



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**CARLOS ADLLER SARAIVA PAIVA**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SAXITOXINA E GEOSMINA EM CARBONO  
ATIVADO ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO MOLECULAR**

**FORTALEZA**

**2018**

CARLOS ADLLER SARAIVA PAIVA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SAXITOXINA E GEOSMINA EM CARBONO ATIVADO  
ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO MOLECULAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio  
Pereira de Lucena.  
Coorientador: Dr. José Carlos Alexandre de  
Oliveira

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- P167e Paiva, Carlos Adller Saraiva.  
Estudo da adsorção de saxitoxina e geosmina em carbono ativado através de simulação molecular /  
Carlos Adller Saraiva Paiva. – 2018.  
140 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.  
Coorientação: Prof. Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira.
1. Saxitoxina. 2. Geosmina. 3. Cianobactérias. 4. Simulação molecular. 5. Carbono ativado. I. Título.  
CDD 660
-

CARLOS ADLLER SARAIVA PAIVA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE SAXITOXINA E GEOSMINA EM CARBONO ATIVADO  
ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO MOLECULAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Francisco Vieira Paiva  
Universidade de Fortaleza (Unifor)

A Deus.

Aos meus pais, *in memoriam*, Antonio Parente  
Paiva e Antonia Saraiva Paiva (Mirian).

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, por toda dedicação à família e exemplo de humildade, honestidade e amor absoluto.

Ao Prof. Dr. Sebastião Mardônio P. de Lucena, pela excelente orientação e sem o qual a realização dessa dissertação não seria possível.

Ao Dr. José Carlos Alexandre de Oliveira pelas valiosas contribuições à execução das simulações computacionais e críticas ao trabalho.

Aos Prof. Dr. Paiva pelo tempo, valiosas sugestões e colaboração.

A todos os meus familiares, em especial aos meus irmãos Alan e Crístian.

A minha esposa, Michele, pelo apoio e confiança em mim depositados.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química da UFC por toda dedicação e competência.

A todos os amigos do Laboratório de Modelagem 3D, em especial ao Dr. Daniel V. Gonçalves pelas valiosas sugestões e colaboração.

“Poderoso para mim não é aquele que descobre  
ouro. Para mim poderoso é aquele que descobre  
as insignificâncias (do mundo e as nossas)”

(Manoel de Barros)

## RESUMO

As atividades antrópicas têm causado impactos negativos na qualidade e na quantidade de água disponível para consumo humano, podendo-se citar a eutrofização de mananciais e ocorrência de florações de cianobactérias. Tais microrganismos, além de produzir substâncias que causam odor e sabor de mofo e terra à água (2-metilisoborneol e geosmina), também produzem metabólitos, associados a diversas intoxicações em animais e no homem, chamados de cianotoxinas (toxinas de cianobactérias) e que incluem hepatoxinas atuantes no fígado, neurotoxinas atuantes no sistema nervoso e dermatotoxinas causadores de irritação na pele. Uma vez que as plantas convencionais de tratamento de água (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) não são capazes de remover cianotoxinas e outros metabólitos extracelulares dissolvidos, as duas principais formas de remoção são o uso de carbonos ativados (GAC) e pós cloração. Visando estabelecer uma metodologia teórica para seleção de carbonos ativados adequados à remoção de metabólitos de cianobactérias, em particular a saxitoxina (STX), foram realizadas simulações moleculares para estudo do processo de adsorção de STX e GSM em poros de carbono ativado e superfície grafitica. Antes, porém, foram validados parâmetros de simulação (tipo de campo de força, parâmetros de campo de força, cargas moleculares) com base em estudos experimentais com bifenil (BPH), fenilciclohexano (PCH) e biciclohexil (BCH).

**Palavras-chave:** Saxitoxina, Geosmina, Cianobactérias, Simulação molecular, Dinâmica Molecular, Carbono ativado, Poros de carbono.



## ABSTRACT

Human activities have been causing negative impacts towards the available water for human consumption regarding both its quality and quantity, being important to mention eutrophication of water sources and the occurrence of cyanobacterial blooms. Such microorganisms, in addition to producing substances that cause the odor and taste of mold and earth to water (2-methylisoborneol and geosmin), also produce metabolites, associated with various intoxications in animals and man, called cyanotoxins (cyanobacterial toxins) and which include hepatoxins acting on the liver, neurotoxins acting on the nervous system and dermatotoxins causing skin irritation. Since conventional water treatment plants (coagulation, flocculation, sedimentation and filtration) are not able to remove cyanotoxins and other dissolved extracellular metabolites, the two main forms of removal are the use of activated carbons (GAC) and post-chlorination. Aiming to establish a theoretical approach regarding the selection of suitable activated carbon for cyanobacteria metabolite removal, in particular saxitoxin (STX), a number of molecular simulations targeting to study both STX and GSM adsorption in activated carbon pores and graphitic surfaces were performed. Before, however, simulation parameters (force field type, force field parameters, molecular loads) were validated based on experimental studies with biphenyl (BPH), phenylcyclohexane (PCH) and bicyclohexyl (BCH).

**Keywords:** Saxitoxin, Geosmin, Cyanobacteria, Molecular simulation, Molecular dynamic, Activated carbon, Carbon pores.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais cianobactérias formadoras de florações algais: (a) <i>Anabaena flos-aquae</i> (topo do quadro) e <i>A. spiroides</i> ; (b) <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> ; (c) <i>Microcystis aeruginosa</i> ; (d) Cianobactéria cocóide não identificada; (e) <i>Nodularina</i> sp; (f) <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> ; (g) <i>Oscillatoria</i> sp.; (h) filamentos agregados de <i>Lyngbya</i> sp. ....	17
Figura 2 – Exemplos de florações algais em águas doces. ....	18
Figura 3 – Fluxogramas gerais dos processos de ativação física e química. ....	34
Figura 4 – Estrutura cristalina do grafite (a) e turbostática de carbonos ativados (b). ....	36
Figura 5 – Representações esquemáticas das estruturas de carbonos não grafitizável (a) e grafitizável (b). ....	36
Figura 6 – Representação da adsorção e condensação em um mesoporo. ....	38
Figura 7 – Pontos de aplicação de PAC em uma estação de tratamento de água (ETA) convencional. ....	42
Figura 8 – Pós-filtração com adsorção ....	43
Figura 9 – Filtração/adsorção ....	43
Figura 10 – Maneiras de construir <i>ensembles</i> estatísticos com dinâmica molecular e Monte Carlo. ....	46
Figura 11 – Ilustração dos termos de energia fundamentais de campo força. ....	47
Figura 12 – Dinâmica molecular de um sistema com cinco átomos (átomo #1 parte da posição pontilhada em um intervalo de tempo $\Delta t$ pela força líquida gerada pelos quatro outros átomos). ....	53
Figura 13 – Representação geométrica do BPH. Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco. ....	56
Figura 14 – Representação geométrica do PCH. Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco. ....	57
Figura 15 – Conformação <i>anti</i> do BCH. Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco. ...	57
Figura 16 – Conformação <i>gauche</i> do BCH com ângulos de $-57,80^\circ$ (a) e $167,50^\circ$ (b). Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco. ....	58
Figura 17 – Representação geométrica do ECH. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio – branco e oxigênio – vermelho. ....	58
Figura 18 – Representação geométrica da CHE. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio – branco e oxigênio – vermelho. ....	59
Figura 19 – Representação geométrica da STX. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio –	

branco, nitrogênio – azul e oxigênio – vermelho. ....	60
Figura 20 – Representação geométrica da GSM. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio – branco e oxigênio – vermelho. ....	60
Figura 21 – Definições dos parâmetros geométricos do modelo TIP3.....	61
Figura 22 – Modelos de poros com placas paralelas ( <i>slit</i> ) e triangular. ....	63
Figura 23 – Modelo de poro com 10 placas paralelas e parâmetros dimensionais principais $H_{eff}$ (distância interna efetiva do poro) e $H_{cc}$ (distância centro a centro dos átomos de carbono no poro). ....	63
Figura 24 – Poros de carbono de 70,0 Å (a), 27,896 Å (b), 18,547 Å (c) e 8,9 Å (d). A folha de grafeno de 40 x 40 Å é representada em (e). ....	64
Figura 25 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 33.....	77
Figura 26 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 33.....	77
Figura 27 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 33.....	78
Figura 28 – Poro de 27,9 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 34.....	79
Figura 29 – Poro de 27,9 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 34.....	79
Figura 30– Poro de 27,9 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 34.....	80
Figura 31 – Poro de 18,5 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 35.....	81
Figura 32 – Poro de 18,5 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 35.....	81
Figura 33 – Poro de 18,5 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 35.....	82
Figura 34 – Poro de 8,90 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 36.....	83
Figura 35 – Poro de 8,90 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 36.....	83
Figura 36 – Poro de 8,90 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 36.....	83

Figura 37 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de ECH a pressões de 0,050 (a), 0,100 (b), 0,250 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 37.....	84
Figura 38 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de CHE a pressões de 0,050 (a), 0,250 (b), 0,500 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 37.....	85
Figura 39 – Caixa de simulação de 11,353 Å (altura) x 40,0 Å (largura) x 109,385 Å (comprimento) e com poro de duas folhas de grafeno de d 40 Å x 40 Å separadas por uma distância de 8,90 Å. ....	86
Figura 40 – Caixa de simulação de 21,0 Å (altura) x 40,0 Å (largura) x 109,385 Å (comprimento) e com poro de duas folhas de grafeno de d 40 Å x 40 Å separadas por uma distância de 18,547 Å. ....	86
Figura 41 – Caixa de simulação de 30,15 Å (altura) x 30,15 Å (largura) x 100,0 Å (comprimento) e com nanoporo de carbono com parede única de diâmetro 10,96 Å e comprimento de 76,68 Å. ....	86
Figura 42 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH para o poro de 8,90 Å (240 °C). ....	87
Figura 43 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH para o poro de 18,5 Å (240 °C). ....	89
Figura 44 – Vistas laterais (com cortes na entrada e saída do nanotubo) e superiores da caixa de simulação no início (acima) e final (abaixo) da dinâmica molecular com água para o nanotubo de 10,96 Å (25 °C). ....	91
Figura 45 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com moléculas de água para o poro de 8,90 Å (25 °C).....	92
Figura 46 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH e água para o poro de 8,90 Å (240 °C). ....	92
Figura 47 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH e água para o poro de 18,5 Å (240 °C). ....	95
Figura 48 – Carregamento máximo (63 moléculas) de STX no poro de 27,9 Å.....	99
Figura 49 – Carregamento máximo (40 moléculas) de STX no poro de 18,5 Å.....	100

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Isotermas de Freundlich para a adsorção de geosmina em diferentes carbonos ativados: Calgon Filtrasorb (●), casca de nozes pecan ativadas por vapor (○), casca de nozes pecan ativadas por vapor Scientific Carbons (▲), casca de nozes pecan ativadas por ácido fosfórico (△), casca de nozes pecan ativadas por dióxido de carbono (□) e bagaço de cana-de-açúcar ativado por vapor (■). .....	23
Gráfico 2 – Definição das curvas usadas para descrever a adsorção.....	25
Gráfico 3 – Cinco tipos de isotermas de adsorção (I – V) originalmente propostas por Brunauer <i>et al.</i> (1940) e isoterma em “degraus” (do inglês, <i>stepped isotherm</i> ) proposta Gregg e Sing (1982). .....	26
Gráfico 4 – Distribuição dos tamanhos dos poros para carbono ativado, sílica gel, alumina ativas, duas peneiras moleculares de carbono (MSCs) e zeólita 5A. ....	33
Gráfico 5 – Função potencial de Lennard-Jones. ....	49
Gráfico 6 – Dependência de $\ln(V_{A,1})$ contra $1/T$ para adsorção dos pares bifenil/biciclohexil e bifenilmetano/biciclohexilmetano em GTCB.....	67
Gráfico 7 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	87
Gráfico 8 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	88
Gráfico 9 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo da altura da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	88
Gráfico 10 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	89
Gráfico 11 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 50 moléculas de BPH. ....	90
Gráfico 12 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo da altura da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	90
Gráfico 13 – Perfil de concentração de H <sub>2</sub> O no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de	

BPH. ....	93
Gráfico 14 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	93
Gráfico 15 – Perfil de concentração de H <sub>2</sub> O no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (2000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	94
Gráfico 16 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (2000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	94
Gráfico 17 – Perfil de concentração de BPH ao longo da altura da caixa de simulação no final (2000 ps) da dinâmica molecular. ....	94
Gráfico 18 – Perfil de concentração de H <sub>2</sub> O no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	95
Gráfico 19 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	96
Gráfico 20 – Perfil de concentração de H <sub>2</sub> O no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (1000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	96
Gráfico 21 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (1000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH. ....	97
Gráfico 22 – Perfil de concentração de BPH ao longo da altura da caixa de simulação no final (1000 ps) da dinâmica molecular. ....	97
Gráfico 23 – Distribuição de energia das moléculas de STX no poro de 27,9 Å. ....	99
Gráfico 24 – Distribuição de energia das moléculas de STX no poro de 18,5 Å. ....	100
Gráfico 25 – PSDs dos carbonos ativados WV1050 (a), Norit R1 (b) e Maxsorb (c) calculadas a partir de um kernel de isotermas de N <sub>2</sub> obtidas a 77,4 K. As barras são coloridas de acordo com o volume representado por cada um dos três poros virtuais (slit pores) de tamanhos 8,9 Å (vermelho), 18,5 Å (verde) e 27,9 Å (cinza). ....	101
Gráfico 26 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 70,0 Å a 298 K. ....	102
Gráfico 27 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 27,9 Å a 298 K. ....	103

Gráfico 28 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 18,5 Å a 298 K. ....	104
Gráfico 29 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 8,90 Å a 298 K. ....	104
Gráfico 30 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 70,0 Å.....	125
Gráfico 31 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 27,9 Å.....	125
Gráfico 32 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 18,5 Å.....	126
Gráfico 33 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 8,9 Å.....	126
Gráfico 34 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 70,0 Å.....	127
Gráfico 35 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 70,0 Å.....	127
Gráfico 36 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 27,9 Å.....	128
Gráfico 37 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 27,9 Å.....	128
Gráfico 38 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 18,5 Å.....	129
Gráfico 39 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 18,5 Å.....	129
Gráfico 40 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 8,9 Å.....	130
Gráfico 41 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 8,9 Å.....	130

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nome e organismo produtores de cianotoxinas .....	20
Tabela 2 – Estrutura geral, grupos funcionais R correspondentes e toxicidades relativas para a classe saxitoxina das cianotoxinas.....	21
Tabela 3 – Características da fisissorção e da quimissorção. ....	25
Tabela 4 – Características das isotermas de adsorção. ....	27
Tabela 5 – Modelos de isotermas. ....	28
Tabela 6 – Classificação de adsorventes comerciais. ....	29
Tabela 7 – Características típicas do carbono ativado. ....	30
Tabela 8 – Características típicas da sílica gel. ....	30
Tabela 9 – Características típicas da $\gamma$ -alumina. ....	31
Tabela 10 – Características típicas da zeolita 5A. ....	32
Tabela 11 – <i>Ensembles</i> estatísticos. ....	45
Tabela 12 – Parâmetros de LJ e cargas pontuais. ....	48
Tabela 13 – Probabilidades do GCMC .....	51
Tabela 14 – Propriedades físicas do BPH.....	56
Tabela 15 – Parâmetros da equação de Antoine. ....	56
Tabela 16 – Propriedades físicas do PCH.....	57
Tabela 17 – Propriedades físicas do BCH. ....	58
Tabela 18 – Propriedades físicas do ECH. ....	59
Tabela 19 – Propriedades físicas da CHE.....	59
Tabela 20 – Propriedades físicas da STX. ....	60
Tabela 21 – Propriedades físicas da GSM. ....	61
Tabela 22 – Parâmetros do modelo TIP3P e valores experimentais.....	62
Tabela 23 – Propriedades físicas da água calculadas usando TIP3P e valores experimentais. ....	62
Tabela 24 – Influência da estrutura geométrica de moléculas de adsorbato na retenção em GTCB, onde $V_{A,i}$ é o volume de retenção do adsorvente expresso em $\text{cm}^3/\text{m}^2$ .....	67
Tabela 25 – Adsorção de fenilciclohexano e biciclohexil em GTCB.....	67
Tabela 26 – Valores experimentais de $-\Delta U_1$ para a adsorção (em torno de 365K) de éteres cíclicos e cetonas em GTCB tratado com hidrogênio. ....	68
Tabela 27 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a $10^{-4}$ Pa e 240 °C com superfície de carbono e moléculas com DRE e cargas MUL. ....	72
Tabela 28 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a $10^{-4}$ Pa e 240 °C com superfície de carbono e	



moléculas com UFF e cargas MUL.....	73
Tabela 29 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a $10^{-4}$ Pa e 240 °C com superfície de carbono e moléculas com UFF e cargas HIR.....	74
Tabela 30 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a $10^{-4}$ Pa e 240 °C com superfície de carbono e moléculas com UFF e cargas ESP. ....	74
Tabela 31 – Adsorção de BPH, PCH e BCH no poro de 70,0 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga ESP e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).....	75
Tabela 32 – Adsorção de BPH, PCH e BCH no poro de 70,0 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga MUL e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).....	76
Tabela 33 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 70,0 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).....	76
Tabela 34 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 27,9 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).....	79
Tabela 35 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 18,5 Å a 240°C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).....	81
Tabela 36 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 8,90 Å a 240°C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).....	82
Tabela 37 – Adsorção de ECH e CHE no poro de 70,0 Å a 70 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).....	84
Tabela 38 – Adsorção máxima de moléculas de STX nos poros.....	98
Tabela 39 – Volume do poro correlacionado com os poros característicos em cada carbono ativado. ....	101
Tabela 40 – Capacidade máxima teórica ( $Q_{max}$ ) de adsorção de STX em cada carbono ativado. ....	101
Tabela 41 – Adsorção da geosmina no poro de 70,0 Å a 298 K.....	102
Tabela 42 – Adsorção da geosmina no poro de 27,9 Å a 298 K.....	103
Tabela 43 – Adsorção da geosmina no poro de 18,5 Å a 298 K.....	103
Tabela 44 – Adsorção da geosmina no poro de 8,90 Å a 298 K.....	104
Tabela 45 – Cargas da molécula de BPH calculadas por MUL, HIR e ESP.....	117
Tabela 46 – Cargas da molécula de PCH calculadas por MUL, HIR e ESP.....	118
Tabela 47 – Cargas da molécula de BCHg-1 ( <i>anti</i> ) calculadas por MUL, HIR e ESP.....	119
Tabela 48 – Cargas da molécula de BCHg-6 ( <i>gauche</i> ) calculadas por MUL, HIR e ESP.....	120
Tabela 49 – Cargas da molécula de ECH calculadas por MUL, HIR e ESP. ....	121
Tabela 50 – Cargas da molécula de CHE calculadas por MUL, HIR e ESP. ....	122

Tabela 51 – Cargas da molécula de STX calculadas por MUL, HIR e ESP.....	123
Tabela 52 – Cargas da molécula de GEO calculadas por MUL, HIR e ESP. ....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASCE	<i>American Society of Civil Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AUA	<i>Anisotropic United Atoms</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BCH	Biciclohexil
BPH	Bifenil
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Ceará
CSTR	<i>Continuous stirred tank reactor</i>
CMS	<i>Carbon molecular sieves</i>
DBP	<i>Disinfection by-products</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DOM	<i>Dissolved organic matter</i>
DRE	<i>Dreiding force field</i>
ESP	<i>Electrostatic potential</i>
ETA	Estação de tratamento de água
FF	<i>Force field</i>
GAC	<i>Granular Activated Carbon</i>
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
GGA/PBE	<i>Generalized gradient approximations / Perdew-Burke- Ernzerhof</i>
GSM	Geosmina
GTCB	<i>Grafitized carbon black</i>
HOMC	<i>Hybrid Osmotic Monte Carlo</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LJ	Lennard-Jones
LPS	Lipopolissacarídeos
MC	<i>Monte Carlo method</i>
MD	<i>Molecular dynamics</i>
MIB	2-metilisoborneol
MOF	<i>Metal-organic framework</i>
MS	<i>Materials Studio</i>
MSC	<i>Molecular-sieve carbon</i>

NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NOM	<i>Natural organic matter</i>
PAC	<i>Powder Activated Carbon</i>
PCH	<i>Fenilciclohexano</i>
PSD	<i>Pore size distribution</i>
PSP	<i>Paralytic Shellfish Poisons</i>
PST	<i>Paralytic shellfish toxins</i>
SWNT	<i>Single Walled Carbon Nanotubes</i>
UA	<i>United atom</i>
UFC	<i>Universidade Federal do Ceará</i>
UFF	<i>Universal Force Field</i>
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\varepsilon_0$	Permissividade dielétrica
$\varepsilon_{ij}$	Parâmetro energético de Lennard-Jones
$\sigma_{ij}$	Parâmetro geométrico de Lennard-Jones
$\theta_i$	Ângulo de ligação
$\theta_{i,0}$	Ângulo de ligação de referência
$\omega$	Posição angular
$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação da entalpia
$\Delta S$	Variação da entropia
$C_e$	Concentração do adsorvido no equilíbrio
$D$	Tamanho do poro
$E_{\text{bend}}$	Energia requerida para flexionar um ângulo entre dois átomos
$E_{\text{cross}}$	Energia de termo cruzado ( <i>cross term</i> )
$E_{\text{el}}$	Energia eletrostática
$E_{\text{FF}}$	Energia do campo de força
$E_{\text{str}}$	Função de energia para esticamento de uma ligação entre dois átomos
$E_{\text{tors}}$	Energia requerida para torsão em torno de uma ligação
$E_{\text{vdw}}$	Energia de van der Wall
$H_{\text{cc}}$	Distância centro a centro dos átomos de carbono no poro
$H_e$	Distância não acessível ao adsorbato no poro
$H_{\text{eff}}$	Distância interna efetiva do poro
$K_B$	Parâmetro da isoterma BET
$K_E$	Parâmetro da isoterma de Elovich e Larionov
$K_F$	Parâmetro da isoterma de Freundlich
$K_L$	Parâmetro da isoterma de Langmuir
$K_T$	Parâmetro da isoterma de Temkin
$l_i$	Comprimento de ligação
$l_{i,0}$	Comprimento de ligação de referência
$N$	Número de moléculas
$P$	Pressão parcial do adsorvido
$P_0$	Pressão de saturação do adsorvido

$q_i$	Carga do átomo $i$
$q_j$	Carga do átomo $j$
$q_e$	Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente
$R$	Constante universal dos gases
$r_{ij}$	Posição da partícula
$T$	Temperatura (K)
$V$	Volume
$k$	Constante de Boltzmann
$f_A$	Fugacidade do gás A.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 Justificativa .....	14
1.2 Objetivos.....	15
1.3 Descrição do Conteúdo.....	16
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
2.1 Cianobactérias e cianotoxinas .....	17
2.2 Saxitoxina e seus análogos .....	20
2.3 Geosmina .....	22
2.4 Fundamentos de adsorção .....	23
2.4.1 Adsorção.....	24
2.4.2 Adsorventes: <i>classificação e adsorventes mais utilizados</i> .....	28
2.4.2.1 <i>Carbono ativado</i> .....	29
2.4.2.2 <i>Sílica gel</i> .....	30
2.4.2.3 <i>Alumina ativada</i> .....	30
2.4.2.4 <i>Zeólitas</i> .....	31
2.4.2.5 <i>Outros adsorventes</i> .....	32
2.5 Carbono ativado .....	33
2.5.1 <i>Produção e características</i> .....	33
2.5.2 <i>Distribuição de tamanhos de poros</i> .....	39
2.5.3 <i>Aplicações no tratamento de água potável</i> .....	40
2.6 Fundamentos de simulação molecular aplicada à adsorção .....	43
2.6.1 <i>Ensembles</i> .....	44
2.6.2 <i>Campos de força</i> .....	46
2.6.3 <i>Monte Carlo (MC)</i> .....	50
2.6.4 <i>Dinâmica molecular</i> .....	53
<b>3 MODELOS E MÉTODOS</b> .....	<b>55</b>
3.1 Definição dos modelos moleculares.....	55
3.1.1 <i>Bifenil</i> .....	55
3.1.2 <i>Fenilciclohexano</i> .....	56
3.1.3 <i>Biciclohexil</i> .....	57
3.1.4 <i>1,4-Epoxiciclohexano</i> .....	58
3.1.5 <i>Ciclohexanona</i> .....	59

3.1.6 Saxitoxina .....	59
3.1.7 Geosmina .....	60
3.1.8 Água .....	61
3.1.9 Poros de carbono ativado .....	62
3.2 Interações moleculares .....	64
3.3 Abordagem metodológica .....	65
3.4 Detalhes das simulações .....	68
3.4.1 Sorption (fixed loading).....	68
3.4.2 Sorption (fixed pressure e adsorption isotherm) .....	69
3.4.3 Forcite (geometry optimization).....	69
3.4.4 Forcite (dynamics).....	69
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>71</b>
4.1 Cargas das moléculas dos adsorbatos.....	71
4.2 Definição do campo de forças e cargas. ....	71
4.2.1 Estudo dos campos de força UFF e DRE (interações sólido-fluido e fluido-fluido) combinados com MUL, HIR e ESP.....	72
4.2.2 Estudo do campo de força UFF (interação fluido-fluido) e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido) combinados com MUL, HIR e ESP .....	74
4.2.2.1 Poro de 70,0 Å.....	74
4.2.2.2 Poro de 27,9 Å.....	78
4.2.2.3 Poro de 18,5 Å.....	80
4.2.2.4 Poro de 8,90 Å.....	82
4.3 Estudo de adsorção de 1,4-epoxiciclohexano e ciclohexanona .....	83
4.4 Estudo de dinâmica molecular de bifenil .....	85
4.3.1 Bifenil.....	86
4.3.1.1 Poro de 8,90 Å.....	86
4.3.1.2 Poro de 18,5 Å.....	88
4.3.2 Água .....	90
4.3.2.1 Nanotubo de 10,96 Å.....	90
4.3.2.2 Poro de 8,90 Å.....	91
4.3.3 Bifenil e água.....	92
4.3.3.1 Poro de 8,90 Å.....	92
4.3.1.2 Poro de 18,5 Å.....	95
4.5 Estudo de adsorção de saxitoxina. ....	97



<i>4.4.1 Adsorção de saxitona nos carbonos ativados Norit, WV1050 e Maxsorb</i> .....	100
<b>4.6 Estudo de adsorção de geosmina</b> .....	102
<b>5 CONCLUSÕES FINAIS</b> .....	106
<b>5.1 Recomendações para trabalhos futuros</b> .....	107
<b>ANEXO A – CARGAS DOS MODELOS MOLECULARES</b> .....	117
<b>ANEXO B – ISOTERMAS PRELIMINARES DE BPH, PCH E BCH</b> .....	125

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Justificativa

A água é um recurso natural fundamental à vida e a diversas atividades humanas, incluindo usos múltiplos como: abastecimento público, irrigação, uso industrial, navegação, recreação e aquicultura, dentre outros. Tais atividades podem gerar impactos negativos na qualidade da água e até mesmo na quantidade de água disponível. Como exemplo, pode-se citar o aumento das concentrações de nutrientes, principalmente compostos nitrogenados e fosfatados, o que resulta na ocorrência de acelerados processos de eutrofização - que significa a passagem de um determinado ambiente aquático do estado oligotrófico, ou seja, baixa produtividade biológica para mesotrófico (média produtividade) ou eutrófico (alta produtividade) (ESTEVES, 1998).

A eutrofização artificial produz mudança nas características do corpo hídrico, tais como: redução do teor de oxigênio dissolvido na água, morte extensiva de peixes, redução da biodiversidade aquática e o aumento na incidência de florações de microalgas e cianobactérias, que podem ocasionar elevação nos custos de tratamento de água e consequências negativas relacionadas à saúde pública (AZEVEDO, S. M. F. O.; BRANDÃO, 2003).

A descarga excessiva de nutrientes nos reservatórios pelo homem favorece o crescimento de cianobactérias, mesmo sendo elas menos eficientes na assimilação de nutrientes do que as microalgas (algas verdes ou diatomáceas, por exemplo). O crescimento intenso desses microrganismos na água normalmente ocorre com predomínio de algumas ou somente uma espécie de cianobactéria, produtoras de toxinas ou de outros metabólitos, que inibem a sua predação por microcrustáceos, larvas de peixes, moluscos, etc. Tais consumidores primários vão preferencialmente consumir as microalgas não tóxicas e com maior valor nutricional, reduzindo as populações de microalgas para, finalmente, haver uma redução substancial dos próprios consumidores primários, afetando toda a cadeia alimentar do ambiente aquático. Finalmente, como consequência desses processos, muitas vezes restará no meio somente as cianobactérias tóxicas como organismos. Esse meio aquático, com reduzida diversidade biológica e dominância de cianobactérias tóxicas, é, por vezes, o único tipo de manancial de abastecimento disponível em muitas regiões brasileiras (AZEVEDO, S. M. F. O.; BRANDÃO, 2003), em especial no Ceará e demais estados da região nordeste.

As cianobactérias são conhecidas por produzir compostos (2-metilisoborneol e geosmina) que causam odor e sabor de mofo e terra à água. Entretanto, também produzem

metabólitos perigosos chamados de cianotoxinas (toxinas de cianobactérias), que incluem hepatoxinas atuantes no fígado, neurotoxinas atuantes no sistema nervoso e dermatotoxinas causadores de irritação na pele. Uma vez que elas são associadas a diversas intoxicações animais e humanas, as cianotoxinas são agora uma preocupação de saúde pública crescente. (MEREL *et al.*, 2013). Como exemplo, vale citar o caso de Caruaru (PE), no ano de 1996, onde pacientes renais crônicos submetidos a sessões de hemodiálise (exposição intravenosa) vieram a falecer pois a água utilizada na hemodiálise estava contaminada com cianotoxinas dos grupos da microcistina e cilindrospermopsina (CHORUS, 2001; SILVINO, 2014). As saxitoxinas, existentes em até dez diferentes formas moleculares, tem sido associadas com múltiplas intoxicações humanas principalmente através do consumo de frutos do mar, resultando em dormência, paralisia e até morte (CAPELO-NETO; BUARQUE, 2016).

Várias pesquisas têm sido conduzidas visando otimizar os processos de coagulação no tratamento convencional de água para remoção de células de cianobactérias, sendo que foi constatado que a adição de oxidantes (cloro, ozônio e permanganato de potássio) no começo do processo de tratamento aumenta a remoção de algas. Entretanto, tais oxidantes podem ocasionar danos nas células e propiciar a liberação de metabólitos intracelulares, incluindo cianotoxinas (HO *et al.*, 2009). Uma vez que as plantas convencionais de tratamento de água (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) não são capazes de remover cianotoxinas e outros metabólitos extracelulares dissolvidos, as duas principais formas de remoção são o uso de filtros de carbono granular ativados (GAC) e pós cloração (CAPELO-NETO; BUARQUE, 2016). Em alguns países, também é usado carbono ativado em pó (HO *et al.*, 2009).

A Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASI, 2005) incorporou as microcistinas na lista de substâncias químicas que representam risco à saúde humana, indicando um valor máximo permissível de  $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Em sua substituição, posteriormente, a Portaria MS nº 2914/2011 (BRASIL, 2011) passou a exigir adicionalmente a análise de saxitoxina em água potável, adotando um limite de concentração de  $3,0 \mu\text{g}$  equivalente de saxitoxina  $\text{L}^{-1}$  (SILVINO, 2014).

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar através da simulação molecular o potencial de adsorção de saxitoxina e geosmina em carbono ativado. O trabalho apresenta-se com os seguintes objetivos específicos:

- a. validação de um campo de força e método de cálculo de cargas consistentes para simulação molecular, inicialmente para moléculas simples (bifenil, fenilciclohexano e biciclohexano) em superfície grafítica e em três poros de carbono (*slit pores* de 27,9 Å, 18,5 Å e 8,90 Å);
- b. aplicar o campo de força e método de cálculo de cargas validados na adsorção de moléculas orgânicas com heteroátomo (1,4-epoxiciclohexano e ciclohexanona) em superfície grafítica e comparar os resultados obtidos com as medições experimentais;
- c. aplicar a modelagem desenvolvida em alguns metabólitos de cianobactérias, especificamente a saxitoxina e a geosmina.

### 1.3 Descrição do Conteúdo

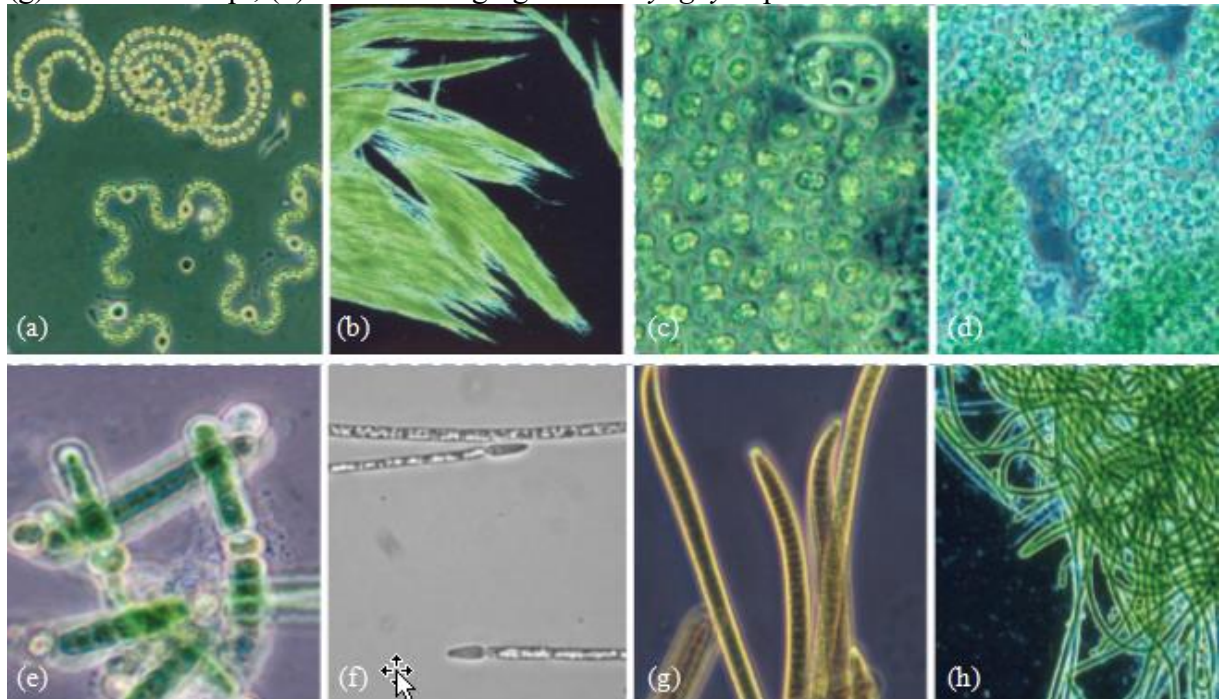
Neste capítulo, foram apresentadas a relevância deste estudo e os objetivos que se pretende alcançar com ele. No Capítulo 2, serão abordados os principais fundamentos necessários para a compreensão do texto, incluindo informações sobre cianobactérias e alguns de seus metabólitos, em especial saxitoxina e geosmina, fundamentos de adsorção, carbono ativado e suas aplicações no tratamento de água e, finalmente, fundamentos de simulação molecular. No Capítulo 3, serão apresentados os parâmetros e premissas empregadas nas simulações. O Capítulo 4 é dedicado à apresentação dos resultados e discussão das implicações deles apreendidas, as quais servem de fundamentação para as conclusões e sugestões para trabalhos futuros apresentadas no Capítulo 5. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas as quais embasam este trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Cianobactérias e cianotoxinas

As cianobactérias são microrganismos fotossintéticos que tem algumas características análogas às das algas (US EPA, 2014). O termo alga é usado para descrever organismos fotoautotróficos e não possui significado taxonômico. As algas podem fazer parte de um fitoplâncton ou estarem suportadas em um substrato e são um grupo diverso, podendo ser unicelulares ou multicelulares ou formarem colônias, muitas são filamentosas (Figura 1) e podem reproduzir vegetativamente ou desenvolverem células reprodutivas especiais (PAERL *et al.*, 2001). Seus principais pigmentos são clorofilas e carotenoides, sendo que no processo fotossintético a Clorofila-a produz energia química e os demais pigmentos atuam de forma secundária (TUNDISI; TUNDISI, 2011). As cianobactérias ou cianofíceas, também conhecidas popularmente como algas azuis, são organismos procarióticos aeróbios fotoautotróficos e suas estruturas celulares são similares às das bactérias (PAERL *et al.*, 2001).

Figura 1 – Principais cianobactérias formadoras de florações algais: (a) *Anabaena flos-aquae* (topo do quadro) e *A. spiroides*; (b) *Aphanizomenon flos-aquae*; (c) *Microcystis aeruginosa*; (d) Cianobactéria cocóide não identificada; (e) *Nodularina* sp; (f) *Cylindrospermopsis raciborskii*; (g) *Oscillatoria* sp.; (h) filamentos agregados de *Lyngbya* sp.



Fonte: Adaptado de Paerl *et al.* (2001).

As cianobactérias pertencem a um grupo de organismos existentes na Terra há 3.5 bilhões de anos. São encontradas em todo o planeta e em uma ampla faixa de habitats abrangendo desde oceanos gelados, fontes termais com pH maior do que 5 e temperatura na faixa de 85 °C, no solo sob rochas, em mananciais de água doce, etc (ALVES, 2005), embora normalmente sejam encontradas em lagos, rios, açudes e outras águas superficiais (US EPA, 2014). São especialmente adaptadas a deficiências e alterações de nutrientes (PAERL *et al.*, 2001) e segundo Azevedo (1998), seus processos vitais requerem somente água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz. Entretanto, ecossistemas com água doce, pH de 6 a 9, temperatura entre 15 e 30 °C e altas concentrações de nutrientes são os mais favoráveis a seu desenvolvimento (AZEVEDO, S. M. F. O., 1998). Os fatores que favorecem a ocorrência de florações (isto é, a rápida multiplicação na água), exemplos na Figura 2, de cianobactérias incluem: intensidade e duração total da radiação solar, disponibilidade de nutrientes (especialmente fósforo), temperatura da água, pH, ocorrência de chuvas, tipo de fluxo da água (se calmo ou rápido) e a estabilidade da coluna de água (US EPA, 2014).

Figura 2 – Exemplos de florações algais em águas doces.



Fonte: Adaptado de Paerl *et al.* (2001).

As florações algais podem causar gosto e odor desagradável na água e impactam muito negativamente nos processos de tratamento das estações de tratamento de água (ETAs), reduzindo sua eficiência e aumentando os custos (AMORIM, 2007). Muitas vezes, a introdução

de novos métodos e tecnologias de tratamento é necessária (US EPA, 2014) para adequar o tratamento de água a fim de atender a legislação vigente. Entretanto, o mais grave é a ocorrência da produção de cianotoxinas, que podem ser liberadas e acumuladas no ecossistema e atingir vários organismos, além do homem. Dos cerca de 150 gêneros conhecidos de cianobactérias, 40 estão relacionados com a produção de toxinas (MOLICA; AZEVEDO, 2009).

A exposição às cianobactéria e suas toxinas pode ser através da ingestão de água contaminada com as toxinas, através do contato direto, inalação e/ou ingestão durante atividades recreativas (CHORUS, 2001; US EPA, 2014). Também pode ocorrer exposição às cianotoxinas por via intravenosa e bioacumulação na cadeia alimentar (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

As mais comuns são as toxinas peptídicas pertencentes a uma classe chamada microcistinas. Existem pelo menos 80 tipos conhecidos de microcistinas, incluindo a microcistina-LR, que é normalmente considerada uma das mais tóxicas. Mais de uma dúzia de países, dentre eles o Brasil, criaram legislações ou orientações para microcistina em água potável e recreacional, sendo a maioria delas baseada no valor orientativo da *World Health Organization* (WHO) correspondente a 1,0 µg/L de microcistina-LR (US EPA, 2014).

As cianotoxinas podem ser classificadas sob os seguintes aspectos: (a) origem e forma de dispersão no ambiente, podendo ser endotoxinas (liberadas para água após a morte da célula ou em senescência) ou exotoxina (polipeptídios com ação tóxica poderosa, secretados em baixas concentrações); (b) estrutura química, dividindo-se em alcaloides, peptídeos cíclicos hepatóxicos e lipopolissacarídeos (LPS) e (c) ação farmacológica, sendo classificadas em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

Geralmente as toxinas de cianobactérias existem naturalmente dentro da célula, no citoplasma, mas podem ser liberadas quando a parede celular é rompida ou quando a célula morre. A anatoxina-a e a microcistina permanecem dentro da célula aproximadamente 95% do tempo durante o estágio de crescimento de uma floração. Outras espécies, como a cilindrospermopsina, liberam naturalmente uma quantidade significativa de toxina para a água com a célula viva, sendo reportada uma proporção de 50% intracelular e 50% extracelular (US EPA, 2014).

As hepatotoxinas compreendem as microcistinas, nodularinas e cilindrospermopsina. Podem causar tumores no fígado através de exposição crônica, diarreias e cólicas (FALCONER; HUMPAGE, 1996). As neurotoxinas podem ser agrupadas em três classes, anatoxina, anatoxina-a e saxitoxina. Atuam no sistema nervoso e podem causar tontura,

náusea, vômito, taquicardia, salivação, dormência na boca e extremidades do corpo, fraqueza muscular e até paralisia respiratória, raramente levando à morte (US EPA, 2014; VAN APELDOORN *et al.*, 2007). As dermatotoxinas causam irritação na pele e mucosas, irritação nos olhos, conjuntivite, obstrução nasal e até mesmo asma (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006)

Tabela 1 – Nome e organismo produtores de cianotoxinas

Nome	Organismo produtor
<b>Biotoxinas</b>	
Anatoxina-a	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Oscillatoria (Planktothrix)</i>
Homo-Anatoxina-a	
Anatoxina-a(s)	<i>Anabaena, Oscillatoria (Planktothrix)</i>
Cilindrospermopsina	<i>Aphanizomenon, Cyndrospermopsis, Umezakia</i>
Microcistina	<i>Anabaena, Aphanocapsa, Hapalosiphon, Microcystis, Nostoc, Oscillatoria (Planktothrix)</i>
Nodularina	<i>Nodularina</i>
Saxitoxinas (PSP)	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Cyndrospermopsis, Lyngbya</i>
Debromoaplisiatoxina, Lingbiatoxina	<i>Lyngbya (marinha)</i>
Aplisiatoxina	<i>Schizothrix (marinha)</i>
Citotoxinas	Cianobactérias de água doce e marinhas.

Fonte: Paerl *et al.* (2001)

## 2.2 Saxitoxina e seus análogos

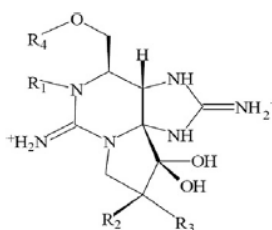
As saxitoxinas são um grupo de neurotoxinas alcalóides que bloqueiam os canais de sódio nas células nervosas e podem causar morte se consumidas em quantidades suficientes. Essas toxinas existem como variantes, sendo as mais comuns as C-toxinas, goniautotoxinas (GTX) e saxitoxina (STX). Dessas três classes, as duplamente sulfatadas C-toxinas são as menos tóxicas, seguidas pelas mais potentes e com somente um grupo sulfato variantes GTX e, finalmente a não sulfatada e mais tóxica STX (HO *et al.*, 2009). Além dessas, há toxinas com denominação iniciada com as letras dc (dc-STX ou dc-GTX) que fazem parte do grupo decarbamoil e novas toxinas denominadas de neotoxinas, que têm estrutura química associada com o tipo não sulfatado, e foram isoladas recentemente (SILVINO, 2014). A Tabela 2 apresenta



as variações estruturais e características da classe das saxitoxinas (CAPELO-NETO; BUARQUE, 2016).

Tabela 2 – Estrutura geral, grupos funcionais R correspondentes e toxidades relativas para a classe saxitoxina das cianotoxinas.

	R1	R2	R3	Relative toxicity
<b>R4 = CONH<sub>2</sub> (Carbamate toxins)</b>				
STX	H	H	H	1
neoSTX	OH	H	H	0.924
GTX1	OH	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.994
GTX2	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.359
GTX3	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0.638
GTX4	OH	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0.726
<b>R4 = CONHSO<sub>3</sub><sup>-</sup> (N-Sulfocarbamoyl toxins)</b>				
GTX5 (B1)	H	H	H	0.064
GTX6 (B2)	OH	H	H	–
C1	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.006
C2	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0.096
C3	OH	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.013
C4	OH	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0.058
<b>R4 = H (Decarbamoyl toxins)</b>				
dc-STX	H	H	H	0.513
dc-neoSTX	OH	H	H	–
dc-GTX1	OH	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–
dc-GTX2	H	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.651
dc-GTX3	H	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	0.754
dc-GTX4	OH	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H	–



Fonte: Capelo-Neto e Buarque (2016)

A saxitoxina (STX) é uma das neurotoxinas naturais mais potentes conhecida, sendo que uma dosagem de 1 mg em um prato de fruto do mar contaminado pode ser fatal para o homem. É um alcaloide com fórmula molecular C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub> e peso molecular igual a 299, sendo composta de um sistema tricíclico de 3,4-propinoperhidropurina. Pertence à grande família de produtos naturais marinhos que contém grupos guanidinos, os quais são responsáveis por sua alta polaridade. Desde a sua descoberta, 57 análogos de ocorrência natural foram identificados em vários organismos e são chamados coletivamente de PSTs (do inglês *paralytic shellfish toxins*) (WIESE *et al.*, 2010).

As neurotoxinas podem ser identificadas através dos sintomas de intoxicação quando humanos apresentarem: adormecimento da boca e das extremidades, sensação de queimadura na boca e garganta, vertigem, vômito, sede, fraqueza, perda da coordenação motora, paralisia muscular e respiratória, além de taquicardia (CUNHA, 2004).

A constante descoberta de novos e diversos análogos STX é um desafio à identificação e monitoramento de PSTs. A melhoria nos métodos de detecção sem dúvida levará

à descoberta de novas formas de STX, embora o conhecimento sobre os mecanismos de formação desses compostos ainda seja muito limitado (WIESE *et al.*, 2010).

### 2.3 Geosmina

A geosmina (GSM) é um metabólito secundário produzido por vários microorganismos, tais como cianobactérias, protozoários, fungos e actinomicetos (LIATO; AİDER, 2017), sendo uma das principais moléculas que afetam o gosto e sabor da água, juntamente com o 2-metilisoborneol (MIB) (VINCENT, 2009). O gosto de terra em peixes de água doce é associado à absorção de geosmina na própria carne (GERBER, 1967). O nariz humano é extremamente sensível à geosmina e pode ter níveis de percepção tão baixos quanto de 6 a 10 ng/L e normalmente as reclamações de consumidores normalmente começam a 7 ng/L a 45 °C, segundo Liato e Aider (2017). Na água, o gosto de geosmina pode ser percebido a uma concentração da ordem de 0,1 µg/L ((NG *et al.*, 2002).

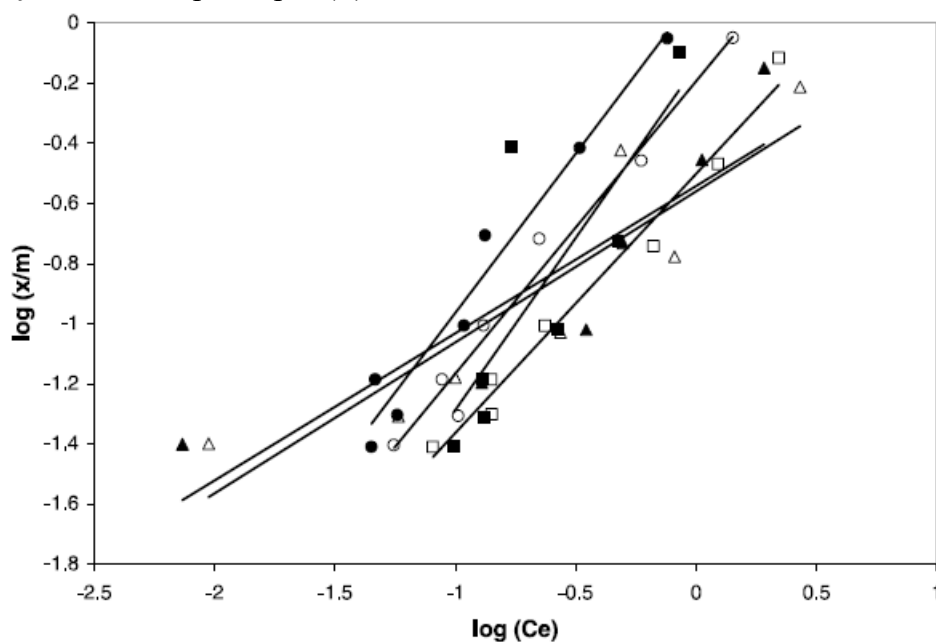
Assim, os métodos de tratamento para remoção desses compostos devem ser muito eficientes. O carvão ativado em pó (PAC) é frequentemente usado em plantas de tratamento de água já que sua aplicação é relativamente barata e pode ser feita somente quando necessária (COOK; NEWCOMBE; SZTAJNBOK, 2001). A nanofiltração também pode ser usada e apresenta remoção superior a 95% (ZAT; BENETTI, 2011), mas possui custos de capital e operação relativamente altos. A separação com ar através de aeradores e colunas de dessorção apresentam baixas eficiências (entre 29 a 34% e 17 a 35%, respectivamente, em relação à geosmina) de remoção de MIB e geosmina, já que não possuem altas volatilidades (ZAT; BENETTI, 2011). Processos oxidativos com emprego de cloro (Cl<sub>2</sub>), dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>), permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) e ozônio (O<sub>3</sub>) são normalmente utilizados para remoção de alguns tipos de odor e sabor da água, mas não são eficientes na remoção de geosmina e MIB (JUNG; BAEK; YU, 2004).

A eficiência de remoção da geosmina e MIB com uso de PAC dependem fortemente do tipo de carbono ativado e do efeito competitivo com a matéria orgânica natural (NOM), que reduz de forma significativa a adsorção de microcontaminantes, tais como cianotoxinas, pesticidas e compostos que conferem sabor e odor à água. Este efeito competitivo depende do tipo e concentração de NOM, além do tipo de carbono ativado. Uma vez determinado o tipo de carbono ativado adequado às condições da água, a dosagem adequada de carbono ativado é fundamental para uma efetiva remoção daqueles contaminantes a um custo viável. A otimização do processo de aplicação de PAC em uma ETA depende da habilidade de prever-se a dosagem

ideal de carbono ativado nas condições específicas do tratamento, tais como concentração de contaminantes e tempo de contato (COOK; NEWCOMBE; SZTAJNBOK, 2001).

Ng *et al.* (2002) estudaram experimentalmente a adsorção de geosmina em diferentes carbonos ativados, tais como Calgon Filtrasorb 400, casca de nozes pecan ativada com vapor, casca de nozes pecan ativada com ácido fosfórico, casca de nozes ativada com dióxido de carbono, bagaço de cana-de-açúcar ativado com vapor. Os resultados de laboratório indicaram que, para a redução da quantidade de geosmina na água a níveis abaixo do limite de detecção pelo paladar humano, os carbonos ativados de nozes pecan são potencialmente mais eficientes que o carbono ativo comercial usado para comparação (Gráfico 1).

Gráfico 1 – Isotermas de Freundlich para a adsorção de geosmina em diferentes carbonos ativados: Calgon Filtrasorb (●), casca de nozes pecan ativadas por vapor (○), casca de nozes pecan ativadas por vapor Scientific Carbons (▲), casca de nozes pecan ativadas por ácido fosfórico (△), casca de nozes pecan ativadas por dióxido de carbono (□) e bagaço de cana-de-açúcar ativado por vapor (■).



Fonte: Ng *et al.* (2002).

## 2.4 Fundamentos de adsorção

A adsorção é usada em tratamento de água para remoção de contaminantes dissolvidos principalmente através do uso de carbono ativo granular (GAC) ou em pó (PAC). No processo GAC, o carbono é empacotado em leitos filtrantes e uma vez atingida a saturação, deve ser substituído. Já no processo PAC, o carbono é misturado à água e depois retirado como

resíduo sólido no tratamento (CHOWDHURY *et al.*, 2013). A seguir será discutido muito brevemente o fenômeno de adsorção.

### 2.4.1 Adsorção

Adsorção é um fenômeno que ocorre quando as moléculas de um fluido, seja ele gás, vapor ou líquido, sobre uma superfície se concentram de forma espontânea e sem ocorrência de reação química. As forças não balanceadas na superfície criam um campo de forças em torno dela que propicia a atração das moléculas do fluido em contato com a superfície (CAVALCANTE JR., 1998).

Resumidamente, a adsorção em interfaces sólido-gás ou sólido-líquido é o aumento da concentração das moléculas de gás na superfície do sólido ou um aumento da concentração da substância dissolvida na interface de uma fase se sólida ou líquida. Fenômeno este causado, em ambos os casos, pela ação de forças superficiais (ROQUE-MALHERBE, 2018).

É um fenômeno físico espontâneo, com diminuição da energia livre superficial ( $\Delta G < 0$ ). A variação de entropia é negativa ( $\Delta S < 0$ ) em função do menor grau de liberdade das moléculas na superfície. De acordo com a equação de Gibbs

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

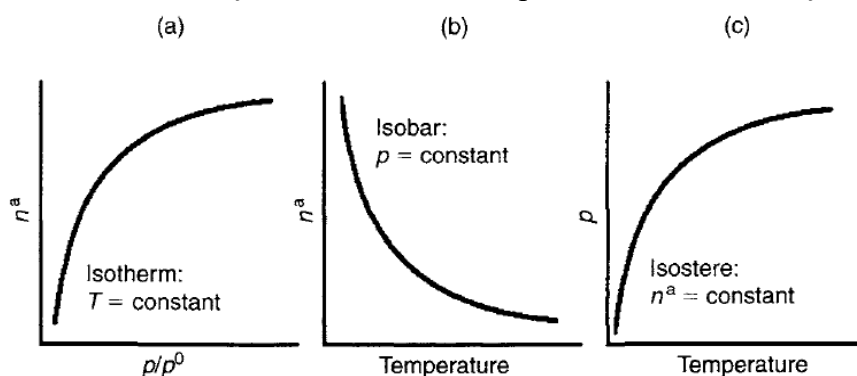
a variação da entalpia molar deve ser necessariamente negativa, ou seja, a adsorção é geralmente um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

A separação por adsorção envolve três diferentes mecanismos: estérico, de equilíbrio e cinético. No mecanismo de separação estérico, o sólido poroso tem poros tais que permitem a passagem de moléculas menores ao passo que evita a entrada de moléculas maiores. O mecanismo de equilíbrio é baseado no fato do sólido ter diferentes capacidades de acomodação de diferentes espécies, de forma que as espécies com mais afinidade com o sólido são preferencialmente removidas. Já o mecanismo cinético é baseada nas diferentes taxas de difusão das diferentes espécies no poro, de forma que as espécies com difusão mais rápidas são removidas primeiro quando se controla o tempo de contato (DO, 1998).

Em sistemas de adsorção, a fase gás ou vapor, ou o soluto em uma solução, é chamado *adsortivo* (quando não estiver no estado adsorvido). Quando existente na como uma fase adsorvida no sólido, chama-se *adsorbato* e o sólido é chamado de *adsorvente*. A curva que mostra a variação da extensão da adsorção (em  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) com a pressão relativa ( $p/p^0$ ) do adsortivo a temperatura constante é chamada de *isoterma de adsorção* (Gráfico 2.a). A curva que mostra a variação da extensão da adsorção (em  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) com a temperatura de adsorção

( $T$  em K) a uma pressão relativa constante é chamada de *isobar de adsorção* (Gráfico 2.b). Já a curva que mostra a variação da pressão relativa do adsorvivo ( $p/p^0$ ) com a temperatura de adsorção ( $T$  em K) mantendo uma quantidade constante de adsorbato adsorvido no adsorvente (em  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) é chamada de *isostere de adsorção* (Gráfico 2.c) (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Gráfico 2 – Definição das curvas usadas para descrever a adsorção



Fonte: Marsh e Reinoso (2006)

As forças atrativas citadas anteriormente podem ser resultado da ligação química entre a fase sólida (adsorvente) e moléculas ou átomos da fase fluida (adsorbato) ou pode ser resultado da atuação de forças intermoleculares. A essas interações, convencionou-se a nomenclatura de, respectivamente, fisissorção e quimissorção. As principais características dessas interações são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características da fisissorção e da quimissorção.

Fisissorção ou Adsorção Física	Quimissorção ou Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (2 a 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto (2 a 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Ocorre em mono ou multicamada	Ocorre somente em monocamada
Significativa apenas a baixas temperaturas	Pode ocorrer em várias faixas de temperatura
Não há transferência eletrônica	Há transferência eletrônica e ligação química com a superfície
Rápida, pouco ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem dissociação das espécies envolvidas	Normalmente ocorre dissociação

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do sorbato, e podem ser classificadas em forças dispersão-repulsão (van der Waals), forças eletrostáticas (polarização, dipolo e quadripolo) e forças de interação sorbato-sorbato. A contribuição de forças tipo van der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre as moléculas do sorbato dependerão do sistema adsorvente/adsorbato (CAVALCANTE JR., 1998). Ruthven (1984) e Do (1998) apresentam em detalhadamente a metodologia para estimativa do calor de adsorção a partir da quantificação individual das energias envolvidas em cada específico sistema.

A quantidade de moléculas adsorvidas  $n$ , expressa em moles por unidade de massa, em um sólido é função da temperatura ( $T$ ) e pressão de equilíbrio ( $P$ ). A equação que relaciona  $n$  com  $P$  e  $T$ , na forma

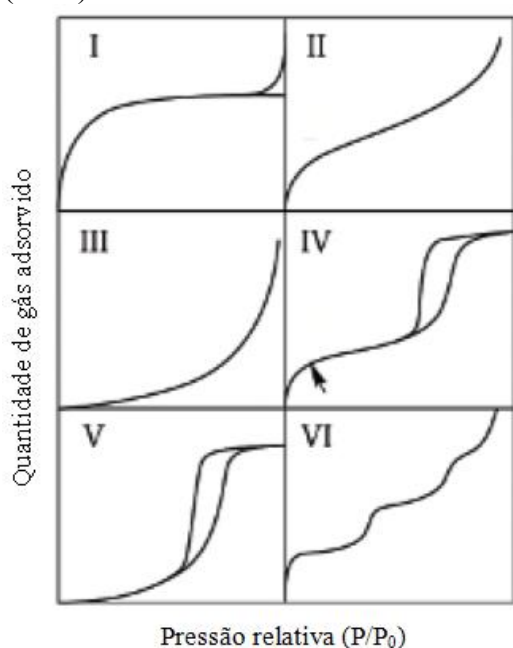
$$n = f(P)_{T,adsorbato,sólido}$$

é chamada equação da isoterma de adsorção (ROQUE-MALHERBE, 2018). Também pode ser usada a pressão relativa ( $P/P_0$ ) e a equação passa a ser:

$$n = f(P/P_0)_{T,adsorbato,sólido}$$

onde  $P_0$  é a pressão de vapor do adsorvivo (YANG, 2003).

Gráfico 3 – Cinco tipos de isotermas de adsorção (I – V) originalmente propostas por Brunauer *et al.* (1940) e isoterma em “degraus” (do inglês, *stepped isotherm*) proposta Gregg e Sing (1982).



Fonte: Adaptado de Tovbin (2017).

A ampla variedade de isotermas de adsorção física, obtidas a partir de diferentes sólidos, foram classificadas inicialmente em cinco tipos com a adição posterior de um sexto tipo (Gráfico 3). As isotermas do tipo IV e V possuem loop de histerese, onde o ramo inferior é obtido pela a adição de adsorbato ao sistema e o ramo superior por sua consecutiva remoção. Efeitos relacionados à histerese também podem ocorrerem em outros tipos de isotermas. As isotermas do tipo VI não são comuns, mas são de interesse teórico e foram incluídas na classificação. É bastante comum a ocorrência de isotermas que não se enquadram nessa classificação (YANG, 2003).

Tabela 4 – Características das isotermas de adsorção.

Tipo de isoterma	Características relevantes
Tipo I	Adsorção com a formação de poucas camadas moleculares, em sólidos microporosos ou quando ocorre quimissorção.
Tipo II	Adsorção multicamadas sobre sólidos com grande variação de tamanhos de poro, especialmente mesoporos e macroporos.
Tipo III	Ocorrem quando as interações entre as moléculas de adsorbato e superfície são mais fracas que as entre as moléculas do adsorvido. Característico de materiais não porosos ou macroporosos.
Tipo IV	Adsorção em multicamadas com condensação capilar na região dos mesoporos, ocorrendo histerese.
Tipo V	Características análogas às do Tipo III.
Tipo VI	Adsorção de gases nobres em sólidos com superfícies altamente uniformes. Cada camada é adsorvida em uma faixa de pressão relativa fixa e cada camada adsorvida contribui na formação da camada seguinte mediante interações laterais entre as moléculas.

Fonte: Adaptado de Lima (2012).

Segundo Fil *et al.* (2014), as isotermas mais usadas para descrever processos de adsorção são as de Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich and Dubinin–Radushkevich (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947; ELOVICH; LARIONOV, 1962; FREUNDLICH, 1906; LANGMUIR, 1918; TEMKIN, 1941).

Tabela 5 – Modelos de isotermas.

Modelo de isoterma	Forma linear	Eixos do gráfico
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$(C_e/q_e)$ vs. $C_e$
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$	$q_e$ vs. $\ln C_e$
Elovich	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_E q_m) - \frac{1}{q_m} q_e$	$\ln (q_e/C_e)$ versus $q_e$
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_m - B(RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}))^2$	$\ln q_e$ vs. $(RT \ln(1 + 1/C_e))^2$

Fonte: Adaptado de Fil *et al.* (2014).

