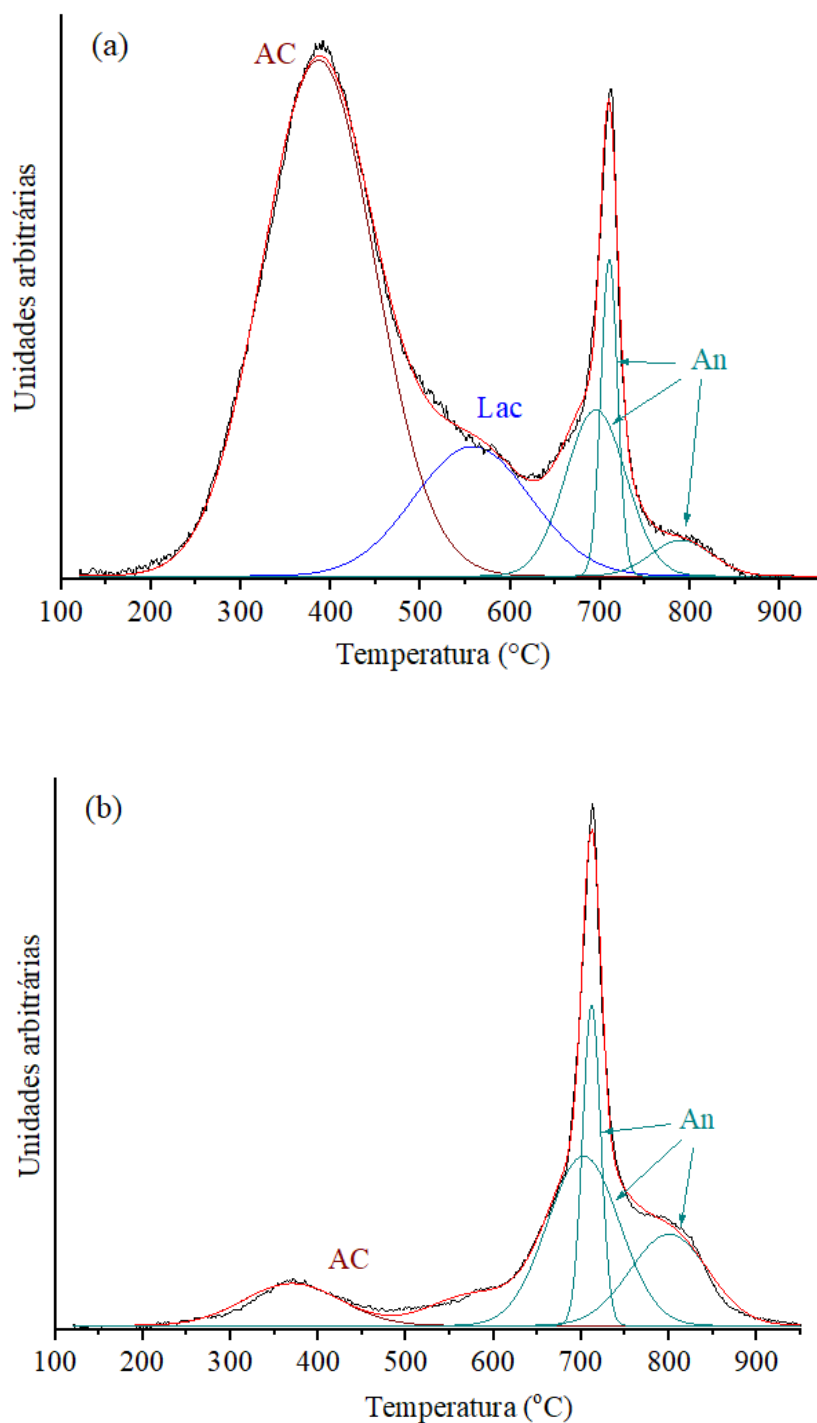


Figura 5. 4. Perfis (a) TPD-CO₂ e (b) TPD-CO do carbono ativado modificado CA_{HT}.

Em relação ao carbono ativado CA_{HT} (Figura 5.4) é importante mencionar que, em tese, seria de se esperar que, até temperaturas da ordem de 850 °C, não houvesse liberação de nenhuma molécula durante as análises de TPD porque o material já foi tratado previamente a esta temperatura (ou seja, as decomposições que causam a liberação de moléculas tais como CO₂ e CO já ocorreram previamente à realização da análise). Não obstante, as curvas TPD

revelam emissão de CO₂ e CO mesmo em temperaturas bastante inferiores a 850 °C. A explicação para este fenômeno é que o material gerado pelo tratamento a 850 °C possui átomos de carbono com elétrons desemparelhados e valências incompletas que possuem forte tendência a incorporar oxigênio quando em contato com o ar atmosférico, formando grupos novos grupos superficiais oxigenados, principalmente grupos ácidos.

Para o CO₂ (Figura 5.4a) a deconvolução mostra um pico centrado em 390 °C, o qual é atribuído a ácidos carboxílicos. Há, também, um pico centrado em torno de 560 °C; como, nesta faixa de temperatura, a emissão de CO é muito tênue (Figura 5.4b), conclui-se que o pico se deva, principalmente, à decomposição de lactonas (anidridos, outro tipo de compostos que pode se decompor nesta faixa de temperatura, liberariam também uma molécula de CO).

Acima de 600 °C, há um padrão muito similar de emissão de CO₂ e CO, as quais foram deconvolucionadas em três picos, centrados em torno de aproximadamente 700, 710 e 800 °C. O fato de os perfis de emissão de CO₂ e CO serem muito similares sugere tratar-se da decomposição de anidridos; entretanto, estes grupos costumam decompor-se na faixa de 400-600 °C (vide atribuições para as Figuras 5.2 e 5.3). De fato, não é usual, na literatura, encontrar relatos de emissão de CO₂ em temperaturas superiores a 700 °C. Exceções são os trabalhos de Castro-Muniz *et al.* (2011) e Durkic *et al.* (1997), sendo que ambos os casos envolvem, assim como no presente trabalho, materiais de carbono contendo pequena quantidade de fósforo e que foram tratados a temperaturas relativamente elevadas (acima de, pelo menos, 750 °C). Assim, estas emissões “atípicas” de CO₂ (e CO) em temperaturas mais elevadas parecem estar relacionadas à decomposição de grupos fosfatos, conforme sugerido por Castro-Muniz *et al.* (2011). Um estudo mais aprofundado acerca da origem destas emissões foge ao escopo do presente trabalho.

Conforme esperado, o carbono ativado CA_{Ox} apresentou elevado teor de grupos ácidos, de 1,66 mmol/g, ponto de carga zero (PCZ) reduzido, de 3,5, e potencial zeta bastante negativo, de -27,1 mV (Tabela 5.2), enquanto o carbono ativado CA_{HT} apresentou um teor de grupos ácidos bastante inferior, de 0,45 mmol/g, além disso, apresentou um PCZ bem menos ácido, de 6,1, e um potencial zeta menos negativo, de -9,82 V.

Tabela 5.2. Caracterização Química dos Carbonos Ativados Sintetizados.

Propriedades	CA _{Ox}	CA _{HT}
Potencial Zeta (mV)	-27,1	-9,82
Acidez Total (mmol/g)	1,66	0,45
¹ PCZ	3,5	6,1

¹pH ponto de carga zero.

Em suma, as análises de composição dos carbonos ativados modificados mostram que o tratamento com HNO₃ gerou uma superfície de com maior variedade de grupos oxigenados de caráter ácido mais forte, em especial os grupos carboxílicos, enquanto o tratamento térmico a 850 °C propiciou a remoção de boa parte grupos ácidos oxigenados já existentes, resultando em um adsorvente com características mais próximas da neutralidade.

5.2 - ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção tiveram como objetivos determinar o tempo de equilíbrio, a eficiência de remoção e a capacidade de adsorção de CYN pelos carbonos ativados modificados, com a comparação entre os materiais com maior e menor teor de grupos oxigenados ácidos obtidos por meio dos diferentes tratamentos.

5.2.1 - Cinética e tempo de equilíbrio

5.2.1.1 - Cinética de adsorção de CYN em matriz de água ultrapura

A Figura 5.5 apresenta o residual médio de CYN (C) em relação à concentração inicial (C₀) em função do tempo nos ensaios cinéticos, para os dois carbonos ativados modificados, em água de estudo de matriz ultrapura enriquecida com solução padrão de CYN (AE1). De modo geral, apesar de possuir menor volume de meso e microporos e, conseqüentemente, menor área superficial específica, o carbono ativado CA_{HT} foi mais célere na adsorção da toxina e apresentou melhor eficiência de remoção nas condições de adsorção empregadas, removendo cerca de 50% da toxina na primeira hora e 80% após duas horas de contato. Por outro lado, o carbono CA_{Ox} necessitou de um tempo consideravelmente maior para alcançar 50% (12 horas) e 80% (~ 40 horas) de remoção. Ademais, o CA_{HT} apresentou uma tendência

ao equilíbrio de adsorção após 24 horas de ensaio, enquanto, para CA_{Ox} essa tendência foi verificada como superior a 48 horas.

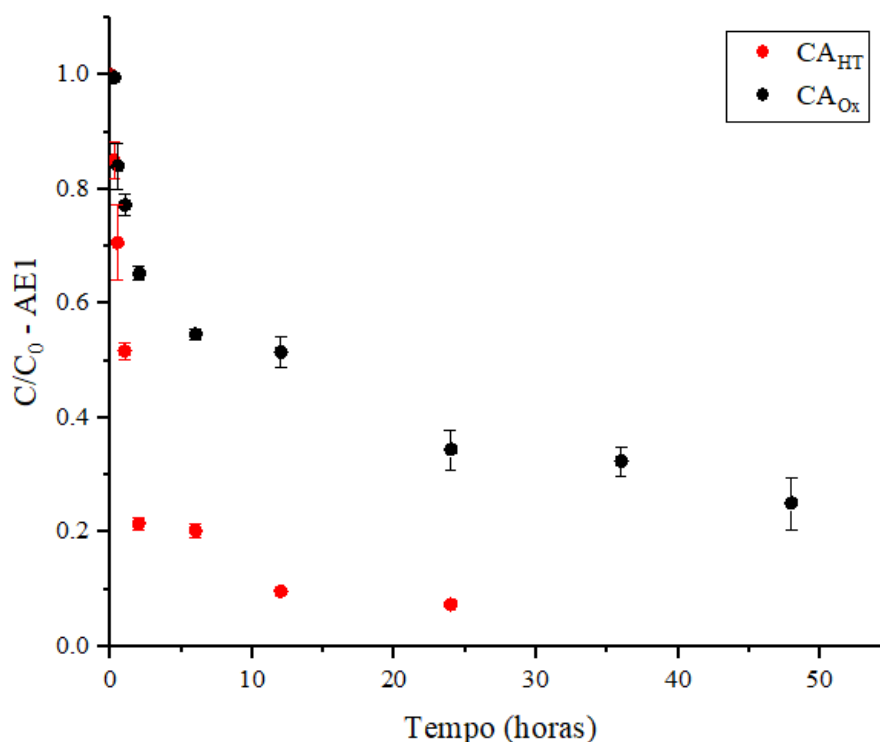


Figura 5. 5. Perfil de variação da fração residual de CYN nos ensaios cinéticos de adsorção em matriz de água ultrapura (AE1). Concentração inicial média de CYN = 14,7 $\mu\text{g/L}$; pH inicial médio da água de estudo = 6,32; dose de carbono aplicada = 8 mg/L ; temperatura ambiente média = 22,5°C.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e aos modelos de Boyd e de Difusão Intrapartícula. O ajuste dos dados experimentais aos modelos foram realizados por regressão não linear, e a qualidade do ajuste foi verificada em termos de coeficiente de determinação (R^2) e soma dos quadrados dos resíduos (SQR). Valores de R^2 próximos a 1 sugerem que a variação nos dados experimentais é explicada de maneira satisfatória pelo modelo matemático, enquanto baixos valores de SQR indicam pouca discrepância entre os dados experimentais e os dados estimados pelo modelo. Os ajustes e os coeficientes estatísticos foram obtidos por meio do software Origin 2023.

