

Avaliação da remoção de microcistinas através da adsorção em bentonita

RESUMO

Ana Carolina Marques da Cunha
anacunha@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Curitiba, Paraná, Brasil

Lucicleide Ângelo Silva
lucicleidem@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Curitiba, Paraná, Brasil

Lucila Adriani Coral
lucilacoral@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Curitiba, Paraná, Brasil

OBJETIVO: Neste trabalho, avaliou-se a utilização da argila bentonita na remoção da cianotoxina microcistina, produzida pela cianobactéria *Microcystis aeruginosa*. **MÉTODOS:** Foram conduzidos ensaios preliminares utilizando o corante Preto Reativo 5 (25 mg L^{-1}), que apresenta massa molecular semelhante à microcistina, para a determinação de condições ótimas de trabalho, usando-o como modelo para a realização dos ensaios com a toxina (aproximadamente $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). **RESULTADOS:** Para a adsorção do corante, foi observado que, em pH 2 e com 500 mg de bentonita, a remoção foi de 6,7%, considerada baixa. Em outros valores de pH, não foi verificada remoção. No ensaio com a toxina em pH da solução igual a 6,4 e massa de bentonita igual a 1 mg, não foi observada remoção. **CONCLUSÕES:** Preliminarmente, pode-se considerar que o corante se mostrou um bom modelo para a avaliação do processo adsorptivo da microcistina e que a bentonita não se apresentou como um bom material adsorvente neste caso.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; bentonita; cianobactéria; cianotoxina.

1 INTRODUÇÃO

Microcistinas fazem parte de um grupo de cianotoxinas produzidas por diversas espécies de cianobactérias, sendo uma delas a *Microcystis aeruginosa*¹. Existe uma grande preocupação na remoção dessas toxinas dos mananciais de abastecimento devido à sua capacidade de causar danos à saúde humana.

Tratamentos convencionais isolados como coagulação/floculação, sedimentação/flotação e filtração, são capazes de remover as células de *M. aeruginosa*. Porém, as cianotoxinas podem estar dissolvidas na água e com isso não são removidas por esses tratamentos². Existem algumas opções para a remoção das microcistinas, como os processos de oxidação, biológicos e os processos adsorptivos. Dentre esses destaca-se o último devido ao baixo custo e um tempo não tão longo de operação². Os materiais mais comumente utilizados como adsorventes são os carvões ativados, em virtude da sua alta capacidade adsorptiva. Porém, essa alta capacidade de adsorção normalmente vem associada a um alto custo de obtenção³. Por esta razão, estuda-se a utilização de adsorventes de baixo custo, como a bentonita. A bentonita é um tipo de argila que possui uma boa capacidade adsorptiva devido às suas características estruturais⁴. Outro atrativo desse material é que é rico em reservas naturais, o que o torna barato⁵.

Neste sentido, o objetivo desse trabalho foi a avaliação do processo de adsorção das microcistinas em bentonita. Para alcançar tal objetivo, foi estudada a possibilidade da utilização de ensaios preliminares utilizando corante, de forma a diminuir a manipulação das toxinas e baratear o estudo.

2 METODOLOGIA

2.1 CULTIVO DE CIANOBACTÉRIAS E EXTRAÇÃO DE CIANOTOXINAS

Para a obtenção das toxinas, foi cultivada em laboratório uma cepa de cianobactéria da espécie *Microcystis aeruginosa* (BCCUSP), cedida pelo Departamento de Ciências Biológicas da Universidade de São Paulo (USP). O crescimento foi realizado em meio ASM-1⁶ e o cultivo foi mantido sob aeração constante com foto-período de 16 h (16 h claro/8 h escuro) e temperatura de 26 ± 1 °C. Para a realização da extração de toxinas, foi considerado tempo de cultivo de 21 dias, período referente ao maior crescimento exponencial do microrganismo. Após os 21 dias de cultivo foi realizada a extração das toxinas, através de metodologia adaptada⁷.

2.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

2.2.1 PRETO REATIVO 5

Para alcançar o objetivo do trabalho foi estudada a possibilidade de utilização de corante no lugar das toxinas durante os ensaios de adsorção. A explicação para tal procedimento foi que dessa forma os ensaios poderiam ser realizados mais facilmente e os custos seriam menores.

Então, visando utilizar um corante como modelo de adsorção para a microcistina ($995,189 \text{ g.mol}^{-1}$), procurou-se na literatura um corante que possuísse uma massa molecular parecida com a da toxina, chegando-se ao corante Preto Reativo 5 de massa molecular de $991,82 \text{ g.mol}^{-1}$.

Com esse corante foram realizados ensaios preliminares para selecionar a melhor massa e pH em que a adsorção ocorre, e os ensaios cinéticos, para

selecionar o tempo de equilíbrio da adsorção. Para ambos os ensaios, optou-se por trabalhar com uma concentração de 25 mg.L^{-1} da solução de corante, em frascos erlenmeyers de 125 mL contendo 100 mL dessa solução, a uma temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação em agitador orbital a 250 rpm. Sabendo que o Preto Reativo 5 absorve no comprimento de onda de 598 nm foi feita uma curva de calibração a fim de quantificar a concentração remanescente de corante após os ensaios.