A isoterma de Langmuir é baseada em quatro pressupostos: (a) a adsorção ocorre em monocamada; (b) cada sítio de adsorção corresponde a uma molécula de adsorbato, no máximo; (c) todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes e a superfície é uniforme; (d) a adsorção de uma molécula em um dado sítio não depende da interação com os sites vizinhos. Quando há adsorção em várias camadas, uma das isotermas mais amplamente utilizada é a chamada BET, derivada por Brunauer *et al.* (1938) (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). A isoterma é representada pela equação a seguir:

$$q_e = \frac{q_m K_B (P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 - P/P_0 + K_{eq} P/P_0)}$$

Em estudos de adsorção, as isotermas experimentais de nitrogênio, dióxido de carbono e vapor de água fornecem importantes dados analíticos para descrever de forma quantitativa as seguintes características do adsorvente:

- capacidade de adsorção, ou seja, a extensão no qual o adsorativo passara a adsorbato;
- distribuição dos tamanhos de poros (PSDs) dos carbonos ativos;
- a presença de porosidade com aberturas com diâmetros menores do que 0,7 nm;
- a presença de sítios com alto potencial de adsorção, efetivos mesmo a baixas pressões relativas;
- a polaridade da superfície do carbono ativo (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006)

#### 2.4.2 Adsorventes: classificação e adsorventes mais utilizados



Segundo Do (1998), um bom adsorvente deve possuir uma boa capacidade de adsorção e uma boa cinética para o sistema considerado, já que um tempo muito longo para as moléculas de adsorbato atingirem o interior do pode inviabilizar o processo de adsorção. Como consequência, o sólido deve possuir: uma área razoavelmente alta ou volume de microporos e uma rede de poros suficientemente grande para permitir a difusão de das moléculas para o interior. A IUPAC classifica os tamanhos dos poros em microporos ( $d < 2$  nm), mesoporos ( $2 < d < 50$  nm) e macroporos ( $d > 50$  nm) (SING *et al.*, 1985). Essa classificação é arbitrária e foi desenvolvida baseada na adsorção de nitrogênio na sua temperatura normal de ebulição em uma ampla faixa de materiais porosos (DO, 1998).

Os quatro tipos mais comuns de adsorventes em uso comercial são carbono ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada. (DO, 1998; RUTHVEN, 1984; RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1994; YANG, 2003). A Tabela 6 apresenta uma classificação dos adsorventes comerciais proposta por Ruthven *et al.* (1994).

Tabela 6 – Classificação de adsorventes comerciais.

Seletividade pelo equilíbrio		Seletividade pela cinética	
Hidrofílicos	Hidrofóbicos	Amorfos	Cristalinos
Alumina ativada	Carbono ativado	Peneiras de carbono molecular (CMS)	Zeólitas de poros pequenos e outros análogos
Sílica gel	Sílica microporosa		
Zeólitas ricas em alumínio	Silicato e outras zeólitas ricas em silício		
Resinas poliméricas contendo grupos -H ou cátions	Outras resinas poliméricas		

Fonte: Adaptado de Ruthven *et al.* (1994).

#### 2.4.2.1 Carbono ativado

O carbono ativado é o adsorvente mais utilizado comercialmente. Sua alta área superficial resultante do alto volume de microporos e macroporos o torna altamente útil em aplicações comerciais (YANG, 2003). As características típicas do carbono ativado são listadas na Tabela 7 e na próxima seção serão discutidos aspectos relevantes desse adsorvente.

Tabela 7 – Características típicas do carbono ativado.

Densidade	2,2 g/cm <sup>3</sup>
Densidade da partícula	0,73 g/cm <sup>3</sup>
Porosidade total	0,71
Porosidade do macroporo	0,31
Porosidade do microporo	0,40
Volume do macroporo	0,47 cm <sup>3</sup> /g
Volume do microporo	0,44 cm <sup>3</sup> /g
Área superficial específica	1200 g/cm <sup>2</sup>
Raio médio dos macroporos	800 nm
Raio médio dos microporos	1 – 2 nm

Fonte: Adaptado de Do (1998).

#### 2.4.2.2 Sílica gel

A sílica gel é o dessecante mais amplamente utilizado em função de sua relevante capacidade de reter água, de até 40% do seu peso, e devido à baixa temperatura requerida (150 °C) para sua regeneração quando comparado a outros adsorventes, como as zeólitas. Podem ser modificadas facilmente e sua gama de aplicações ampliada (YANG, 2003). A sílica gel é feita a partir da coagulação de uma solução coloidal de ácido silícico e o termo gel reflete as condições do material durante sua preparação, não na natureza final do produto (DO, 1998). As características típicas da sílica gel são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Características típicas da sílica gel.

Densidade da partícula	0,70 – 1,00 g/cm <sup>3</sup>
Porosidade total	0,50 – 0,65
Volume do poro	0,45 – 1,00 cm <sup>3</sup> /g
Área superficial específica	250 – 900 g/cm <sup>2</sup>
Faixa dos raios dos poros	1 a 12 nm

Fonte: Adaptado de Do (1998).

#### 2.4.2.3 Alumina ativada

A alumina é produzida a partir da desidratação térmica da gibbsita (YANG, 2003). Normalmente é utilizada industrialmente na remoção de água contida em uma corrente de gás.

A alta densidade de grupos funcionais na sua superfície gera sítios ativos para a remoção de moléculas polares, como a água. Existem vários tipos de alumina, mas é a  $\gamma$ -alumina a mais usada em secagem (DO, 1998). As características típicas da  $\gamma$ -alumina são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Características típicas da  $\gamma$ -alumina.

Densidade	2,90 – 3,30 g/cm <sup>3</sup>
Densidade da partícula	0,65 – 1,00 g/cm <sup>3</sup>
Porosidade total	0,70 – 0,77
Porosidade do macroporo	0,15 – 0,35
Porosidade do microporo	0,40 – 0,50
Volume do macroporo	0,40 – 0,55 cm <sup>3</sup> /g
Volume do microporo	0,50 – 0,60 cm <sup>3</sup> /g
Área superficial específica	200 – 300 g/cm <sup>2</sup>
Raio médio dos macroporos	100 – 300 nm
Raio médio dos microporos	1,80 – 3,0 nm

Fonte: Adaptado de Do (1998).

#### 2.4.2.4 Zeólitas

As zeólitas, materiais com estrutura de aluminossilicato microporosa cristalina (LEE, SEUL-YI; PARK, 2015) e de ocorrência natural ou sintética, que estão em uso comercial são principalmente as que foram inventadas por R. M. Milton em 1959, os tipos A, X e Y. A aplicação de zeólitas naturais não é tão ampla em função da maior especificidade da zeólita sintética (DO, 1998). As zeólitas são usadas por suas propriedades especiais de adsorção conferidas por sua química superficial única e estruturas porosas cristalinas, embora também sejam usadas em troca iônica e como catalisadores (YANG, 2003).

Tabela 10 – Características típicas da zeolita 5A.

Densidade do cristal	1,57 g/cm <sup>3</sup>
Densidade da partícula	1,10 g/cm <sup>3</sup>
Porosidade do macroporo	0,31
Volume do macroporo	0,28 cm <sup>3</sup> /g
Volume do microporo	0,30 cm <sup>3</sup> /g
Área superficial exterior	1 – 20 g/cm <sup>2</sup>
Raio médio dos macroporos	30 – 1000 nm
Raio médio dos microporos	0,50 nm

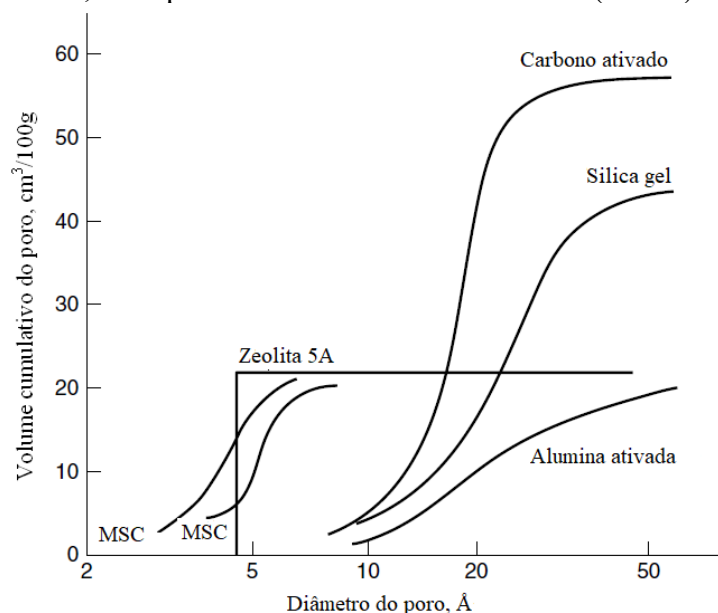
Fonte: Adaptado de de Do (1998).

#### 2.4.2.5 Outros adsorventes

Resinas poliméricas são usadas em tratamento de água em função de sua maior eficiência na remoção de alguns compostos orgânicos quando comparada à do carbono ativado. Argilas acidificadas e pilarizadas - materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos (LUNA; SCHUCHARDT, 1999) - são usadas no tratamento de óleo mineral e comestível (YANG, 2003).

Relativamente novos adsorventes tem sido estudados e, em alguns casos, seus usos comerciais já são uma realidade, podendo serem citados: estruturas metal-orgânicas (do inglês *metal-organic frameworks*, MOFs), peneiras moleculares de carbono (MSC), polímeros porosos, fibras de carbono ativado, carbonos com poros ordenados, nanotubos de carbono e óxido de grafeno (LEE, SEUL-YI; PARK, 2015; YANG, 2003). O Gráfico 4 mostra a distribuição dos tamanhos de poros para alguns adsorventes.

Gráfico 4 – Distribuição dos tamanhos dos poros para carbono ativado, sílica gel, alumina ativas, duas peneiras moleculares de carbono (MSCs) e zeólita 5A.



Fonte: Adaptado de Yang (2003).

## 2.5 Carbono ativado

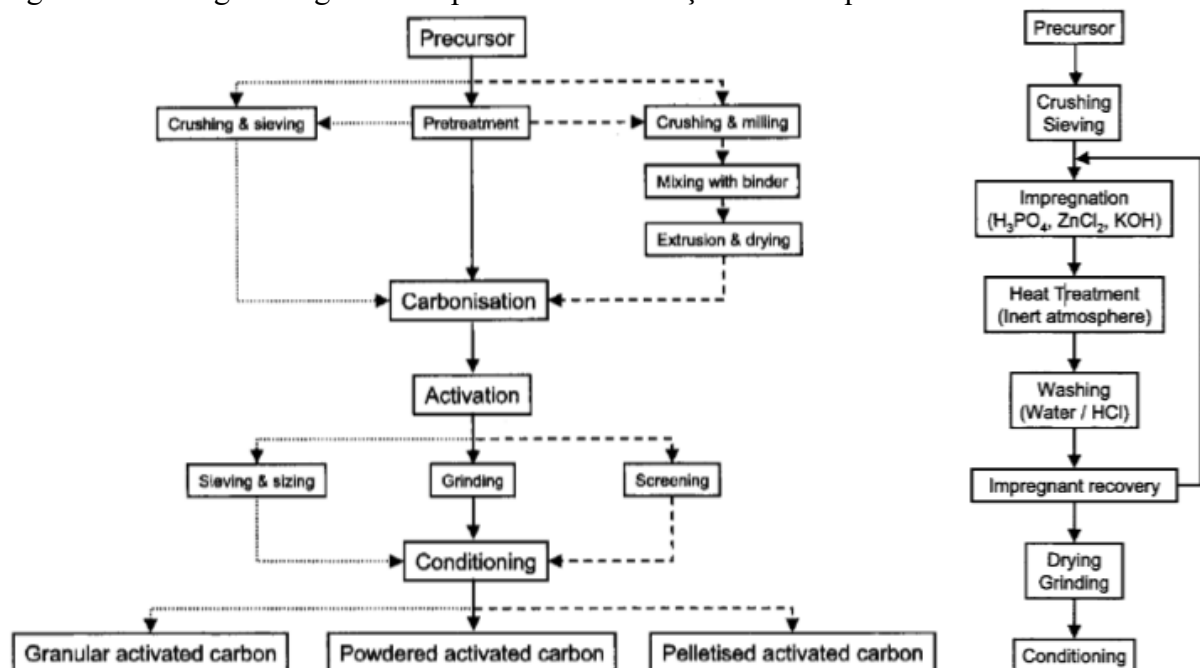
Carbono ativado é um termo que abrange uma ampla gama de materiais carbonáceos amorfos que possuem elevada porosidade e grande área superficial dentro das partículas. As formas de obtenção são combustão, combustão parcial ou decomposição térmica de uma ampla faixa de materiais carbonáceos precursores. Podem estar nas formas em pó (PAC) ou granular (GAC), embora já sejam preparados na forma esférica, fibrosa ou tecido para aplicações especiais (BANSAL; GOYAL, 2005). Os materiais precursores para uso em tratamento de água mais comuns são o carvão betuminoso, carvão lignito, cascas de coco e madeira. A escolha do material afeta a sua estrutura porosa interna, distribuição de área superficial e química superficial (CHOWDHURY *et al.*, 2013). Os carbonos ativados fazem parte de uma classe de materiais mais ampla chamada de materiais carbonosos, que abrange as peneiras moleculares de carbono, fibras de carbono e nanotubos (MILEO, 2014). Devido à sua grande disponibilidade, baixo custo (LUCENA; PAIVA; *et al.*, 2010) e elevada estabilidade térmica (o que permite sua regeneração em alguns casos), os carbonos ativados apresentam-se como a classe de adsorventes com mais ampla gama de usos industriais (LOZANO-CASTELLÓ; CAZORLA-AMORÓS; LINARES-SOLANO, 2002).

### 2.5.1 Produção e características

O átomo de carbono é o principal constituinte dos carbonos ativados, com teores de 85 a 95%. A composição elementar típica é 88% de carbono, 0,5% de nitrogênio, 1% de enxofre e de 6 a 7% de oxigênio, sendo o balanço restante correspondente a materiais inorgânicos. O teor de oxigênio pode variar entre 1 e 20% em função da matéria-prima e do método de preparação. Os carbonos ativos mais amplamente usados possuem área superficial específica na faixa de 800 a 1500 m<sup>2</sup>/g e volume de poro da ordem de 0,20 a 0,60 cm<sup>3</sup>/g, podendo chegar em alguns casos a 1 cm<sup>3</sup>/g. Os microporos contribuem predominantemente para elevada área superficial dos carbonos ativados (BANSAL; GOYAL, 2005).

Os carbonos ativados podem ser produzidos praticamente de todos os materiais orgânicos carbonáceos, principalmente madeira, carvão, coque de petróleo, etc., sendo que o uso de determinada fonte é determinado pela sua disponibilidade, custos, usos desejados para o carbono ativo produzido e tipo de instalação disponível.

Figura 3 – Fluxogramas gerais dos processos de ativação física e química.



Fonte: Adaptado de Schüth *et al.* (2002).

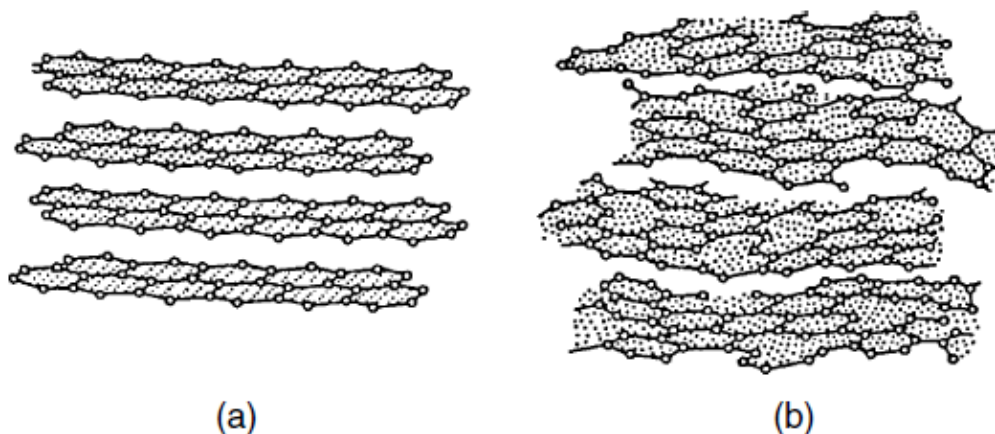
Os processos de produção podem ser através de ativação térmica (física) e química (Figura 3). A ativação química envolve a ação de um agente desidratante (ex. ZnCl<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) impregnando o precursor quando a mistura é aquecida a temperaturas relativamente baixas, normalmente abaixo de 600 °C, e sendo removido a seguir através de lavagem, produzindo um carbono ativado altamente poroso. Na ativação térmica, a porosidade é criada

através de reações do carbono a altas temperaturas, usualmente na faixa de 800 a 1000 °C, com gases oxidantes tais como vapor, dióxido de carbono, etc. O rendimento da ativação térmica (< 30%, em peso) é menor do que o da química (> 40%, em peso), podendo chegar a 10% em peso com precursores lignocelulósicos. A combinação de processos de ativação químico e físicos podem ser necessários na obtenção da estrutura porosa desejada no carbono ativo (SCHÜTH; SING; WEITKAMP, 2002).

A carbonização pode ocorrer nas fases sólida, líquida e gasosa. Em fase sólida todas as mudanças estruturais envolvendo a remoção e substituição de átomos ocorre dentro de uma estrutura que permanece essencialmente durante o processo, sem movimento de massas dentro do sólido. Já em fase líquida, o líquido a ser carbonizado (piche de petróleo e alcatrão de carvão) origina uma estrutura sólida extremamente bem organizada, ao contrário do que se poderia imaginar, e que constitui os carbonos grafitizáveis (carbonos anisotrópicos). Finalmente, em fase gasosa há a produção de carbonos negros (*carbon blacks*), grafitizáveis de forma somente parcial, e os carbonos pirolíticos, materiais altamente grafitizáveis, produzidos a partir da deposição de átomos de carbono da fase gasosa (metano ou benzeno) (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

A estrutura microcristalina dos carbonos ativados começa a surgir durante o processo de carbonização. Tal estrutura difere do grafite com relação ao espaçamento entre as camadas de átomos (0,335 nm no grafite e na faixa de 0,34 a 0,35 nm nos carbonos ativados) e com relação à orientação delas nos microcristais do carbono ativado, sendo estas menos organizadas e chamadas de estruturas *turbostráticas* (Figura 4). A presença de heteroátomos tais como o oxigênio e a existência de espaços vazios na estrutura cristalina causam a desordem nas camadas microcristalinas (BANSAL; GOYAL, 2005).

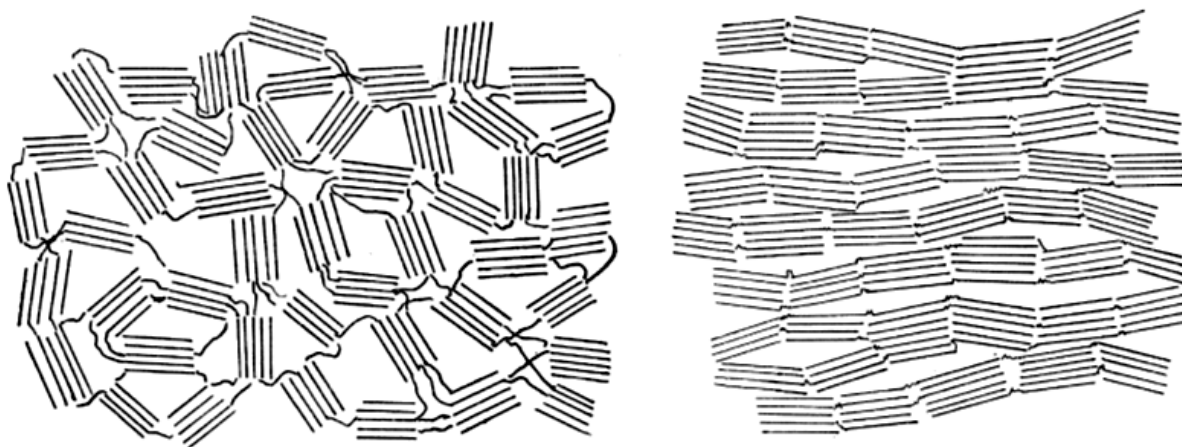
Figura 4 – Estrutura cristalina do grafite (a) e turbostática de carbonos ativados (b).



Fonte: Bansal e Goyal (2005).

Os carbonos ativados podem ser classificados de acordo com sua capacidade de grafitação como grafitizáveis ou não grafitizáveis (FRANKLIN, 1951). Os não grafitizáveis (Figura 5.b), durante a carbonização, formam fortes ligações cruzadas entre os cristais aleatoriamente orientados resultando em uma estrutura imóvel. Essas ligações cruzadas ocorrem pela presença de oxigênio ou ausência de hidrogênio no precursor. No caso dos carbonos ativados grafitizáveis (Figura 5.a), os microcristais possuem certa mobilidade e forma ligações fracas entre si durante o começo do processo de carbonização, formando uma estrutura com menor quantidade de poros e com grande número de camadas gráficas orientadas em paralelo nos microcristais (BANSAL; GOYAL, 2005).

Figura 5 – Representações esquemáticas das estruturas de carbonos não grafitizável (a) e grafitizável (b).



Fonte: Adaptado de Franklin (1951).

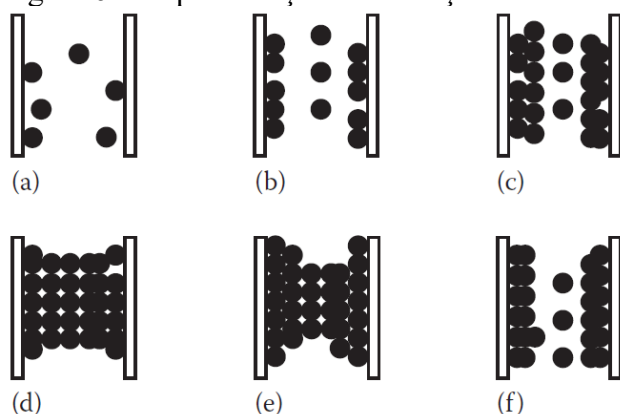


O tamanho dos poros dos carbonos ativados varia de menos de um até centenas de nanômetros. Em 1960, Dubinin propôs uma classificação dos poros, adotada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), baseada no seu tamanho, representado pela distância entre as paredes dos poros de placas planas (*slit shaped*) ou pelo raio de poros cilíndricos. Os poros foram classificados em microporos (tamanho menor do que 2 nm), mesoporos (tamanho entre 2 e 50 nm) e macroporos (tamanho maior do que 50 nm). Assim, de acordo com Dubinin, o padrão de estrutura porosa consiste de macroporos voltados diretamente para a superfície exterior, poros de transição ramificando a partir dos macroporos para chegar nos microporos.

Nos microporos, a adsorção dá-se através do preenchimento do volume pelas moléculas de adsorbato em baixas pressões de vapor antes do início de condensação capilar. A energia de adsorção nesses poros é muito maior quando comparadas aos poros maiores ou superfícies não porosas em função da soma das forças de adsorção das paredes opostas dos microporos. De maneira geral, possuem volumes de 0,15 a 0,70 cm<sup>3</sup>/g e a área superficial específica corresponde a 95% da superfície ativa total do carbono ativado. Dubinin também sugeriu que em alguns carbonos ativados a estrutura microporosa consiste de dois tipos de estruturas sobrepostas envolvendo microporos específicos menores que 0,6 a 0,7 nm e super microporos com tamanhos de 0,7 a 1,6 nm. A estrutura microporosa pode ser caracterizada pela adsorção de gases e vapores e, numa escala microscópica, através de técnicas de espalhamento de raios X (BANSAL; GOYAL, 2005).

Os mesoporos usualmente possuem volumes que variam entre 0,1 e 0,2 cm<sup>3</sup>/g e a área desses poros não é maior que 5% da área superficial total dos carbonos ativados, embora alguns possam ser preparados de forma que os mesoporos tenham volumes entre 0,2 e 0,65 cm<sup>3</sup>/g e área específica de até 200 m<sup>2</sup>/g. São preenchidos a altas pressões de vapor relativas, havendo a ocorrência de condensação capilar no adsorvente com a formação de um menisco de adsorbato liquefeito. Tal fenômeno reflete-se nas isotermas de adsorção na forma de histerese adsorção - desorção, que cessa a uma pressão de vapor relativa em torno de 0,4. Os mesoporos são caracterizados através de isotermas de adsorção - desorção de gases, porosimetria com mercúrio e microscopia eletrônica (BANSAL; GOYAL, 2005).

Figura 6 – Representação da adsorção e condensação em um mesoporo.



Fonte: Adaptado de Roque-Malherbe (2018).

A Figura 6 mostra o mecanismo de adsorção nos mesoporos. Em pressões relativas baixas é similar à adsorção em superfícies planas, ou seja, após a formação da monocamada (a) começa a formação das multicamadas (b). A seguir, em uma pressão relativa maior, atinge-se uma espessura de filme crítica (c) a partir da qual a condensação capilar ocorre no interior do poro (d), havendo a transição do estado (c) para o (d). À medida que a pressão relativa diminui, ocorre o processo de dessorção com a respectiva mudança do estado (d) para o (e), quando as moléculas liquefeitas contidas no poro completamente cheio passam para a fase gasosa através de um menisco hemisférico que surge durante a evaporação a uma pressão menor que a pressão de condensação no poro. A pressão relativa na qual o loop de histerese termina corresponde ao equilíbrio do filme multicamadas com vapor no núcleo do poro, mas nesse caso a evaporação ocorre através de um menisco cilíndrico. Ou seja, em poros maiores que aproximadamente 5 nm a condensação capilar é relacionada à histerese, que ocorre quando a pressão relativa diminui e a dessorção ocorre a uma pressão menor que a pressão de adsorção. À medida que o tamanho do poro diminui, o loop de histerese fica mais fino até desaparecer em poros menores que em torno de 4 nm. Na prática, a histerese é observada em materiais com poros de placas paralelas, cilíndricos e esféricos (ROQUE-MALHERBE, 2018).

Os macroporos não possuem significância sob o ponto de vista da adsorção devido a sua pequena contribuição na área superficial total e não passa de 0,5 m<sup>2</sup>/g. Frequentemente possuem tamanhos na faixa de 500 a 2000 nm e volumes de poros entre 0,2 e 0,4 cm<sup>3</sup>/g. atuam como canais de transporte para o adsorbato chegar aos meso e microporos, não ocorrendo condensação capilar. São caracterizados através de porosimetria com mercúrio (BANSAL; GOYAL, 2005).

A estrutura cristalina de um carbono ativado determina em grande parte sua reatividade química, sendo menor em sítios do plano basal quando comparada a de sítios em

bordas ou posições defeituosas. Assim, carbonos altamente grafitizados com uma superfície homogênea composta principalmente de planos basais são menos reativos que os carbonos amorfos. Além da estrutura cristalina e porosa, a estrutura química influencia fortemente sua capacidade de adsorção. O componente decisivo das forças de adsorção em uma superfície de carbono altamente ordenada é o componente dispersivo das forças de van der Waals. No caso de grafites, com estrutura cristalina altamente ordenada, a adsorção ocorre primariamente pela componente dispersiva devido às forças de London. Por outro lado, em carbonos ativados as imperfeições na estrutura microcristalina elementar geram variações no arranjo das nuvens eletrônicas no esqueleto de carbono e levam à criação de elétrons desemparelhados e ligações incompletamente saturadas, alterando a capacidade de adsorção dos carbonos ativados especialmente para compostos polares e polarizáveis (BANSAL; GOYAL, 2005).

Em carbonos ativados é comum a presença de oxigênio e hidrogênio e, em menores proporções, enxofre, nitrogênio e halogênios. Tais heteroátomos são originados do material precursor e tornam-se parte da estrutura química em consequência da carbonização incompleta, durante a ativação ou em etapas subsequentes. O carbono ativado também pode incorporar algumas espécies catiônicas e moléculas como fenóis, nitrobenzeno e aminas. Tais heteroátomos e espécies formam ligações nas bordas e extremidades das placas ou a átomos de carbono em sítios com defeitos na estrutura cristalina, dando origem a compostos superficiais, também conhecidos como grupos superficiais ou complexos superficiais, carbono-oxigênio, carbono-hidrogênio, carbono-nitrogênio, carbono-enxofre e carbono-halogênios. Esses heteroátomos também podem formar sistemas de anéis heterocíclicos entre as camadas de carbono. As propriedades superficiais dos carbonos ativados são afetadas por tais espécies (BANSAL; GOYAL, 2005). Alguns estudos de simulação molecular em carbonos ativados incluem a presença de heteroátomos, como os realizados por Kowalczyk *et al.* (2017), Kumar *et al.* (2015), dentre outros. Nesse trabalho, para simplificar, não serão utilizados poros ou superfície grafitica com heteroátomos.

### ***2.5.2 Distribuição de tamanhos de poros***

Para calcular a PSD de poros de placas paralelas e de cavidades cilíndricas e esféricas, a isoterma experimental é descrita com uma combinação de isotermas teóricas em poros individuais, obtidas através de métodos como GCMC e DFT. Assim, a isoterma experimental é a integral das isotermas dos poros individuais multiplicada pela função  $\phi_V(D)$  na forma de uma equação integral do tipo Fredholm:

$$N_{exp}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_V^{ex}\left(D, \frac{P}{P_0}\right) \varphi_V(D) dD$$

Onde,  $N_V^{ex}(D, P/P_0)$  representa um conjunto de isotermas teóricas simuladas (kernel) obtidas a partir de poros com diferentes tamanhos,  $\varphi_V(D)$  é a função PSD e  $D$  é o tamanho do poro. Diferentes kernels são usados no cálculo da PSD a partir das isotermas experimentais (ROQUE-MALHERBE, 2018). Resolver essa equação significa achar a melhor combinação de isotermas teóricas individuais que reproduza a isoterma experimental e o termo  $\varphi_V(D)$  denota o peso dessa combinação (AGUIAR *et al.*, 2016). O procedimento para expandir  $\varphi_V(D_{in})$  pode ser feito, por exemplo, com o uso da distribuição  $\gamma$  multimodal:

$$\varphi_V(D) = \sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i (\gamma_i D)^{\beta_i}}{\Gamma(\beta_i) D} (\exp[-\gamma_i D])$$

Onde:  $m$  é o número de modos de distribuição;  $\Gamma(\beta_i)$  é a função gamma;  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$  são parâmetros ajustáveis que definem a amplitude, média e variância do  $i$ -ésimo modo de distribuição. Na sequência, a PSD é calculada através de métodos de ajustes com mínimos quadrados multilineares dos parâmetros que definem a PSD de forma que esta coincida com a isoterma experimental (ROQUE-MALHERBE, 2018).

Uma vez que se tenha a distribuição de tamanho de poros é possível estabelecer um conjunto de poros representativos em um determinado carbono ativado.