Os ajustes e parâmetros de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são apresentados na Figura 5.6 e na Tabela 5.3. Corroborando os resultados experimentais, o

CA_{HT} apresentou valores maiores do parâmetro de capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , e maiores constantes de taxa ($k_1 = 0,014 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,083 \text{ mg}/(\mu\text{g}\cdot\text{min})$), do que o carbono CA_{Ox} ($k_1 = 0,0051 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,0046 \text{ mg}/(\mu\text{g}\cdot\text{min})$), sugerindo que a presença de grupos ácidos na superfície do CA_{Ox} não foi muito favorável a interação e retenção da toxina.

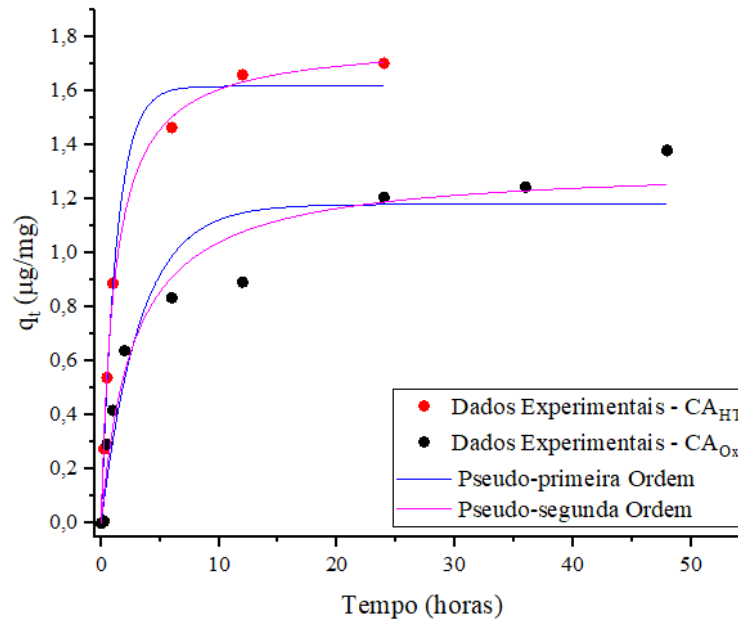


Figura 5.6. Ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 5. 3. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Equação	Parâmetros	CA _{HT}	CA _{Ox}
Pseudo-Primeira Ordem	$dq/dt = k_1 * (q_e - q_t)$	¹ q _e - Experimental (µg/mg)	1,70	1,38
		q _e - Ajustado (µg/mg)	1,61	1,18
		² k ₁ (min ⁻¹)	0,014	0,0051
		³ R ²	0,98	0,91
		⁴ SQR	0,028	0,179
Pseudo-Segunda Ordem	$dq/dt = k_2 * (q_e - q_t)^2$	q _e - Experimental (µg/mg)	1,70	1,38
		q _e - Ajustado (µg/mg)	1,78	1,32
		⁵ k ₂ (mg/(µg.min))	0,0083	0,0046
		R ²	0,99	0,96
		SQR	0,0071	0,085

¹quantidade adsorvida no equilíbrio; ²constante da taxa de pseudo-primeira ordem; ³coeficiente de determinação; ⁴soma dos quadrados dos resíduos; ⁵constante da taxa de pseudo-segunda ordem.

Para ambos os carbonos ativados, os dados cinéticos obtidos experimentalmente se ajustaram de forma adequada os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, com valores de R² superiores a 0,90, entretanto, observa-se um ajuste ligeiramente melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, dados os menores valores de SQR observados. Tal resultado está em conformidade aos observados por outros autores como Liu (2017) e Mashile *et al.* (2019) ao avaliar a cinética de adsorção da toxina em matriz de água ultrapura.

É importante ressaltar que a interpretação física dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem ainda é precária, não sendo possível atribuir, de maneira direta, os mecanismos de adsorção predominantes (Plazinski *et al.*, 2009, Tran *et al.*, 2017; Islam *et al.*, 2021). No entanto, Wang e Guo (2020) e Azizan (2004) comentam que a diferença entre a concentração de adsorvato retida em meio sólido no equilíbrio e a retida em qualquer tempo t (ou seja, q_e - q_t) pode ser interpretada como a quantidade de locais de adsorção livres no momento t. Portanto, k₁ corresponderia à razão entre a taxa de adsorção e o número de sítios de adsorção livres, enquanto k₂, à razão entre a taxa de adsorção e o quadrado do número de sítios de adsorção livres. Assim, os valores de k₁ e k₂ corresponderiam a uma espécie de preenchimento fracionário de sítios de adsorção livres. Por isso, seria possível dizer que ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem indicam que o adsorvente é abundante em sítios

ativos. Os autores ainda destacam que o modelo de pseudo-segunda ordem geralmente se adequa aos dados experimentais em tempos de contato próximo a condição equilíbrio e, quando a concentração inicial de soluto é baixa.

O modelo de difusão intrapartícula e o modelo de Boyd foram aplicados buscando avaliar os mecanismos de difusão limitantes da cinética de adsorção de CYN. A Figura 5.7 e Tabela 5.4 ilustram os resultados do ajuste ao modelo de difusão intrapartícula. Para ambos os carbonos ativados, foram verificadas duas condições de comportamento linear (fases 1 e 2) no gráfico de capacidade adsortiva em função de $t^{1/2}$, indicando que mais de um mecanismo de transferência de massa atua na difusão da CYN. A fase 1 se estendeu ao longo das primeiras duas horas para os dois carbonos ativados. De acordo com Campos *et al.* (2018), tal fase pode corresponder à difusão no filme, em que há um efeito predominante da camada limite, representada numericamente pelo parâmetro C. Já, na fase 2, a difusão passou a ser controlada de maneira predominante pela difusão intrapartícula, que compreende às etapas de difusão nos poros e difusão superficial (Kajjumba *et al.*, 2019; Sahoo e Prelot, 2020).

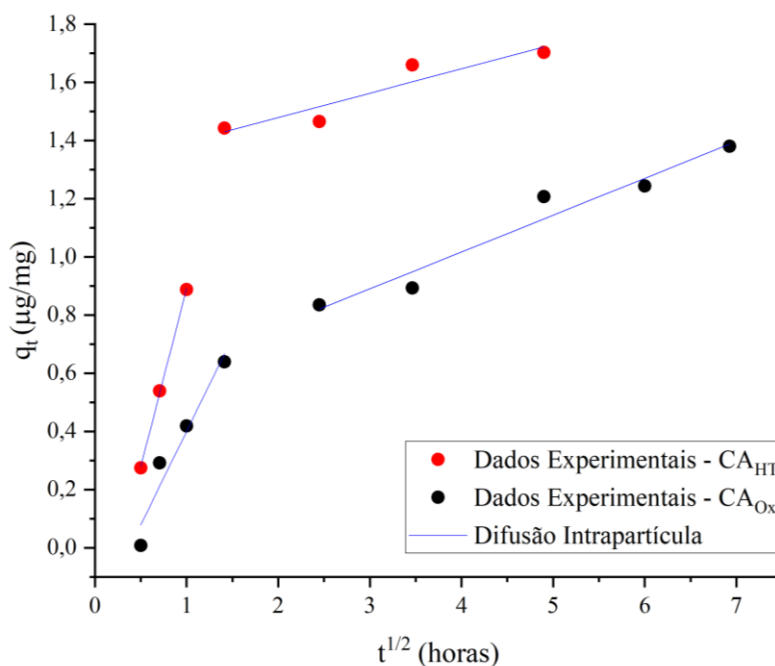


Figura 5.7. Ajuste dos dados experimentais cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), ao modelo de difusão intrapartícula.

Tabela 5. 4. Resultados do ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), ao modelo de difusão intrapartícula.

Equação	Amostra	Parâmetros				Fase
		² k _d (µg/mg.min ^{0,5})	³ C	R ²	SQR	
${}^1q_t = k_d * t^{0,5} + C$	CA _{HT}	1,224	-0,338	0,90	7,7E-05	1
		0,084	1,311	0,87	0,066	2
	CA _{Ox}	0,644	-0,243	0,94	0,012	1
		0,127	0,51	0,95	0,009	2

¹capacidade de adsorção no tempo “t”; ²coeficiente de difusão intrapartícula; ³constante relacionada à resistência à difusão no filme.

Tanto para o carbono CA_{HT} como para o carbono CA_{Ox}, notou-se um declínio do parâmetro cinético k_d (Tabela 5.4) da fase 1 para a fase 2, sugerindo que o processo de difusão intrapartícula foi limitante na difusão da toxina, em especial nos estágios próximos à condição de equilíbrio.

O ajuste dos dados experimentais cinéticos ao modelo de Boyd (Figura 5.8) confirma a atuação conjunta da difusão intrapartícula e da difusão externa na adsorção da toxina, uma vez que a regressão linear dos dados experimentais não intercepta a origem do gráfico Bt em função do tempo.

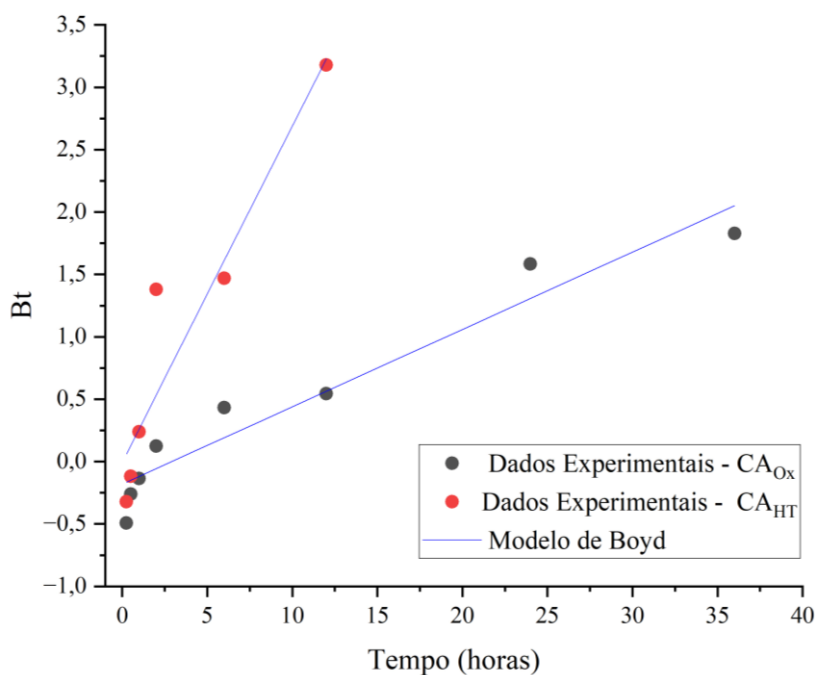


Figura 5. 8. Ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água ultrapura (AE1), ao modelo de Boyd ($Bt = -0,4977 - \ln(1-F)$).

5.2.1.2 - Cinética de adsorção de CYN em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada

A Figura 5.9 mostra os residuais médios de CYN, em função do tempo, para os ensaios de adsorção realizados com os dois carbonos ativados modificados em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada enriquecida com extrato lisado de CYN (turbidez inicial da água de estudo = 0,810).

Assim como nos ensaios em matriz de água ultrapura, o CA_{HT} superou o CA_{Ox} em celeridade e eficiência na remoção de CYN ao longo de todo o intervalo analisado, removendo cerca de 18% da toxina na primeira hora de contato e, 33% após 24 horas. Para o CA_{Ox} , o percentual de remoção de CYN foi 7% e 28%, após 1 e 24 horas, respectivamente.