Os ensaios preliminares foram conduzidos nos pHs 2, 4, 6, 7 e 8. Para o ajuste dos pHs das soluções de corante foram utilizadas soluções de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Para cada ensaio utilizando uma solução com diferente pH foi avaliada a remoção do corante utilizando 50, 100, 250, 400 e 500 mg de bentonita. Após o total de 3 horas de adsorção foi realizada a interrupção da agitação e recolhimento de alíquotas para a quantificação do corante.

A partir da análise dos resultados da otimização foram selecionados o melhor pH e a melhor massa para adsorção de corante. Com esses dados foi realizada a cinética. Nessa etapa retirou-se alíquotas das soluções de corante, de 5 em 5 minutos até 55 minutos e após isso retirou-se alíquotas nos tempos 65,85, 105 e 125 minutos.

2.2.2 Microcistinas

Com os resultados obtidos através de todos os ensaios com o Preto Reativo 5 obteve-se as melhores condições de adsorção e então testou-se essas condições com as toxinas.

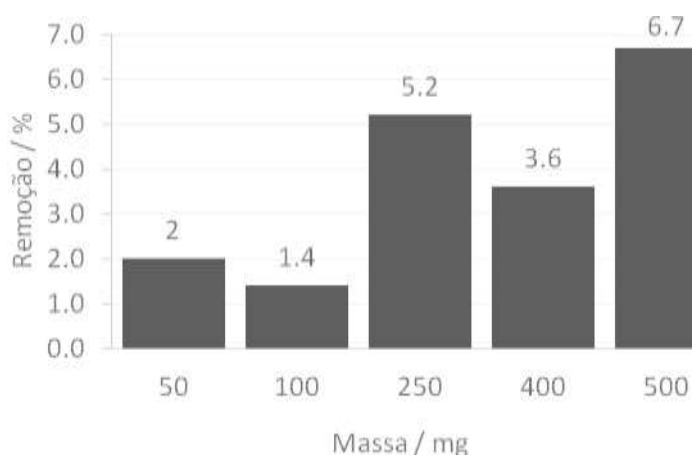
O imuno ensaio utilizado para quantificar a toxina residual após adsorção foi o kit Microcystins-ADDA ELISA (Microtiter Plate) da Abraxis® LLC. Esse ensaio é capaz de ler concentrações máximas de até 5,0 ppb de microcistinas. Optou-se por trabalhar com uma concentração inicial de toxinas de $25 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e assim,) calculou-se proporcionalmente a massa de bentonita que seria necessária para o ensaio com as toxinas.

Utilizando então a massa calculada de bentonita e uma solução de $25 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de toxinas foram realizados os ensaios nas mesmas condições realizadas para o corante. Os tempos para recolhimento das amostras foram 0,5, 1, 3, 5, 15, 30 e 60 minutos. Para garantir que nenhum residual de bentonita ficaria nas amostras, elas foram passadas por filtros seringa de $0,22 \text{ } \mu\text{m}$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

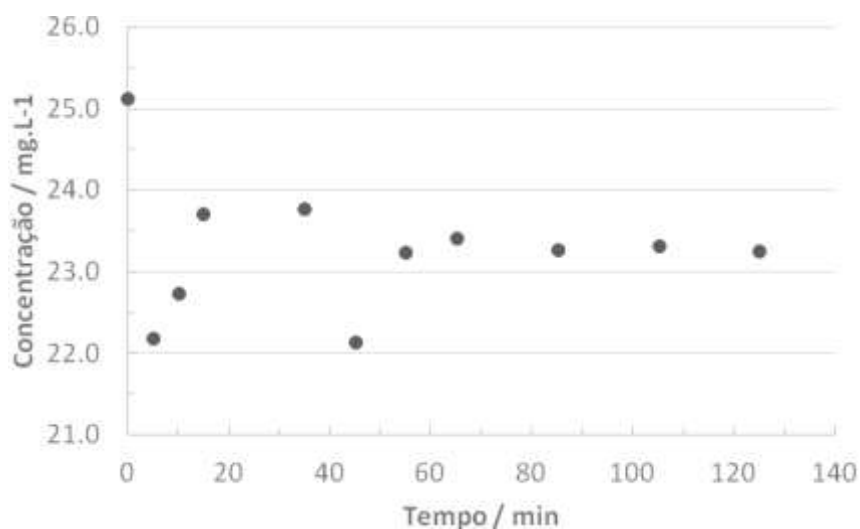
Através dos ensaios preliminares observou-se que, dentro dos pHs avaliados, o único pH em que ocorreu a remoção da cor foi em pH ácido. Conforme a Figura 1, neste pH a melhor massa capaz de remover o Preto Reativo foi a de 500 mg.

Figura 1: Porcentagem de remoção do corante Preto Reativo 5 em bentonita (50,100,250,400 e 500 mg) em pH igual a 2 e temperatura 25 °C ± 2.



Utilizando então 500 mg de bentonita e pH da solução do corante (25 g.L⁻¹) igual a 2, foram conduzidos os ensaios cinéticos. Com os resultados desse ensaio obteve-se que o tempo de equilíbrio foi aproximadamente de 60 minutos, conforme a Figura 2.

