

# Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas

*Selection of activated carbons for adsorption of microcystins*

Amanda Alcaide Francisco Fukumoto<sup>1\*</sup> , Emília Kiyomi Kuroda<sup>1</sup> 

## RESUMO

A presença das cianobactérias é uma das grandes preocupações para o tratamento de água, uma vez que esses microrganismos podem ser produtores de metabólitos tóxicos, como as microcistinas (MCs), que não são efetivamente removidas no tratamento usualmente empregado de ciclo completo. Para a remoção dessas toxinas, pode-se, de forma complementar, utilizar adsorvedores como o carvão ativado (CA), que apresenta eficiência variada, em função de suas características. Este trabalho teve como objetivo fornecer subsídios técnicos e científicos para a seleção de carvões ativados pulverizados (CAPs) e carvões ativados granulares (CAGs) como adsorvedores de MCs. Para tanto, foi realizado, primeiramente, um experimento de seleção de CAs com maior capacidade adsorptiva para MCs, em escala de bancada. Em seguida, para os CAPs e CAGs selecionados, foi realizada caracterização complementar para a distribuição de volume específico em função do tamanho do poro. Posteriormente, foram elaboradas isotermas de adsorção de Freundlich e curvas de ruptura. Pôde-se constatar que, dentre os CAs amostrados, os importados apresentaram maior capacidade adsorptiva para MCs do que os nacionais. Além disso, foi possível concluir que a escolha do CA pode ser determinada pelos parâmetros índice de azul de metileno (IAM), volume de mesoporos e coeficiente  $K_f$ , associados aos resultados do experimento de seleção, considerado uma ferramenta técnica alternativa de simples aplicação e suficiente para esse fim.

**Palavras-chave:** cianobactéria; cianotoxinas; adsorvente; índice de azul de metileno; mesoporos.

## ABSTRACT

The presence of cyanobacteria is a major concern for water treatment, since these microorganisms can be toxic metabolic producers, such as microcystins (MCs), which are not effectively removed in the usually employed full cycle treatment. In order to remove these toxins, it is possible to use absorbers such as activated carbon (AC), which presents a varied efficiency, depending on its characteristics. The general objective of this research was to provide technical and scientific subsidies for the selection of powdered activated carbons (PACs) and granular activated carbons (GACs) in relation to the adsorption of microcystins. A bench scale experiment was carried out to select activated carbons with higher adsorptive capacity for microcystins. Then, for the selected PACs and GACs, complementary characterization was performed for the specific volume distribution as function of pore size and, afterwards, Freundlich adsorption isotherms and breakthrough curves were elaborated. It was possible to verify that among the sampled activated carbons, the imported ones presented greater adsorption capacity for microcystins in relation to the nationals. In addition, it was possible to conclude that the selection of an activated carbon can be done regarding methylene blue index (MBI) parameters, volume of mesoporous and  $K_f$ , associated to the selection experiment's results, considered an alternative technical tool of simple application and sufficient for this purpose.

**Keywords:** cyanobacteria; cyanotoxins; adsorbent; methylene blue index; mesoporous.

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a ocorrência de cianobactérias em mananciais de abastecimento tem sido um problema recorrente no Brasil, com destaque à presença de *Microcystis* sp. e metabólitos, como as microcistinas (MCs). As MCs são compostos que apresentam solubilidade e estabilidade em água por sua estrutura química cíclica, sendo capazes de tolerar alterações das características físico-químicas da água, como

variações extremas de pH e temperatura (CHORUS & BARTRAM, 1999; PAERL & HUISMAN, 2009; SIVONEN & JONES, 1999; WESTRICK *et al.*, 2010).

Muitos estudos relatam que o tratamento por ciclo completo, empregado na maioria das estações de tratamento de água (ETAs), pode ser eficiente para a remoção de células intactas, mas é ineficiente para a remoção de MCs extracelulares (HITZFELD; HÖGER; DIETRICH,

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Londrina – Londrina (PR), Brasil.

\*Autor correspondente: amandaalcaide\_f@yahoo.com.br

Recebido: 02/08/2017 - Aceito: 11/05/2018 - Reg. ABES: 183445

2000; DRİKAS *et al.*, 2001; MOHAMED *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2012). Desse modo, para assegurar a qualidade da água distribuída à população, especialmente em relação ao atendimento à Portaria nº 2.914/2011, com limite estabelecido de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para MCs, pode-se fazer emprego da adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) ou carvão ativado granular (CAG).

De acordo com Coutinho, Barbieri e Pavani (2000), Delgado *et al.* (2012) e Ruiz *et al.* (2010), o carvão ativado (CA) é um material carbonáceo que possui área superficial interna elevada e porosidade altamente desenvolvida, de forma a possibilitar a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa. A capacidade adsorptiva do CA para um contaminante específico, entretanto, depende de fatores intrínsecos ao adsorvente, resultantes, basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: volume, distribuição e tamanho dos poros, existência de grupos funcionais de superfície, pH e teor de cinzas.

Além desses fatores, devem ser consideradas as condições experimentais para a aplicação do processo adsorptivo, como pH, temperatura, tempo de contato, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, as quais podem favorecer ou dificultar o processo e interferir diretamente na eficiência de remoção. Desse modo, este trabalho teve como objetivo fornecer subsídios técnicos e científicos para a seleção de CAPs e CAGs como adsorvedores de MCs em águas destinadas ao abastecimento público.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação das águas de estudo

Para a preparação das águas de estudo foi utilizada a cepa toxigênica de *Microcystis* sp. (TAC95), selecionada por produzir grandes quantidades de MC-LR, com concentrações da ordem de  $3.000 \mu\text{g L}^{-1}$  no final da fase exponencial de crescimento (KURIAMA, 2012). Para tanto, a cepa foi mantida por meio de inoculações quinzenais em meio ASM-1 (GORHAM, 1964) estéril (autoclavado a  $121^\circ\text{C}$  durante 20 min) a 10%, sendo as culturas submetidas à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e à iluminação de  $35 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ , com fotoperíodo de 12 h  $\text{d}^{-1}$  e agitação manual diária.