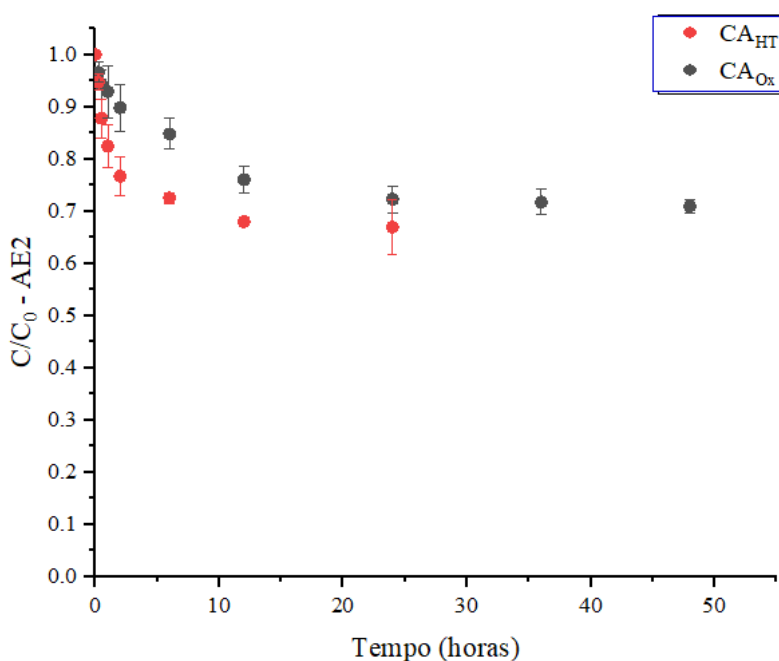


Figura 5. 9. Perfil de variação da fração residual de CYN nos ensaios cinéticos de adsorção em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2). Concentração inicial média de CYN = 16,01 $\mu\text{g/L}$; pH inicial médio da água de estudo = 6,45; dose de carbono aplicada = 8 mg/L ; temperatura ambiente média = 23,1°C.

Os dados experimentais de adsorção obtidos para ambos os carbonos ativados se ajustaram de maneira adequada aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, com R^2 superior a 0,90 (Figura 5.10 e Tabela 5.5). Novamente, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou ligeiramente melhor aos dados cinéticos para ambos os carbonos ativados com valores de SQR inferiores para esse ajuste (0,0005 e 0,008 para o CA_{HT} e CA_{Ox} ,

respectivamente). Resultado semelhante foi observado por Liu (2017) e Antonietti e Ginoris (2020) ao estudar a adsorção da toxina em água de estudo com presença de matéria orgânica.

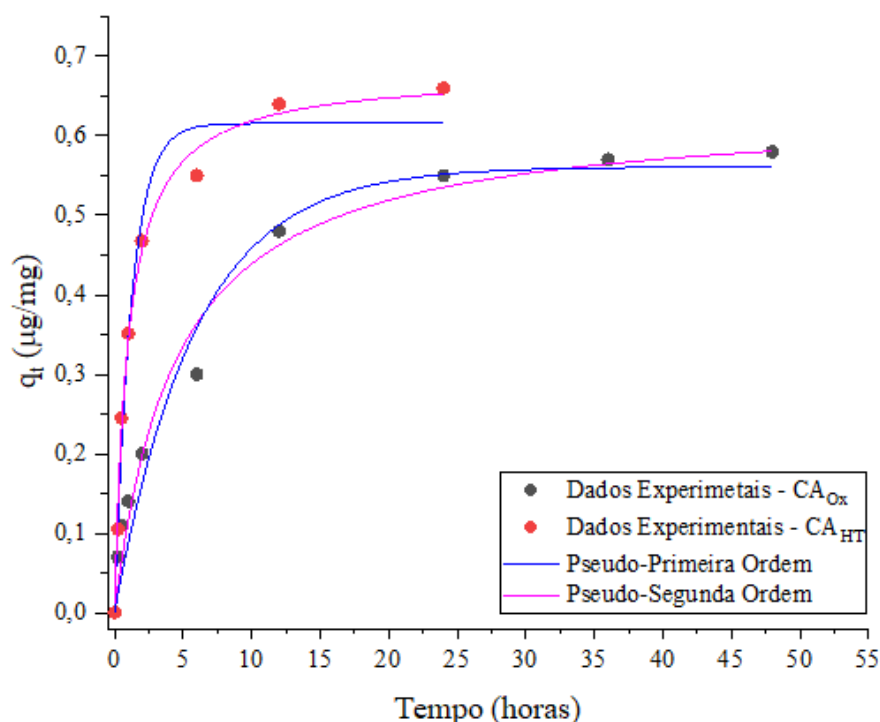


Figura 5. 10. Ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 5. 5. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	Equação	Parâmetros	CA _{HT}	CA _{Ox}
Pseudo-Primeira Ordem	$dq/dt = k_1 \cdot (q_e - q_t)$	q_e – Experimental ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0,66	0,58
		q_e – Ajustado ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0,62	0,56
		k_1 (min^{-1})	0,015	0,003
		R ²	0,98	0,96
		SQR	0,003	0,01
Pseudo-Segunda Ordem	$dq/dt = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$	q_e – Experimental ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0,66	0,58
		q_e – Ajustado ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	0,68	0,63
		k_2 ($\text{mg}/(\mu\text{g} \cdot \text{min})$)	0,025	0,0059
		R ²	0,99	0,97
		SQR	0,0005	0,008

Em consonância com os resultados experimentais, o carbono CA_{HT} apresentou valores dos parâmetros q_e e constantes de taxa ($k_1 = 0,015 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,025 \text{ mg}/(\mu\text{g}\cdot\text{min})$) superiores aos obtidos para o CA_{Ox} ($k_1 = 0,003 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,0059 \text{ mg}/(\mu\text{g}\cdot\text{min})$).

Entretanto, em comparação aos resultados dos ensaios desenvolvidos em matriz de água ultrapura, notou-se uma redução pouco superior a 50% na capacidade de adsorção no equilíbrio em ambos os carbonos ativados o que indica efeito da presença de matéria orgânica na água de estudo no desempenho dos carbonos ativados de remoção da toxina nas condições avaliadas, seja devido à competição por sítios ativos de adsorção ou por obstrução das entradas dos poros.

O ajuste ao modelo de difusão intrapartícula (Figura 5.11 e Tabela 5.6) rendeu 2 seções lineares para ambos os carbonos ativados (fases 1 e 2). A etapa de difusão no filme (fase 1) durou cerca de 2 horas para o CA_{HT}, e pouco mais de 12 horas para CA_{Ox}. A fase 2, se estendeu, aproximadamente até o equilíbrio. De acordo com Schmitz *et al.*, (2021) a fase 2 corresponderia a difusão interna em meso e macroporos, seguida pela difusão interna em microporos e à ocupação dos sítios de adsorção disponíveis (Sahoo e Prelot, 2020).

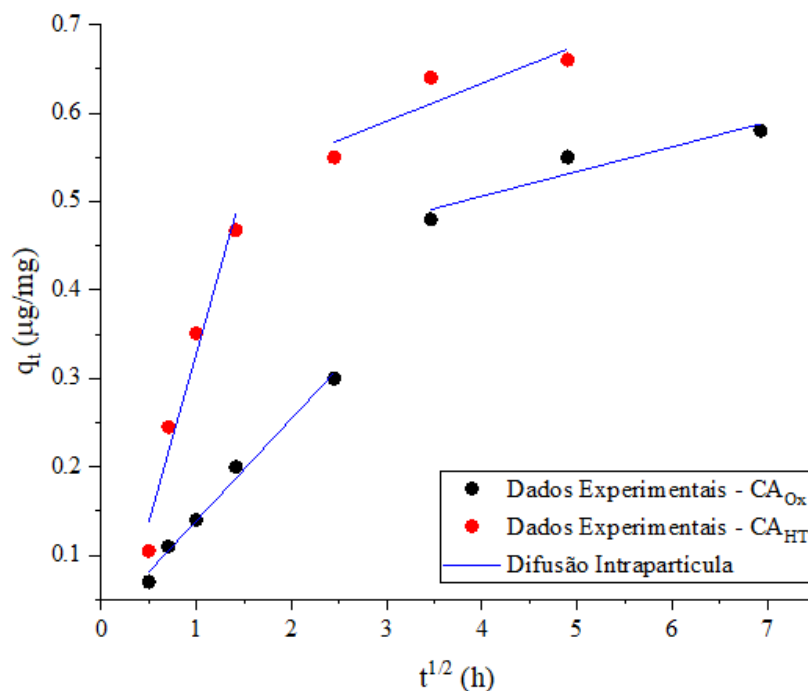


Figura 5. 11. Ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), ao modelo de difusão intrapartícula.

Tabela 5. 6. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios cinéticos de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), ao modelo de difusão intrapartícula.

Equação	Amostra	Parâmetros				Fase
		k_d	C	R^2	SQR	
$q_t = k_d * t^{0,5} + C$	CA _{HT}	0,381	~ 0	0,94	0,027	1
		0,049	0,462	0,62	0,013	2
	CA _{Ox}	0,115	0,023	0,98	3,64839E-4	1
		0,028	0,394	0,79	5,39202E-4	2

Para ambos os carbonos ativados foi verificada uma queda na constante k_d da fase 2, sugerindo uma desaceleração do processo de difusão interna próximo a condição de equilíbrio, possivelmente devido à redução na disponibilidade de sítios ativos de adsorção.

Assim como verificado nos ensaios envolvendo a matriz de água ultrapura, as curvas de ajuste ao modelo de Boyd (Figura 5.12) não interceptaram a origem do gráfico Bt em função do tempo, confirmando que tanto difusão intrapartícula como difusão no filme atuam na adsorção da toxina.

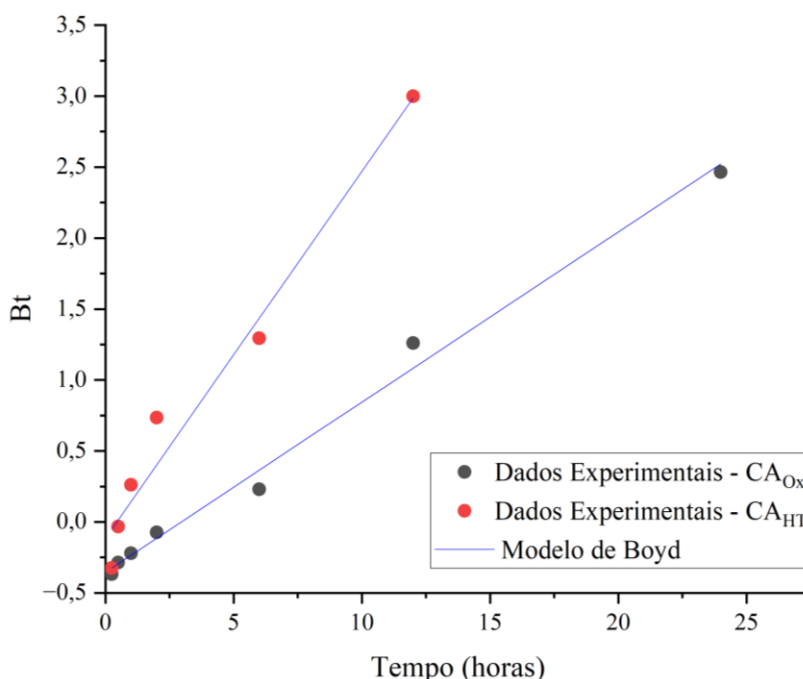


Figura 5. 12. Ajuste dos dados cinéticos experimentais de adsorção de CYN, em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2), ao modelo de Boyd ($Bt = -0,4977 - \ln(1-F)$).

Com base nos resultados obtidos nas duas águas de estudo avaliadas, é possível que, apesar da menor porosidade e área superficial, as características químicas do CA_{HT} tenham beneficiado a adsorção da CYN em contraste ao CA_{Ox}. De acordo com Wan Daud e Houshamnd (2010), na superfície dos carbonos ativados há duas regiões quimicamente distintas que atuam na adsorção: (i) superfície basal de carbono, com características não polares e hidrofóbicas; (ii) carbonos de borda (*edge carbons*) contendo diferentes grupos funcionais, onde há maior propensão de haver interações específicas entre as moléculas de adsorvato e os grupos funcionais, tais como ligações de hidrogênio, formação de complexos superficiais interações dipolo-dipolo (atração eletrostática) e troca iônica. No entanto, a adsorção não se limita apenas a esses mecanismos específicos, havendo também interações dispersivas entre moléculas de adsorvato e as regiões não polares da superfície do carvão ativado.