Figura 2: Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 (pH 2) em bentonita (500 mg) em temperatura 25°C±2.



Considerou-se a partir dos resultados obtidos dos ensaios com o corante, atribuir tais condições aos ensaios com a toxina. Dessa forma, se utilizaria a melhor massa de adsorção (de forma proporcional), o melhor pH e o tempo de equilíbrio, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Condições que deveriam ser utilizadas para os ensaios com a microcistina e bentonita, tendo como base os ensaios com o corante Preto reativo 5 e bentonita.

Condição	Corante	Microcistina
Concentração inicial	25 mg.L ⁻¹	25 µg.L ⁻¹
Massa de bentonita	500 mg	500 µg
pH	2	2
Tempo de equilíbrio	60 minutos	60 minutos

A partir dessas condições já se observou alguns problemas: o pH 2 não seria aplicável para o ensaio com as toxinas, pois este interferiria nos ensaios de quantificação, e, não foi possível pesar a massa de 500 µg com a precisão adequada. Com isso, optou-se por utilizar o pH da solução de toxinas natural (próximo de 6) e massa de bentonita igual a 1 mg.

Os resultados de quantificação do ensaio da microcistina com a bentonita mostraram que não existiu efetivamente remoção nas condições utilizadas.

4 CONCLUSÃO

Através dos ensaios realizados observou-se que a bentonita não se mostrou bom adsorvente, tanto para o corante Preto Reativo 5, quanto para a toxina microcistina. No caso do corante, a melhor remoção (em pH 2 e massa de bentonita igual a 500 mg) foi de 6,7%, o que pode ser considerada como insignificante. Resultado semelhante foi obtido para o caso das microcistinas, com nenhuma remoção.

Apesar da bentonita ser um adsorvente barato e de fácil obtenção, a sua utilização para remoção de toxinas não foi eficaz. Uma alternativa para obtenção de melhores remoções com a bentonita seria a preparação prévia desse material (através da reação com outras substâncias ou tratamento térmico), sendo que essa alternativa pode-se mostrar viável na remoção, porém é preciso também avaliar se os custos destes tratamentos prévios não inviabilizariam o processo.

Evaluation os mycrocistins removal through bentonite adsorption

ABSTRACT

OBJECTIVE: In this work, we evaluated the use of bentonite clay in the removal of microcystin cyanotoxin, produced by microcystis aeruginosa. **METHODS:** Preliminary tests were carried out using the reagent Black 5 (25 mg L⁻¹) dye, which presents molecular mass to the microcystin, for determination of working conditions, using as a model for toxin assays (Approximately 25 µg L⁻¹). **RESULTS:** For adsorption of the dye, it was observed that, at pH 2 and with 500 mg of bentonite, a removal was 6.7%, considered low. At other pH values, no removal was observed. There is no assay with a toxin at pH of the solution equal to 6.4 and mass of bentonite equal to 1 mg, no removal was observed. **CONCLUSIONS:** Preliminarily, it can be considered that the dye has been shown to be a model for an evaluation of the adsorptive process of microcystin and that is a novelty not available as a new adsorbent material in this case.

KEYWORDS: Adsorption; Bentonite; Cyanobacteria; Cyanotoxin.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pelo aporte financeiro e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), por concederem bolsa de iniciação científica. A todos os membros do Laboratório de Tratamento e Potabilização de Água (LTPA) pelo apoio e amizade.

REFERÊNCIAS

- 1 PUSCHNER, B. Blue-green algae toxins. *Veterinary Toxicology*. Elsevier Inc., pp. 714–724, 2007
- 2 TENG, W., WU, Z., FENG, D., FAN, J., WANG, J., WEI, H., SONG, M., ZHAO, D. Rapid and efficient removal of microcystins by ordered mesoporous silica. *Environmental Science and Technology*, v. 47, pp. 8633–8641, 2013.
- 3 ALMEIDA, C.A.P., DEBACHER, N.A., DOWNS, A.J., COTTET, L., MELLO, C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332, pp. 46–53, 2009.
- 4 LEODOPOULOS, C., DOULIA, D., GIMOHOPOULOS, K., TRIANTIS, T.M. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. *Applied Clay Science*, v. 70, pp. 84–90, 2012.
- 5 ZHU, R. CHEN, Q.; ZHOU, Q.; XI, Y.; ZHU, J.; HE, H. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, v. 123, pp. 239-258, 2016.
- 6 GORHAM, P. R.; McLACHLAN, J.; HAMMER, U. T.; KIM, W. K. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena Flos-aquae* (Lyngb.) deBréd. *Verh IntVer Limnol*, v. 15, p. 796-804, 1964.
- 7 MERILUOTO, J. ; CODD, G. A. *TOXIC: cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis*. Turku: Åbo Akademi University Press, pp. 149, 2005.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

CUNHA, A. C. M. et al. Avaliação da remoção de microcistinas através da adsorção em bentonita In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Ana Carolina Marques da Cunhal

Rua Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000, Campo Comprido, Curitiba, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