### 2.5.3 Aplicações no tratamento de água potável

Os carbonos ativados são comumente usados para adsorver compostos orgânicos naturais, compostos que conferem sabor e odor à água e compostos orgânicos sintéticos nas estações de tratamento de água potável. As duas principais formas de carbono ativado usados em tratamento de água são o GAC e o PAC (AWWA; ASCE, 2005; CHOWDHURY *et al.*, 2013; CRITTENDEN *et al.*, 2012; DAVIS, 2010; NEWCOMBE, 2006; SHAMMAS *et al.*, 2016; US EPA, 2018). O tratamento com carbono ativado pode ser colocado em várias etapas do processo de tratamento de água, dependendo dos contaminantes que se deseja remover e do grau de remoção que deve ser alcançado (CHOWDHURY *et al.*, 2013). A principal característica que

diferencia o GAC do PAC é o tamanho da partícula. O GAC tipicamente possui diâmetro variando de 1,2 a 1,6 mm e uma densidade aparente variando de 0,40 a 0,50 g/cm<sup>3</sup>, dependendo do material (US EPA, 2018). Usualmente apresenta-se na forma de grânulos moídos de carvão ou carbonos ativados feitos a partir de cascas, podendo ser preparado a partir de pós pulverizados com o uso de ligantes. O PAC é feito a partir de partículas de carbono ativado de tamanhos tais que de 95 a 100% delas devem passar através de uma peneira de 0,297 mm de acordo com a *American Water Works Association (AWWA)*, ou de 0,177 mm de acordo com a norma D5158 da *American Society for Testing and Materials (ASTM)*. O PAC geralmente é feito a partir de serragem de madeira e o tamanho médio das partículas varia entre 15 e 25 µm (CECEN; AKTAS, 2011).

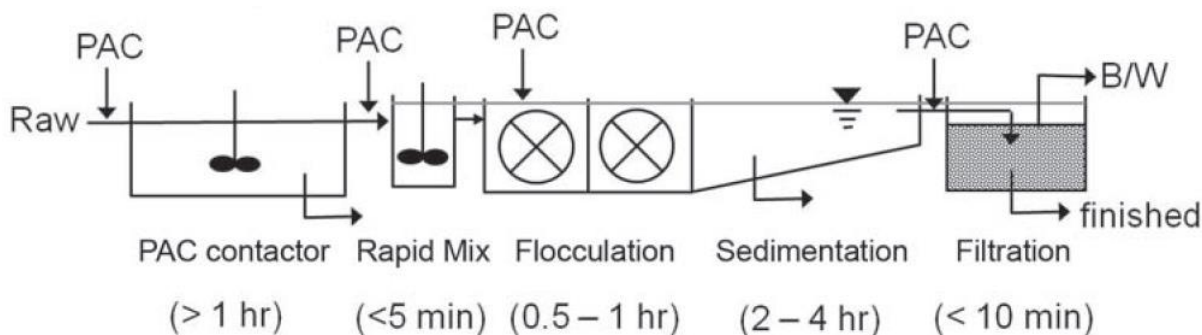
Embora comumente empregado no tratamento de água desde 1930, os processos de adsorção com carbono ativado são implementados na base de procedimentos eminentemente empíricos. A ausência de uma metodologia com base em modelos de base teórica amplamente utilizáveis deve-se principalmente pela natureza complexa da água a ser tratada - a qual pode conter poluentes industriais, poluentes naturais (compostos que dão sabor e odor à água, incluindo as cianotoxinas) e matéria orgânica natural (NOM) – e pela complexa estrutura porosa e química superficial dos carbonos ativados (NEWCOMBE, 2006).

O uso de PAC pode ser uma alternativa viável do ponto de vista técnico e econômico se aplicado em condições adequadas. O PAC é aplicado diretamente na água, normalmente na forma de uma lama, e remove os contaminantes da água enquanto está em suspensão, sendo removido durante as etapas de remoção de sólidos da água. Como não é recuperado ou reativado, sua dosagem pode ser alta. Entretanto, devido ao baixo investimento requerido pelos sistemas de dosagem e a possibilidade de aplicação somente sazonal ou periódica, quando da ocorrência de eventos que prejudiquem a qualidade da água, podem torná-lo economicamente viável. A dosagem e tamanho das partículas do PAC, tempo de contato e eficiência de mistura na água, característica do carbono ativado, concentração de poluentes na água e o grau de remoção desejada determinam a eficiência do processo com PAC (CHOWDHURY *et al.*, 2013). A regeneração do PAC é bastante difícil em função da presença de partículas coloidais que teriam de ser separadas antes de sua regeneração (CECEN; AKTAS, 2011).

O ponto mais comum de aplicação do PAC no processo de tratamento de água é antes ou na mistura rápida, sendo que o misturador rápido e os flocculadores devem ser dimensionados de forma a mantê-lo em suspensão até parte da etapa de sedimentação. O misturador rápido pode ser modelado como um tanque agitado de fluxo contínuo (CSTR) e os flocculadores podem ser modelados como uma série de CSTRs. A Figura 7 ilustra os pontos mais

comuns de aplicação de PAC em uma estação de tratamento de água potável (CHOWDHURY *et al.*, 2013).

Figura 7 – Pontos de aplicação de PAC em uma estação de tratamento de água (ETA) convencional.



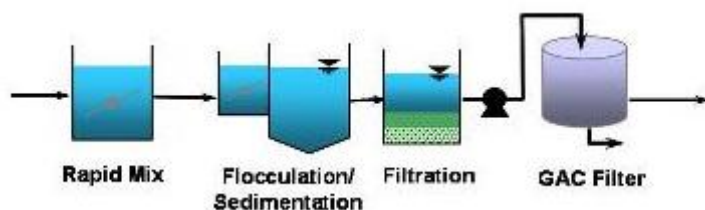
Fonte: adaptado de Chowdhury *et al.* (2013).

Nos casos em que os contaminantes que se deseja remover da água são encontrados frequentemente, o uso de GAC pode ser uma alternativa de tratamento efetiva. O GAC é tipicamente usado em reatores de contato de leito fixo (filtros), onde a concentração dos contaminantes que não são retidos aumenta com o tempo até atingir uma concentração limite. Nesse momento, o GAC deve ser substituído com GAC novo ou reativado. O uso de GAC pode remover mais contaminante que o PAC, na mesma base mássica, mas o custo de capital relativamente alto associado com sistemas de GAC pode reduzir sua atratividade do ponto de vista econômico. Os usos mais comuns para o GAC são a remoção de contaminantes de águas subterrâneas, de compostos que são sabor e odor à água, de pesticidas e de precursores orgânicos de subprodutos da desinfecção (DBP), ou seja, matéria orgânica dissolvida (DOM) (CHOWDHURY *et al.*, 2013).

Os filtros de GAC podem ser modelados como reatores de fluxo pistonado (PFR). Uma vez que os sítios de adsorção do carbono ativado são ocupados, a concentração dos compostos não adsorvidos no efluente aumenta, gerando um estado transiente (CHOWDHURY *et al.*, 2013).

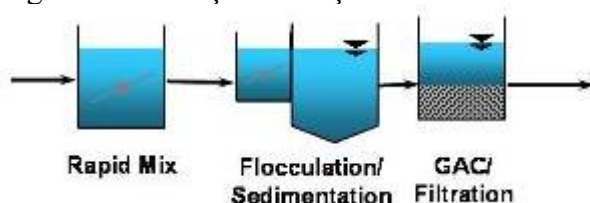
As duas formas mais comuns de alocar a unidade de tratamento com GAC são (1) a adsorção pós-filtração (Figura 8), onde a unidade com o GAC é colocada após o processo de filtração convencional; e (2) filtração/adsorção, no qual o meio filtrante é parcialmente ou completamente substituído com GAC (Figura 9) (US EPA, 2018).

Figura 8 – Pós-filtração com adsorção



Fonte: US EPA (2018)

Figura 9 – Filtração/adsorção



Fonte: US EPA (2018)

Tanto o PAC quanto o GAC têm se mostrado efetivos na adsorção de microcistina e cilindrospermopsina, embora variantes de microcistina possam ter diferentes eficiências de adsorção. Os carbonos ativos produzidos a partir de madeira são normalmente mais efetivos na remoção de microcistinas. A remoção por carbono ativado de saxitoxinas e de compostos que dão cor e odor à água não é tão efetiva e doses acima de 20 mg/L podem ser necessárias para a remoção completa de cianotoxinas. A performance do carbono ativado depende da concentração de toxinas, da sua dosagem e da sua origem. Testes de jarros são recomendados para avaliação da efetividade dos vários tipos de PACs e suas dosagens. Os filtros com GAC são efetivos na remoção de microcistinas se forem devidamente substituídos ou regenerados, entretanto são menos efetivos na remoção de anatoxina-a e cilindrospermopsina (US EPA, 2014).

## 2.6 Fundamentos de simulação molecular aplicada à adsorção

Os métodos de simulação molecular, especialmente dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC) são poderosos instrumentos que possibilitam o entendimento de processos microscópicos que governam o comportamento macroscópico da matéria (SNURR; ADJIMAN; KOFKE, 2016). Através da simulação molecular é possível obter propriedades macroscópicas, tais como parâmetros de solubilidade, módulo de Young, compressibilidade,

etc., a partir da modelagem de átomos e moléculas e de suas interações a nível intra e intermoleculares. Algumas vantagens da simulação molecular são:

- a. estruturas, processos e propriedades podem ser simuladas numericamente a partir da resolução das equações fundamentais da física clássica e quântica;
- b. predição e estudo de espécies de com tempo de vida curto, de difícil obtenção (caso das cianotoxinas) ou mesmo instáveis sob condições experimentais;
- c. suporte para interpretação de dados experimentais (AGUIAR *et al.*, 2016);
- d. obtenção de informações ou propriedades que não são facilmente obtidas através da realização de experimentos.

Atualmente, aplicações industriais de simulação molecular são comuns em campos que vão da catálise à ação de fármacos, sendo usada na indústria farmacêutica há pelo menos trinta anos (MEUNIER, 2012). Na área de saneamento ambiental, contudo, o seu uso ainda é eminente e pode colaborar para avanços significativos em vários problemas relacionados a tratamento de água e efluentes.

Maiores detalhes sobre simulação molecular podem ser obtidos nos livros especializados de Allen e Tildesley (2017), Frenkel e Smit (2002) e Nicholson e Parsonage (1982). A seguir serão descritos de forma sucinta alguns conceitos fundamentais relacionado à presente dissertação.

### 2.6.1 Ensembles

*Ensemble*, conceito introduzido por Gibbs, pode ser definido como uma coleção de sistemas descritos pelo mesmo conjunto de interações microscópicas e que compartilham um conjunto comum de propriedades macroscópicas (por exemplo, volume, energia total, número de moles). Cada sistema evolui, a partir de diferentes estados iniciais, de forma independente sob as leis microscópicas do movimento de forma que cada um possui um único estado microscópico a cada instante. Uma vez que um *ensemble* é definido, as propriedades macroscópicas observáveis são calculadas pelas médias de seus sistemas (TUCKERMAN, 2015). Os *ensembles* podem ser aplicados em diversas situações termodinâmicas (Tabela 11), sendo caracterizados pelas variáveis impostas, geralmente aquelas controladas no aparato experimental, e pela densidade de probabilidade, isto é, a probabilidade de ocorrência de cada estado de sistema no *ensemble*. Na Tabela 11,  $E$  é a energia total,  $N$  é o número de moléculas,  $V$  é o volume do sistema,  $P$  é a pressão,  $\mu_i$  é potencial químico da molécula do tipo  $i$  e  $\beta = 1/kT$  (UNGERER *et al.*, 2007).



Tabela 11 – *Ensembles* estatísticos.

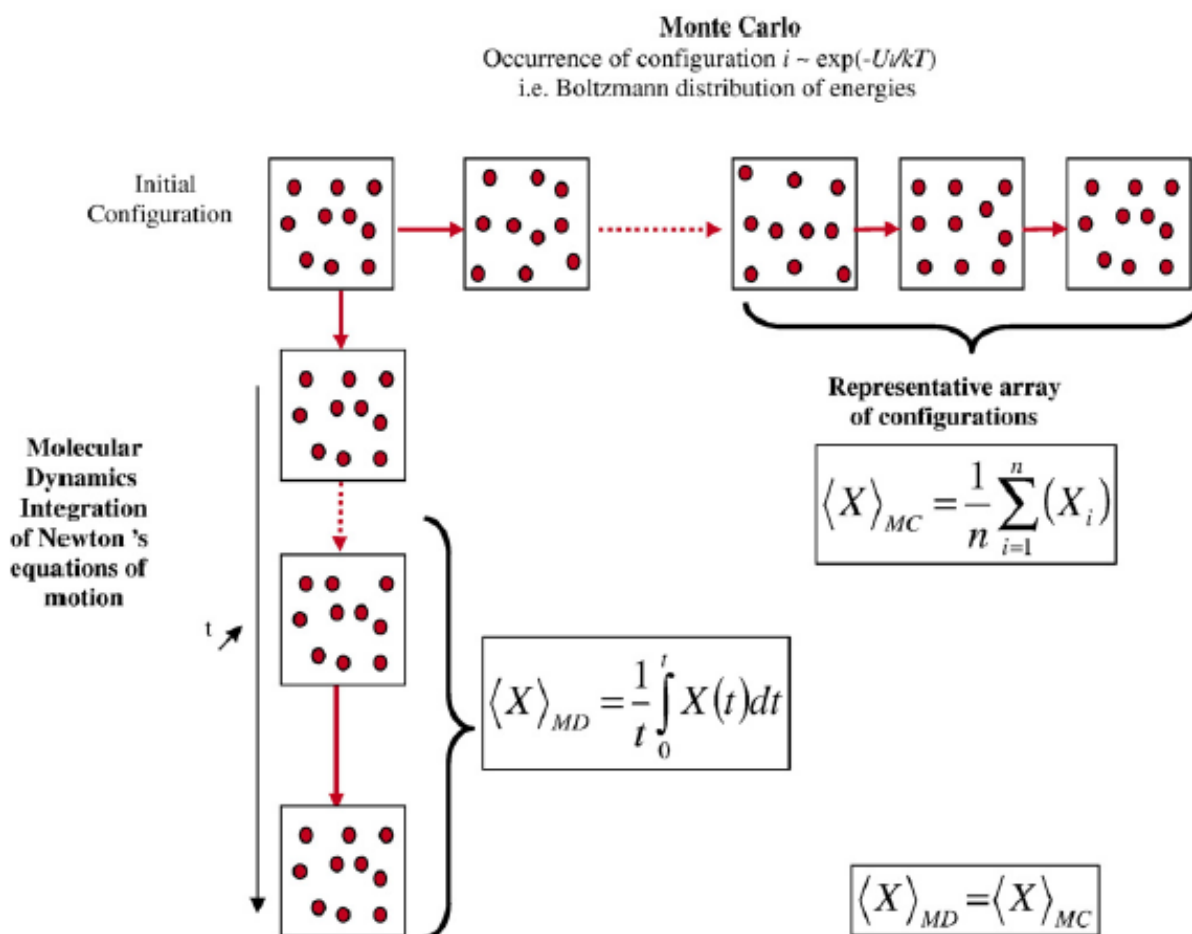
<i>Ensemble</i> estatístico	Variáveis impostas	Densidade de probabilidade	Aplicações
Canônico	$N, V, T$	$\exp(-\beta E)$	Propriedades de fase ( $P, H, C_v, \mu$ , etc.)
Grande Canônico	$\mu, V, T$	$\exp\left(-\beta E + \beta \sum_i \mu_i N_i\right)$	Isotermas de adsorção, seletividades
Isotérmico-isobárico ou NPT	$N, P, T$	$\exp(-\beta E - \beta PV)$	Propriedades de fase ( $H, C_p, \rho$ , etc.)
Gibbs em volume global imposto	$N = N_1 + \dots + N_m,$ $V = V_1 + \dots + V_m,$ $T$	$\exp(-\beta E)$	Equilíbrio de fase de componentes puros e misturas
Gibbs em pressão imposta	$N = N_1 + \dots + N_m, P,$ $T$	$\exp(-\beta E - \beta PV)$	Equilíbrio de fase de misturas

Fonte: Adaptado de Ungerer *et al.* (2007).

O *ensemble* canônico – no qual o número de moléculas ( $N$ ), volume ( $V$ ) e temperatura ( $T$ ) são impostos – é usado para fluidos monofásicos cujas densidades são conhecidas e as propriedades médias calculadas são energia, pressão e potencial químico. No *ensemble* isotérmico-isobárico ou NPT a pressão é a variável imposta e o volume médio do sistema é usado para prever a densidade do fluido. Já o *ensemble* que é mais amplamente usado para cálculos de equilíbrio de fase é o de Gibbs, no qual duas fases são introduzidas sem interface explícita, o que pode ser feito impondo o volume global das duas fases ou a pressão (além da temperatura e número de moléculas). Finalmente, o Grande Canônico – no qual a temperatura, volume e potencial químico de cada espécie são as variáveis impostas – é o *ensemble* mais apropriado para adsorção em sólidos microporosos, situação na qual o cálculo deve levar em conta a energia de interação entre cada molécula e o adsorvente microporoso resultando na quantidade adsorvida das espécies no sólido (UNGERER *et al.*, 2007).

Os métodos de Monte Carlo e dinâmica molecular são as duas principais formas de simular *ensembles* estatísticos (Figura 10). As propriedades médias podem ser calculadas a partir de médias temporais na MD e a partir de médias de *ensemble* no MC, sendo que ambas as médias são equivalentes como uma consequência do teorema ergódico (UNGERER *et al.*, 2007).

Figura 10 – Maneiras de construir *ensembles* estatísticos com dinâmica molecular e Monte Carlo.



Fonte: Adaptado de Ungerer *et al.* (2007).

### 2.6.2 Campos de força

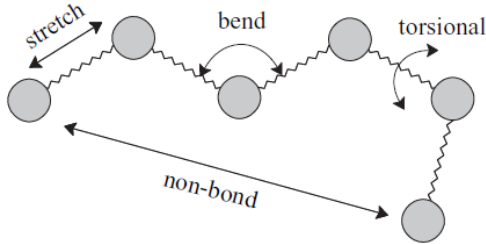
Campos de força, do inglês *force fields* (FF), são uma abordagem semi-empírica usada para representar as interações intra e intermoleculares. Ou seja, são conjuntos de equações e parâmetros associados que modelam torsões internas, esticamentos e flexões nas moléculas, forças de van der Waals e interações coulômbicas (SNURR; ADJIMAN; KOFKE, 2016). A confiabilidade dos cálculos de mecânica molecular depende das funções de energia potencial e qualidade dos parâmetros incorporados nessas funções, de forma que a apropriada escolha e definição dos parâmetros dos campos de força é essencial (HÖLTJE; FOLKERS; BEIER, 1997).

A energia de um campo de forças ( $E_{FF}$ ) é uma soma de termos, cada qual descrevendo a energia necessária para distorcer a molécula de uma maneira específica, conforme ilustrado na Figura 11.

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross}$$

Onde:  $E_{str}$  é a função de energia para esticamento de uma ligação entre dois átomos;  $E_{bend}$  é a energia requerida para flexionar um ângulo;  $E_{tors}$  é a energia requerida para torsão em torno de uma ligação;  $E_{vdw}$  e  $E_{el}$  descrevem as energias de interações átomo-átomo que não estão diretamente ligados (*non-bond*); por fim,  $E_{cross}$  descreve o acoplamento entre os três primeiros termos (JENSEN, 2009). Alguns campos de força alguns termos adicionais e funções de energia potencial mais diferenciadas (HÖLTJE; FOLKERS; BEIER, 1997).

Figura 11 – Ilustração dos termos de energia fundamentais de campo força.



Fonte: Adaptado de Jensen (2009).

Uma forma funcional para um campo de força que pode ser usado para modelar molécula isoladas ou conjuntos de átomos e moléculas é descrita pela equação:

$$E_{FF}(\mathbf{r}^N) = \sum_{str} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{ben} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{tors} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left( 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right)$$

Onde:  $E(\mathbf{r}^n)$  representa a energia potencial, que é função das posições  $\mathbf{r}$  das  $N$  partículas; o primeiro termo corresponde à  $E_{str}$ , modelado por um potencial harmônico que causa um aumento de energia à medida que o comprimento de ligação  $l_i$  desvia-se do valor de referência  $l_{i,0}$ ; o segundo termo corresponde à  $E_{bend}$ , também modelado por um potencial harmônico relacionado ao desvio do ângulo  $\theta_i$  em relação ao estado de referência  $\theta_{i,0}$ ; o terceiro

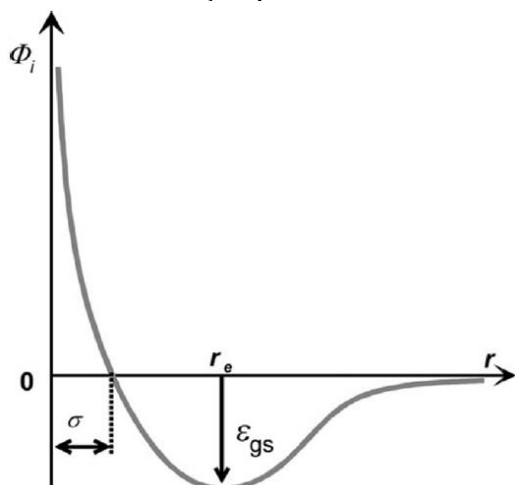
termo corresponde à  $E_{tors}$ ; o quarto termo é a contribuição das interações *non-bond* ( $E_{el} + E_{cross}$ ). Este termo é calculado entre todos os pares de átomos,  $i$  e  $j$ , que estão em diferentes moléculas ou os que estão na mesma molécula separados por pelo menos três ligações. Em campos de força simples tais interações são calculadas através do potencial de Coulomb para interações eletrostáticas e pelo potencial de Lennard-Jones para as interações de van der Waals (LEACH, 2001). O potencial descrito por Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1932) é o modelo mais utilizado para o cálculo das interações intermoleculares. Tal modelo geral mostra as energias repulsiva e atrativa variando, respectivamente, a uma potência de 12 e 6 (LIMA, 2012). A Tabela 12 mostra parâmetros de LJ para algumas substâncias e as cargas associadas; já o Gráfico 5 mostra o plot da função potencial de LJ.

Tabela 12 – Parâmetros de LJ e cargas pontuais.

Adsorbato	Centros LJ ( $N_{LJ}$ )	Cargas pontuais ( $N_{PC}$ )	Centro	$\sigma$ (nm)	$\epsilon/k_B$ (K)	$q/e$
Ne	1	0	Ne	0,2780	34,900	-
Ar	1	0	Ar	0,3400	120,000	-
N <sub>2</sub>	2	3	N	0,3310	36,00	- 0,482
			COM	-	-	+ 0,964
CO <sub>2</sub>	3	3	C	0,2800	27,000	+ 0,700
			O	0,3050	79,000	- 0,350
CH <sub>4</sub>	5	5	C	0,3400	55,055	- 0,660
			H	0,2650	7,901	+ 0,165
			C-H	0,3025	30,600	-

Fonte: Adaptado de Tascón (2012).

Gráfico 5 – Função potencial de Lennard-Jones.



Fonte: Adaptado de Rouquerol *et al.* (2014).

Um conceito básico da mecânica molecular é que as ligações possuem ângulos e comprimentos de referência. Os valores de equilíbrio desses comprimentos e ângulos de ligações e as constantes de força correspondentes usadas na função de energia potencial são definidos no campo de força e são denotados como parâmetros do campo de força. O desvio desses valores padrões resultará no aumento da energia total da molécula, que só possui significado físico quando comparada à energia da molécula hipotética com geometria ideal (HÖLTJE; FOLKERS; BEIER, 1997).

A combinação de vários tipos de átomos e a ausência de dados de referência suficientes levaram ao desenvolvimento de campos de força com conjuntos reduzidos de parâmetros, tais como o *Universal Force Field* (UFF) (RAPPE *et al.*, 1992). A ideia é deduzir parâmetros di, tri e tetra-atômicos ( $E_{str}$ ,  $E_{bend}$ ,  $E_{tors}$ ) a partir de constantes atômicas tais como raio atômico, potenciais de ionização, eletronegatividades, etc. Tais campos de força, a princípio, são capazes de descrever moléculas compostas de todos os elementos da tabela periódica. Eles dão resultados menos precisos que os campos de força convencionais, mas as geometrias são calculadas qualitativamente de forma correta. Entretanto as energias relativas são bem mais difíceis de obter de forma precisa e as energias conformacionais de moléculas orgânicas são insatisfatórias (JENSEN, 2009). Uma outra abordagem é usar argumentos relacionados a ligação de valência (hibridização) para derivar a forma funcional para o campo de força, como no caso do campo de força VALBOND (JENSEN, 2009; ROOT, 1993).

Modelos de energia potencial considerando átomos individuais como centro de força são chamados de “*All atoms*”. Uma modificação desse modelo foi proposta e nela os centros de força de hidrogênio estão localizados no ponto médio da ligação carbono-hidrogênio.

Quando um grupo de átomos é representado por um único centro de força e é localizado no principal átomo do grupo, esse modelo é do tipo “*United Atomos*” (UA). Já quando o centro de força é localizado em um ponto intermediário entre os átomos do grupo, o modelo é conhecido como “*Anisotropic United Atom*” (AUA) (UNGERER *et al.*, 2007)

Os campos de força para uso com macromoléculas podem ser simplificados com a abordagem *United Atomo*, que é possível, por exemplo, em campos de força tais como o AMBER, GROMOS, DREIDING e CHARMM. Por exemplo, no caso do grupo CH<sub>2</sub> os átomos de hidrogênio fazem parte de um único “átomo unido” de CH<sub>2</sub>, que terá um raio de van der Waals maior por causa dos hidrogênios. Tal abordagem reduz significativamente o número de variáveis por um fator de 2 a 3, aproximadamente, e possibilita abordagem de sistemas maiores devido à redução do esforço computacional. Por outro lado, uma descrição atômica mais grosseira leva a resultados menos detalhados do sistema (JENSEN, 2009).

Alguns campos de força foram desenvolvidos para aplicação em uma ampla faixa de compostos orgânicos e moléculas pequenas, enquanto que outros foram desenvolvidos para aplicações específicas, tais como proteínas e biomoléculas (HÖLTJE; FOLKERS; BEIER, 1997).

A qualidade do cálculo com uso de determinado campo de força depende da adequação da forma matemática da expressão de energia e da precisão dos parâmetros. Se os termos de interação forem detalhadamente descritos matematicamente e um amplo conjunto de dados experimentais para definições dos parâmetros estiverem disponíveis, os resultados do cálculo podem ser tão precisos quanto aqueles obtidos experimentalmente, a uma fração do custo (JENSEN, 2009).

A validação de um campo de forças normalmente é realizada mostrando quão fielmente ele reproduz dados de referência, que podem ter sido usados ou não na parametrização utilizada. A comparação entre campos de forças é difícil uma vez que normalmente empregam diferentes conjuntos de dados de referência e não há “o melhor” campo de força, já que cada um possui vantagens e desvantagens. Alguns entregam os melhores resultados quando usado em compostos que foram usados em suas parametrizações, mas podem dar resultados insatisfatórios para outros sistemas (JENSEN, 2009).

### **2.6.3 Monte Carlo (MC)**

O método de Monte Carlo (MC) é uma técnica estatística que envolve o uso de passos aleatórios e discretos para amostragem e o fator de Boltzmann para cálculo de

probabilidade, sendo usada para resolver problemas em ciência dos materiais e vários outros campos (LEE, J. G., 2017). Foi concebida no Los Alamos National Laboratory na década de 1940 para resolver integrais multidimensionais e outros problemas numéricos até então intratáveis (LESAR, 2013). Durante o trabalho no projeto Manhattan, que visava o desenvolvimento e construção da primeira bomba atômica, S. Ulam e J. von Neumann introduziram simulações MC para reproduzir a difusão espacial aleatória de nêutrons em materiais físseis (RAABE, 1998). Tem sido amplamente usado para calcular de forma eficiente as propriedades de equilíbrio de sólidos porosos em problemas de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

As simulações de MC partem de uma configuração inicial gerada de maneira aleatória e consistem de vários milhões de passos aleatórios que permitem uma amostragem eficiente do *ensemble* selecionado. Na simulação GCMC são considerados movimentos que incluem: deslocamentos rotacionais/translacionais, inserção e remoção de moléculas. No caso de misturas gasosas, há um movimento chamado de *swap*, que consiste na conversão aleatória de uma molécula do tipo A para o tipo B. As probabilidades de aceitação de cada movimento são descritas na Tabela 13 (onde  $f_A$  e  $f_B$  são as fugacidades dos gases A e B, respectivamente) (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Tabela 13 – Probabilidades do GCMC

Probabilidade	Equação
Deslocamento translacional/rotacional	$\min\{1, \exp(-\beta E)\}$
Aceitação de uma nova configuração (criação)	$\min\left\{1, \frac{\beta f_V}{N+1} \exp(-\beta E)\right\}$
Remoção de uma nova configuração (remoção)	$\min\left\{1, \frac{N}{\beta f_V} \exp(-\beta E)\right\}$
Mudança de identidade (molécula do tipo A para o tipo B)	$\min\left\{1, \frac{f_B N_A}{f_A (N_B + 1)} \exp(-\beta E)\right\}$

Fonte: adaptado de Rouquerol *et al.* (2014).

Nas simulações usando essa metodologia, é gerado um conjunto de configurações que converge para um determinado potencial químico e temperatura, sendo necessário milhões de passos para atingir o equilíbrio a partir do estado inicial aleatório. Uma maneira de observar as condições de equilíbrio é através da visualização do gráfico de energia total versus o número de passos MC. A taxa de aceitação para cada possível movimento deve ser ajustada cuidadosamente de forma a chegar no equilíbrio da maneira mais eficiente possível. Para obter

resultados estatístico confiáveis, as médias devem ser calculadas sobre alguns milhões de configurações e os passos realizados antes do estágio de equilíbrio devem ser excluídos da análise.

Simulações de Monte Carlo de moléculas flexíveis são realizadas de maneira menos difícil se o sistema for pequeno ou alguns dos graus de liberdades forem mantidos fixos (HINCHLIFFE, 2009). Para os casos de adsorbatos complexos, com alta flexibilidade ou cadeias longas, novas técnicas tiveram de ser desenvolvidas para melhorar a taxa de aceitação dos passos de MC. Uma delas é a técnica *configurational bias* desenvolvida por Rosenbluth (FRENKEL; SMIT, 2002). Segundo Rouquerol *et al.* (2014), outra abordagem popular é a *cavity bias* desenvolvida por Mezei (1980). As regras de aceitação são associadas com cada movimento *biased* garantindo que a geração de novas configuração esteja dentro da distribuição de Boltzmann apropriada. Adicionalmente, quando o adsorvente sofre mudança em sua estrutura em consequência da adsorção é recomendado incluir passos de dinâmica molecular em um esquema HOMC (*Hybrid Osmotic Monte Carlo*) com a finalidade de obter-se uma amostragem eficiente da flutuação de volume do adsorvente (GHOUI; MAURIN, 2010).