A molécula de CYN destaca-se por ser alcalóide zwitteriônico, ou seja, possuir duas porções com cargas opostas: grupo sulfato de carga negativa e um grupo guanidina de carga positiva. Apesar do pKa estimado comumente atribuído à molécula ser 8,8 (Onstad *et al.*, 2007), dados do *Toxin and Toxin Target Database (T3DB)* obtidos por meio de previsões matemáticas a partir do software *Chemaxon*, sugerem que o grupo sulfato apresenta pKa expressivamente ácido, de -1,6, enquanto o grupo guanidina apresentaria pKa básico de 10,26. Assim, é possível que em soluções com valores de pH próximo a neutralidade, como as empregadas nos ensaios (6,5), haveria uma parcela predominante de moléculas cuja amina ligada ao grupo guanidina estaria na forma protonada (o que torna neutra a carga líquida da molécula), e um parcela menor em que tal grupo estaria desprotonado, fazendo com que a carga total da molécula se apresentasse negativa devido a presença do grupo sulfato. Portanto, a existência dessas cargas negativas prejudicaria sobremaneira a interação da CYN com o CA_{Ox}, por repulsão eletrostática, uma vez que superfície do CA_{Ox} se encontra majoritariamente negativa (PCZ = 3,5). O CA_{HT}, em contrapartida, por apresentar superfície próxima a neutralidade (PCZ = 6,1) pode ter sofrido menos efeito de tais interações. Além disso, é possível que interações por forças dispersivas hidrofóbicas de caráter não específico tenham prevalecido entre o carbono CA_{HT} e as moléculas de CYN (Gocke *et al.*, 2014; Wan Daud e Houshamnd, 2010).

5.2.2 - Ensaios no equilíbrio

5.2.2.1 - Ensaios no equilíbrio de adsorção de CYN em matriz de água ultrapura

A partir dos resultados dos ensaios cinéticos, optou-se por escolher os tempos de 24 e 48 horas para os carbonos ativados CA_{HT} e CA_{Ox}, respectivamente. Os percentuais de remoção de CYN em função das doses de CA_{HT} e CA_{Ox} são apresentados na Figura 5.13. O CA_{HT} apresentou maiores percentuais de remoção para todas as doses aplicadas no equilíbrio, sendo cerca de 20% superior ao CA_{Ox} para uma dose de carbono ativado de 7 mg/L.

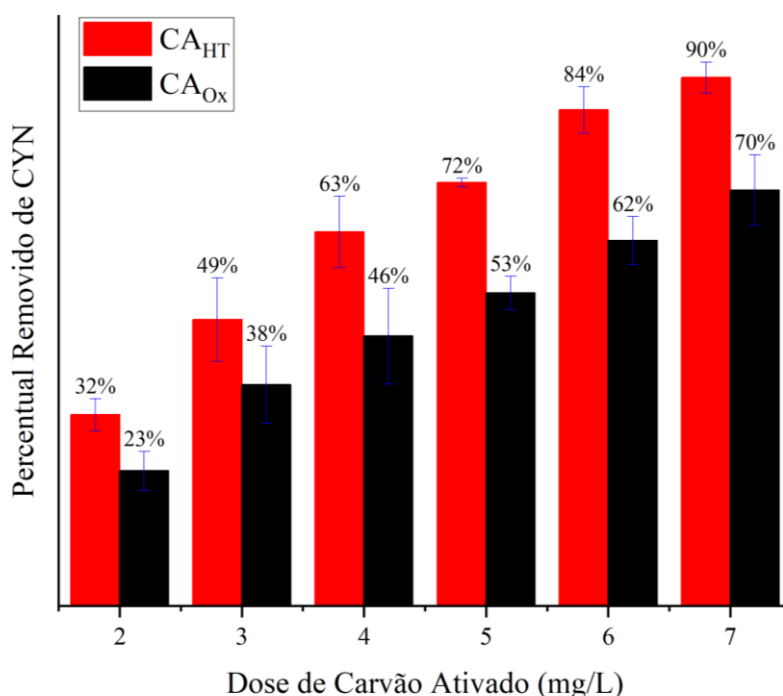


Figura 5. 13. Remoção média de CYN, no equilíbrio, em função da dose de carbono ativado aplicada nos ensaios de adsorção em água de matriz ultrapura (AE1). Concentração inicial média CYN (CA_{HT}) = 14,8 µg/L; concentração inicial média CYN (CA_{Ox}) = 14,7 µg/L); pH inicial médio da água de estudo = 6,43; temperatura ambiente média = 23,1 °C.

Os dados experimentais no equilíbrio foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (Figura 5.14 e Tabela 5.7). Os ajustes foram realizados por regressão não-linear no software Origin 2023, e a qualidade do ajuste dos dados experimentais aos modelos de isotermas foi verificada em termos do R² e da soma dos quadrados residual (SQR).

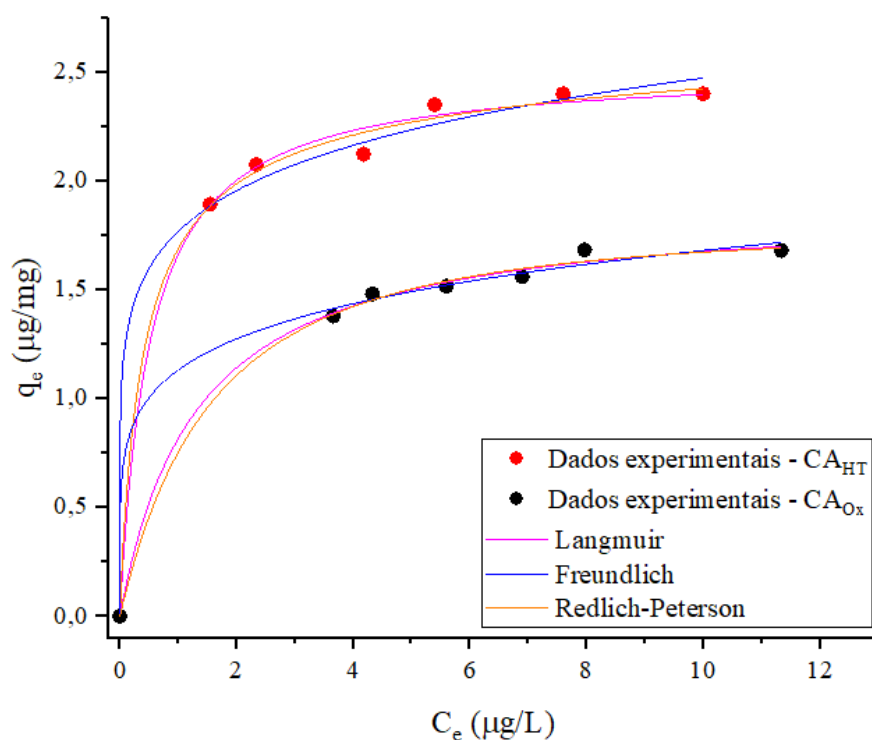


Figura 5. 14. Ajustes dos dados experimentais dos ensaios de adsorção no equilíbrio, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos de isothermas. Concentração inicial média de CYN = 14,8 µg/L e 14,7 µg/L para os ensaios com os carbonos ativados CA_{HT} e CA_{Ox}, respectivamente.

Tabela 5. 7. Resultados dos ajustes dos dados experimentais dos ensaios de adsorção no equilíbrio, em matriz de água ultrapura (AE1), aos modelos de isothermas.

Modelo	Equações	Parâmetros	CA _{HT}	CA _{Ox}
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	¹ q_{max} (µg/mg)	2,52	1,90
		² K_L	1,93	0,76
		R ²	0,95	1,00
		SQR	0,018	0,006
		³ RL	0,03	0,08
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	⁴ K_F (µg/mg)(L/µg) ^{1/n}	1,77	1,13
		⁵ 1/n	0,15	0,17
		R ²	0,92	1,00
		SQR	0,027	0,008

Redlich-Peterson	$\frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	6a_R (L/ μ g)	6,71	1,13
		7K_R (L/mg)	2,97	0,50
		${}^8\beta$	0,95	1,06
		R ²	0,94	1,00
		SQR	0,016	0,006

¹Máxima concentração do adsorvato por massa de adsorvente quando os sítios de adsorção estão saturados; ²Constante de adsorção de Langmuir; ³Fator RL (Constante adimensional); ⁴Constante de Freundlich; ⁵Intensidade da adsorção de Freundlich; ^{6,7}Constantes da isoterma de Redlich-Peterson; ⁸Expoente da isoterma de Redlich-Peterson.

Os dados experimentais de ambos os carbonos ativados se ajustaram adequadamente a todos os modelos de isotermas avaliados, com R² superior a 0,90. Entretanto, verificou-se melhor aproximação ao modelo de Langmuir (R² CA_{HT} = 0,95 e R² CA_{Ox} = 1). O ajuste ao modelo Redlich-Peterson corrobora tal resultado, apresentando valores de β próximo a 1. Além disso, segundo Foo e Hameed (2010) e Sahoo e Prelot (2020), valores de 1/n inferiores a 1, como os obtidos para os carbonos CA_{HT} e CA_{Ox}, implicam que o processo de adsorção se dá por quimiossorção seguindo o modelo isotérmico de Langmuir. O modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre, preferencialmente, em monocamada em superfície energeticamente homogênea, sem interação cooperativa entre moléculas adsorvidas adjacentes.

É importante destacar que para as doses de carbono ativado aplicadas, os dados de q_e obtidos se concentraram predominantemente na região próxima ao platô de equilíbrio, o que não é ideal, uma vez que se perde informações importantes sobre a afinidade e celeridade de adsorção da molécula. Entretanto, devido ao limite de detecção do instrumento analítico utilizado para detecção da toxina, não foi possível obter mais pontos experimentais produzidos com maiores doses de carbono ativado.

No entanto, tendo em vista tal percalço, os resultados obtidos indicam que o processo de adsorção de CYN foi favorável em ambos os carbonos ativados, com valores do fator RL do modelo de Langmuir compreendidos entre 0 e 1. Em outra perspectiva, valores 1/n menores que 1 podem indicar processo de adsorção favorável mesmo para baixas concentração iniciais de adsorvente (Ray, Rashi e Kumar, 2020).

Com relação ao desempenho dos carbonos ativados, a superioridade do CA_{HT} é verificada em todos os ajustes, apresentando capacidade máxima de adsorção de CYN em monocamada saturada de Langmuir (q_{max}) de 2,5 µg/mg e constante de adsorção de Freundlich (K_F) de 1,77 (µg/mg)(L/µg)^{1/n}. Para o CA_{Ox} os valores de q_{max} e K_F foram, respectivamente, 1,9 µg/mg e 1,13 (µg/mg)(L/µg)^{1/n}.

Além disso, o maior valor do parâmetro K_L verificado para os ensaios realizados com o carbono ativado CA_{HT} (1,93) pode ser indicativo de uma maior afinidade da superfície deste adsorvente com a molécula de CYN (para os ensaios com CA_{Ox}, o valor de K_L verificado foi de 0,76). Neste ponto, é válido mencionar que o parâmetro K_L é considerado um indicativo da intensidade da adsorção.

Com base no modelo de Langmuir, foram, então, calculadas as doses (D) necessárias para reduzir a concentração inicial de toxina de 15 µg/L (C_0) ao valor máximo de 1µg/L (C_e) em água potável permitido pela Portaria de Consolidação GM/MS n° 888, de 4 de Maio de 2021 (Equação 5.1).

$$D = \frac{1 + K_L C_e}{(C_0 - C_e) * q_{max} K_L C_e} \quad (\text{Equação 5. 1})$$

Como resultado, foram obtidas doses de 8,5 e 16,6 mg/L de CA_{HT} e CA_{Ox}, respectivamente, visando a aplicação na forma pulverizada nas mesmas condições de agitação, temperatura e pH empregadas nos ensaios em escala de bancada, para aplicação em água de estudo ideal, composta por matriz de água ultrapura (Milli Q) enriquecida com solução padrão de CYN. Entretanto, é válido ressaltar que tais doses devem aumentar consideravelmente em condições reais de aplicação, dada a presença de matéria orgânica.