Para obtenção dos extratos com MCs, as culturas, em fase final da curva exponencial de crescimento, foram centrifugadas a  $1.521 \text{ g}$  por 20 min para a obtenção de biovolumes, os quais foram congelados a  $-20^\circ\text{C}$  e, posteriormente, submetidos a 3 séries de congelamento/descongelamento, liofilizados, macerados e ressuspensos em água ultrapura, constituindo o extrato com MCs. Por fim, o extrato foi filtrado em membrana de fibra de vidro, com porosidade média de  $0,2 \mu\text{m}$ , e armazenado a  $-20^\circ\text{C}$ . Após essas etapas, foram preparadas

duas águas de estudo — AE1 e AE2 —, diluindo-se o extrato em água ultrapura com concentração final de MCs da ordem de 20 e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

### Amostragem e caracterização de carvões ativados pulverizados e carvões ativados granulares

Foram adquiridas amostras de CAPs e CAGs disponíveis no mercado nacional e internacional, com características diversificadas em relação a origem, matéria-prima, método de ativação e propriedades físico-químicas. Após a amostragem de 14 CAPs e 7 CAGs, os mesmos foram caracterizados em relação a número de iodo (NI) e índice de fenol (IF), segundo as NBRs 12073/1991 — MB 3410 (ABNT, 1991b) e 12074/1991 — MB 3411 (ABNT, 1991a), respectivamente, e índice de azul de metileno (IAM), conforme a Japanese Industrial Standard (JIS) K 1474/2014 (JIS, 2014).

### Experimentos de seleção de carvões ativados pulverizados e carvões ativados granulares

Para o preparo, os carvões foram previamente secos em estufa a  $103^\circ\text{C}$  por 24 h. Em seguida, as massas de CAPs foram adicionadas a tampão fosfato de Sorensen (pH=7,0), conforme Morita e Assumpção (2007), a fim de evitar alterações significativas nos valores de pH e influências na eficiência do processo adsorptivo. Já os CAGs foram pesados e imersos em água ultrapura, sob agitação de 15 rpm em mesa agitadora, por 24 h, a fim de saturar os poros de adsorção.

Para a escolha dos CAPs e CAGs de maior capacidade adsorptiva para MCs, foram utilizados a AE1 e os seguintes experimentos de seleção, em escala de bancada:

- Adsorção em CAP: realizado em frascos de vidro com volume reacional de 50 mL, dosagem de CAP de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , tempo de contato de 60 min, sob agitação de 150 rpm, temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , em mesa agitadora com controle de temperatura.
- Adsorção em CAG: realizado em escoamento contínuo com auxílio de bomba peristáltica e duração de 24 h, em filtros de carvão ativado granular (FCAGs) com altura de CAG de 9,0 cm, vazão de alimentação constante de  $0,80 \text{ mL min}^{-1}$  para cada filtro, resultando em tempo de contato de 20 min, conforme Kawahigashi *et al.* (2014).

A seleção dos carvões mais eficientes na adsorção de MCs foi determinada pelas concentrações residuais de MCs das amostras, analisadas de acordo com o método de imunoenensaio ELISA (kits de Beacon Analytical Systems Inc.), com limite de quantificação (LQ) de  $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Para os CAs selecionados, foi realizada caracterização complementar para distribuição de volume específico em função do tamanho dos poros, por meio das isotermas de adsorção de nitrogênio gasoso a  $-196^\circ\text{C}$ .

## Isotermas de adsorção e curvas de ruptura

Para determinar os parâmetros e a capacidade máxima de adsorção de MCs para os dois CAPs selecionados (nacional e importado), foram empregados a AE2 e o modelo de isoterma de Freundlich, de acordo com a ASTM D 3860/98 (ASTM, 2000). Para tanto, foram utilizados frascos de vidro com volume reacional de 50 mL e dosagens de CAP de 5, 10, 20, 25, 30, 40 e 50 mg L<sup>-1</sup>, sob as mesmas condições de experimento de seleção.

As amostras foram coletadas a cada 3 h, filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 mm e analisadas em relação às concentrações residuais de MCs. O tempo de equilíbrio foi definido a partir do momento em que a diferença entre as concentrações residuais de MCs, para cada dosagem de CAP, resultou inferior a 5% em análises consecutivas. Em seguida, os dados foram ajustados para a isoterma de Freundlich, conforme a Equação 1:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (1)$$

Em que:

$q_e$  = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

$C_e$  = concentração na fase líquida no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);

$K_f$  e  $n$  = coeficientes determinados empiricamente.

Os experimentos para obtenção das curvas de ruptura foram elaborados com utilização da água de estudo AE2, de acordo com o método descrito para o experimento de seleção de CAG e os cálculos realizados por Albuquerque Jr. *et al.* (2008). Nesse experimento, empregaram-se dois CAGs selecionados (nacional e importado), os quais foram dispostos em FCAGs com altura de 4,5 cm de CAG, vazão de 0,40 mL min<sup>-1</sup> e tempo de contato de 20 min.

As amostras foram coletadas a cada 3 h, filtradas em membrana de éster de celulose com porosidade média de 0,45 mm e conduzidas à análise de MCs. O tempo final de equilíbrio do experimento foi definido a partir do momento em que a concentração de MCs no efluente de saída do filtro igualou-se à do efluente de entrada.

Utilizando-se as concentrações residuais obtidas ao longo do experimento, foram construídas as curvas de ruptura para os dois CAGs e calculadas as capacidades adsorptivas, considerando o tempo útil (correspondente ao início de transpasse, quando a concentração de MCs residuais atinge 5% da concentração inicial) —  $q_{e_{util}}$ ; e o tempo de exaustão (correspondente ao tempo em que a concentração de MCs residuais se iguala à concentração inicial) —  $q_{e_{total}}$ , conforme a Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \times Q \times t \quad (2)$$

Em que:

$q_e$  = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (µg g<sup>-1</sup>);

$C_0$  = concentração inicial de MCs na fase líquida (µg L<sup>-1</sup>);

$C_f$  = concentração final de MCs na fase líquida (µg L<sup>-1</sup>);

$m$  = massa de carvão utilizada em cada FCAG (g);

$Q$  = vazão de entrada no topo do filtro (L h<sup>-1</sup>);

$t$  = tempo de saturação do CAG (h).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos carvões ativados pulverizados e carvões ativados granulares

As características dos CAPs e CAGs amostrados são apresentadas na Tabela 1, na qual as informações sobre origem, ativação e matéria-prima foram determinadas pelos fabricantes. Em relação aos CAs nacionais, todos têm ativação física e, com exceção do CAP 12, que tem origem animal, todos são de origem vegetal, provenientes de babaçu, pinus, madeira e coco. Já os CAs importados têm origem mineral com ativação química.