Os resultados mais comuns que se chega a partir de simulação GCMC são a isoterma de adsorção e a entalpia molar diferencial de adsorção ( $\Delta_{ads}h$ ). No caso da isoterma de adsorção, a quantidade de moléculas adsorvidas corresponde ao total de moléculas dentro do poro ( $n_{total}$ ), ao passo que as medidas experimentais geralmente medem a quantidade na superfície ( $n^\sigma$ ). A correlação entre esses dois valores pode ser feita pela equação:

$$n^\sigma = n_{total} - v_{poro}\rho_{gas}$$

Já a  $\Delta_{ads}h$  é calculada a partir das flutuações do número de moléculas ( $N$ ) no sistema e da energia interna ( $U$ ), sendo que o operador  $\langle \rangle$  significa uma média no *ensemble* grande canônico (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

$$\Delta_{ads}h = RT - \frac{\langle U \cdot N \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle \langle N \rangle \rangle^2}$$

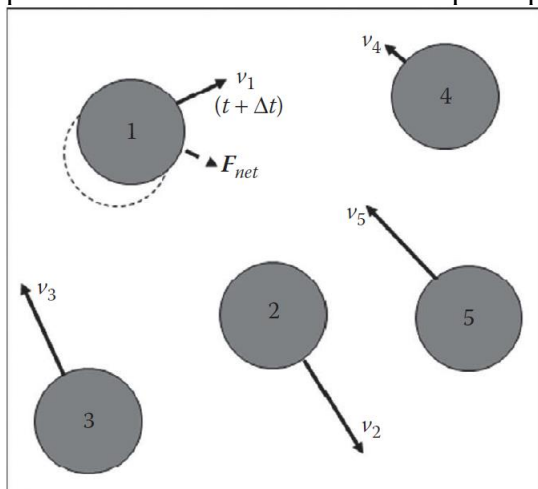
Vários softwares comerciais e acadêmicos, a maioria de código aberto, possibilitam a realização de cálculos usando MC. Entre os acadêmicos pode-se citar o Music (GUPTA *et al.*, 2003; LUCENA; PAIVA; *et al.*, 2010), RASPA (DUBBELDAM *et al.*, 2016), etc. O software comercial de uso mais difundido é o Materials Studio, da empresa Accelrys/BIOVIA.



### 2.6.4 Dinâmica molecular

Na dinâmica molecular, a evolução temporal de um sistema composto de átomos e moléculas é obtida através da resolução das equações clássicas do movimento, sendo frequentemente empregada para a sistemas de matéria condensada (líquido e sólidos). O aspecto de evolução temporal distingue a dinâmica molecular do método de Monte Carlo, no qual o sistema molecular evolui através de um processo estocástico (COUTINHO, 2000). Dessa forma, a dinâmica é útil no cálculo de propriedades dependentes do tempo, sendo especialmente aplicável no cálculo de propriedades de transporte (condutividade térmica, difusividade, viscosidade, etc.) ou na cinética de processos químicos. Além disso, é necessariamente um método computacional já que a solução analítica das equações para sistemas com muitas partículas é matematicamente impossível.

Figura 12 – Dinâmica molecular de um sistema com cinco átomos (átomo #1 parte da posição pontilhada em um intervalo de tempo  $\Delta t$  pela força líquida gerada pelos quatro outros átomos).



Fonte: adaptado de Lee (2017).

O algoritmo geral para as simulações de dinâmica molecular é o seguinte (Figura 12):

- a. dada as posições iniciais e velocidades de cada átomo e com o potencial interatômico especificado, as forças em cada átomo são calculadas;
- b. com os resultados anteriores, as posições iniciais são avançadas para estados de energia menores através de pequenos intervalos de tempo  $\Delta t$ , resultando em novas posições, velocidades, etc.;

c. a partir dos novos dados gerados, os passos acima são repetidos por milhares de vezes até as propriedades do sistema atingir o equilíbrio.

Durante e após a equilibração do sistema os dados obtidos são armazenados e usados posteriormente no cálculo de propriedades, diretamente ou através de análise estatística, tais como: dados energéticos, propriedades mecânicas e estruturais, ponto de fusão, coeficiente de expansão térmicas, capacidade calorífica, etc. (LEE, J. G., 2017).

### 3 MODELOS E MÉTODOS

Serão apresentados os modelos moleculares, bem como os campos de forças e cargas empregados. Em seguida, uma breve descrição da metodologia utilizada no trabalho será mostrada.

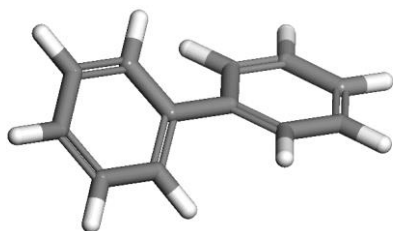
#### 3.1 Definição dos modelos moleculares

Os modelos moleculares empregados nas simulações foram construídos utilizando o software Materials Studio (MS) 6.0, um código comercial fechado da empresa Biovia (antiga Accelrys). As moléculas tiveram suas geometrias otimizadas usando DFT com o funcional GGA/PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) no módulo Dmol<sup>3</sup> do MS 6.0 e as cargas atômicas parciais das estruturas finais minimizadas foram retidas para uso nas simulações usando as análises de Mulliken, Hirshfeld e ESP (Anexo A). Na análise de Mulliken, as cargas e ligações são calculadas de acordo com o formalismo proposto por Segalld *et al.* (1996a e 1996b). As cargas de Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977) são definidas em relação à densidade de deformação, ou seja, a diferença entre as densidades de carga atômica não relaxada e molecular. As cargas ESP são obtidas ajustando as propriedades dos multipolos atômicos de forma a reproduzir o potencial eletrostático (ESP) da molécula (SINGH; KOLLMAN, 1984) e várias aplicações demonstraram a utilidade desta técnica (BAKALARSKI *et al.*, 1996; BAYLY *et al.*, 1993; MERZ, 1992). O conjunto base de orbitais atômicos usado em todos os casos foi o DNP 4,4 (*Double Numerical plus Polarization*) descrito por Delley (2006).

##### 3.1.1 Bifenil

O bifenil (BPH) possui massa molecular de 154,211 g/mol e fórmula molecular C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>. As cargas

Figura 13 – Representação geométrica do BPH. Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco.



Fonte: próprio autor.

Tabela 14 – Propriedades físicas do BPH.

Propriedade Física	Valor	Unidades	Temp. (°C)
Ponto de fusão	69	°C	
Ponto de ebulição	256,1	°C	
Densidade	1,041	g/cm <sup>3</sup>	20
Solubilidade em água	7,48	mg/L	25
Pressão de vapor	0,00893	mmHg	25

Fonte: Tabela construída a partir de dados da NIH Pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).

A pressão de vapor pode ser calculada a partir dos parâmetros da equação de Antoine fornecidos pelo NIST e obtidos a partir dos dados de (CUNNINGHAM, 1930), de acordo com a Tabela 15.

$$\log_{10}(P) = A - \left( \frac{B}{T + C} \right)$$

Onde: P é a pressão de vapor (bar) e T é a temperatura (K).

Tabela 15 – Parâmetros da equação de Antoine.

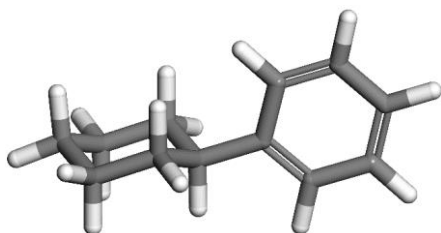
Temperatura (K)	A	B	C
342,3 – 544,3	4,35685	1987,623	71,556

Fonte: NIST (<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C92524&Mask=4>)

### 3.1.2 Fenilciclohexano

O fenilciclohexano (PCH) possui massa molecular de 160,258 g/mol e fórmula molecular C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>.

Figura 14 – Representação geométrica do PCH. Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco.



Fonte: próprio autor.

Tabela 16 – Propriedades físicas do PCH.

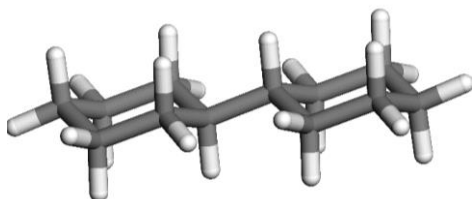
Propriedade Física	Valor	Unidades	Temp. (°C)
Ponto de fusão	7,3	°C	
Ponto de ebulição	240,1	°C	
Solubilidade em água	5,33	mg/L	25
Pressão de vapor	0,0399	mmHg	25

Fonte: tabela construída a partir de dados da ChemIDplus da SRC, Inc (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/827-52-1>).

### 3.1.3 Biclohexil

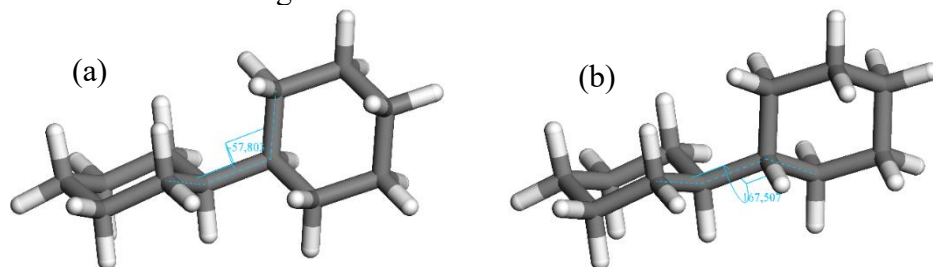
O biciclohexil (BCH) possui massa molecular de 166,306 g/mol e fórmula molecular  $C_{12}H_{22}$ . Possui conformêmeros *anti* (Figura 15) e *gauche* (Figura 16) (AKSNES *et al.*, 1995).

Figura 15 – Conformação *anti* do BCH. Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco.



Fonte: próprio autor.

Figura 16 – Conformação *gauche* do BCH com ângulos de  $-57,80^\circ$  (a) e  $167,50^\circ$  (b). Legenda: carbono – cinza e hidrogênio – branco.



Fonte: próprio autor.

Tabela 17 – Propriedades físicas do BCH.

Propriedade Física	Valor	Unidades	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )
Ponto de fusão	4	$^\circ\text{C}$	
Ponto de ebulição	238	$^\circ\text{C}$	
Solubilidade em água	0,183	mg/L	25
Pressão de vapor	0,108	mmHg	25

Fonte: tabela construída a partir de dados da ChemIDplus da SRC, Inc (<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/92-51-3>).

### 3.1.4 1,4-Epoxiciclohexano

O 1,4-epoxiciclohexano (ECH), também denominado 7-oxabicyclo[2.2.1]heptano, possui massa molecular de 98,145 g/mol e fórmula molecular  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ . Suas propriedades são apresentadas na Tabela 18, com a pressão de vapor estimada através da *ACD/Labs Percepta Plataforma*.

Figura 17 – Representação geométrica do ECH. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio – branco e oxigênio – vermelho.



Fonte: próprio autor.

Tabela 18 – Propriedades físicas do ECH.

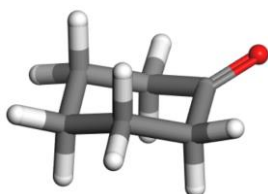
Propriedade Física	Valor	Unidades	Temp. (°C)
Densidade	0,968	g/mL	
Ponto de ebulição	119	°C	
Pressão de vapor	17,7±0,2	mmHg	25

Fonte: tabela construída a partir de dados da Sigma-Aldrich e ChemSpider (<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.29367786.html>).

### 3.1.5 Ciclohexanona

A ciclohexanona (CHE) possui massa molecular de 98,145 g/mol e fórmula molecular  $C_6H_{10}O$ . É um líquido de transparente a levemente amarelado com um odor semelhante ao da acetona.

Figura 18– Representação geométrica da CHE. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio – branco e oxigênio – vermelho.



Fonte: próprio autor.

Tabela 19 – Propriedades físicas da CHE.

Propriedade Física	Valor	Unidades	Temp. (°C)
Ponto de fusão	-31	°C	
Ponto de ebulição	155,6	°C	
Densidade	0,9421	°C	25
Solubilidade em água	25	g/L	25
Pressão de vapor	5	mmHg	26,4

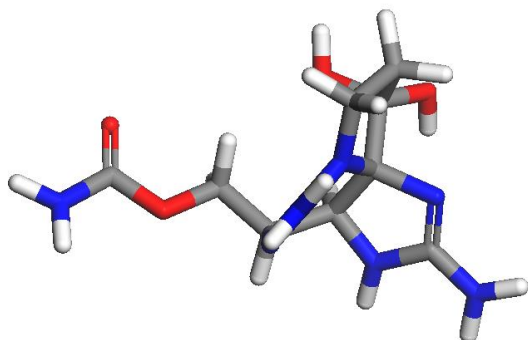
Fonte: Tabela construída a partir de dados da NIH Pubchem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).

### 3.1.6 Saxitoxina

A saxitoxina (STX) possui massa molecular de 299,291 g/mol e fórmula molecular  $C_{10}H_{17}N_7O_4$ . Os dados físico-químicos da STX pura obtidos experimentalmente são muito raros

e algumas propriedades estimadas através da *ACD/Labs Percepta Plataform* são apresentadas na Tabela 20.

Figura 19 – Representação geométrica da STX. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio – branco, nitrogênio – azul e oxigênio – vermelho.



Fonte: próprio autor.

Tabela 20 – Propriedades físicas da STX.

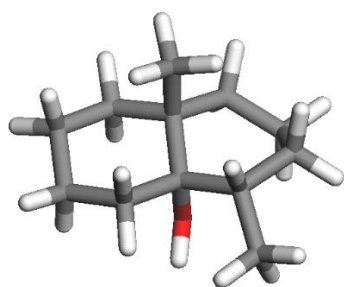
Propriedade Física	Valor	Unidades	Temp. (°C)
Densidade	2,3±0,1	g/cm <sup>3</sup>	
Ponto de ebulição	575,6±60	°C	
Pressão de vapor	0,0±3,6	mmHg	25

Fonte: tabela construída a partir de dados da ChemSpider (<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.34106.html>).

### 3.1.7 Geosmina

A geosmina (GSM) é um isoterpenóide na forma de um líquido incolor neutro com ponto de ebulição aproximado de 270 °C (GERBER, 1977; LIATO; AÏDER, 2017).

Figura 20 – Representação geométrica da GSM. Legenda: carbono – cinza, hidrogênio – branco e oxigênio – vermelho.



Fonte: próprio autor.



Tabela 21 – Propriedades físicas da GSM.

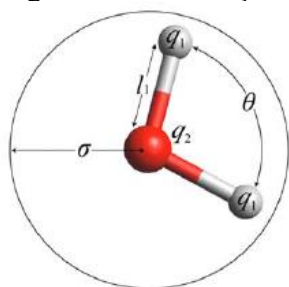
Propriedade Física	Valor	Unidades	Temp. (°C)
Ponto de ebulição	270	°C	
Índice de refração	1,4650		
Densidade	0,9494	g/cm <sup>3</sup>	25
Solubilidade em água	150,2	g/L	25
Coefficiente de partição octanol/água	3,70		25
Constante da lei de Henry	6,66E-5	atm.m <sup>3</sup> /mol	
Pressão de vapor	4,010E-4	kPa	25

Fonte: adaptado de Pirbazari *et al.* (1992) e Gerber (1977).

### 3.1.8 Água

Neste trabalho, foi usado o modelo TIP3P para descrever a água, que é um modelo de três sítios no qual os sítios de interação estão localizados em cada um dos átomos da molécula de água (JORGENSEN *et al.*, 1983). A cada átomo é atribuído uma carga. Os parâmetros do TIP3P estão descritos na Tabela 22 e ilustrados na Figura 21, onde:  $\sigma$  significa o raio da molécula de água (parâmetro geométrico de LJ),  $\epsilon$  é a energia (parâmetro energético de LJ),  $l_1$  é a distância do átomo de oxigênio ao de hidrogênio no equilíbrio,  $q_1$  é a carga do hidrogênio,  $q_2$  é carga do oxigênio,  $\theta$  é o ângulo H-O-H no equilíbrio. O coeficiente de ligação,  $k_{r,OH}$ , usado foi 450 kcal/mol.Å e o coeficiente angular foi de 55,0 kcal/mol.Å (BODENSCHATZ; SARUPRIA; GETMAN, 2015).

Figura 21 – Definições dos parâmetros geométricos do modelo TIP3.



Fonte: adaptado de Peng *et al.* (2015).

Tabela 22 – Parâmetros do modelo TIP3P e valores experimentais.

Parâmetros	TIP3P	Valor exp.
$\sigma$ (Å)	3,15061	2,750
$\epsilon$ (kcal/mol)	0,1521	-
$l_1$ (Å)	0,9572	0,9572
$q_1$ (e)	0,4170	-
$q_2$ (e)	-0,8340	-
$\theta$ (°)	104,52	104,47

Fonte: adaptado de Zhou (2014).

As propriedades físicas da água calculadas usando o modelo TIP3P são apresentadas abaixo (ZHOU, 2014).

Tabela 23 – Propriedades físicas da água calculadas usando TIP3P e valores experimentais.

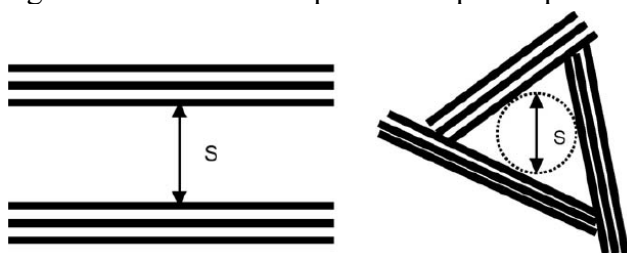
Propriedades	TIP3P	Valor exp.
Momento dipolar	2,35	-
Constante dielétrica	82	80 (@ 20°C)
Auto-difusão ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)	5,19	2,299 (@ 25 °C)
Energia configuracional (kJ/mol)	-41,1	-
Densidade máxima (°C)	-91	4
Coefficiente de expansão ( $10^{-4}$ °C)	9,2	9,0 (@ 20 °C)

Fonte: adaptado de Zhou (2014).

### 3.1.9 Poros de carbono ativado

Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), a porosidade em carbono ativado é um espaço molecular, possuindo dimensões de átomos e moléculas. Ao contrário de outros materiais porosos, como as zeólitas, a porosidade nos carbonos ativados é bastante heterogênea e difícil de visualizar, sendo heterogênea em tamanho, forma e capacidade de adsorção (LUCENA *et al.*, 2012). Existe uma grande variedade de modelos aplicáveis na modelagem dos poros, indo desde modelos randômicos de placas de carbono, passando por modelos com placas paralelos e até modelos com poros triangulares (AZEVEDO, D.C.S. *et al.*, 2010), conforme ilustrado na Figura 22.

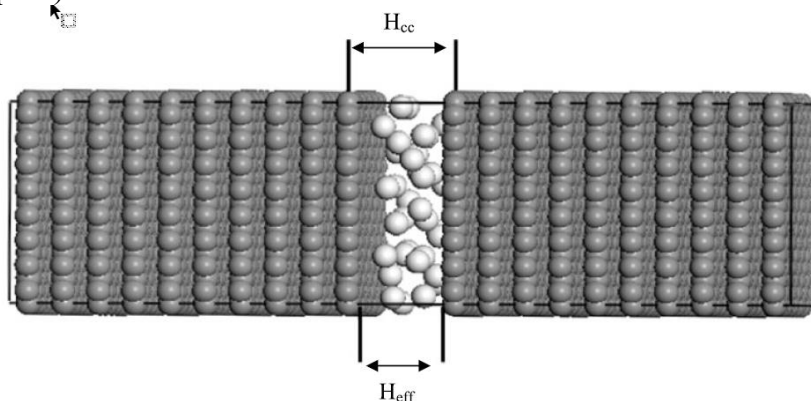
Figura 22 – Modelos de poros com placas paralelas (*slit*) e triangular.



Fonte: adaptado de Azevedo, D. C. S. *et al.* (2010).

Tan e Gubbins (1992) propuseram um modelo de poros compostos de placas planas de grafeno para estudar a adsorção de uma mistura de metano e etano. Nesse modelo as placas de grafeno (Figura 23) estão separadas por uma distância denominada de tamanho do poro efetivo ( $H_{\text{eff}}$ ), que corresponde à distância centro a centro dos átomos de carbonos das camadas internas de grafeno ( $H_{\text{cc}}$ ) menos um valor empírico ( $H_e$ ) correspondente ao diâmetro de uma molécula de metano. O valor de  $H_e$  corresponde a  $2,7 \text{ \AA}$  (LUCENA; FRUTUOSO; *et al.*, 2010). Em função de sua simplicidade e representatividade, tal modelo de poro tem sido amplamente usado em estudo de adsorção em carbonos ativados. (TAN; GUBBINS, 1992)

Figura 23 – Modelo de poro com 10 placas paralelas e parâmetros dimensionais principais  $H_{\text{eff}}$  (distância interna efetiva do poro) e  $H_{\text{cc}}$  (distância centro a centro dos átomos de carbono no poro).

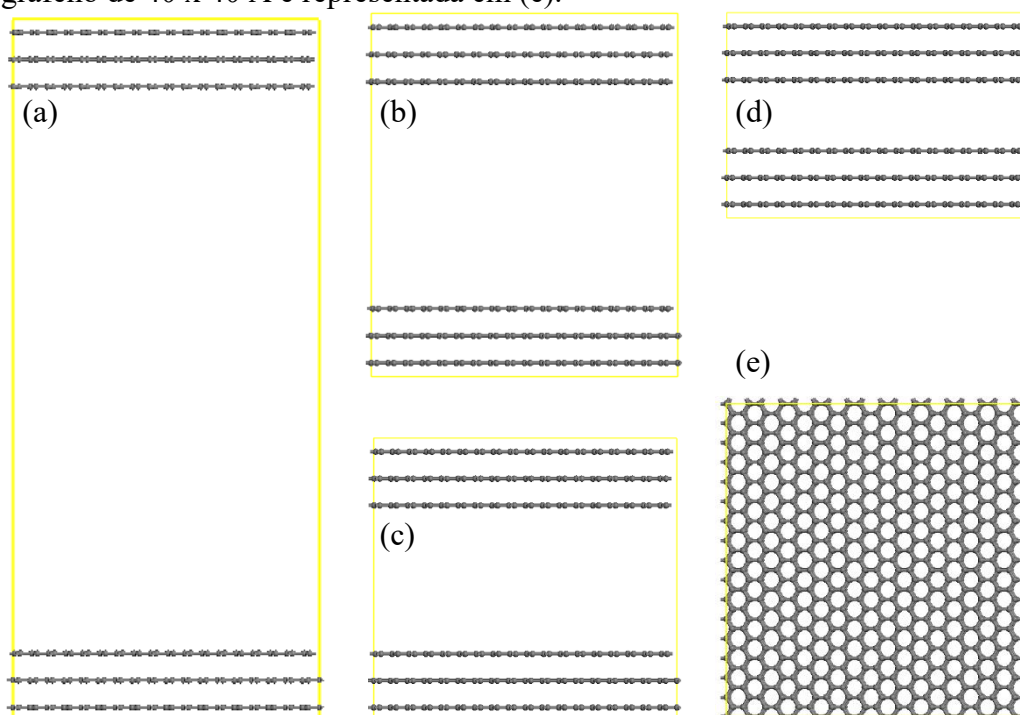


Fonte: adaptado de Lucena *et al.* (2012)

Lucena *et al.* (2012) simularam densidades de alcanos com uso do método GCMC em diferentes modelos de poros de carbono explícitos para investigar a influência da espessura da parede do poro (isto é, número de folhas de grafeno) e a interação interporo-adsorbato. Partindo de um modelo com 10 folhas de grafenos, foi constatado que a partir de duas folhas a quantidade de metano adsorvida permanecia constante nas condições simuladas.

Para o propósito deste trabalho, escolheu-se trabalhar com quatro poros com três folhas de grafeno em cada parede de 40 x 40 Å (Figura 24e) e de tamanhos  $H_{cc}$  iguais a 70,0 Å (Figura 24a), 27,896 Å (Figura 24b), 18,547 Å (Figura 24c) e 8,9 Å (Figura 24d), por representarem faixas distintas de adsorção (microporos, mesoporos e superfície gráfica) e por serem representativos para descrever a adsorção das moléculas em estudo (AGUIAR *et al.*, 2016). Neste trabalho, o poro de 70,0 Å está representando a adsorção em uma superfície de grafite.

Figura 24 – Poros de carbono de 70,0 Å (a), 27,896 Å (b), 18,547 Å (c) e 8,9 Å (d). A folha de grafeno de 40 x 40 Å é representada em (e).



Fonte: próprio autor.

### 3.2 Interações moleculares

Foram utilizados os campos de força Universal (UFF) e Dreiding (DRE). Os parâmetros de Steele atribuídos aos átomos de carbono nas folhas de grafeno foram  $\epsilon = 0,055$  kcal/mol e  $\sigma = 3,40$  Å (STEELE, 1973).

No UFF, os parâmetros são gerados a partir de regras fisicamente realistas e inclui um gerador de parâmetros que os calcula através da combinação de parâmetros atômicos. É um campo de força harmônico, puramente diagonal, onde os esticamentos nas ligações são descritas por um termo harmônico, as flexões nos ângulos de ligações por uma expansão de

Fourier cossenoidal de três termos, as torsões e inversões por termos de expansão de Fourier cossenoidal. As interações de van der Waals são descritas pelo potencial de Lennard-Jones e as interações eletrostáticas por monopolos atômicos e um termo coulômbico dependente da distância. O UFF cobre toda a tabela periódica, sendo razoavelmente preciso para prever geometrias e diferenças de energias conformacionais de moléculas orgânicas, inorgânicas do grupo principal e complexos metálicos. É recomendado para sistemas organometálicos e sistemas nos quais outros campos de forças não tenham parâmetros.

O campo de força Dreiding possui parâmetros de geometria e de força que são baseados em regras de hibridização, não os gerando automaticamente como no UFF. É um campo de força puramente diagonal com termos de valência harmônicos e o termo de torsão uma expansão cossenoidal de Fourier. As interações de van der Waals são descritas pelo potencial de Lennard-Jones e as eletrostáticas são descritas por monopolos atômicos e termo coulômbico dependente da distância. A ligação de Hidrogênio é descrita pelo potencial de Lennard-Jones 12-10 (MAYO; OLAFSON; GODDARD III, 1990). O Dreiding é um campo de força genérico que possui boa aplicação em moléculas orgânicas, biológicas e inorgânicas do grupo principal, sendo moderadamente preciso para geometrias, energias conformacionais, energias de ligação intermoleculares e empacotamento cristalino.

### 3.3 Abordagem metodológica

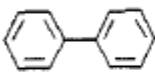
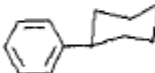

A metodologia usada para estudar a adsorção de STX e GSM através de simulação molecular, especificamente Monte Carlo e dinâmica molecular, será a seguinte:

- a. Seleção do campo de força e método de cálculo de carga mais adequados, a partir da validação dos resultados de simulação molecular da adsorção de moléculas de BPH, PCH e BCH frente aos estudos experimentais de adsorção dessas moléculas em negro de carbono grafítizado (do inglês GTCB, *grafitized carbono black*) (KALASHNIKOVA; KISELEV; SHCHERBAKOVA, 1983; LEBODA; ŁODYGA; GIERAK, 1997).
- b. Aplicação do campo de força e método de cálculo de cargas selecionado anteriormente em simulação molecular de adsorção em superfície gráfrica (via GCMC) com duas moléculas orgânicas com heteroátomo de oxigênio (1,4-epoxiciclohexano e ciclohexanona) e comparação com os resultados experimentais obtidos por Kiselev e Markosyan (1983).
- c. Aplicação dos parâmetros e definições obtidas a partir do item **a** e verificados no item **b** em estudos de dinâmica molecular de BPH, visando análise e validação qualitativa dos resultados das simulações.

- d. Realização de estudos de adsorção de STX nos poros de 27,9 Å, 18,5 Å e 8,90 Å para determinar a capacidade teórica máxima de adsorção em cada um desses poros. A partir desses resultados e de posse das PSDs dos carbonos ativados comerciais Norit, WV1050 e Maxsorb, serão calculadas as capacidades máximas teóricas de adsorção de cada um deles e assim realizada análise comparativa entre eles tendo em vista a remoção de STX.
- e. Realização de estudos de adsorção de GSM através de GCMC, com o objetivo de gerar dados para futura comparação com os dados experimentais.

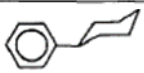
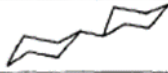
Resumidamente, os parâmetros experimentais usados como base para definição do campo de força e cargas são apresentados na Tabela 24, na Tabela 25 e no Gráfico 1. Lebeda *et al.* (1997) avaliaram o uso diferentes carbonos (carbonos ativados, peneiras moleculares de carbono, negro de carbono grafitizado e outros) como adsorventes em cromatografia e mostraram o efeito da geometria da molécula de adsorbato na retenção em GTCB, que faz com que a molécula de BPH seja adsorvida quase três vezes mais que a de PCH e BCH (Tabela 24). Kalashnikova *et al.* (1983) avaliaram a retenção de alguns hidrocarbonetos bicíclicos e com grupo substituído por fenil em GTCB e apresentaram as características termodinâmicas da adsorção desses compostos, em especial do PCH e BCH (Tabela 25) e do BPH (Gráfico 6). No BPH, o calor diferencial de adsorção ( $\overline{\Delta U}_1$ ) é calculado a partir do Gráfico 6 pela equação  $\ln V_{A,1} = A + B/T$ , onde os coeficientes A e B são conectados às mudanças diferenciais de entropia ( $\overline{\Delta S}_1$ ) e energia interna ( $\overline{\Delta U}_1$ ) durante a adsorção pelas relações  $A = \overline{\Delta S}_1/R + 1$  e  $B = \overline{\Delta U}_1/R$  (valor calculado de 71 kJ/mol ou 17 kcal/mol). Kiselev e Markosyan (1983) fizeram determinação cromatográfica e cálculo estatístico-molecular dos volumes de retenção de substâncias orgânicas contendo oxigênio em GTCB, apresentando os valores de  $\overline{\Delta U}_1$  teóricos e experimentais (Tabela 26) para as moléculas de tetrahydrofurano, dioxano, tetrahydropirano, oxociclohexeno, 7-oxabicyclo[2,2,1]heptano (1,4-epoxociclohexano), ciclopentanona, 4-metilciclohexanona e ciclohexanona. A área do GTCB é da ordem de 11,0 m<sup>2</sup>/g. A adsorção nesses três estudos foi realizada na região da lei de Henry, que é a região de baixo carregamento onde a isoterma fica linear e as moléculas de adsorbato interagem independentemente com a superfície já que as interações adsorbato-adsorbato são desprezíveis (SCHINDLER; LEVAN, 2008).

Tabela 24 – Influência da estrutura geométrica de moléculas de adsorbato na retenção em GTCB, onde  $V_{A,1}$  é o volume de retenção do adsorvente expresso em  $\text{cm}^3/\text{m}^2$ .