5.2.2.2 - Ensaios no equilíbrio de adsorção de CYN em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada

Os percentuais de remoção de CYN na AE2 em função das doses de CA_{HT} e CA_{Ox} são apresentados na Figura 5.15. A comparação deste gráfico com o da Figura 5.13, referente aos ensaios em matriz de água ultrapura, revela que a presença de matéria orgânica na matriz da água do Lago afetou o potencial de remoção da toxina. Para uma dose de 7 mg/L, por exemplo, houve remoção de 47% de CYN pelo CA_{HT} em matriz de água do Lago Paranoá

ultrafiltrada, enquanto o percentual de remoção para esta mesma dosagem, em matriz de água ultrapura, foi de 90%. Já para o carbono ativado CA_{Ox} a redução foi de 41% a partir da matriz da água do Lago e de 71% para a matriz de água ultrapura. Ademais, assim como em matriz de água ultrapura, o CA_{HT} apresentou maiores percentuais de remoção para todas as doses avaliadas.

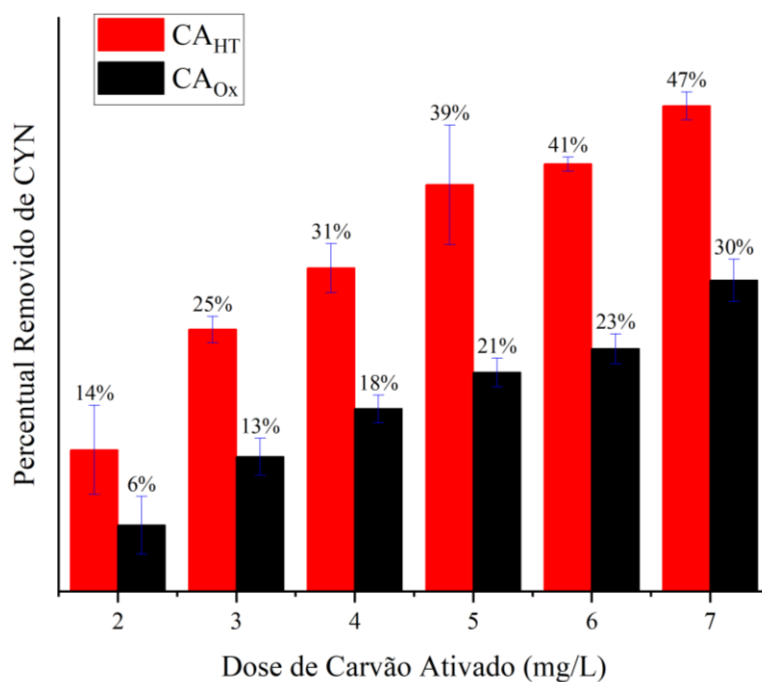


Figura 5. 15. Remoção média de CYN, no equilíbrio, em função da dose de carbono ativado aplicada nos ensaios de adsorção em matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada (AE2). Concentração inicial média de CYN (CA_{HT}) = 16,10 $\mu\text{g/L}$; concentração inicial média de CYN (CA_{Ox}) = 16,15 $\mu\text{g/L}$; COT média matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada = 3,8 mg/L ; pH inicial médio da água de estudo = 6,54; temperatura ambiente média = 23,5 $^{\circ}\text{C}$.

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção no equilíbrio também foram ajustados aos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson; no entanto, por conta da baixa remoção de toxina, os dados experimentais não geraram ajustes de qualidade. Visando obter resultados melhores, novos ensaios foram desenvolvidos, dessa vez com doses de carbono de 5, 15, 20, 30, 40 e 50 mg/L , porém, devido a dificuldades com o instrumento analítico utilizado para quantificação de CYN, não foi possível apresentar novas isothermas de adsorção de CYN na AE2 em tempo hábil.

É importante lembrar que os resultados dos ensaios de adsorção, tanto os cinéticos como os ensaios no equilíbrio, são dependentes não só das características do material adsorvente, mas também das condições de execução e de água de estudo o que não favorece a comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho com os observados por outros autores que avaliaram a remoção da toxina.

5.3 - ENSAIOS RÁPIDOS EM COLUNA DE ESCALA REDUZIDA (ERCER)

Os ensaios ERCER foram desenvolvidos com o carbono ativado CA_{HT}, por ser o adsorvente que apresentou melhor desempenho em termos de cinética e de capacidade de adsorção no equilíbrio quando aplicado na forma pulverizada em reatores agitados. A água de estudo foi preparada conforme AE 2, usando matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada enriquecida com extrato lisado de CYN almejando uma concentração inicial de 15 µg/L.

Os parâmetros considerados para a coluna escala real, bem como os parâmetros de projeto e operação da coluna reduzida já estão descritos na Tabela 4.1. A coluna reduzida foi dimensionada considerando a difusividade intrapartícula como proporcional, em que o mecanismo de difusividade intrapartícula varia conforme o diâmetro da partícula adsorvente, resultando em uma relação entre escalas (D_{psc}/D_{plc}) de 0,22.

Os resultados das condições monitoradas (pressão à montante da coluna e a vazão efluente) e os valores residuais de concentração de CYN são reportados na Tabela 5.8.

Tabela 5. 8. Valores médios dos parâmetros monitorados nos ensaios ERCER.

Tempo (h)	VL médio ¹	CYN (µg/L)	Pressão (bar)	Vazão (mL/min)
0,1	153	0,00	0	50,2
0,2	307	0,00		50,8
0,3	460	0,24		50,6
0,5	767	0,59		50,4
1,0	1533	0,70	0,2	50,6

1,5	2300	0,77		50,3
2	3066	0,85		50,3
3	4600	1,07		50,4
4	6133	1,45		50,1
5	7666	2,90	0,6	50,5
6	9199	3,51		50,1
7	10733	4,33		50,3
8	12266	6,63	1,0	50,3
10	15332	9,32		50,2
12	18399	10,98		50,1
14	21465	11,47	2,0	49,7
16	24532	13,99		47,7

¹Relação entre volume de água tratada em um intervalo de tempo “t” e volume do leito de carbono ativado.

A duração total dos ensaios foi de, aproximadamente, 16 horas, sendo necessária a interrupção da operação da coluna devido à elevação da pressão a montante (2 bar ou, aproximadamente, 20,4 mca), o que levou à ocorrência de vazamento de água na canalização de alimentação e, conseqüente, desestabilização do leito. Não foram observadas variações significativas de temperatura, pH ou vazão de operação (Tabela 5.8). A Figura 5.16 ilustra a curva de ruptura obtida pelos valores experimentais médios observados nos ensaios ERCER realizados.

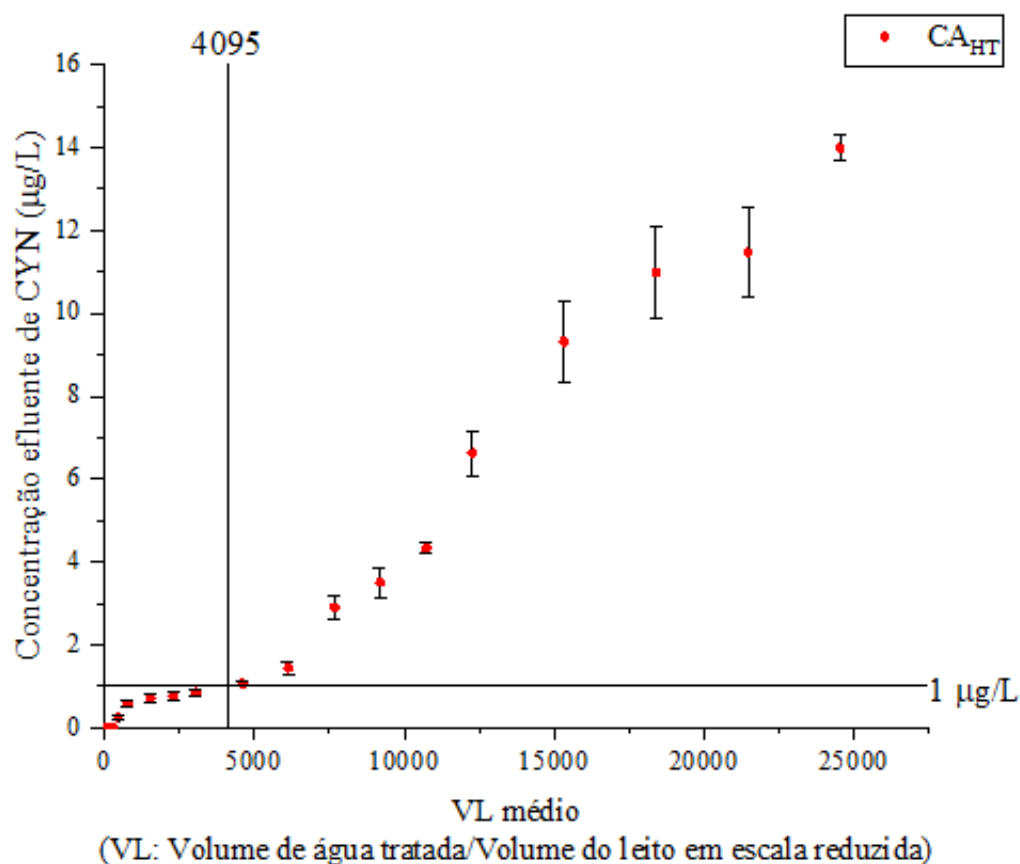


Figura 5. 16. Curva de ruptura obtida nos ensaios ERCER como os valores médios da concentração de CYN no efluente da coluna e o desvio padrão. Concentração inicial média de CYN = 15,67 µg/L; turbidez inicial média da água de estudo AE2 = 0,911; vazão inicial = 50,15 mL/min; pH inicial = 6,55; temperatura ambiente = 25,3°C.

A ruptura foi considerada quando a concentração de CYN no efluente da coluna ultrapassou o valor máximo permitido de 1 µg/L na legislação brasileira. O comprimento médio da zona transferência de massa na coluna reduzida (Equação 4.4) foi igual a 1,95 cm, que significa que 78% do comprimento do leito (2,5 cm) foi aproveitado. Além disso, nota-se que as curvas apresentaram uma inclinação menos acentuada nos estágios iniciais dos ensaios, seguida por uma elevação gradual da concentração efluente de CYN. Segundo Ceçen e Aktas (2011), curvas com inclinação longa e gradual sugerem zonas de transferência de massa extensas ao longo do leito.

A ruptura ocorreu em um valor de VL médio (Equação 4.2) igual a 4095. O tempo de ruptura da coluna em escala real hipotética foi, então, estimado multiplicando o valor do VL médio pelo valor do TCLV de projeto em escala real de 10 minutos, o que resultou um tempo de

ruptura em escala real de 28,4 dias e uma taxa de utilização (Equação 4.3) do CA_{HT} igual a $102,56 \text{ g/m}^3$.

Como discutido na seção 3.4, somente Antonietti e Ginoris (2022) avaliaram a adsorção de CYN em colunas de carbono ativado granular em leito fixo, aplicando, para tanto, o modelo matemático HSDM e ensaios em colunas do leito de espessura reduzida (*SBA*) em escala de bancada. Os autores estimaram a vida útil de ~185 dias para uma coluna de carbono ativado granular de madeira com diâmetro médio de 0,855mm, em um sistema de adsorção pós-filtração projetado para um TCLV de 10 minutos operando com vazão de 700 L/s no tratamento de água superficial ultrafiltrada com concentração afluyente de CYN igual a 15 $\mu\text{g/L}$. Apesar da grande diferença nos resultados do tempo de ruptura obtidos no presente trabalho e por Antonietti e Ginoris (2022), é válido salientar que o método aplicado por esses autores foi distinto. Além disso, as estimativas do modelo HSDM foram realizadas com base em parâmetros de transferência de massa, K_f e D_s , obtidos em ensaios *SBA* com elevada concentração de toxina (100 $\mu\text{g/L}$). Dessa forma, comparações mais pertinentes são prejudicadas, sendo interessante investigar o impacto da concentração inicial de toxina na dedução desses parâmetros.