A escolha dos índices está relacionada à sua possibilidade de associação com a distribuição do volume específico em função do tamanho dos poros do adsorvente, classificado como microporoso (poros menores que 2 nm) e mesoporoso (poros entre 2 e 50 nm). O número ou índice de iodo está relacionado à microporosidade do carvão ativado, uma vez que a molécula de iodo requer poros com abertura inferior a 1 nm para ser adsorvida (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001).

Embora apresente diâmetro médio da ordem de 0,8 nm, a molécula de azul de metileno requer poros com abertura mínima de 1,3 nm (BARTON, 1987), sendo preferencialmente adsorvida por poros com abertura próxima a 2,0 nm (WARHURST; MCCONNACHIE; POLLARD, 1997). Assim, infere-se que a mesoporosidade do carvão pode ser estimada indiretamente pelo IAM (BAÇAOUÍ *et al.*, 2001).

Segundo Warhust, McConnachie e Pollard (1997) e Pendleton, Schumann e Wong (2001), as moléculas de MCs têm massa entre 950 e 1050 Da e tamanho médio estimado entre 1,2 e 2,6 nm. Dessa forma, espera-se que, para águas contendo MCs, os CAs com maiores volumes específicos de mesoporos ou maiores valores de IAM sejam mais eficientes (BAÇAOUÍ *et al.*, 2001).

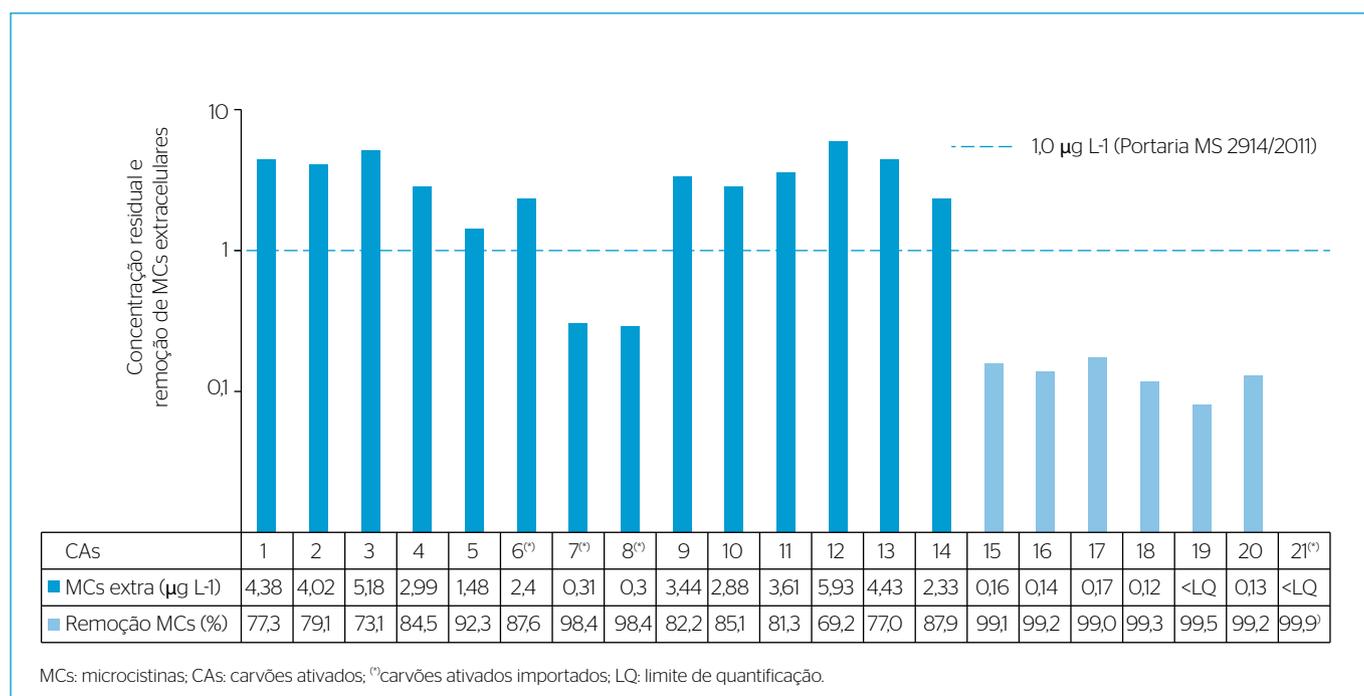
### Seleção dos carvões ativados pulverizados e carvões ativados granulares

Os experimentos de seleção dos CAPs e CAGs foram realizados utilizando a AE1, com concentração inicial de MCs de 19,28 µg L<sup>-1</sup>. Os resultados são apresentados na Figura 1, na qual se observa que as maiores eficiências foram obtidas para o carvão nacional CAP 5, que resultou em concentração residual de MCs de 1,48 µg L<sup>-1</sup> e remoção de 92,3%.

**Tabela 1 - Caracterização preliminar dos carvões ativados pulverizados e granulares amostrados em relação a origem, método de ativação, matéria-prima, número de iodo, índice de fenol e índice de azul de metileno.**

Índice	Tipo	Origem	Ativação	Matéria-prima	IF (g L <sup>-1</sup> )	NI (mg g <sup>-1</sup> )	IAM (mg g <sup>-1</sup> )
1	CAP	Vegetal	Física	Babaçu	2,1	853	75
2	CAP	Vegetal	Física	Babaçu	-	934	88
3	CAP	Vegetal	Física	Pinus	2,3	629	42
4	CAP	Vegetal	Física	Pinus	-	862	108
5	CAP	Vegetal	Física	Pinus	2,1	942	134
6 <sup>(*)</sup>	CAP	Mineral	Química	Mineral betuminoso	-	966	142
7 <sup>(*)</sup>	CAP	Mineral	Química	Carvão mineral	2,1	1.130	203
8 <sup>(*)</sup>	CAP	Mineral	Química	Carvão mineral	2,2	1.098	199
9	CAP	Vegetal	Física	Madeira	-	1.019	171
10	CAP	Vegetal	Física	Madeira	-	765	116
11	CAP	Vegetal	Física	Madeira	-	621	98
12	CAP	Animal	Física	Osso	-	4	16
13	CAP	Vegetal	Física	Madeira	-	465	67
14	CAP	Vegetal	Física	Coco	3,1	770	133
15	CAG	Vegetal	Física	Endocarpo coco	-	936	54
16	CAG	Vegetal	Física	Endocarpo coco	-	910	79
17	CAG	Animal	Física	Osso	-	21	11
18	CAG	Vegetal	Física	Endocarpo coco	-	850	-
19	CAG	Vegetal	Física	Endocarpo coco	-	976	190
20	CAG	Vegetal	Física	Endocarpo coco	-	845	81
21 <sup>(*)</sup>	CAG	Mineral	Química	Carvão mineral	-	1117,44	199