Adsorbate	Geometric structure of molecules	$V_{A,1}$ (240 °C)
Diphenyl		14
Fenylcyclohexane		5
Dicyclohexane		4.7

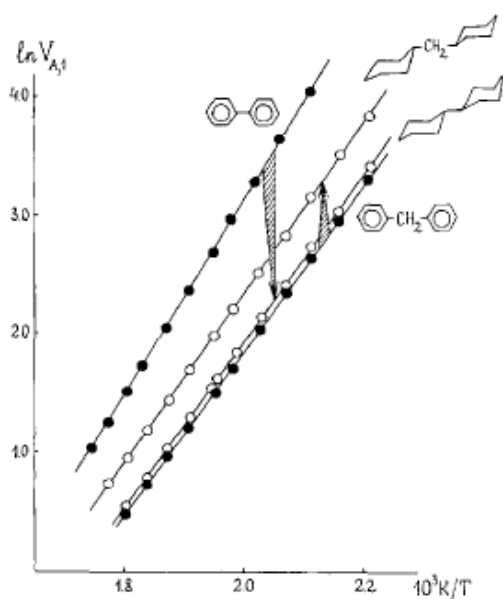
Fonte: adaptado de Leboda *et al.* (1997)

Tabela 25 – Adsorção de fenilciclohexano e biciclohexil em GTCB.

Adsorbates	Structure	Molecular mass	$V_{A,1}^{200\text{ °C}}$ $\text{cm}^3/\text{m}^2$	GTCB 200 °C	Coefficients of eq. (1)			$-\overline{\Delta U}_1$ $\text{kJ/mol}$
					Temperature range, °C	- A	B	
Phenylcyclohexane		160	16.2	1067	170–270	12.59	7 281	60
Bicyclohexyl		166	15.3	1061	180–280	13.20	7 064	58

Fonte: adaptado de Kalashnikova *et al.* (1983).

Gráfico 6 – Dependência de  $\ln(V_{A,1})$  contra  $1/T$  para adsorção dos pares bifenil/biciclohexil e bifenilmetano/biciclohexilmetano em GTCB.



Fonte: adaptado de Kalashnikova *et al.* (1983).

Tabela 26 – Valores experimentais de  $-\Delta U_1$  para a adsorção (em torno de 365K) de éteres cíclicos e cetonas em GTCB tratado com hidrogênio.

Adsorbato	Experimental (kcal/mol)
Tetrahidrofurano	7,00
Dioxano	7,69
Tetrahidropirano	7,62
Oxiciclohexeno	8,65
7-oxabicyclo[2,2,1]heptano	8,36
Ciclopentanona	8,72
Ciclohexanona	9,39
4-metilciclohexanona	10,46

Fonte: adaptado de Kiselev e Markosyan (1983).

### 3.4 Detalhes das simulações

As simulações foram efetuadas utilizando os módulos Dmol<sup>3</sup> (otimização de geometria e cálculo de cargas via DFT), Sorption (*fixed loading*, *fixed pressure* e *adsorption isotherm*) e Forcite (*geometry optimization* e *dynamics*) do Materials Studio. Os detalhes, parâmetros e demais condições, são apresentados a seguir.

#### 3.4.1 Sorption (*fixed loading*)

Na simulação *fixed loading*, as configurações são amostradas a partir de um *ensemble* canônico, no qual o carregamento das moléculas de sorbato no poro, bem como a temperatura, são fixadas. Uma simulação *fixed loading* sempre começa com uma estrutura periódica tridimensional vazia (no caso, poros de carbono). A etapa inicial é carregar o número de moléculas de sorbato especificado no poro através de uma série aleatória de passos de inserção e movimentos de equilíbrio (que não alterem a quantidade de moléculas carregadas) até se chegar na quantidade de moléculas que se deseja. Caso não seja possível carregar a quantidade de moléculas especificada, a simulação para e uma falha de carregamento é exibida. A configuração inicial levará vários passos até o ajuste à temperatura especificada. Então, a simulação é separada em uma etapa de equilíbrio e produção. As propriedades exibidas ao fim da simulação são baseadas somente na etapa de produção. Nas simulações realizadas neste



trabalho, foram utilizados  $10^6$  passos de inserção,  $10^6$  passos de equilíbrio e  $2 \times 10^6$  passos de produção.

### ***3.4.2 Sorption (fixed pressure e adsorption isotherm)***

Na simulação *fixed pressure*, as configurações são amostradas a partir de um *ensemble* grande canônico, no qual as fugacidades de todos os componentes, bem como a temperatura, são fixadas como se o poro estivesse em contato com reservatório infinito de moléculas de sorbato a uma dada temperatura. Uma simulação *fixed loading* sempre começa com uma estrutura periódica tridimensional vazia (no caso, poros de carbono). A configuração inicial levará vários passos até se ajustar à temperatura e fugacidade especificadas. Então, a simulação é separada em uma etapa de equilíbrio e produção. As propriedades exibidas ao fim da simulação são baseadas somente na etapa de produção. Nas simulações realizadas neste trabalho, foram utilizados  $10^6$  passos de equilíbrio e  $2 \times 10^6$  passos de produção.

### ***3.4.3 Forcite (geometry optimization)***

A tarefa *geometry optimization* do Forcite permite o refinamento da estrutura até que certos critérios especificados sejam satisfeitos através de um processo iterativo no qual as coordenadas atômicas e parâmetros da célula de simulação são ajustados até que a energia total da estrutura seja minimizada. As forças nos átomos são calculadas a partir da expressão de energia potencial e dependem do campo de força selecionado. Os algoritmos de otimização disponíveis para otimização de geometria são: *steepest descent*, *conjugate gradiente* (somente variante Polak-Ribiere), ABNR, quasi-Newton e Smart. O algoritmo Smart, utilizado nesse trabalho com 5.000 interações em cada otimização de geometria, é uma sequência do *steepest descent*, ABNR, and quasi-Newton methods.

### ***3.4.4 Forcite (dynamics)***

A tarefa *dynamics* do Forcite permite a simulação do movimento atômico em uma estrutura pela ação das forças calculadas. Deve-se selecionar o *ensemble* termodinâmico (NVT, NPT, NVE ou NPH), definir os parâmetros associados (temperatura, velocidades iniciais, etc.), definir o passo de tempo ( $\Delta t$ ) da simulação e o tempo total. Nas simulações de dinâmica

molecular realizadas nesse trabalho foi utilizado o ensemble NVT com o termostato de Nosé,  $\Delta t$  de 1 fs e velocidades iniciais aleatórias.

Raramente ocorre que a configuração inicial de uma simulação (velocidades e coordenadas das partículas) corresponde a uma configuração que é consistente com a distribuição de equilíbrio do sistema, sendo necessária uma otimização de geometria com respeito ao campo de forças escolhido para remover as interações irreais do ponto de vista físico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes às simulações de adsorção com as moléculas de BPH, PCH e BCH usando diferentes campos de força e métodos de cálculo de cargas nos poros de 70,0 Å, 27,9 Å, 18,5 Å e 8,90 Å para definir qual a combinação que gera resultados mais próximos aos experimentais obtidos por Leboda *et al.* (1997) e Kalashnikova *et al.* (1983), mostrados anteriormente. O poro de 70,0 Å representa uma superfície gráfica, já que a distância entre os conjuntos de placas torna o efeito deles individualizados, ou seja, um conjunto de placas não exerce influência significativa sobre a adsorção no outro. Com campo de força e método de cálculo de cargas definidos, foi simulada a adsorção de ECH e CHE no poro de 70 Å, representando uma superfície gráfica, e os resultados obtidos comparados com os valores experimentais medidos por Kiselev e Markosyan (1983). A seguir, foi realizada dinâmica molecular com BPH e BPH/H<sub>2</sub>O, calculada a capacidade máxima de adsorção nos poros de carbono em carbonos ativados comerciais com PSDs conhecidas e, finalmente, apresentadas as isotermas de adsorção da GSM nos três poros de carbono ativado.

### 4.1 Cargas das moléculas dos adsorbatos

As cargas atômicas parciais das estruturas finais minimizadas foram retidas para uso nas simulações usando as análises de Mulliken (MUL), Hirshfeld (HIR) e ESP, sendo apresentadas para cada átomo das moléculas no Anexo A.

### 4.2 Definição do campo de forças e cargas.

A seleção do campo de forças é uma das etapas fundamentais para a realização de simulações moleculares que gerem resultados coerentes com medições experimentais, também tendo sendo importante avaliar a influência o método de cálculo de carga utilizado. Partindo dos dados do campo de força UFF e utilizando MUL, realizou-se de forma preliminar o levantamento de isotermas (Apêndice A) para o BPH, PCH e BCH nos quatro poros a fim de definir em quais pressões de vapor deveriam ser feitos os estudos comparativos, considerando que os resultados experimentais obtidos por Leboda *et al.* (1997) e Kalashnikova *et al.* (1983) foram na região da lei de Henry e a 240 °C. Através da análise dessas isotermas partiu-se de uma pressão de vapor de 10<sup>-4</sup> Pa para os três compostos, já que essa pressão está dentro da

região da lei de Henry, onde observa-se a formação de monocamada nas superfícies dos poros nas simulações e não há interação significativa entre as moléculas de adsorbato (interação sólido-fluido predominante).

#### **4.2.1 Estudo dos campos de força UFF e DRE (interações sólido-fluido e fluido-fluido) combinados com MUL, HIR e ESP**

Os resultados da análise da adsorção de BPH, PCH e BCH na pressão de vapor de  $10^{-4}$  Pa e a 240 °C nos quatros poros, com uso do campo de força DRE e cargas MUL são apresentados na Tabela 27. Os dados experimentais (Tabela 24) apontam que a adsorção de BPH deve ser três vezes maior que a de PCH e BCH e as energias de adsorção de 17,0 kcal/mol, 14,3 kcal/mol e 13,9 kcal/mol, conforme discutido anteriormente. Entretanto, obteve-se valores completamente incompatíveis com os resultados experimentais. Assim, partiu-se para simulações com uso do campo de força UFF, mantendo-se as demais condições (Tabela 28).

Tabela 27 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a  $10^{-4}$  Pa e 240 °C com superfície de carbono e moléculas com DRE e cargas MUL.

Poros	BPH		PCH		BCH	
	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)
70 Å	2,71	22,66	8,72	25,16	23,20	29,80
27,9 Å	2,73	22,69	8,34	25,06	21,60	29,55
18 Å	3,30	22,95	11,39	25,74	23,35	30,10
8,9 Å	17,31	48,42	15,61	49,07	13,84	54,37
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9

Fonte: próprio autor.

Tabela 28 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a  $10^{-4}$  Pa e 240 °C com superfície de carbono e moléculas com UFF e cargas MUL.

Poros	BPH		PCH		BCH	
	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)
70 Å	26,28	30,40	2,73	23,53	28,94	32,45
27,9 Å	26,67	30,58	2,24	23,18	30,16	32,83
18 Å	25,75	30,48	2,93	23,60	31,26	33,30
8,9 Å	21,98	48,23	20,00	52,49	17,60	54,92
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9

Fonte: próprio autor.

Com uso do campo de força UFF, obteve-se alguns valores (Tabela 28) melhores do que com uso do campo de força DRE no que se refere à quantidade adsorvida dos compostos: o BPH apresentou uma adsorção oito vezes maior que o do PCH. Entretanto, a quantidade de BCH adsorvida ficou maior que a de BPH, quando deveria ser três vezes menor. Além disso, as energias de adsorção estão com valores maiores que os experimentais em mais de 50%. Com tais resultados insatisfatórios, foram feitas novas simulações mudando o método de cálculo de cargas para HIR e ESP, mantendo o campo de força UFF e demais variáveis. Os resultados dessas simulações, apresentados na Tabela 29 e Tabela 30, mostraram que o método de cálculo de carga não causa impacto significativo. Como consequência, identificou-se a necessidade de avaliar a interação sólido-fluido aplicando aos átomos de carbono das folhas de grafeno os parâmetros de Steele.

Tabela 29 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a  $10^{-4}$  Pa e 240 °C com superfície de carbono e moléculas com UFF e cargas HIR.

Poros	BPH		PCH		BCH	
	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)
70 Å	25,32	30,21	2,51	23,33	31,07	33,07
27,9 Å	24,07	30,11	2,76	23,67	29,27	32,56
18 Å	25,30	30,52	3,07	23,75	35,15	34,55
8,9 Å	20,22	45,56	18,60	51,67	18,75	56,21
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9

Fonte: próprio autor.

Tabela 30 – Adsorção de BPH, PCH e BCH a  $10^{-4}$  Pa e 240 °C com superfície de carbono e moléculas com UFF e cargas ESP.

Poros	BPH		PCH		BCH	
	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)
70 Å	22,93	29,84	2,35	23,37	31,22	33,06
27,9 Å	24,44	30,06	2,44	23,28	29,62	32,78
18 Å	26,30	30,43	3,79	24,42	34,15	34,60
8,9 Å	20,00	45,89	19,69	52,27	17,32	54,97
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9

Fonte: próprio autor.

#### 4.2.2 Estudo do campo de força UFF (interação fluido-fluido) e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido) combinados com MUL, HIR e ESP

Os átomos das folhas de grafeno foram tratados com os parâmetros de Steele ( $\epsilon = 0,055$  kcal/mol e  $\sigma = 0,340$  nm) a fim de ajustar a interação sólido-fluido, de forma que os resultados das simulações reflitam os valores experimentais, e foi utilizado o campo de força UFF na interação fluido-fluido. Em todas as simulações a temperatura é 240 °C e foram usadas as pressões de 0,010 kPa, 0,025 kPa, 0,050 kPa, 0,100 kPa e 1,000 kPa. Os resultados das simulações nos quatro poros e a diferentes pressões, são apresentados e discutidos nos próximos itens.

##### 4.2.2.1 Poros de 70,0 Å

Foram feitas simulações no poro de 70,0 Å com os parâmetros de Steele (interação sólido-fluido) nos átomos de carbono das folhas de grafeno, UFF (interação fluido-fluido) e cargas ESP, MUL e HIR, a uma temperatura de 240 °C. Os valores obtidos (Tabela 31, Tabela 32 e Tabela 33) para a quantidade adsorvida e energia de adsorção para o BPH e PCH mostraram ótima concordância com os valores experimentais, mas o BCH (confôrmação *anti*) ainda apresentou resultados insatisfatórios. Novas simulações foram feitas com o confôrmero *gauche* BCHg-1 (Tabela 33), e foram obtidos resultados compatíveis com as medidas experimentais. Verificou-se que o método de cálculo de carga teve pouco impacto nos resultados, sendo escolhido o HIR por causa dos melhores resultados em alguns pontos de pressão.

Tabela 31 – Adsorção de BPH, PCH e BCH no poro de 70,0 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga ESP e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).

Pressão (kPa)	BPH		PCH		BCH	
	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)
0,010	1,08	17,48	0,18	14,28	0,96	17,20
0,025	3,08	18,00	0,48	14,49	2,90	17,73
0,050	6,54	18,66	1,07	14,84	7,65	19,13
0,075	9,34	19,03	1,75	15,30	13,51	20,42
0,100	14,00	19,62	2,51	15,84	23,72	22,42
1,000	53,21	25,54	50,38	25,69	49,23	26,43
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9

Fonte: próprio autor.

Tabela 32 – Adsorção de BPH, PCH e BCH no poro de 70,0 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga MUL e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).

Pressão (kPa)	BPH		PCH		BCH	
	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)	Nº de moléculas	Energia (kcal/mol)
0,010	1,10	17,57	0,18	14,35	0,93	17,11
0,025	3,09	18,07	0,45	14,34	2,69	17,71
0,050	6,82	18,66	1,09	14,94	6,72	19,03
0,075	9,57	18,97	1,74	15,24	13,97	20,42
0,100	12,85	19,66	2,55	15,56	22,24	22,15
1,000	52,64	25,24	53,41	25,76	56,80	27,44
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9

Fonte: próprio autor.

Tabela 33 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 70,0 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).

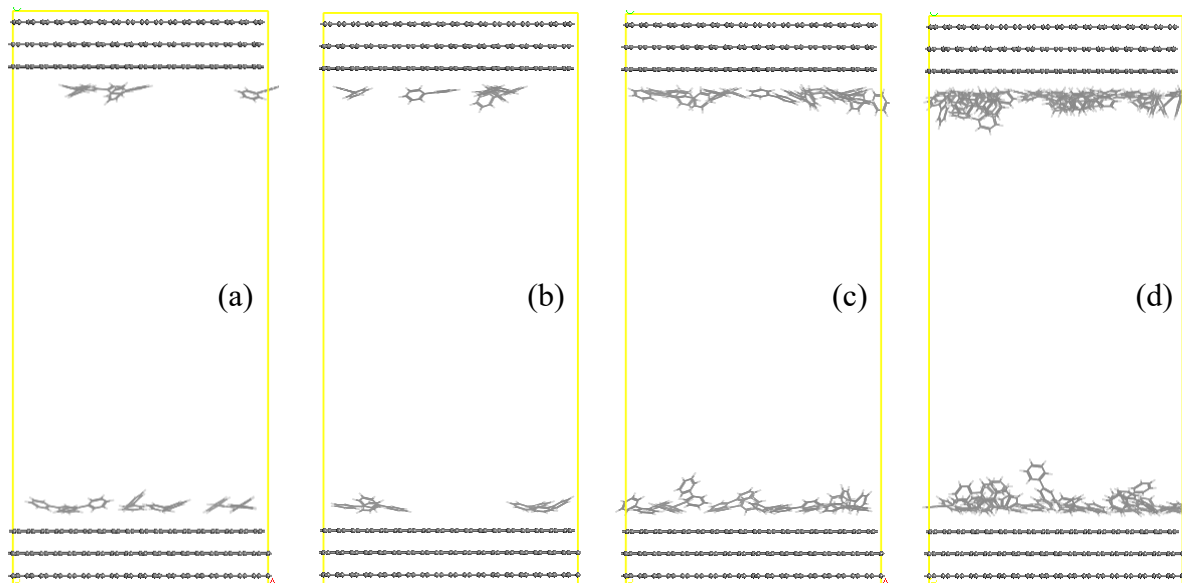
Pressão (kPa)	BPH		PCH		BCH		BCHg-1	
	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol
0,010	1,21	17,67	0,18	14,28	0,96	17,07	0,39	15,38
0,025	2,53	17,80	0,47	14,38	2,69	17,80	1,03	15,70
0,050	6,74	18,89	0,98	14,88	6,44	18,71	2,47	16,43
0,075	9,99	19,20	1,75	15,16	12,15	19,96	7,61	19,38
0,100	14,20	19,68	2,57	15,51	21,32	22,09	17,88	21,45
1,000	58,27	26,58	47,26	24,86	45,21	26,06	58,96	28,11
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9	-	13,9

Fonte: próprio autor.

É importante ressaltar que os valores experimentais de adsorção do BPH, PCH e BCH foram obtidos na região da lei de Henry. Dessa forma, deve-se comparar os valores de adsorção simulados com os experimentais somente em pressões com formação de monocamada nas quais as moléculas não estejam agrupadas. Observa-se, por exemplo, que para uma pressão de 1,000 kPa há diferença significativa entre tais valores justamente pela formação de várias camadas de adsorbato na superfície do poro e consequente aumento da interação entre as moléculas do adsorbato, visualizadas nas figuras abaixo.

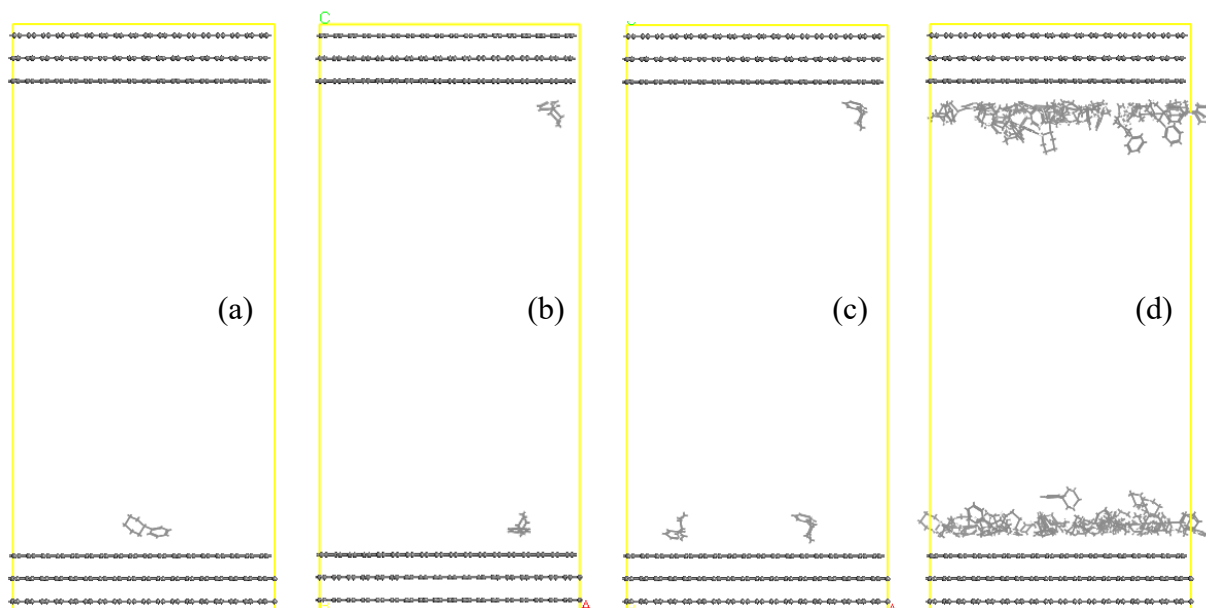


Figura 25 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 33.



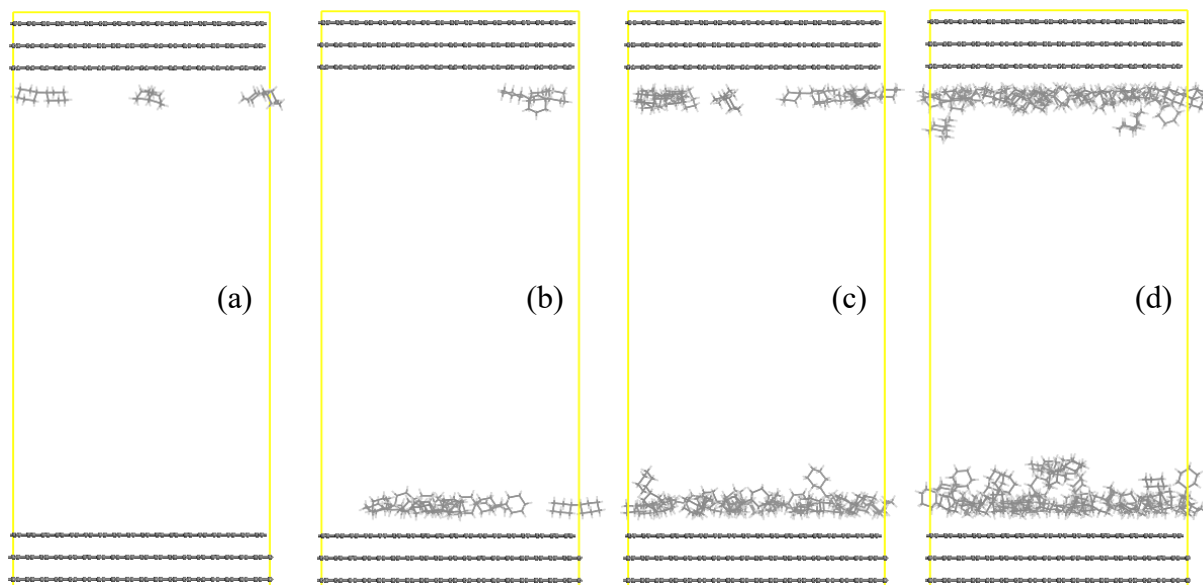
Fonte: próprio autor.

Figura 26 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 33.



Fonte: próprio autor.

Figura 27 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 33.



Fonte: próprio autor.

Conclui-se que o uso do campo de força UFF para as interações fluido-fluido em conjunto com a aplicação dos parâmetros de Steele aos átomos de carbono das superfícies de grafeno do poro produz resultados concordantes com os valores experimentais e essa combinação será usada nas simulações com os demais poros para validação complementar.

#### 4.2.2.2 Poro de 27,9 Å

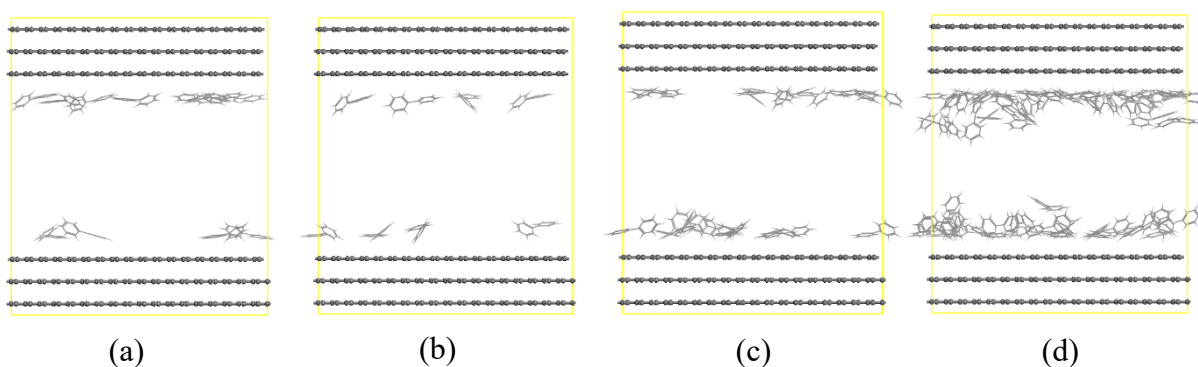
A Tabela 34 os resultados das simulações no poro de 27,9 Å. Observa-se que nas pressões correspondentes à lei de Henry os valores obtidos por simulação estão próximos aos valores experimentais. Os confôrmers de BCH preenchem rapidamente o poro e as divergências entre tais valores começam a pressões mais baixas, mas observa-se que as simulações com o confômero *gauche* BCHg-1 produzem melhores resultados que com o confômero *anti*. As três figuras abaixo ilustram a formação das camadas de adsorbato nas superfícies dos poros.

Tabela 34 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 27,9 Å a 240 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).

Pressão (kPa)	BPH		PCH		BCH		BCHg-1	
	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol
0,010	1,18	17,72	0,18	14,35	0,93	17,13	0,40	15,50
0,025	2,78	18,01	0,48	14,66	2,67	17,74	1,03	15,76
0,050	6,26	18,57	1,03	14,82	5,62	18,35	2,79	16,86
0,075	8,52	18,81	1,69	15,18	14,36	20,62	5,75	18,29
0,100	12,56	19,43	2,37	15,46	24,56	22,37	14,94	21,39
1,000	51,01	24,99	88,49	30,00	92,74	33,40	89,65	32,22
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9	-	13,9

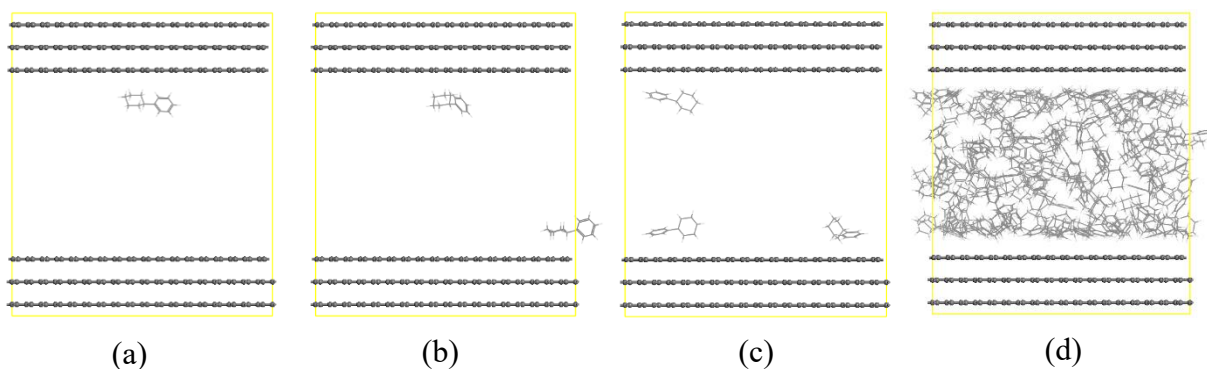
Fonte: próprio autor.

Figura 28 – Poro de 27,9 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 34.



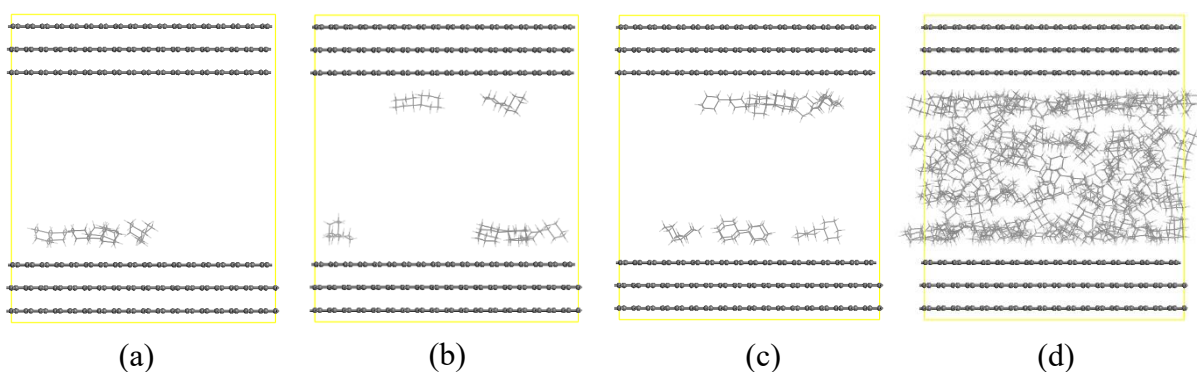
Fonte: próprio autor.

Figura 29 – Poro de 27,9 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 34.



Fonte: próprio autor.

Figura 30— Poro de 27,9 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 34.



Fonte: próprio autor.