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos, tem-se:

- O tratamento com HNO_3 sob refluxo e o tratamento térmico em atmosfera inerte a $850\text{ }^\circ\text{C}$ permitiram incrementar e reduzir consideravelmente o teor de grupos ácidos oxigenados na superfície do adsorvente, respectivamente. Assim, foram obtidos dois carbonos ativados com PCZ bastante distintos: um deles com PCZ bastante reduzido, 3,5, resultado de sua elevada acidez; outro, com PCZ de 6,1, ou seja, com baixa acidez.
- Tanto o tratamento com HNO_3 como o tratamento térmico levaram a redução da porosidade e área superficial específica (A_{BET}) do carbono ativado original (CA_{54}).
- Em ambas as águas de estudos avaliadas, os dados experimentais obtidos nos ensaios cinéticos com os dois carbonos ativados se ajustaram adequadamente aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com valores de R^2 superiores a 0,9, com ajuste ligeiramente superior ao modelo de pseudo-segunda ordem.
- De acordo com os modelos de Boyd e de difusão intrapartícula, tanto a difusão no filme como a difusão intrapartícula (difusão nos poros e difusão superficial) desempenham papel importante na agilidade dos fenômenos de transferência de massa de CYN em ambos os carbonos ativados. No entanto, a difusão intrapartícula demonstrou ser a etapa de difusão mais lenta, controlando a adsorção da toxina.
- Os dados experimentais de adsorção no equilíbrio de ambos os carbonos ativados se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Langmuir nas duas águas de estudo, sugerindo que a adsorção da toxina ocorreu em monocamada sem interação de espécies adsorvidas adjacentes.
- Apesar da menor porosidade e área superficial em relação a CA_{Ox} , o CA_{HT} apresentou melhor desempenho nos ensaios cinéticos e de adsorção no equilíbrio em ambas as

águas de estudo avaliadas, sugerindo que para águas com pH próximo a neutralidade (6,5) o uso de carbonos ativados básicos ou com superfícies mais neutras, como o CA_{HT} (PCZ 6,1) proporcionariam melhor afinidade com as moléculas de CYN, que devem interagir com a superfície adsorvente, preferencialmente, a partir de interações dispersivas hidrofóbicas.

- De forma geral, com base nos ensaios de adsorção, fica evidente que a presença de matéria orgânica, seja ela natural ou oriundo da lise celular, afeta a qualidade de adsorção da toxina para ambos os carbonos ativados, sobretudo para o CA_{Ox}, reduzindo as capacidades de adsorção no equilíbrio e percentuais de remoção da toxina em diferentes doses de adsorvente.
- Os resultados da execução do ensaio rápido em coluna de escala reduzida (ERCER) permitiram estimar um tempo de ruptura, de aproximadamente, 28 dias, para uma coluna adsorvedora pós-filtração projetada para um TCLV de 10 minutos e diâmetro médio de grãos de 0,855 mm, operando com uma TAS de 200 m/d no tratamento de água superficial ultrafiltrada com concentração de toxina de 15 µg/L, o que representa uma taxa de utilização de carbono ativado igual a 102,56 g/m³.

Como sugestões para trabalhos futuros, tem-se:

- Executar ensaios de adsorção no equilíbrio em água de estudo com matriz de água do Lago Paranoá ultrafiltrada, com o objetivo de se obter os ajustes aos modelos de isotermas e conhecer a capacidade de adsorção dos carbonos CA_{HT} e CA_{Ox} nessas condições;
- Realizar testes em escala piloto visando confirmar o tipo de difusividade intrapartícula aplicada aos ensaios ERCER do presente trabalho;
- Realizar ensaios em coluna de escala reduzida variando parâmetros de projeto como taxa de aplicação superficial, diâmetro médio dos grãos de carbono ativado e tempo de contato de leito vazio com objetivo de otimizar o projeto das colunas em escala real e obter melhores taxas de utilização de carbono ativado granular;

- Realizar ensaios em coluna de escala reduzida com diferentes concentrações de toxina visando avaliar o efeito das variações na concentração inicial nas curvas de ruptura, seja das colunas reduzidas, seja das colunas em escala real;
- Realizar levantamento de custos para produção e aplicação dos carbonos ativados sintetizados pelo presente trabalho, visando sua aplicação em ETAs reais com diferentes capacidades e para diferentes cenários de contaminação, incluídas as variações sazonais.
- Investigar o desempenho e taxas de utilização dos carbonos ativados para águas de estudos com presença concomitante de outros poluentes além da CYN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbas, T., Kajjumba, G. W., Ejjada, M., Masrura, S. U., Marti, E. J., Jones-Lepp, T. (2020). “Recent Advancements in the Removal of Cyanotoxins from Water Using Conventional and Modified Adsorbents-A Contemporary Review.” In: *Water*. 12. 2756.
- Adamski M, Wołowski K, Kaminski A, Hindáková A. (2020). “Cyanotoxin cylindrospermopsin producers and the catalytic decomposition process: A review.” In: *Harmful Algae*, 98:101894.
- Adamski, M., Chrapusta, E., Bober, B., Kaminski, A., Białczyk, J. (2014). “Cylindrospermopsin: Cyanobacterial Secondary Metabolite. Biological aspects and potential risk for human health and life.” In: *Oceanol. Hydrobiol. Stud.*, 43, 442–449.
- Adamski, Michal, Zmudzki, P., Chrapusta, E., Bober, B., Kaminski, A., Zabaglo, K., Latkowska, E., Białczyk, J. (2016). “Effect of pH and temperature on the stability of cylindrospermopsin. characterization of decomposition products.” In: *Algal Res.* 15,129–134.
- Aguilera A., Berrendero Gómez E., Kaštovský J., Echenique O. R., Salerno L. G. (2018). “The polyphasic analysis of two native *Raphidiopsis* isolates supports the unification of the genera *Raphidiopsis* and *Cylindrospermopsis* (Nostocales,Cyanobacteria).” In: *Phycologia*, 57:2, 130-146.
- Alvarez-Merino, M.A., López-Ramón, V., Moreno-Castilla, C. (2005). “A study of the static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions.” In: *J. Colloid Interface Sci.* 288(2):335-41.
- Antonietti, C., Ginoris, Y. (2022). “Removal of Cylindrospermopsin by Adsorption on Granular Activated Carbon, Selection of Carbons and Estimated Fixed-Bed Breakthrough.” In: *Water*. 14. 1630. 10.3390/w14101630.
- APHA. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20 ed.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Araújo, L., Coutinho, A.R., Mendez, M., Moruzzi, R., Calijuri, M., Cunha, D. (2018). “Caracterização e avaliação de fatores que determinam a remoção de microcistina-LR em carbono ativado granular produzido a partir de diferentes matérias-primas.” In: *Engenharia Sanitária e Ambiental*.

- Arden, S., Ma, X., Brown, M. (2018). “Holistic Analysis of Urban Water Systems in the Greater Cincinnati Region: (2) Resource Use Profiles by Emergy Accounting Approach.” In: *Water Research X*, 100012.
- ASTM. (1996). *Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*. American Society for Testing and Materials, n. D2854-96.
- ASTM. (2008). Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. American Society for Testing and Materials, n. D6586-03.
- ASTM. (2014). Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. American Society for Testing and Materials, n. D3860-98 (Reapproved 2014).
- AWWA. American Water Works Association. (2011). *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*. 6. ed. New York: American Water Works Association and McGraw-Hill Inc.
- Azizan, S. (2004). “Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis.” In: *J. Colloid Interface Sci.*, 276, 47–52.
- Bandosz, T.J., Ania, C.O. (2004). “Surface chemistry of activated carbons and its characterization”, Capítulo 4, Editor(s): Teresa J. Bandosz. In: *Interface Science and Technology*, Elsevier, Volume 7, 2006, Pages 159-229.
- Banker, R., Carmeli, S. e Werman, M. (2001). “Uracil moiety is required for toxicity of the cyanobacterial hepatotoxin cylindrospermopsin.” In: *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 62(4), 281–288.
- Bittencourt-Oliveira, M. C., D., Piccin-Santos, V., Moura, A. N., Aragão-Tavares, N. K., Cordeiro-Araújo, M. K. (2014). “Cyanobacteria, microcystins and cylindrospermopsin in public drinking supply reservoirs of Brazil.” *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 86, 297–310.
- Bittencourt-Oliveira, M. d. C., Piccin-Santos, V., Kujbida, P. e Moura, A. d. N. (2011). “Cylindrospermopsin in Water Supply Reservoirs in Brazil Determined by Immunochemical and Molecular Methods.” In: *Journal of Water Resource and Protection*, 3(6), 349-355.
- Blahova, L., Sehnal, L., Lepsova-Skacelova, O., Szmucova, V., Babica, P., Hilscherova, K., *et al.* (2021). “Occurrence of cylindrospermopsin, anatoxin-a and their homologs in the southern Czech Republic – Taxonomical, analytical, and molecular approaches.” In: *Harmful Algae*, **Volume 108**, 2021, 102101, ISSN 1568-9883.

- Boehm, H.P. (1994). “Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons.” In: *Carbon*, 32, 759-769.
- Bormans, M.; Lengronne, M.; Brient, L.; Duval, C. (2014). “Cylindrospermopsin accumulation and release by the benthic cyanobacterium *Oscillatoriasp.* PCC 6506 under different light conditions and growth phases.” In: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 92, 243–247.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., Myers Júnior, L. S. (1947). “The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites.” In: *II: Kinetics. Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836-2848.
- BRASIL, Ministério da Saúde. (2021). *Portaria de Consolidação GM/MS nº 888, de 4 de Maio de 2021. Controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.* Diário Oficial da União, Brasília (07 de Maio).
- Buratti, F. M., Manganelli, M., Vichi, S., Stefanelli, M., Scardala, S., Emanuela, T., Funari, E. (2017). “Cyanotoxins: producing organisms, occurrence, toxicity, mechanism of action and human health toxicological risk evaluation.” In: *Archives of Toxicology*, v. 91, n. 3, p. 1049–1130.
- Campos, N.F., Barbosa, C.M., Rodríguez-Díaz, J.M., Duarte, M.M. (2018). “Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies.” In: *Adsorption Science & Technology*, 36(7-8):1405-1421.
- Cantoni, B., Turolla, A., Wellmitz, J., Ruhl, A.S., Antonelli, M. (2021). “Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics.” In: *Sci Total Environ.* 15;795:148821.
- Castro-Muniz, A., Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D. (2011). “Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA.” In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 361, Issue 1, Pages 307-315.
- Çeçen, F., Aktas, Ö. (2011). *Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment.* John Wiley & Sons. 388 pages, ISBN: 978-3-527-32471-2.
- Chiswell, R. K., Shaw, G. R., Eaglesham, G., Smith, M. J., Norris, R. L., Seawright, A. A., Moore, M. R. (1999). “Stability of cylindrospermopsin, the toxin from the cyanobacterium, *cylindrospermopsis raciborskii*: Effect of pH, temperature, and sunlight on decomposition.” In: *Environmental Toxicology*, 14(1), 155–161.