IF: índice de fenol; NI: número de iodo; IAM: índice de azul de metileno; CAP: carvão ativado pulverizado; CAG: carvão ativado granulado; <sup>(\*)</sup>CAs importados.



**Figura 1 - Concentração residual e porcentagem de remoção de microcistinas para os carvões ativados pulverizados e granulares amostrados.**

Entre os importados, o CAP 7<sup>(c)</sup> e o CAP 8<sup>(c)</sup> apresentaram as menores concentrações residuais de MCs, 0,31 e 0,30 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente, com remoção de 98,4%.

Em relação aos CAGs, no tempo de coleta de 24 h após o início do experimento, as concentrações residuais de MCs foram inferiores a 1,0 µg L<sup>-1</sup>, destacando-se os CAGs nacional 19 e importado 21<sup>(c)</sup>, com valores residuais de 0,09 e 0 µg L<sup>-1</sup> (inferiores ao LQ) e remoções de 99,5 e 99,9%, respectivamente.

De forma geral, os CAs com maiores valores de NI também apresentaram maiores valores de IAM (CAPs 7<sup>(c)</sup>, 8<sup>(c)</sup>, 9, 6<sup>(c)</sup> e 5 e CAGs 21<sup>(c)</sup>, 19 e 16), o que pode mascarar a interpretação dos índices em relação à capacidade de adsorção de MCs.

Por outro lado, em relação aos CAPs, pode-se observar que, com exceção do 6<sup>(c)</sup> e do 9, aqueles com maiores IAM apresentaram as maiores eficiências de remoção de MCs. Isso sugere que o IAM foi o parâmetro determinante para a seleção de CAs visando à adsorção de MCs, uma vez que elevados valores de NI e baixos valores de IAM, como dos CAPs 1 e 2, determinaram baixa capacidade adsorptiva para as MCs, resultando em remoções de 77,3 e 79,1%, respectivamente.

Donati *et al.* (1994) e Pendleton, Schumann e Wong (2001) constataram que a adsorção de MC-LR está relacionada ao volume de mesoporos do carvão e obtiveram coeficientes de correlação de R<sup>2</sup> de 0,96 e 0,93, respectivamente. Neste trabalho, foram obtidos R<sup>2</sup> de 0,9722

para os CAPs e de 0,8724 para os CAGs amostrados, reafirmando a forte correlação entre a mesoporosidade do CA e a adsorção de MCs, conforme a Figura 2.

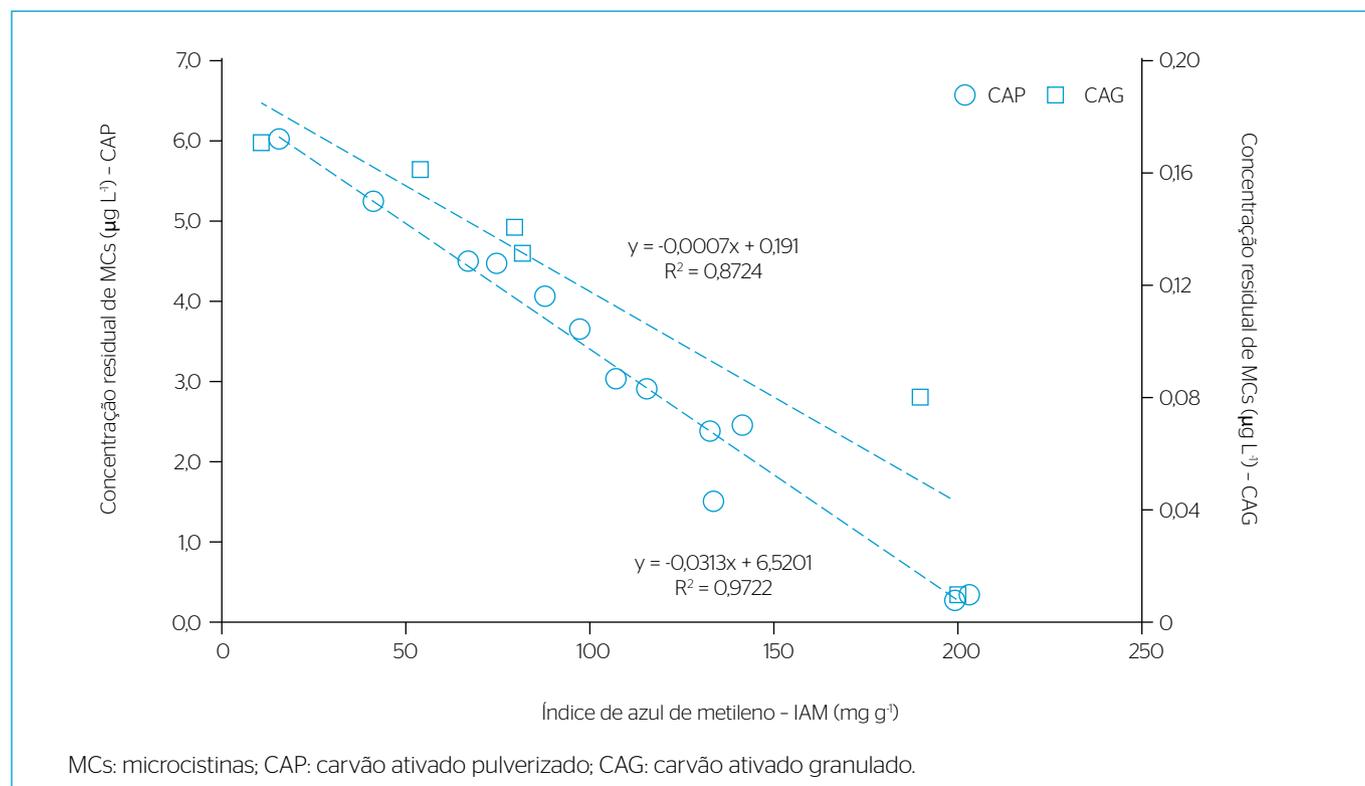
Os resultados da caracterização complementar da distribuição de volume específico em função do tamanho dos poros para os CAPs e CAGs selecionados são apresentados na Tabela 2.