#### 4.2.2.3 Poro de 18,5 Å

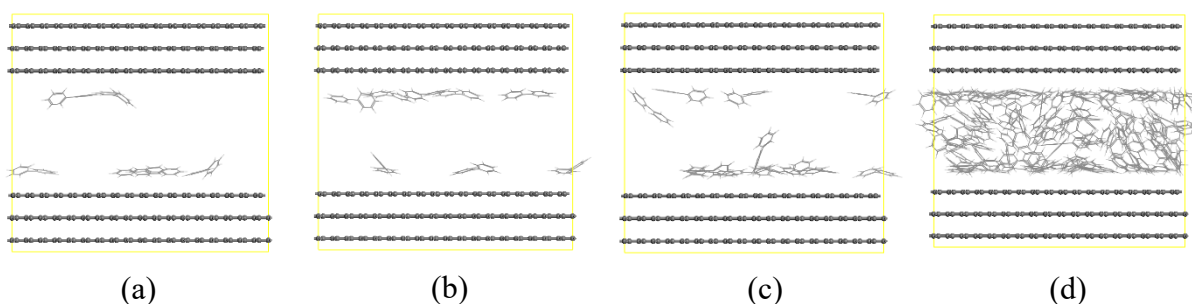
A Tabela 35 apresenta os resultados das simulações no poro de 18,5 Å. Novamente, observa-se que nas pressões correspondentes à lei de Henry os valores obtidos por simulação estão próximos aos valores experimentais. Nota-se que os confômeros de BCH preenchem rapidamente o poro e as divergências entre tais valores começam a pressões mais baixas, mas observa-se que as simulações com o confômero *gauche* BCHg-1 produzem melhores resultados que o *anti*. As três figuras abaixo ilustram a formação das camadas de adsorbato nas superfícies dos poros. Comparado com o poro de 27,9 Å, o poro de 18,5 Å é preenchido com várias camadas de adsorbato a pressões de vapor menores e, dessa forma, observa-se divergência entre os valores simulados e os experimentais em tais pressões.

Tabela 35 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 18,5 Å a 240°C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).

Pressão (kPa)	BPH		PCH		BCH		BCHg-1	
	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol
0,010	1,29	17,72	0,20	14,41	0,96	17,11	0,43	15,64
0,025	3,10	18,01	0,52	14,63	2,92	17,86	1,26	16,09
0,050	7,00	18,65	1,16	14,90	54,70	33,92	54,26	33,51
0,075	9,40	19,13	2,09	15,74	54,69	33,62	54,80	33,66
0,100	14,72	19,94	3,37	16,35	56,00	34,44	55,94	34,17
1,000	70,23	32,63	61,75	32,89	55,22	33,87	55,37	33,75
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9	-	13,9

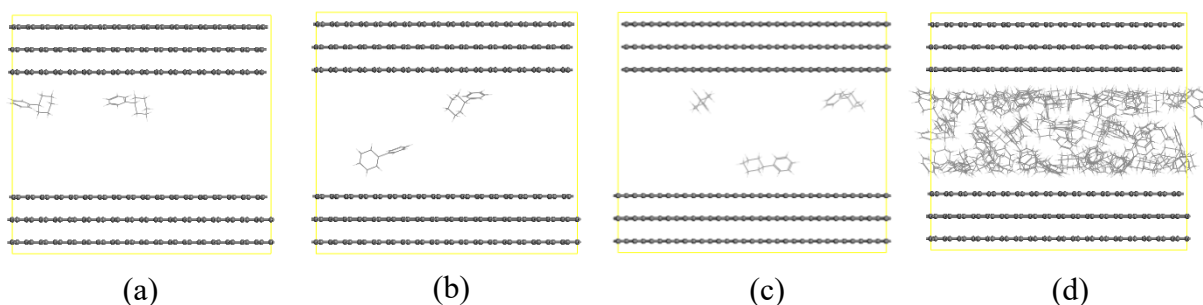
Fonte: próprio autor.

Figura 31 – Poro de 18,5 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 35.



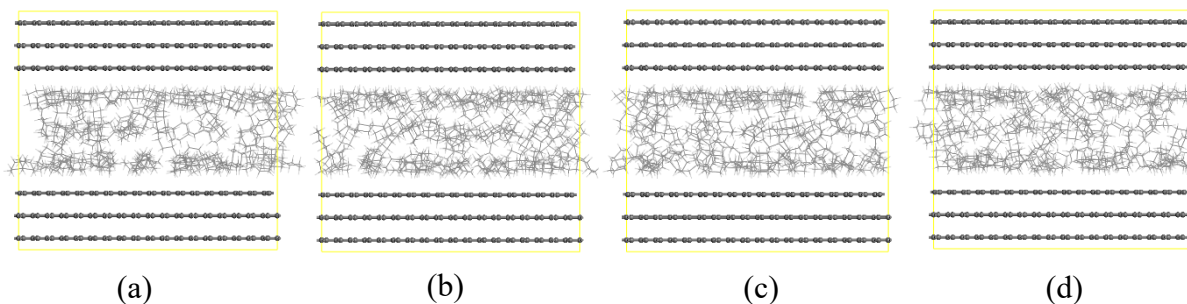
Fonte: próprio autor.

Figura 32 – Poro de 18,5 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 35.



Fonte: próprio autor.

Figura 33 – Poro de 18,5 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 35.



Fonte: próprio autor.

#### 4.2.2.4 Poro de 8,90 Å

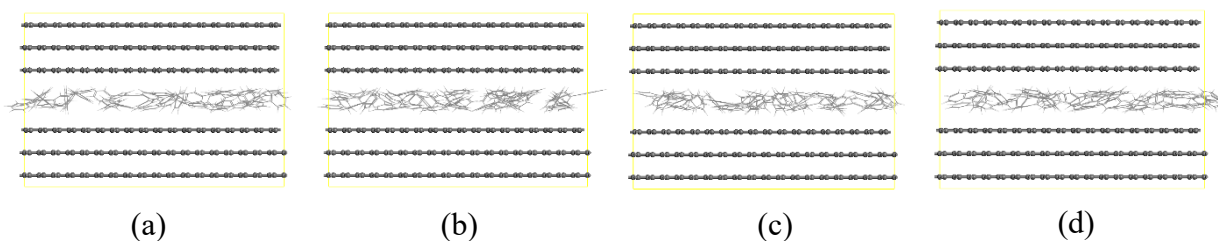
A Tabela 36 apresenta os resultados das simulações no poro de 8,90 Å. Como se trata de um poro muito pequeno, não há formação de monocamada mesmo na menor pressão da tabela (0,01 kPa) e observa-se divergência entre os valores simulados e os experimentais em todas as pressões de vapor apresentadas na tabela. As três figuras abaixo ilustram a formação das camadas de adsorbato nas superfícies dos poros. Como os poros anteriores já mostraram a adequação do campo de força UFF (interações fluido-fluido) em conjunto com a aplicação dos parâmetros de Steele aos átomos de carbono das superfícies de grafeno do poro (interações sólido-fluido) e usando o método de cargas HIR, não houve a necessidade de fazer novas simulações a pressões mais baixas.

Tabela 36 – Adsorção de BPH, PCH, BCH e BCHg-1 no poro de 8,90 Å a 240°C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).

Pressão (kPa)	BPH		PCH		BCH		BCHg-1	
	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol
0,010	21,00	32,55	20,71	38,29	18,06	38,98	19,32	40,53
0,025	20,58	32,31	20,32	37,63	18,97	39,76	19,00	40,19
0,050	20,67	32,29	20,81	38,03	19,00	40,06	18,78	40,00
0,075	23,00	33,97	20,00	37,50	18,61	39,89	18,51	39,94
0,100	21,00	32,57	20,32	37,62	18,84	39,98	19,82	40,75
1,000	21,92	33,28	31,32	38,28	18,44	39,57	19,09	40,29
Exp.	-	17,0	-	14,3	-	13,9	-	13,9

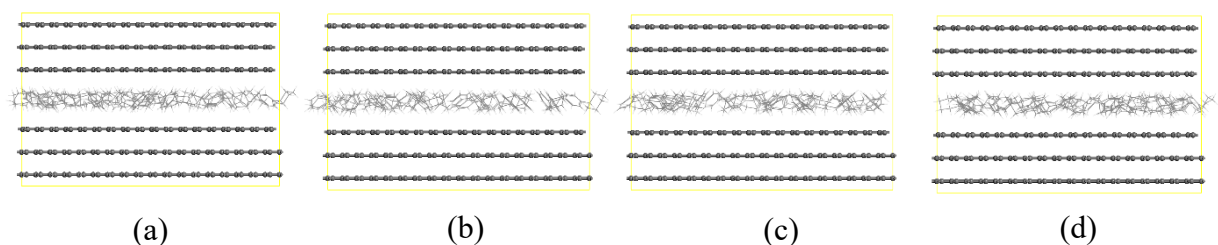
Fonte: próprio autor.

Figura 34 – Poro de 8,90 Å carregado com moléculas de BPH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 36.



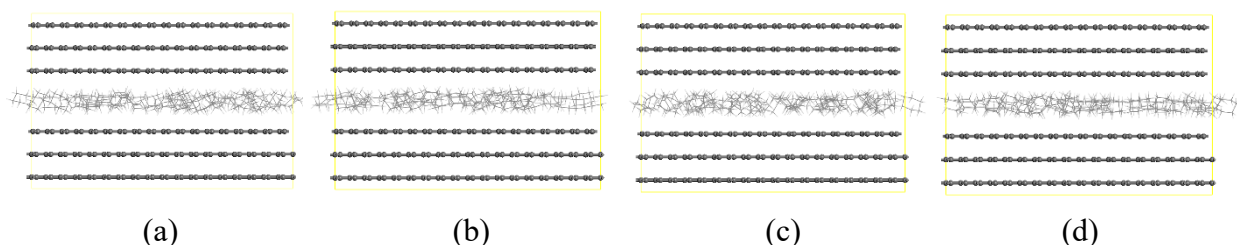
Fonte: próprio autor.

Figura 35 – Poro de 8,90 Å carregado com moléculas de PCH a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 36.



Fonte: próprio autor.

Figura 36 – Poro de 8,90 Å carregado com moléculas de BCHg-1 a pressões de 0,050 (a), 0,075 (b), 0,100 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 36.



Fonte: próprio autor.

### 4.3 Estudo de adsorção de 1,4-epoxiciclohexano e ciclohexanona

A fim de validar adicionalmente o uso do campo de força UFF com os parâmetros de Steele nos átomos das folhas de grafeno dos poros mais o conjunto de cargas HIR, foram realizadas simulações de adsorção das moléculas de 1,4-epoxiciclohexano (ECH) e ciclohexanona (CHE) no poro de 70,0 Å para comparar as energias de adsorção obtidas com os resultados experimentais obtidos por Kiselev e Markosyan (1983), descritos no Capítulo 3 (Modelos e Métodos). Na Tabela 37 são apresentados os resultados obtidos, onde observa-se que, para valores de pressão correspondentes à região da lei de Henry (mesma dos estudos

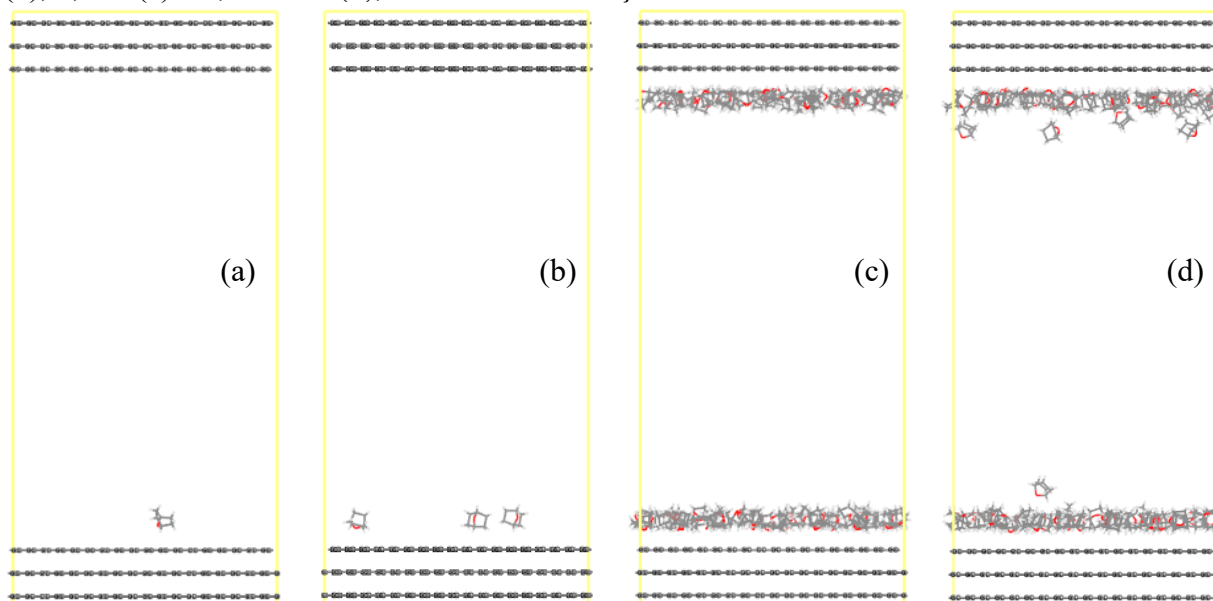
experimentais), os resultados simulados concordam com os dados experimentais com diferenças menores do que 10%. As figuras abaixo ilustram a adsorção das moléculas de ECH e CHE na superfície grafitica.

Tabela 37 – Adsorção de ECH e CHE no poro de 70,0 Å a 70 °C, com UFF (interação fluido-fluido), carga HIR e parâmetros de Steele (interação sólido-fluido).

Pressão (kPa)	ECH		CHE	
	Nº de moléc.	Energia kcal/mol	Nº de moléc.	Energia kcal/mol
0,025	0,37	8,47	0,39	8,57
0,050	0,86	8,74	0,81	8,63
0,075	1,38	8,93	1,26	8,77
0,100	1,85	8,93	1,73	8,89
0,250	81,48	17,98	7,23	10,11
0,500	84,10	18,27	73,30	16,43
0,750	86,55	18,36	83,05	17,40
1,000	93,29	18,45	80,00	16,91
Exp.	-	8,36	-	9,39

Fonte: próprio autor.

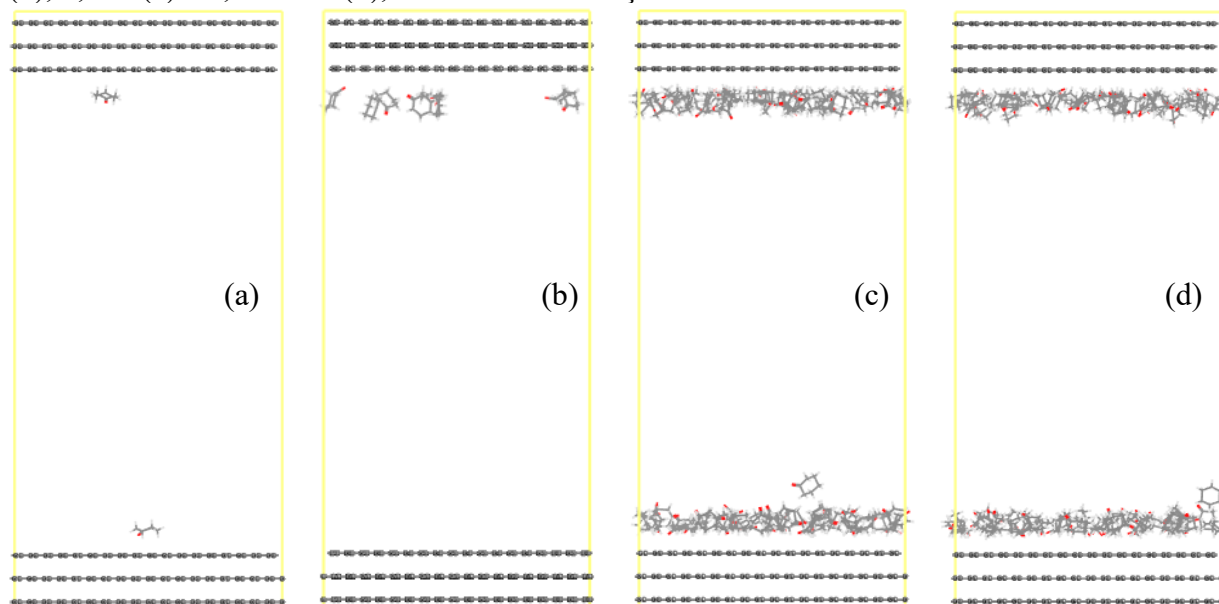
Figura 37 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de ECH a pressões de 0,050 (a), 0,100 (b), 0,250 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 37.



Fonte: próprio autor.



Figura 38 – Poro de 70,0 Å carregado com moléculas de CHE a pressões de 0,050 (a), 0,250 (b), 0,500 (c) e 1,000 kPa (d), referente às condições da Tabela 37.



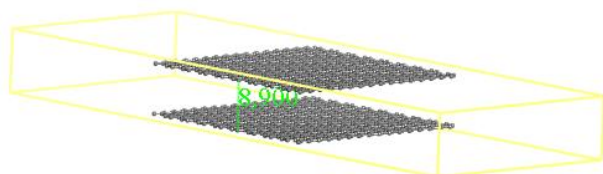
Fonte: próprio autor.

Foram utilizadas as moléculas de ECH e CHE tanto pela disponibilidade de dados experimentais quanto por possuírem heteroátomo de oxigênio, como a geosmina e saxitoxina, e por possuírem cadeias carbônicas análogas às dessas moléculas.

#### 4.4 Estudo de dinâmica molecular de bifenil

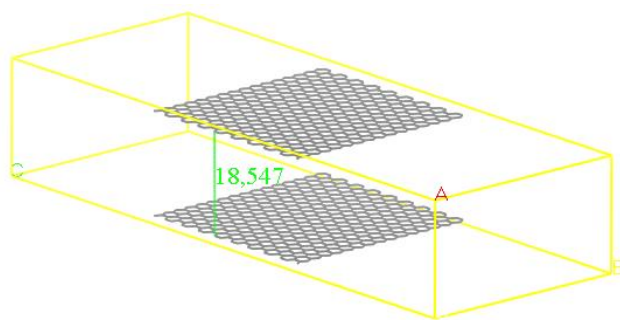
Foram realizadas simulações de dinâmica molecular com BPH puro e BPH com água em caixas de simulação com poros de carbono de 8,9 Å (Figura 39) e 18,5 Å (Figura 40) a uma temperatura de 240 °C. O objetivo é avaliar de forma qualitativa os resultados obtidos a partir dessas simulações com uso do campo de força UFF, átomos de carbonos das folhas de grafeno do poro tipificados com os parâmetros de Steele e cargas calculadas por HIR. Nas simulações com água, foi utilizado o modelo TIP3P. A fim de verificar a adequação do modelo TIP3P, foram realizadas simulações somente com água em caixas de simulação com nanotubo de carbono com parede única (Figura 41) e poro de carbono de 8,9 Å (Figura 39).

Figura 39 – Caixa de simulação de 11,353 Å (altura) x 40,0 Å (largura) x 109,385 Å (comprimento) e com poro de duas folhas de grafeno de d 40 Å x 40 Å separadas por uma distância de 8,90 Å.



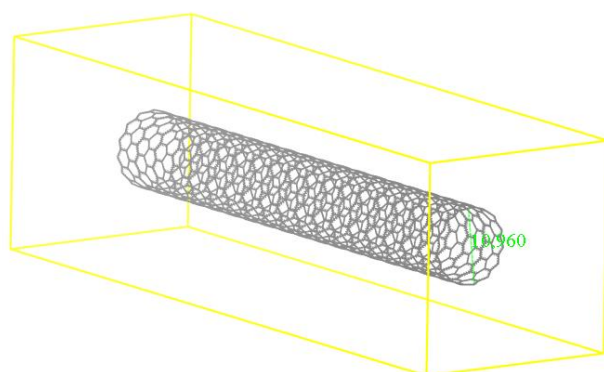
Fonte: próprio autor.

Figura 40 – Caixa de simulação de 21,0 Å (altura) x 40,0 Å (largura) x 109,385 Å (comprimento) e com poro de duas folhas de grafeno de d 40 Å x 40 Å separadas por uma distância de 18,547 Å.



Fonte: próprio autor.

Figura 41 – Caixa de simulação de 30,15 Å (altura) x 30,15 Å (largura) x 100,0 Å (comprimento) e com nanoporo de carbono com parede única de diâmetro 10,96 Å e comprimento de 76,68 Å.



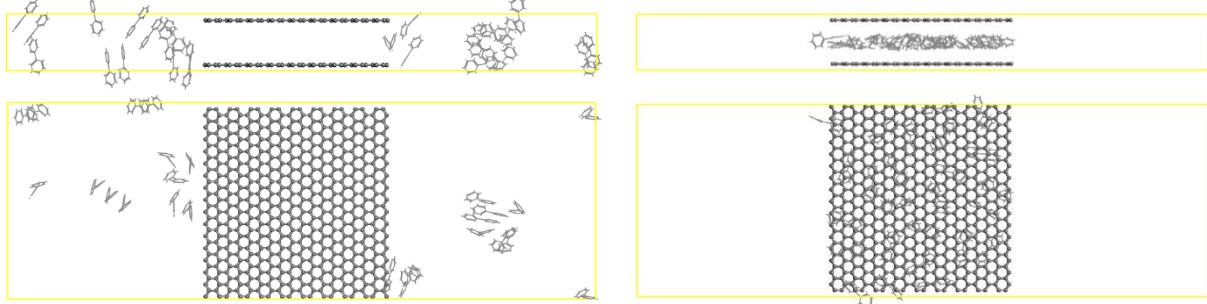
Fonte: próprio autor.

### 4.3.1 Bifenil

#### 4.3.1.1 Poro de 8,90 Å

O início e o final da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH no poro de 8,90 Å são apresentados na Figura 42, onde observa-se que todas as moléculas são adsorvidas no poro de carbono. A duração total da simulação foi de 500 ps. A adsorção completa das moléculas no poro ocorre a partir de 300 ps, mas a 100 ps 24 moléculas já estavam dentro do poro.

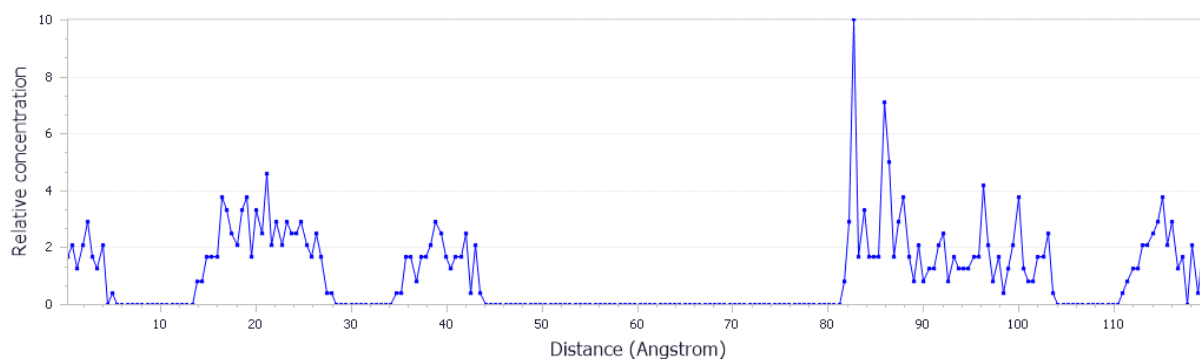
Figura 42 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH para o poro de 8,90 Å (240 °C).



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 7 mostra a distribuição das moléculas de BPH na caixa no início da simulação, com o poro vazio.

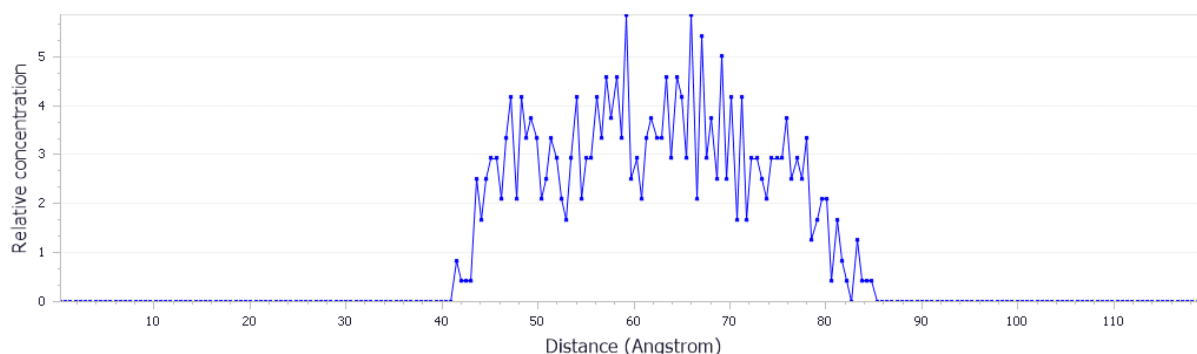
Gráfico 7 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 8 mostra a distribuição final das moléculas, todas dentro do poro.

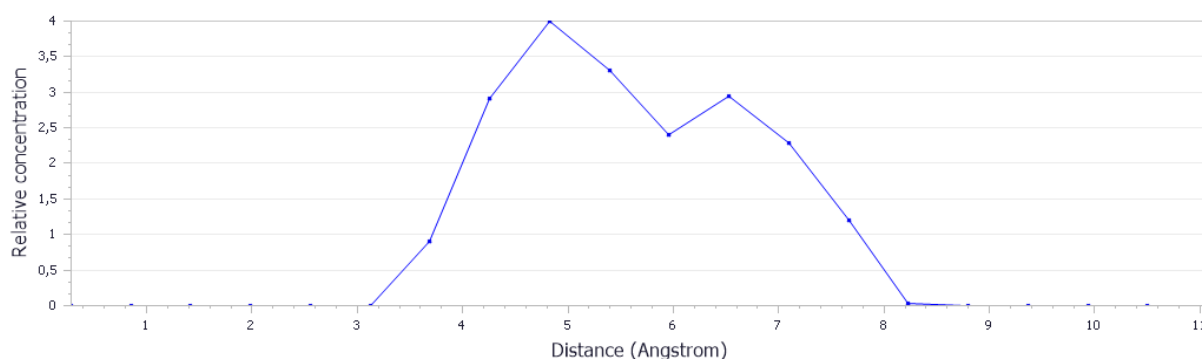
Gráfico 8 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 9 mostra a concentração de BPH ao longo da altura do poro, mas como o poro está completamente preenchido, não se vê a maior concentração de adsorbato nas proximidades das folhas de grafeno.

Gráfico 9 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo da altura da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.

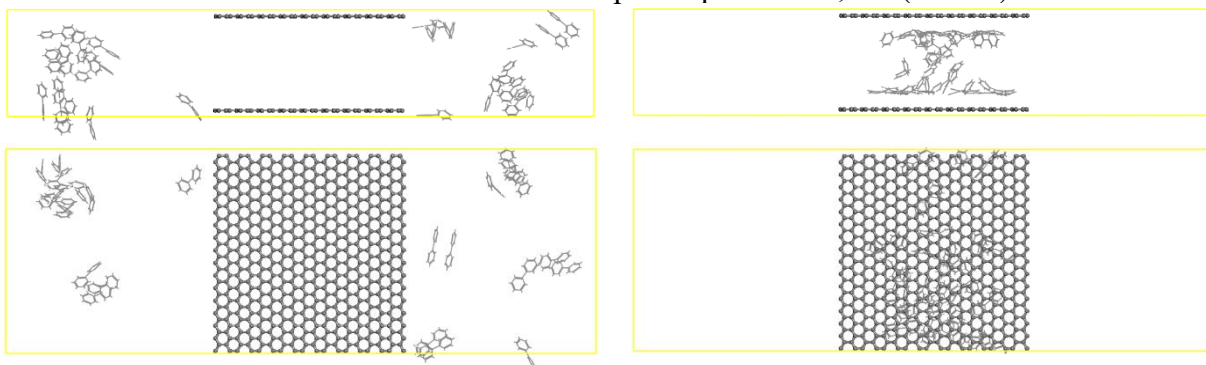


Fonte: próprio autor.

#### 4.3.1.2 Poro de 18,5 Å

O início e o final da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH no poro de 18,5 Å são apresentados na Figura 43, onde observa-se que todas as moléculas são adsorvidas no poro de carbono, com a formação de várias camadas de adsorção. A duração total da simulação foi de 500 ps. A completa adsorção das moléculas ocorre já a partir de 225 ps.

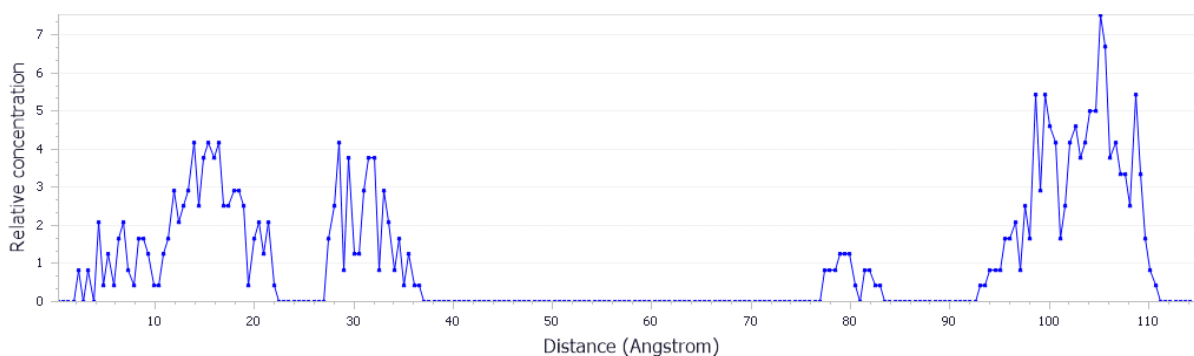
Figura 43 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH para o poro de 18,5 Å (240 °C).



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 10 mostra a distribuição das moléculas de BPH na caixa no início da simulação.

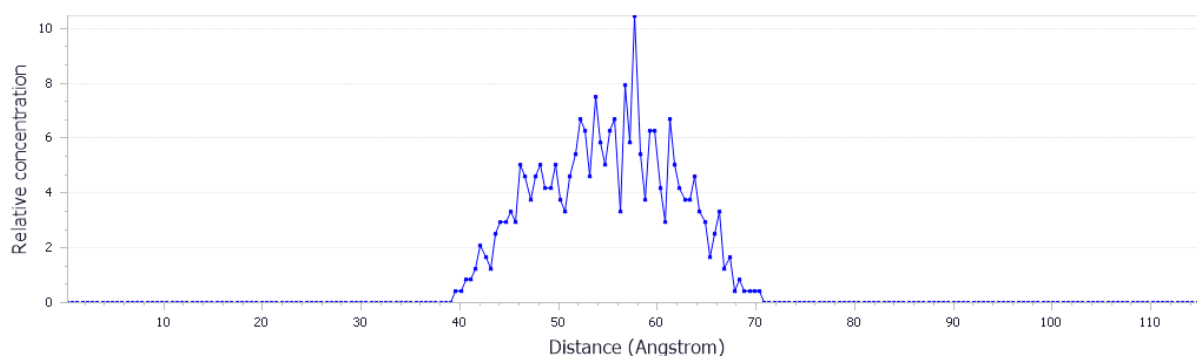
Gráfico 10 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 11 mostra a distribuição final das moléculas, todas dentro do poro

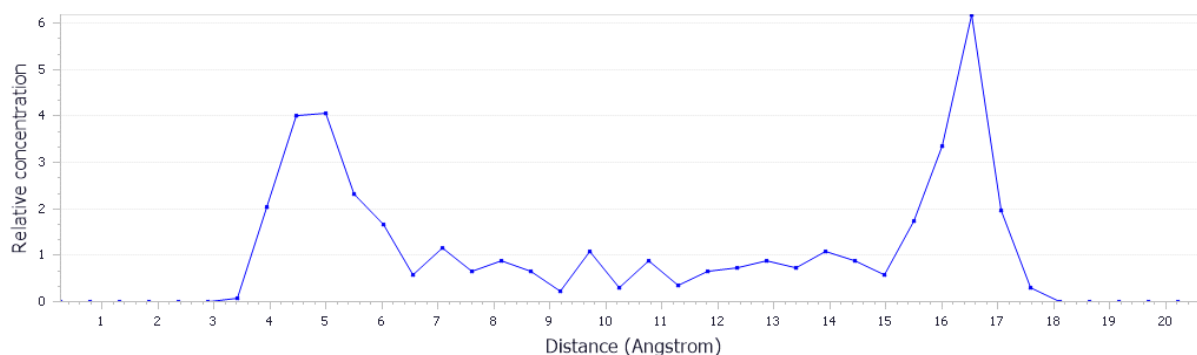
Gráfico 11 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 50 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 12 mostra a concentração de BPH ao longo da altura do poro, ilustrando a formação das camadas de adsorção nas superfícies do poro e indicando a formação de várias camadas de adsorção.