- Chorus, I.; Welker, M. (2021). “Toxic Cyanobacteria in Water.” In: A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management. Second Edition. (ed.) *CRC Press*.
- Chowdhury, Z., Summers, R. S., e Westerhoff, G. P. (2012). “Activated Carbon: Solution for Improving Water Quality.” In: *AWWA - American Water Works Association*.
- Crittenden, J. C.; Berrigan, J. K.; Hand, D. W. (1986). “Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity.” In: *Journal (Water Pollution Control Federation)*. p. 312-319.
- Crittenden, J. C.; Reddy, P. S.; Arora, H.; Trynoski, J.; Hand, D. W.; Perram, D. L.; Summers, R. S. (1991). “Predicting GAC Performance With Rapid Small-Scale Column Tests.” In: *Journal - American Water Works Association*. v. 83, n. 1, p. 77–87.
- Crittenden, J., Berrigan, J., Hand, D., Lykins, B. (1987). “Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Non-Constant Diffusivities.” In: *Journal of Environmental Engineering* .113.
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglou, G. (2012). *MWH’s Water Treatment: Principles and Design*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, p. 1901.
- De la Cruz, A. A., Hiskia, A., Kaloudis, T., Chernoff, N., Hill, D., Antoniou, M. G., Dionysiou, D. D. (2013). “A review on cylindrospermopsin: The global occurrence, detection, toxicity and degradation of a potent cyanotoxin.” In: *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 15(11), 1979–2003.
- Delgado, L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C., (2012). “The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water treatment preparation using activated carbon - a review.” In: *Science of the Total Environment*. 435, 509-525.
- Di Bernardo, L.; Dantas, A.D.; Voltan, P.E.N. (2017). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. 3rd ed.; LDIBE: São Carlos, Brasil.
- Dixon, M. B., Richard, Y., Ho, L., Chow, C.W., O'Neill, B.K., Newcombe, G. (2011). “A coagulation-powdered activated carbon-ultrafiltration--multiple barrier approach for removing toxins from two Australian cyanobacterial blooms.” In: *J Hazard Mater.*,186(2-3):1553-9.
- Dolomanov, O.V. , Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H. (2009) “OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program.” In: *Journal of Applied Crystallography*, 42(2):339-41.

- Durkic, T., Peric, A., Lausevic, M., Dekanski, A., Neskovic, O., Veljkovic, M., Lause, Z. (1997). "Boron and phosphorus doped glassy carbon: I. Surface properties." In: *Carbon*, 35 (1997), pp. 1567-1572.
- El-Naas, M., Alhaija, M.A. (2013). "Modelling of adsorption processes." In: *Mathematical Modelling*. 579-600.
- Ezzati, G., Healy, M.G., Christianson, L., Daly, K., Fenton, O., Feyereisen, G., Thornton, S., Callery, O. (2020). "Use of rapid small-scale column tests for simultaneous prediction of phosphorus and nitrogen retention in large-scale filters." In: *Journal of Water Process Engineering*, Volume 37, 2020, 101473.
- Falconer, I. R., Humpage, A. R. (2006). "Cyanobacterial (blue-green algal) toxins in water supplies: Cyndrospermopsins." In: *Environmental Toxicology: An International Journal*, 21(4), 299–304
- Falconer, I. R., Hardy, S. J., Humpage, A. R., Froschio, S. M., Tozer, G. J., Hawkins, P. R. (1999). "Hepatic and renal toxicity of the blue-green alga (cyanobacterium) *Cylindrospermopsis raciborskii* in male Swiss Albino mice." In: *Environmental Toxicology*, 14(1), 143–150.
- Ferreira, M.A., Brandão, C.C.S., Ginoris, Y.P. (2021). "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):604.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R, Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M. (1999). "Modification of the surface chemistry of activated carbons." In: *Carbon*, Volume 37, Issue 9, Pages 1379-1389, ISSN 0008-6223.
- Fonseca, I. R., Valencia-Cárdenas, D., Prauchner, M. J., Ginoris, Y. P. (2019). "Removal of Cyndrospermopsin by Adsorption onto Activated Carbon Synthesized from Coconut Shell." In: *11th Eastern European Young Water Professionals Conference IWA YWP*. Prague. v. único. p. 153-160.
- Foo, K. Y., Hameed, B. H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems." In: *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Francischetti, J. (2010). *Influência das características físico-químicas de carbonos ativados na adsorção de saxitoxinas*. Tese de Doutorado. Programa de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 182p.

- Garrido, J., Linares-Solano, A., Martin-Martinez, J.M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Torregrosa, R. (1987). "Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons." In: *Langmuir*, 3 (1), 76-81.
- Gokce, Y., Aktas, Z. (2014). "Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol." In: *Applied Surface Science*, Volume 313, Pages 352-359.
- González-Blanco C, Dörr FA, Albuquerque R, Onuki J, Pinto E. (2020). "Alternative Isolation Protocol for Desulfo and Zwitterionic Cyindrospermopsin Alkaloids and Comparison of Their Toxicity in HepG2 Cells." In: *Molecules*, 25(13):3027.
- Gorgulho, H., Mesquita, J., Gonçalves, F., Pereira, M., Figueiredo, J. (2008). "Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption." In: *Carbon*. 46. 1544-1555.
- Griffiths, D.J., Saker, M.L. (2003). "The Palm Island mystery disease 20 years on: a review of research on the cyanotoxin cyindrospermopsin." In: *Environ. Toxicol.* 18, 78e93.
- Hand, D., Crittenden, J., Thacker, W.E. (1984). "Simplified models for design of fixed-bed adsorption systems." In: *J. Environ. Eng.* 110, 440-456.
- Ho, L., Lambling, P., Bustamante, H., Duker, P., Newcombe, G. (2011). "Application of powdered activated carbon for the adsorption of cyindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies." In: *Water Research*, 45(9), 2954-2964.
- Ho, L., Slyman, N., Kaeding, U., Newcombe, G. (2008). "Optimizing PAC and chlorination practices for cyindrospermopsin removal." In: *Journal AWWA*, 100, 88-96.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998). "A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents." In: *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 76, Issue 4, Pages 332-340.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1999). "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes." In: *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Hu, Q., Wang, Q., Feng, C., Zhang, Z., Lei, Z., Shimizu, K. (2018). "Insights into mathematical characteristics of adsorption models and physical meaning of corresponding parameters." In: *J. Mol. Liq.* 254, 20-25.
- Huisman, J., Codd, G. A., Paerl, H. W., Ibelings, B. W., Verspagen, J. M., Visser, P. M. (2018). "Cyanobacterial blooms". In: *Nature Reviews Microbiology*, 16(8), 471-483.
- Humpage, A. R., Falconer, I. R. (2003). "Oral toxicity of the cyanobacterial toxin cyindrospermopsin in male Swiss albino mice: Determination of no observed adverse

- effect level for deriving a drinking water guideline value.” In: *Environmental Toxicology*, 18(2), 94–103.
- Humpage, A. R., Fontaine, F., Froscio, S., Burcham, P., Falconer, I. R. (2005). “Cylindrospermopsin genotoxicity and cytotoxicity: Role of cytochrome P-450 and oxidative stress.” In: *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 68(9), 739–753.
- Humpage, A., Fastner, J. (2021). “Cylindrospermopsins”. In: Toxic cyanobacteria in Water. (ed.) *CRC Press*, 2, 53–71.
- Islam, M.A., Chowdhury, M.A., Mozumder, M.S.I., Uddin, M.T. (2021). “Langmuir Adsorption Kinetics in Liquid Media: Interface Reaction Model.” In: *ACS Omega.*, 6(22):14481-14492.
- Jiang, H., Yang, Y., Yu, J. (2020). “Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns.” In: *Separation and Purification Technology*, 241, 116682.
- Kajjumba, W.G., Emik, S., Öngen, A., *et al.* (2019). “Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application.” In: *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen.
- Kalijadis, A., Vukcevi, M., Jovanovic, Z., Laušević, Z., Laušević, M. (2011). “Characterization of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature programmed desorption.” In: *Journal of the Serbian Chemical Society*. 76. 757-768.
- Kelley, T.M. (2017). “Using Rapid Small Scale Column Testing to Evaluate Granular Activated Carbon Adsorption of Cyanotoxins from Drinking Water.” Chemical and Environmental Engineering of the College of Engineering and Applied Science. University of Cincinnati.
- Kólová, A., Stejskalová, L. (2022). “A review article of Rapid Small-Scale Column Tests.” In: *VTEI*. 10.46555/VTEI.2022.05.003.
- Lagergren, S. (1898). “Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe.” In: *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, 2:15.
- Lahaye, J. (1998). “The chemistry of carbon surfaces.” In: *Fuel*, Volume 77, Issue 6, Pages 543-547.
- Lei, L., Peng, L., Huang, X., Han, B.P. (2014). “Occurrence and dominance of *Cylindrospermopsis raciborskii* and dissolved cylindrospermopsin in urban reservoirs

- used for drinking water supply, South China.” In: *Environ Monit Assess*, 186(5):3079-90.
- Li, N., Ma, X., Zha, Q., Kim, K., Chen, Y., Song, C. (2011). “Maximizing the number of oxygen-containing functional groups on activated carbon by using ammonium persulfate and improving the temperature-programmed desorption characterization of carbon surface chemistry.” In: *Carbon*, 49, 5002-5013.
- Li, Y., Zhang, X., Yang, R., Li, G., Hu, C. (2016). “Removal of dyes from aqueous solutions using activated carbon prepared from rice husk residue.” In: *Water Sci Technol.*, 73(5):1122-8.
- Lima, L., Baêta, B.E., Lima, D.R., Afonso, R.J., de Aquino, S.F., Libânio, M. (2016). “Comparison between two forms of granular activated carbon for the removal of pharmaceuticals from different waters.” In: *Environ Technol.* 37(11):1334-45
- Limousin, G., Gaudet, J-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, Mohamed. (2007). “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement.” In: *Applied Geochemistry*. 22. 249-275.
- Liu, Y. (2017). *Treatment of the Cyanotoxins Cylindrospermopsin, Microcystin-LR, and Anatoxin-a by Activated Carbon in Drinking Water*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Waterloo: University of Waterloo, Ontario, Canadá.
- Ma, L., Peng, F., Li, H., Wang, C., Yang, Z. (2019). “Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto granular activated carbon in water: isotherms, thermodynamics, kinetics, and influencing factors.” In: *Water Sci Technol.*, 80(4):644-653.
- Mariano, D. J. K.; Brandão, C. C. S.; Vizzoto, C. S. (2014). “Remoção de cilindrospermopsina por meio de adsorção em carbono ativa (Estudo de Caso).” In: *XII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. (2006). “Introduction to the Scope of the Text.” In: *Activated Carbon*. Elsevier. doi:10.1016/B978-008044.
- Mashile, P. P., Dimpe, M. K., Nomngongo, P. N. (2019). “Application of waste tyre-based powdered activated carbon for the adsorptive removal of cylindrospermopsin toxins from environmental matrices: Optimization using response surface methodology and desirability function.” In: *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 1–7.
- Mazmouz, R., Chapuis-Hugon, F., Pichon, V., Méjean, A., Ploux, O. (2011). “The Last Step of the Biosynthesis of the Cyanotoxins Cylindrospermopsin and 7-

- epiCylindrospermopsin is Catalysed by CyrI, a 2-Oxoglutarate-Dependent Iron Oxygenase.”. In: *ChemBioChem*, 12(6), 858–862.
- Medeiros, L. E. (2021). *Entendendo a distribuição atual e futura da cianobactéria Raphidiopsis raciborskii no Brasil*. (2021). Trabalho de Conclusão de Curso em Ecologia. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.
- Merel, S., Clément, M., Thomas, O. (2010). “State of the art on cyanotoxins in water and their behaviour towards chlorine”. In: *Toxicon*, 55(4), 677–691.
- Merel, S., Walker, D., Chicana, R.; Snyder, S., Baurès, E., Thomas, O. (2013). “State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins.” In: *Environment International*, 2013, v. 59, p. 303–327.
- Merle, T., Knappe, D., Pronk, W., Vogler, B., Hollender, J., Gunten, U. (2020). “Assessment of the breakthrough of micropollutants in full-scale granular activated carbon adsorbers by rapid small-scale column tests and a novel pilot-scale sampling approach.” In: *Environmental Science: Water Research & Technology*. 6. 10.1039/DOEW00405G.
- Nascimento, R. F. D.; Lima, A. C. A. D.; Vidal, C. B.; Melo, D. D. Q.; Raulino, G. S. C. (2020). “Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.” 2ª Edição ed. Fortaleza.
- Norris, R.L., Seawright, A.A., Shaw, G.R., Senogles, P., Eaglesham, G.K., Smith, M.J., Chiswell, R.K., Moore, M.R. (2002). “Hepatic xenobiotic metabolism of cylindrospermopsin in vivo in the mouse.” In: *Toxicon*, 40(4):471–476.
- Ohtani, I., Moore, R. E., Runnegar, M. T. C. (1992). “Cylindrospermopsin: a potent hepatotoxin from the blue-green alga *Cylindrospermopsis raciborskii*”. In: *Journal of the American Chemical Society*, 114(20), 7941–7942.
- OMS, Organização Mundial da Saúde. (2003). “Guidelines for safe recreational water environments”. OMS, 1, 118–127.
- OMS. Organização Mundial da Saúde. (2020). “Cyanobacterial toxins: Cylindrospermopsin.” In: *Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality and Guidelines for Safe Recreational Water*. OMS, 1, 1–39.
- Onstad, G. D.; Strauch, S.; Meriluoto, J.; Codd, G. A.; Gunten, U. Von. (2007). “Selective oxidation of key functional groups in cyanotoxins during drinking water ozonation.” In: *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 12, p. 4397–4404, 15 jun. 2007.
- Park, J.; Regalbuto, J. R. (1995). “A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness.” In: *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 175, n. 1, p. 239–252.