Assim, foram obtidos para os CAPs selecionados 5 e 8<sup>(c)</sup> valores de IAM e de volume de mesoporos de 134 mg g<sup>-1</sup> e 0,297 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e de 199 mg g<sup>-1</sup> e 0,393 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Já para os CAGs selecionados 19 e 21<sup>(c)</sup>, foram observados valores de IAM e de volume de mesoporos de 190 mg g<sup>-1</sup> e 0,106 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e de 199 mg g<sup>-1</sup> e 0,201 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Tabela 2** - Caracterização complementar dos carvões ativados pulverizados e granulados selecionados em função da distribuição de volume específico relacionada ao tamanho dos poros.

Parâmetros da caracterização dos poros	CAP		CAG		
	5	8 <sup>(c)</sup>	19	21 <sup>(c)</sup>	
Volume específico em função do tamanho do poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Microporo (<2 nm)	0,250 (46%)	0,359 (48%)	0,323 (75%)	0,353 (64%)
	Mesoporo (2 a 50 nm)	0,297 (54%)	0,393 (52%)	0,106 (25%)	0,201 (36%)
	Total	0,547	0,752	0,429	0,554

CAP: carvão ativado pulverizado; CAG: carvão ativado granulado.



**Figura 2** - Valores de índice de azul de metileno e concentração residual de microcistinas para os carvões ativados pulverizados e granulados amostrados.

Os CAPs 5 e 8<sup>(\*)</sup>, mesmo caracterizados por elevados valores de NI, apresentaram valores de volume específico de mesoporos superiores aos de microporos, com 54% de volume de mesoporos e 46% de microporos para o CAP 5 e com 52% de volume de mesoporos e 48% de microporos para o CAP 8<sup>(\*)</sup>. Já os CAGs 19 e 21<sup>(\*)</sup>, também caracterizados por elevados valores de NI, apresentaram distribuição bastante diferenciada, com 25% de volume de mesoporos e 75% de microporos para o CAG 19 e 36% de volume de mesoporos e 64% de microporos para o CAG 21<sup>(\*)</sup>, mesmo com valores de IAM da mesma ordem de grandeza que a dos CAPs.

Assim, recomenda-se enfaticamente a caracterização prévia, considerando os parâmetros volume de mesoporos e/ou IAM, para a seleção de CAs disponíveis comercialmente e seu emprego em ETAs, visando à remoção de MCs presentes em mananciais de abastecimento. No Brasil, entretanto, não existe legislação ou norma para esses parâmetros, estando em vigor as NBRs 12073/1991 — MB 3410 e 12074/1991 — MB 3411, que somente especificam limites para o NI e o IF, relacionados à microporosidade dos carvões e, portanto, de baixa relevância para a adsorção de MCs, como observado nos resultados do experimento de seleção de CAs.

Por outro lado, ressalta-se que o experimento de seleção de CAPs (Figura 1) realizado com concentração inicial de MCs pré-fixada, adoção de dosagem de CAP de eficiência intermediária — a fim de garantir concentrações residuais quantificáveis — e tempos de contato usualmente empregados na prática possibilitou a seleção dos CAs de melhor desempenho, constituindo uma ferramenta técnica de simples aplicação em rotinas de ETAs e suficiente para esse fim.

### Isotermas de adsorção e curvas de ruptura

As isotermas de adsorção de Freundlich foram elaboradas para os CAPs 5 e 8<sup>(\*)</sup>, a fim de determinar a capacidade máxima ( $q_{e,max}$ ) e os parâmetros  $K_f$  e  $n$ , que estão relacionados, respectivamente, à capacidade adsorptiva do CA e à força de ligação entre os agentes da adsorção (BRASIL & BRANDÃO, 2005; DI BERNARDO & DANTAS, 2005; MÜLLER, RAYA-RODRIGUEZ, CYBIS, 2009; WANG *et al.*, 2014). Dessa forma, são considerados melhores adsorventes os CAs que apresentam valores de  $K_f$  elevados e de  $1/n$  inferiores a 1.

As isotermas foram elaboradas de acordo com as concentrações residuais de MCs extracelulares, no tempo de equilíbrio de 6 h, para cada dosagem de CAP, apresentando elevados valores de correlação de Pearson ( $R^2$ ) de 0,9266 e 0,9592 para os CAPs 5 e 8<sup>(\*)</sup>, respectivamente, como observado na Figura 3.

A partir das isotermas, foram obtidos valores de  $q_{e,max}$ ,  $K_f$  e  $1/n$  de 9,1  $\mu\text{g mg}^{-1}$ , 0,3235 e 0,8099 para o CAP 5 e de 13,6  $\mu\text{g mg}^{-1}$ , 0,7903 e 0,753 para o CAP 8<sup>(\*)</sup>, respectivamente. Na Tabela 3 são compilados resultados da caracterização de CAPs e CAGs de diversos trabalhos relacionados à adsorção de MCs.

De acordo com Brasil e Brandão (2005), o modelo de Freundlich pode, em alguns casos, apresentar valores mais elevados de  $q_{e,max}$  que correspondem a valores inferiores de  $K_f$ , induzindo a uma interpretação errônea sobre a real capacidade de adsorção do CA. Assim, considera-se que o parâmetro  $K_f$  pode representar melhor a capacidade adsorptiva de um carvão.

De forma ideal, valores maiores de  $q_{e,max}$  deveriam corresponder a valores maiores de  $K_f$  e menores de  $1/n$ , como os obtidos por Almeida *et al.* (2016), Park *et al.* (2017) (Tabela 3) e no presente trabalho. Brasil e Brandão (2005) e Albuquerque Jr. *et al.* (2008), entretanto, desenvolveram isotermas de adsorção nas quais elevados valores de  $q_{e,max}$  corresponderam a maiores valores de  $K_f$ , mas não apresentaram menores valores de  $1/n$ , indicando que, para os carvões selecionados, as forças de ligação entre os CAs e as MCs não foram as maiores observadas.

Por outro lado, Kuroda *et al.* (2005) e Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009) obtiveram maiores valores de  $q_{e,max}$  para menores valores de  $K_f$ , evidenciando a importância da avaliação do parâmetro  $K_f$  para selecionar o CA de maior capacidade adsorptiva, uma vez que  $K_f$  corresponde à interceptação da reta ajustada, ao passo que o valor de  $q_{e,max}$  pode variar de acordo com as dosagens de CAP utilizadas no experimento.

Dessa forma, pôde-se constatar, com os resultados deste trabalho, que o CAP 8<sup>(\*)</sup> (importado) apresentou melhor desempenho que o CAP 5 (nacional) na adsorção de MCs (Figura 1), com maiores valores para os parâmetros IAM, volume de mesoporos,  $q_{e,max}$  e  $K_f$  e menor valor de  $1/n$ .

As curvas de ruptura foram elaboradas para a obtenção da capacidade máxima de adsorção dos CAGs 19 e 21<sup>(\*)</sup>, ambos selecionados no experimento de seleção. Após a obtenção das curvas, foram calculados os valores da capacidade útil ( $q_{e,util}$ ) e da capacidade total ( $q_{e,total}$ ) de adsorção para MCs, ou seja, para quando  $C_f/C_0=0,05$  e

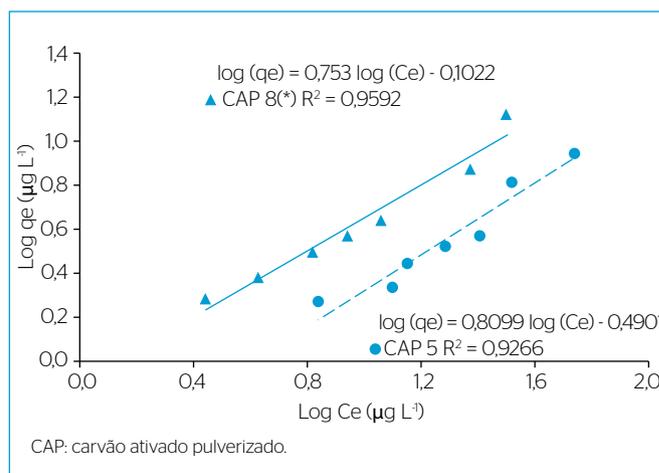


Figura 3 - Isotermas de adsorção de microcistinas residuais para os carvões ativados pulverizados 5 e 8<sup>(\*)</sup> ajustadas ao modelo de Freundlich.

$C_f/C_0=1$ , respectivamente. Assim, foram obtidos  $q_{e_{util}}$  e  $q_{e_{total}}$  de 3,6 e 15,4  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os tempos de 25 e 108 h, para o CAG 19, e de 6,7 e 22,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os tempos de 48 e 159 h para o CAG 21<sup>(1)</sup>, como apresentado na Figura 4.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se maior capacidade adsorptiva para o CAG 21<sup>(1)</sup> em comparação ao CAG 19, para os dois parâmetros de avaliação ( $q_{e_{util}}$  e  $q_{e_{total}}$ ), como era esperado, uma vez que os resultados de caracterização preliminar e de volume

de mesoporos apresentaram maiores valores de IAM e de volume de mesoporos para o CAG importado.

### CONCLUSÕES

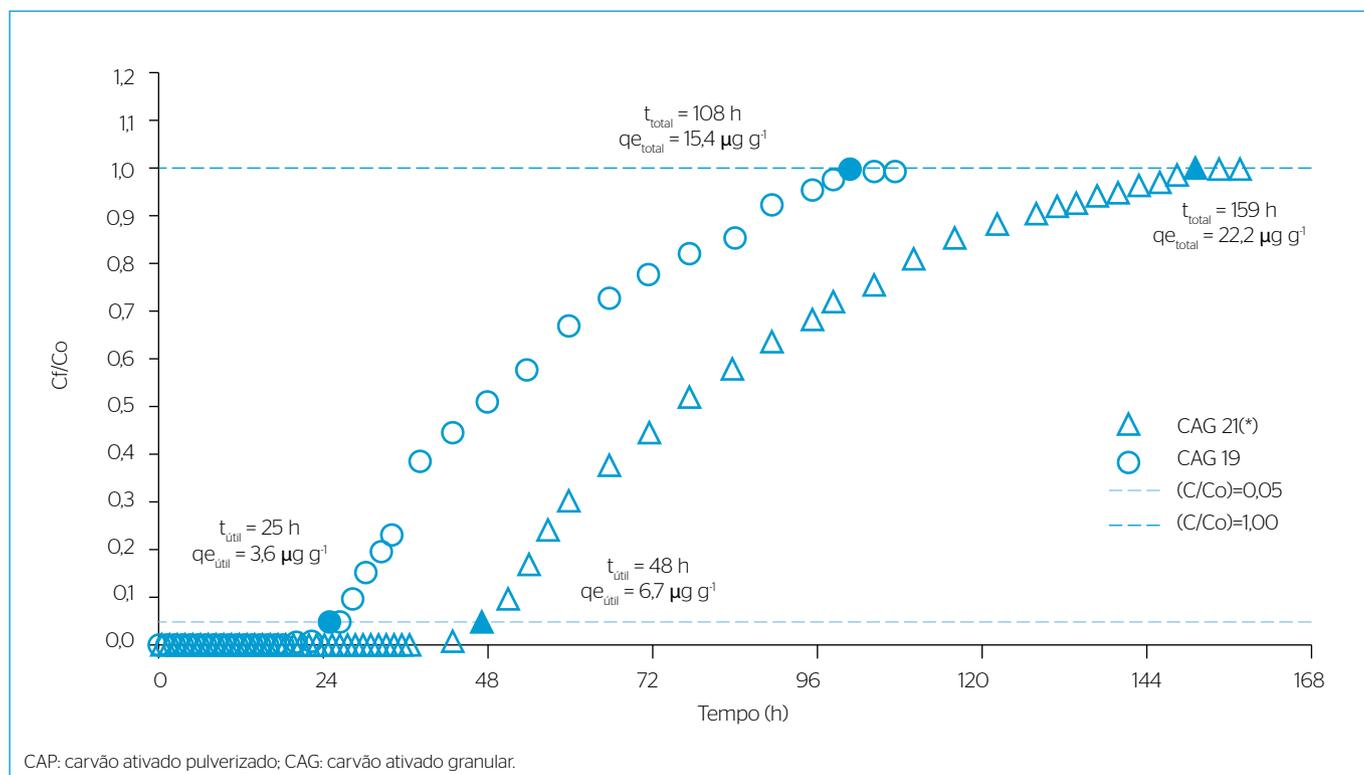
Há necessidade de investigar previamente o desempenho dos CAs em relação à capacidade adsorptiva de MCs, uma vez que foram observadas diferenças pronunciadas de eficiência entre os CAs amostrados,