- Park, M., Wu, S., Lopez, I. J., Chang, J. Y., Karanfil, T., Snyder, S. A. (2019). “Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics.” In: *Water Research*, 115364.
- Park, S-J., Jang, Y-S. (2002). “Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI).” In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 249, Issue 2, Pages 458-463.
- Patel, H. “Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review.” In: *Appl Water Sci* 9, 45.
- Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, A. (2009). “Theoretical Models of Sorption Kinetics Including a Surface Reaction Mechanism: A Review.” In: *Adv. Colloid Interface Sci.*, 152, 2–13.
- Poddar, M., Mahindrakar, A.B. (2013). “A Review on the Use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on Predicting Adsorption of Various Contaminants.” In: *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 3, 77-85.
- Poniedziałek, B., Rzymiski, P., Wiktorowicz, K. (2012). “First report of cylindrospermopsin effect on human peripheral blood lymphocytes proliferation in vitro.” In: *Central-European Journal of Immunology*, 37(4), 314–317.
- Prauchner, M.J., Rodríguez-Reinoso, F. (2012). “Chemical versus physical activation of coconut shell: a comparative study.” In: *Microporous and Mesoporous Materials*, 152:163-71.
- Prauchner, M.J., Sapag, K. and Rodriguez- Reinoso,F. (2016). “Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂.” In: *Carbon*, Volume 110, Pages 138-147.
- Preußel, K.; Wessel, G.; Fastner, J.; Chorus, I. (2009). “Response of cylindrospermopsin production and release in *Aphanizomenon flos-aquae* (Cyanobacteria) to varying light and temperature conditions.” In: *Harmful Algae*, 8, 645–650.
- Qiu, C., Jiang, L., Gao, Y., Sheng, L. (2023). “Effects of oxygen-containing functional groups on carbon materials in supercapacitors: A review.” In: *Materials & Design*, Volume 230, 2023, 111952.
- Ray, S.S., Rashi, G., Kumar, N. (2020). “Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics.” In: *Micro and Nano Technologies, Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, Elsevier, Pages 101-118, ISBN 9780128219591.

- Razdyakonova, G.I., Kokhanovskaya, O., Likholobov, V.A. (2015). "Influence of Environmental Conditions on Carbon Black Oxidation by Reactive Oxygen Intermediates." In: *Procedia Engineering*. 113. 43-50.
- Rodríguez-Reinoso, F., Garrido, J., Martín-Martínez, J-M., Molina-Sabio, M., Torregrosa, R. (1989). "The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons." In: *Carbon*, Volume 27, Issue 1, Pages 23-32.
- Rosado, M. T. L. (2022). *Utilização do SISAGUA e SNIRH para avaliação da qualidade de água com foco em cianobactérias e cianotoxinas*. Trabalho de Conclusão de Curso. Brasília: Universidade de Brasília, Brasil.
- Rosas, J.M, Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. (2009). "HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid." In: *Fuel*, Volume 88, Issue 1, Pages 19-26, ISSN 0016-2361.
- Ruckenstein E, Li Z.F. (2005). "Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization." In: *Adv Colloid Interface Sci*. 113(1):43-63
- Rucker, J.; Stuken, A.; Nixdorf, B.; Fastner, J.; Chorus, I.; Wiedner, C. (2007). "Concentrations of particulate and dissolved cylindrospermopsin in 21 Aphanizomenon-dominated temperate lakes." In: *Toxicon*, 50, 800–809.
- Rzymiski, P., Poniedziatek, B. (2014). "In search of environmental role of cylindrospermopsin: A review on global distribution and ecology of its producers." In: *Water Research*. 66, 320-337.
- Sahoo, T.R., Prelot, B. (2020). "Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology." In: *Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. Elsevier, Pages 161-222, ISBN 9780128184899.
- Salame, I.I., Bandosz, T. J. (1999). "Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation." In: *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 210, Issue 2, Pages 367-374.
- Salame, I.I., Bandosz, T.J. (2001). "Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations." In: *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 240, Issue 1, Pages 252-258.

- Santiago, M., Stüber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Font, J. (2005). “Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol.” In: *Carbon*, Volume 43, Issue 10, Pages 2134-2145.
- Scarlett, K. R., Kim, S., Lovin, L. M., Chatterjee, S., Scott, J. T., Brooks, B. W. (2020). “Global scanning of cylindrospermopsin: Critical review and analysis of aquatic occurrence, bioaccumulation, toxicity and health hazards.” In: *Science of The Total Environment*, 139807.
- Schaefer, C. E., Nguyen, D., Culina, V. M., Guelfo, J., Kumar, N. (2020). “Application of rapid small-scale column tests for treatment of perfluoroalkyl acids using anion-exchange resins and granular activated carbon in groundwater with elevated organic carbon.” In: *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59 (38), 16832-16837.
- Scharf, R.G., Johnston, R.W., Semmens, M.J., Hozalski, R.M. (2010). “Comparison of batch sorption tests, pilot studies, and modeling for estimating GAC bed life.” In: *Water Res.* 44(3):769-80.
- Schmitz, A. P. de O., Vieira, M., Antonioli, C. de A., Silveira, W. da, Prado, J. P. do, Beltran, L. B., Cusioli, L. F., Bergamasco, R. (2021). “Study of the adsorption kinetics of activated carbon impregnated with graphene oxide.” In: *Brazilian Journal of Development*, 7(1), 10732–10743.
- Shafeeyan, M.S, Wan Daud, W.M.A., Houshmand, A., Shamiri, A. (2010). “A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption.” In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 89, Issue 2, Pages 143-151.
- ShamsiJazeyi, H., Kaghazchi, T. (2010). “Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal.” In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 16, Issue 5, Pages 852-858.
- Shaw, G., Seawright, A., Shahin, M., Senogles, P., Mueller, J., Moore, M. (2000). “The cyanobacterial toxin, cylindrospermopsin: Human health risk assessment.” In: *Ninth International Conference on Harmful Algal Blooms*. Hobart, Tasmania: National Research Centre for Environmental Toxicology. 56 p.
- Shen, W., Li, Z., Liu, Y. (2008). “Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon.” In: *Recent Patents on Chemical Engineering*. 1. 27-40.
- Shen, X., Lam, P. K. S., Shaw G. R., Wickramasinghe, W. (2002). “Genotoxicity investigation of a cyanobacterial toxin, cylindrospermopsin.” In: *Toxicon*, 40, 1499.

- Silva, A.R., Budarin, V., Clark, J.H., Freire, C., Castro, B. (2007). “Organo-functionalized activated carbons as supports for the covalent attachment of a chiral manganese (III) salen complex.” In: *Carbon*, Volume 45, Issue 10, Pages 1951-1964.
- Snoeyink, V. L., Summer, R. S. (1999). “Adsorption of organic compounds.” In: *Water Quality and Treatment*, 5th ed. New York: McGraw-Hill.
- Summers, R. S.; Hooper, S. M.; Solarik, G.; Owen, D. M.; Hong, S. (1995). “Bench-scale evaluation of GAC for NOM control.” In: *Journal - American Water Works Association*, v. 87, n. 8, p. 69–80, ago. 1995.
- Tamai, H., Shiraki, K., Shiono, T., Yasuda, H. (2006). “Surface functionalization of mesoporous and microporous activated carbons by immobilization of diamine.” In: *J. Colloid Interface Sci.* 295(1):299-302.
- Taranu, Z. E., Gregory-Eaves, I., Leavitt, P. R., Bunting, L., Buchaca, T., Catalan, J., Vinebrooke, R. D. (2015). “Acceleration of cyanobacterial dominance in north temperate-subarctic lakes during the Anthropocene.” In: *Ecology Letters*, 18(4), 375–384.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (2105). “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).” In: *Pure and Applied Chemistry*, 87, 1051-1069.
- Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H.P. (2017). “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review.” In: *Water Res.*,120:88-116.
- Vahala, R. (2002). “Two-Step Granular Activated Carbon Filtration in Drinking Water Treatment.” Helsinki: University of Technology, 951-22-6163-4.
- Valencia-Cárdenas, D. (2016). Avaliação em escala de bancada da remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e cilindrospermopsinas pelo processo combinado de flotação e adsorção em carbono ativado utilizando quitosana e sulfato de alumínio como coagulantes. (2016). Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.
- Vivo-Vilches, J.R., Bailon-Garcia, E., Perez-Cadenas, A.F., Carrasco-Marin, F., Maldonado-Hodar, F. J. (2014). “Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups.” In: *Carbon*, Volume 68, Pages 520-530.

- Voltan, P. E. N., Dantas, A. D. B., Paschoalato, C. F. P. R., Di Bernardo, L. (2016). “Predição da performance de carbono ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida.” In: *Eng. Sanit. Ambient.*, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 241-250.
- Wan Daud, W.M.A., Houshamnd. A. H. (2010). “Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon.” In: *Journal of Natural Gas Chemistry*, **Volume 19**, Issue 3, Pages 267-279, ISSN 1003-9953.
- Wang, J., Guo, X. (2020). “Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods.” In: *Journal of Hazardous Materials*, Volume 390, 122156.
- Weber, W. J., Morris, J. C. (1963). “Kinetics of adsorption on carbon from solution.” In: *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*. 89(2), 31-60.
- Wimmer, K. M., Strangman, W. K., Wright, J. L. C. (2014). “7-Deoxy-desulfocylindrospermopsin and 7-deoxy-desulfo-12-acetylcyindrospermopsin: Two new cylindrospermopsin analogs isolated from a Thai strain of *Cylindrospermopsis raciborskii*”. In: *Harmful Algae*, 37, 203–206.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., McKay, G. (2004). “Adsorption of acid dyes on chitosan - equilibrium isotherm analyses.” In: *Process Biochemistry*, Volume 39, Issue 6, Pages 695-704.
- Wörmer, L., Huerta-Fontela, M., Cirés, S., Carrasco, D., Quesada, A. (2010). “Natural photodegradation of the cyanobacterial toxins microcystin and cylindrospermopsin.” In: *Environ. Sci. Technol.* 44 (8), 3002–300.
- Yang, Y.; Yu, G.; Chen, Y.; Jia, N.; Li, R. (2021). “Four decades of progress in cylindrospermopsin research: The ins and outs of a potent cyanotoxin.” In: *Journal of Hazardous Materials*, v. 406.
- Young, F. M., Micklem, J., Humpage, A. R. (2008). “Effects of blue-green algal toxin cylindrospermopsin (CYN) on human granulosa cell in vitro.” In: *Reproductive Toxicology*, 25, 374.
- Zietzschmann, F., Stützer, C., Jekel, M. (2016). “Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater – Aligning breakthrough curves and capacities.” In: *Water Research*, Volume 92, Pages 180-187.