**Tabela 3 - Resumo dos resultados de caracterização de carvões ativados em relação à adsorção de microcistinas para diversos autores.**

Autores	Tipo	Matéria-prima	IAM (mg g <sup>-1</sup> )	NI (mg L <sup>-1</sup> )	Área BET-N2 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		$q_{e_{máx}}$ MCs ( $\mu\text{g mg}^{-1}$ )	Valores de $K_f$	Valores de 1/n	
						Microporos	Mesoporos				
Donati et al. (1994)	CAP	1 - mineral	-	688	863	0,39		0,1	70	-	-
		2 - coco	-	991	991	0,42		0,02	40	-	-
		3 - madeira	-	964	1197	0,6		0,49	280	-	-
		4 - mineral	-	929	1000	0,44		0,05	75	-	-
		5 - coco	-	956	1067	0,45		0,03	20	-	-
		6 - turfa	-	590	493	0,23		0,06	20	-	-
		7 - madeira	-	953	1366	0,72		0,27	220	-	-
		8 - mineral	-	1023	1329	0,66		0,19	116	-	-
Pendleton, Schumann e Wong (2001)	CAP	1 - madeira	Ativados quimicamente com ácido fosfórico			0,52 <sup>(1)</sup>	0,33 <sup>(2)</sup>	0,33 <sup>(2)</sup>	189	-	-
		2 - madeira				0,46 <sup>(1)</sup>	0,5 <sup>(2)</sup>	0,38	200	-	-
		3 - madeira				0,42 <sup>(1)</sup>	0,29 <sup>(2)</sup>	0,26	161	-	-
		4 - coco	Ativados fisicamente com vapor			0,68 <sup>(1)</sup>	0,13 <sup>(2)</sup>	0,05	22	-	-
Brasil e Brandão (2005)		1 - coco	-	900	-	-	-	-	2,73	0,95	0,273
		2 - madeira	-	852	-	-	-	-	2,75	0,91	0,288
		3 - madeira	-	678	-	-	-	-	1,62	0,07	0,763
		2 - animal	-	-	-	-	-	-	0,98	0,70	0,088
Kuroda et al. (2005)	CAG	1 - coco	80,82	884,8	789,55	0,14 <sup>(1)</sup>	0,30 <sup>(2)</sup>	0,04	3,2	1,193	0,148
	CAP	2 - madeira	170,9	1019,0	821,30	0,16 <sup>(1)</sup>	0,30 <sup>(2)</sup>	0,09	10,1	0,803	0,383
Albuquerque Jr. et al. (2008)	FCA	1 - cana-de-açúcar	-	-	1174,3	0,10 <sup>(1)</sup>	0,23 <sup>(2)</sup>	0,39	161,3	1,55	1,79
		2 - madeira	-	-	1550,1	0,00 <sup>(1)</sup>	0,35 <sup>(2)</sup>	1,06	200,0	1,73	2,07
Müller, Raya-Rodriguez e Cybis (2009)	CAP	1 - madeira	-	832	782,3	0,08		0,21	5,82	1,32	0,288
		2 - madeira	-	863	862	0,08		0,28	11,37	0,58	0,592
		3 - coco	-	921	857,4	0,12		0,13	6,74	0,34	0,614
		4 - osso	-	98	126,4	0,02		0,18	3,31	0,43	0,531
		5 - antracito	-	619	611,2	0,06		0,09	2,66	0,28	0,403
Almeida et al. (2015)	CAG	1 - cana-de-açúcar	-	-	1,3	-	-	-	0,962	2,98	0,602
		2 - mineral	-	665,86	304,2	-	-	-	0,338	2,52	0,630
Park et al. (2017)	CAP	-	-	-	35,67	0,05		0,63	4,92	7,72	0,76
		-	-	-	12,27	0,19		1,20	4,81	1,97	0,96

Fonte: adaptado de Kuroda et al. (2005).

IAM: índice de azul de metileno; NI: número de iodo; MCs: microcistinas; CAP: carvão ativado pulverizado; CAG: carvão ativado granular; FCA: fibra de carvão ativado; <sup>(1)</sup> microporos primários; <sup>(2)</sup> microporos secundários.



**Figura 4** - Curvas de ruptura de microcistinas residuais para os carvões ativados granulares 19 e 21<sup>(9)</sup>.

especialmente para os CAPs, chegando a 29,2% em relação ao maior valor de eficiência obtido. Dentre os CAs amostrados neste estudo, de forma geral, os carvões com maior capacidade adsorptiva de MCs apresentaram os maiores valores de IAM e também de NI.

Entre os CAPs e CAGs selecionados, os importados apresentaram maior capacidade adsorptiva para as MCs quando comparados aos nacionais, provavelmente devido ao processo de produção e ao modo de ativação desses materiais.

De acordo com os resultados obtidos e compilados, a escolha do carvão de melhor desempenho em relação à capacidade adsorptiva de

MCs pode ser realizada considerando a caracterização prévia para os parâmetros IAM, volume de mesoporos e  $K_p$ , associada ao experimento de seleção, o qual se demonstrou uma ferramenta técnica alternativa de simples aplicação em ETAs e suficiente para esse fim.

## FONTE DE FINANCIAMENTO

Universidade Estadual de Londrina; Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes); Fundação Araucária.

## REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE JR., E.C.; MÉNDEZ, M.O.A.; COUTINHO, A.R.; FRANCO, T.T. (2008) Removal of Cyanobacteria Toxins from Drinking Water by Adsorption on Activated Carbon Fibers. *Materials Research*, v. 11, n. 3, p. 371-380. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392008000300023>

ALMEIDA, A.R.; PASSIG, F.H.; PAGIORO, T.A.; NASCIMENTO, P.T.H.; CARVALHO, K.Q. (2016) Remoção de microcistina-LR da *Microcystis aeruginosa* utilizando bagaço de cana-de-açúcar in natura e carvão ativado. *Revista Ambiente e Água*, v. 11, n. 1, p. 188-197. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1785>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). (2000) Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique - D3860-1998. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (org.). *Standards on activated carbon*. Filadélfia: American Society for Testing and Materials, 2000. p. 47-49.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (1991a) *Carvão ativado pulverizado* - Determinação do índice de fenol - Método de ensaio - especificações: MB - 3411. Rio de Janeiro: ABNT.

- \_\_\_\_\_. (1991b) *Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo - Método de ensaio - especificações: MB - 3410*. Rio de Janeiro: ABNT.
- BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; PHAN TAN LUU, R.; MALDONADO-HODAR, F.J.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. (2001) Optimization of conditions for the preparation of activated carbons olive-waste cakes. *Carbon*, v. 39, n. 3, p. 425-432. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00135-4)
- BARTON, S.S. (1987) The adsorption of methylene blue by active carbon. *Carbon*, v. 25, n. 3, p. 343-350. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(87\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(87)90005-4)
- BRASIL, C.P.; BRANDÃO, C.C.S. (2005) Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. *Anais...*
- CHORUS, I.; BARTRAM, J. (1999) *Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management*. Londres: Ed E&FN Spon; World Health Organization.
- COUTINHO, A.R.; BARBIERI, F.C.; PAVANI, P.A. (2000) Preparação de carvões ativados a partir de fibras de celulose. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 2., 2000, Florianópolis. *Anais...* p. 139-144.
- 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 preparation using activated carbon – A review. *Science of the Total Environment*, v. 435-436, p. 509-525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.046>
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.B. (2005) *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: LDiBe.
- DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R.; NEWCOMBE, G. (1994) Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n. 8, p. 1735-1742.
- DRIKAS, M.; CHOW, C.W.K.; HOUSE, J.; BURCH, M.D. (2001) Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal American Water Works Association*, v. 93, n. 2, p. 100-111. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.2001.tb09130.x>
- EL-HENDAWY, A.N.A.; SAMRA, S.E.; GIRGIS, B.S. (2001) Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 180, n. 3, p. 209-221. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00682-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00682-8)
- GORHAM, P.R. (1964) Toxic Algae. In: JACKSON, D. F. (org.). *Algae and Man*. Nova York: Plenum Press. p. 307-336.
- HITZFELD, B.C.; HÖGER, S.J.; DIETRICH, D.R. (2000) Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. *Environmental Health Perspective*, v. 108, supl. 1, p. 113-122. <https://dx.doi.org/10.1289%2Fehp.00108s1113>
- JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD (JIS). (2014) *K 1474: Test Methods for activated carbon*. Tóquio: Japanese Standards Association.
- KAWAHIGASHI, F.; MENDES, M.B.; ASSUNÇÃO JR., V.G.; GOMES, V.H.; FERNANDES, F.; HIROOKA, E.Y.; KURODA, E.E. (2014) Pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário com carvão ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 19, n. 3, p. 235-244. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522014019000000652>
- KURIAMA, F. (2012) *Avaliação do potencial de biodegradação de microcistinas e biocontrole de cianobactérias por microrganismos em águas*. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- KURODA, E.K.; JÚNIOR, E.C.A.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J.C. (2005) Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. *Anais...* Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- MOHAMED, Z.A.; DEYAB, M.A.; ABOU-DOBARA, M.I.; EL-SAYED, A.K.; EL-RAGHI, W.M. (2015) Occurrence of cyanobacteria and microcystin toxins in raw and treated waters of the Nile River, Egypt: implication for water treatment and human health. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 15, p. 11716-11727. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4420-z>
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. (2007) *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos*. 2. ed. São Paulo: Blucher. 675 p.
- MÜLLER, C.C.; RAYA-RODRIGUEZ, M.T.; CYBIS, L.F. (2009) Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 1, p. 29-38.
- PAERL, H.W.; HUISMAN, J. (2009) Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environmental Microbiology Reports*, v. 1, n. 1, p. 27-37. <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2008.00004.x>
- PARK, J.; JUNG, S.; YI, I.; CHOI, J.; KIM, S.; LEE, S. (2017) Adsorption of microcystin-LR on mesoporous carbons and its potential use in drinking water source. *Chemosphere*, v. 177, p. 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.150>
- PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S.H. (2001) Mycrocystin-LR adsorption by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, n. 1, p. 1-8. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7616>
- RUIZ, B.; CABRITA, I.; MESTRE, A.S.; PARRA, J.B.; PIRES, J.; CARVALHO, A.P.; ANIA, C.O. (2010) Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 17, p. 5171-5175. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.086>
- SILVA, G.G.; NAVAL, L.P.; DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. (2012) Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 1, p. 71-80. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522012000100011>

SIVONEN, K.; JONES, G. (1999) Cyanobacterial Toxins. In: World Health Organization (WHO) (org.). *Toxic cyanobacteria in water: a guide to public health consequences, monitoring and management*. Londres: E&FN Spon.

WANG, Z.; WANG, C.; WANG, P.; QIAN, J.; HOU, J.; AO, Y. (2014) Process Optimization for Microcystin-LR Adsorption onto Nano-sized Montmorillonite K10: Application of Response Surface Methodology. *Water, Air, Soil Pollution*, v. 225, n. 9, p. 2-18. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-014-2124-5>

WARHURST, A.M.; McCONNACHIE, G.L.; POLLARD, S.J.T. (1997) Characterization and applications of activated carbon produced from moringa oleifera seed husk by single-step steam pyrolysis. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 759-766.

WESTRICK, J.A.; SZLAG, D.C.; SOUTHWELL, B.J.; SINCLAIR, J. (2010) A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal / inactivation in drinking water treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 397, n. 5, p. 1705-1714. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3709-5>