Gráfico 12 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo da altura da caixa de simulação no final (500 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

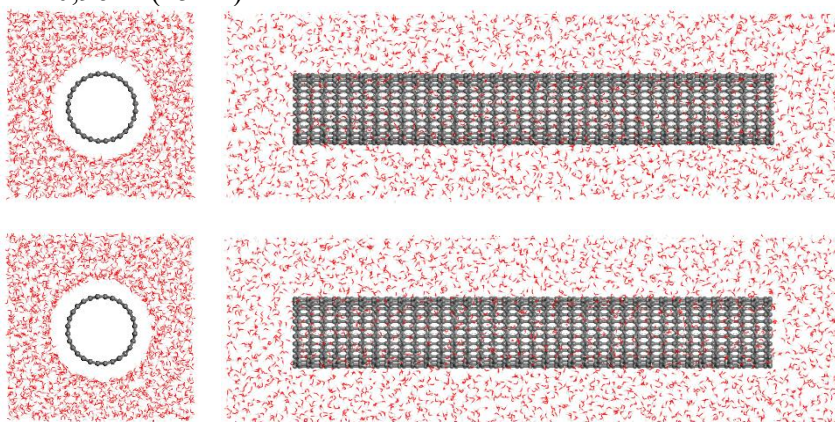
## 4.3.2 Água

### 4.3.2.1 Nanotubo de 10,96 Å

Terzyk *et al.* (2009) realizaram estudos sistemáticos da adsorção de compostos orgânicos em SWNTs a partir de soluções aquosas e as simulações com água, sem os solutos, mostraram a ausência de moléculas dentro dos nanotubos de carbono não modificados.

Para verificação e comparação daquele trabalho com os resultados gerados com o modelo de água (TIP3P) empregado nesse estudo, em conjunto com a tipificação dos átomos de carbono do nanotubo com os parâmetros de Steele, foi realizada simulação na caixa com SWNT (Figura 41) preenchida com moléculas de água (TIP3P) e a uma temperatura de 25 °C. Observou-se que também as moléculas de água não entraram no nanoporo (Figura 44). A duração total da simulação foi de 250 ps.

Figura 44 – Vistas laterais (com cortes na entrada e saída do nanotubo) e superiores da caixa de simulação no início (acima) e final (abaixo) da dinâmica molecular com água para o nanotubo de 10,96 Å (25 °C).

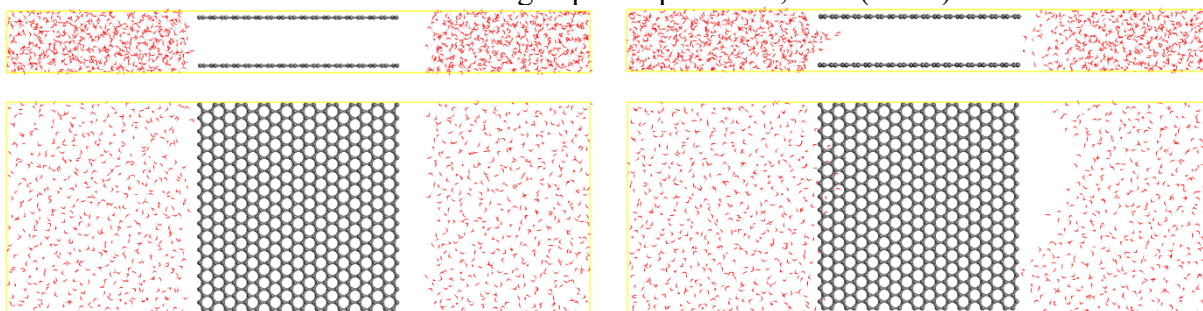


Fonte: próprio autor.

#### 4.3.2.2 Poro de 8,90 Å

Visando avaliar o comportamento da água (modelo TIP3P) no poro de 8,90 Å, com átomos de carbono tipificados com os parâmetros de Steele, e para comparar com o resultado anterior foi realizada dinâmica na caixa de simulação a uma temperatura de 25 °C. O início e o final são apresentados na Figura 45, onde observa-se que as moléculas não são adsorvidas no poro de carbono. A duração total da simulação foi de 1.500 ps.

Figura 45 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com moléculas de água para o poro de 8,90 Å (25 °C).



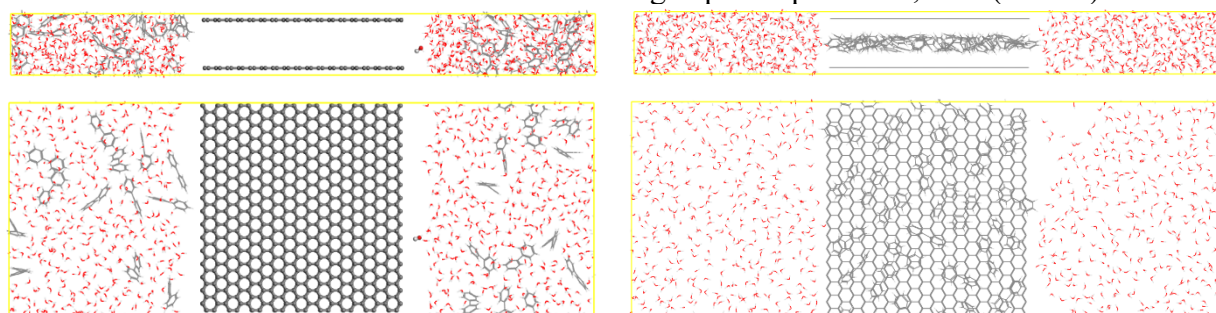
Fonte: próprio autor.

### 4.3.3 Bifenil e água

#### 4.3.3.1 Poro de 8,90 Å

Na célula de simulação, foram inseridas 25 moléculas de BPH e moléculas de água (modelo TIP3P) na caixa com o poro de 8,90 Å. O início e o final da dinâmica molecular são apresentados na Figura 46, onde observa-se que todas as moléculas são adsorvidas no poro de carbono. A duração total da simulação foi de 2000 ps. A completa adsorção das moléculas ocorre a partir de 1550 ps.

Figura 46 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH e água para o poro de 8,90 Å (240 °C).

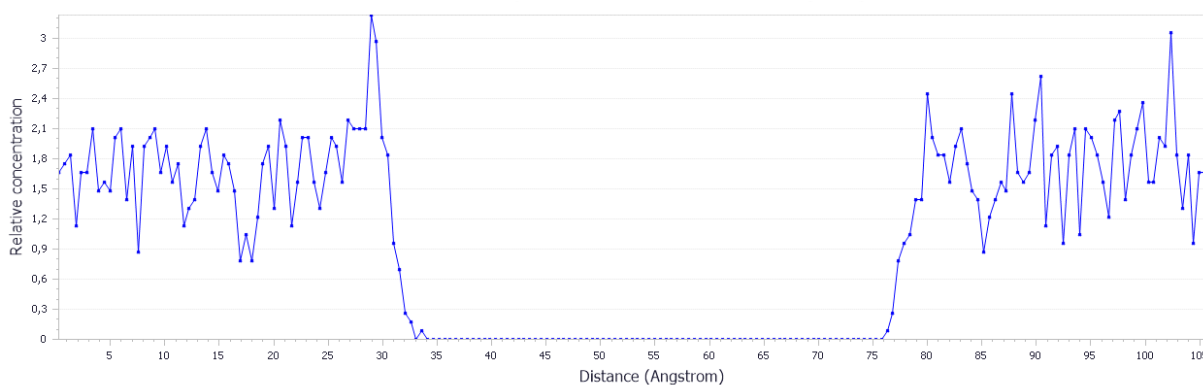


Fonte: próprio autor.

O Gráfico 13 mostra a distribuição das moléculas de água na caixa no início da simulação, já o Gráfico 14 mostra a do BPH.

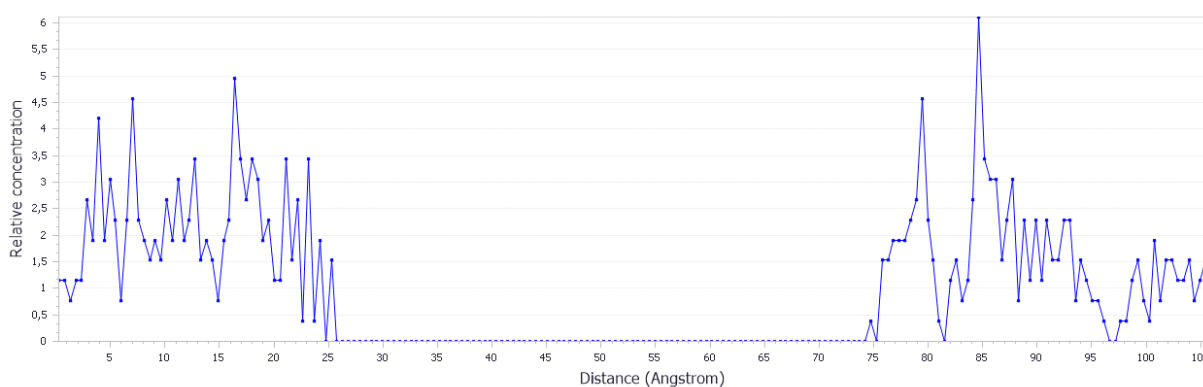


Gráfico 13 – Perfil de concentração de H<sub>2</sub>O no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

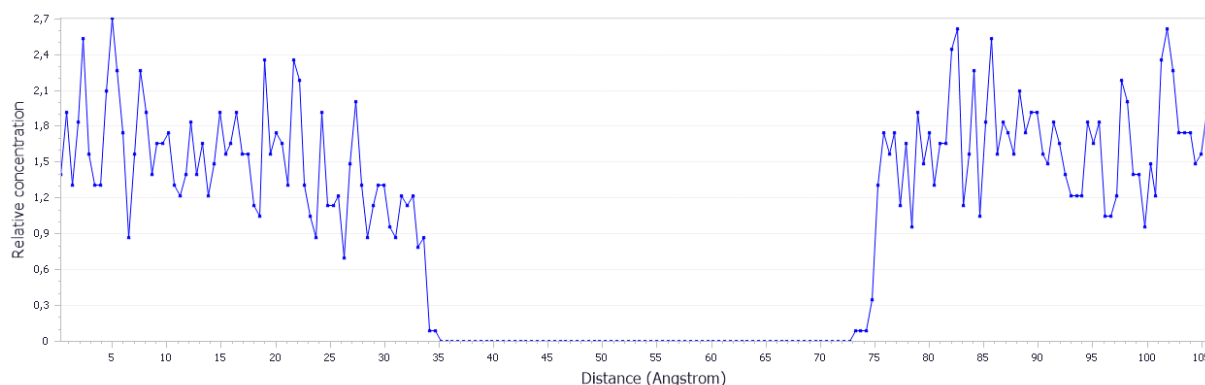
Gráfico 14 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

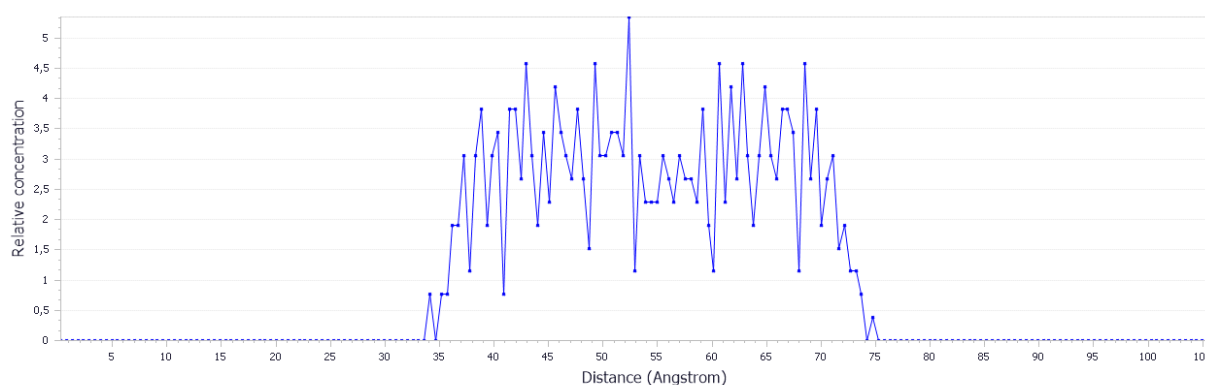
O Gráfico 15 mostra a distribuição final das moléculas de água, onde observa-se sua menor concentração dentro do poro. Já o Gráfico 16 mostra todas as moléculas de BPH adsorvidas ao final da simulação.

Gráfico 15 – Perfil de concentração de H<sub>2</sub>O no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (2000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

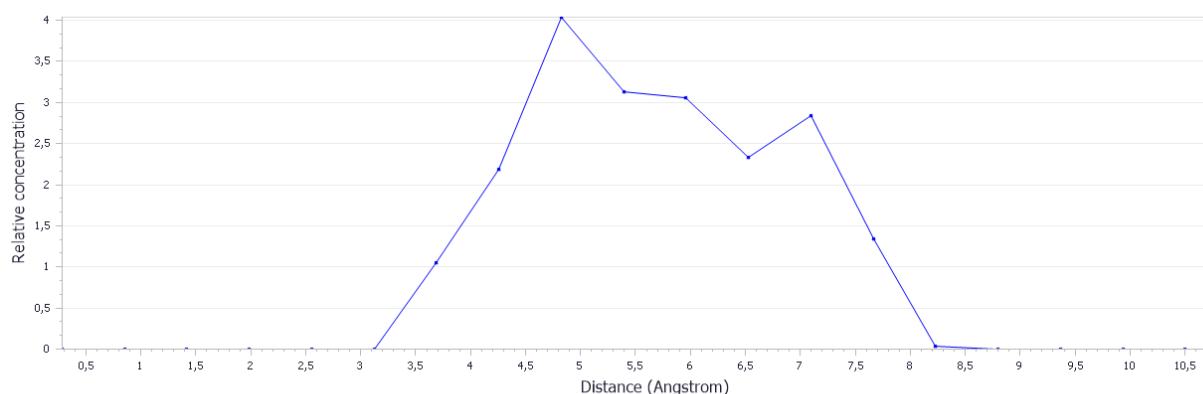
Gráfico 16 – Perfil de concentração de BPH no poro de 8,90 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (2000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 17 mostra a concentração de BPH ao longo da altura do poro, evidenciando seu completo preenchimento.

Gráfico 17 – Perfil de concentração de BPH ao longo da altura da caixa de simulação no final (2000 ps) da dinâmica molecular.

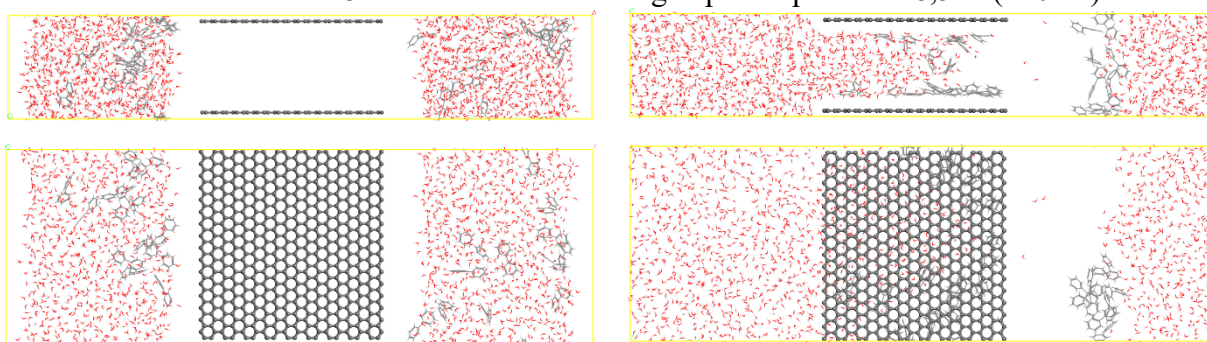


Fonte: próprio autor.

#### 4.3.1.2 Poro de 18,5 Å

Na célula de simulação, foram inseridas 25 moléculas de BPH e moléculas de água (modelo TIP3P) na caixa com o poro de 18,5 Å. O início e o final da dinâmica molecular são apresentados na Figura 46, onde observa-se que todas as moléculas são adsorvidas no poro de carbono. A duração total da simulação foi de 1000 ps.

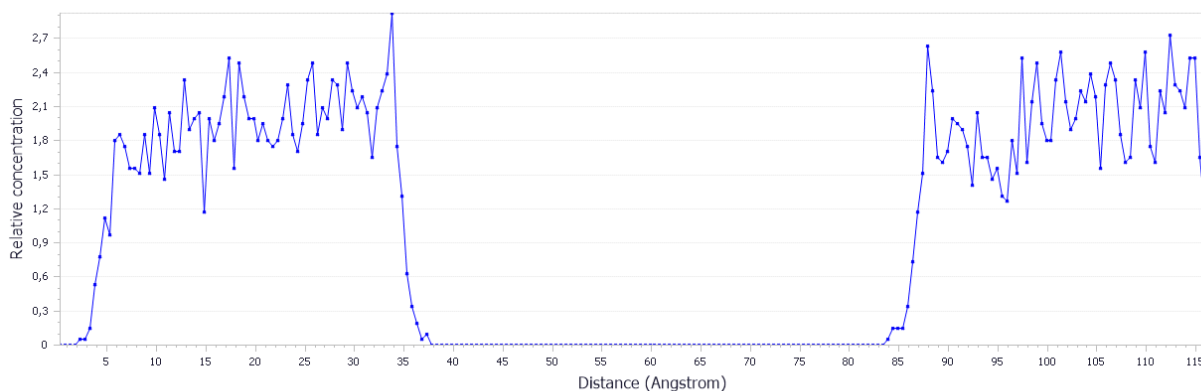
Figura 47 – Vistas laterais e superiores da caixa de simulação no início (esq.) e final (dir.) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH e água para o poro de 18,5 Å (240 °C).



Fonte: próprio autor.

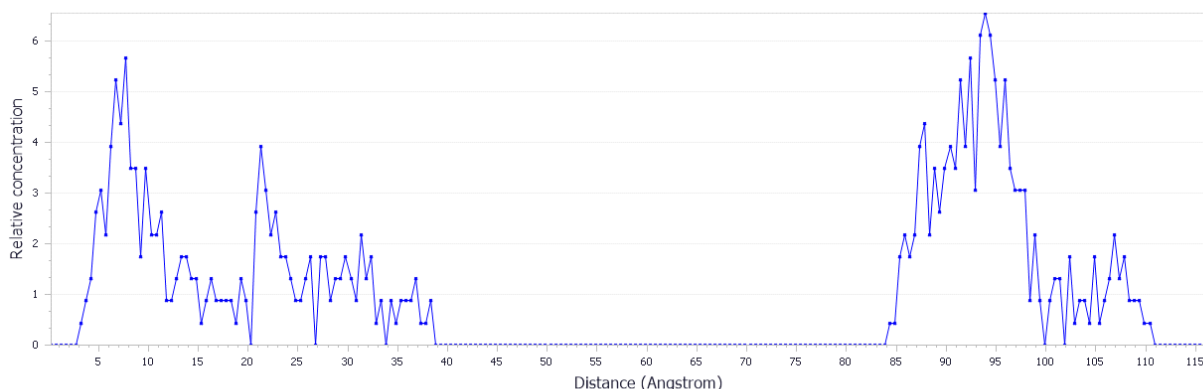
O Gráfico 18 mostra a distribuição das moléculas de água na caixa no início da simulação, já o Gráfico 19 mostra a do BPH.

Gráfico 18 – Perfil de concentração de H<sub>2</sub>O no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

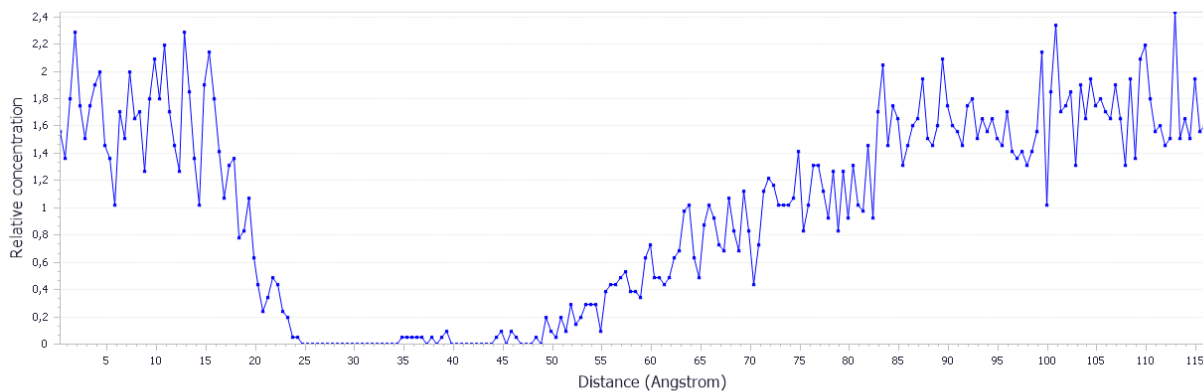
Gráfico 19 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no início da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

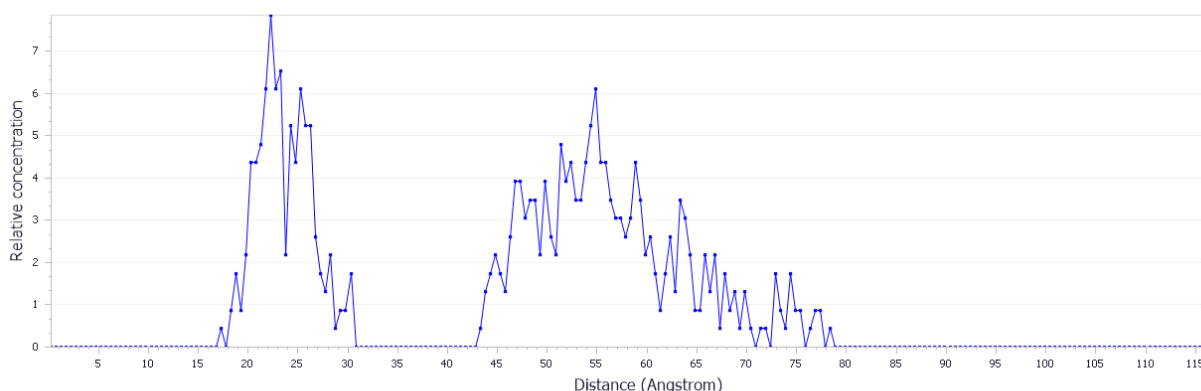
O Gráfico 20 mostra a distribuição final das moléculas de água, onde observa-se sua menor concentração em parte do poro. Já o Gráfico 21 mostra as moléculas de BPH parcialmente adsorvidas ao final da simulação.

Gráfico 20 – Perfil de concentração de H<sub>2</sub>O no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (1000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

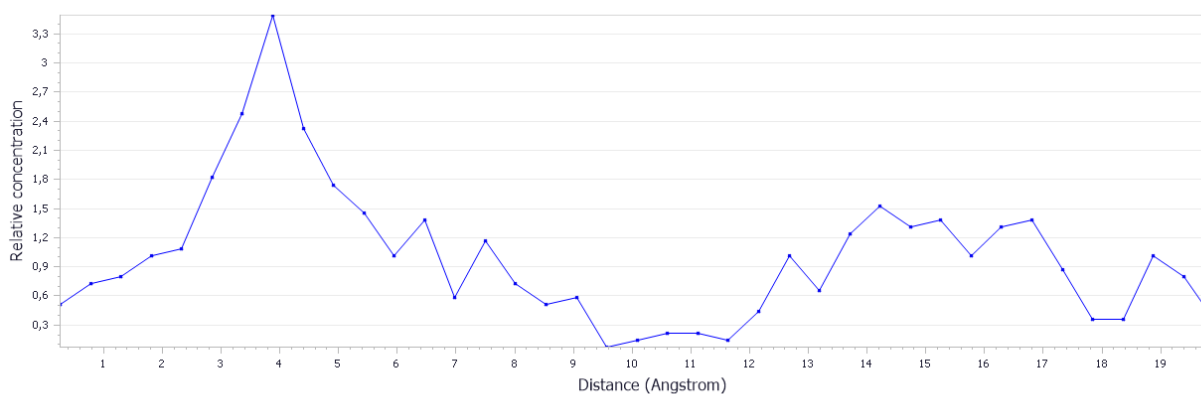
Gráfico 21 – Perfil de concentração de BPH no poro de 18,5 Å (240 °C) ao longo do comprimento da caixa de simulação no final (1000 ps) da dinâmica molecular com 25 moléculas de BPH.



Fonte: próprio autor.

O Gráfico 22 mostra a concentração de BPH ao longo da altura do poro, evidenciando seu preenchimento parcial. Como aparentemente as moléculas não atingiram um estado de equilíbrio, evidencia-se a necessidade de aumentar o tempo de simulação. Também há o rearranjo dos espaços vazios inicialmente presentes na célula para formar um maior de um lado do poro.

Gráfico 22 – Perfil de concentração de BPH ao longo da altura da caixa de simulação no final (1000 ps) da dinâmica molecular.



Fonte: próprio autor.

#### 4.5 Estudo de adsorção de saxitoxina.

Com uso do campo de força UFF (interações líquido-líquido), parâmetros de Steele (interação sólido-fluido) e método de cálculo de cargas de Hirsfeld, foram realizadas simulações de adsorção de STX a fim de avaliar a capacidade de adsorção dessa molécula por

carbonos ativados comerciais e abrir caminho para o estabelecimento de uma metodologia para seleção de carbonos comerciais para remoção de cianotoxinas em ETAs.

A ausência do valor experimental da pressão de vapor de STX impede simulações de sua adsorção em poros de carbonos ativados no *ensemble* grande canônico, tendo sido realizadas no *ensemble* NVT, com uso do campo de força UFF (interações líquido-líquido), parâmetros de Steele (interação sólido-fluido) e método de cálculo de cargas de Hirschfeld. Neste *ensemble*, moléculas de adsorbato são aleatoriamente inseridas na caixa de simulação até o carregamento especificado ser atingido e, a seguir, os movimentos de rotação e translação das moléculas são realizados até o sistema atingir o equilíbrio (AGUIAR *et al.*, 2016). Foi usado o método Metropolis no módulo *Sorption* do Material Studio 6.0 e foram usados  $10^6$  passos de carregamento,  $10^6$  passos de equilíbrio e  $2 \times 10^6$  passos de produção.

Foram realizadas inicialmente simulações com 30, 60 e 90 moléculas de STX nos poros de 27,9, 18,5 e 8,90 Å. Nas simulações com 30 moléculas de STX, todas elas entraram nos poros de 27,9 e 18,5 Å, mas no poro de 8,90 Å não houve adsorção (o que já era esperado, já que a molécula de STX possui tamanho da ordem de 10 Å). Já nas com 60 moléculas de STX, todas elas entraram no poro de 27,9 Å e somente 40 moléculas entraram no de 18,5 Å, sendo feita a seguir uma nova simulação com carregamento de 40 moléculas nesse poro a fim de confirmar tal valor. Uma outra simulação com 90 moléculas de STX no poro de 27,9 Å foi realizada e somente 67 delas entraram nesse poro. Para confirmar tal número, foi simulado novamente com 67 moléculas de STX no poro de 27,9 Å, mas somente 63 entraram e, a seguir, foi realizada mais uma simulação com 63 moléculas de STX para confirmar tal valor. Tais valores, as densidades correspondentes nos poros e os respectivos calores médios de adsorção são apresentados na Tabela 38.

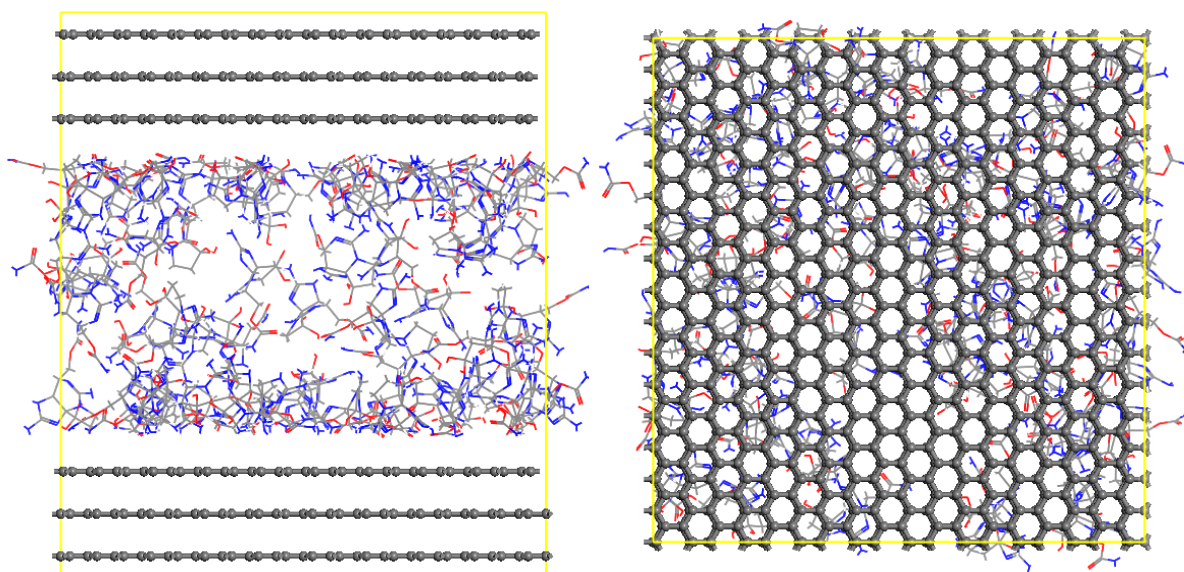
Tabela 38 – Adsorção máxima de moléculas de STX nos poros.

Poros (Å)	Carregamento max. (moléculas)	Densidade max. (mg/cm <sup>3</sup> )	Calor isostérico med. (kcal/mol)
27,9	63	701	37,62
18,5	40	670	38,90
8,90	0	0	0,00

Fonte: próprio autor.

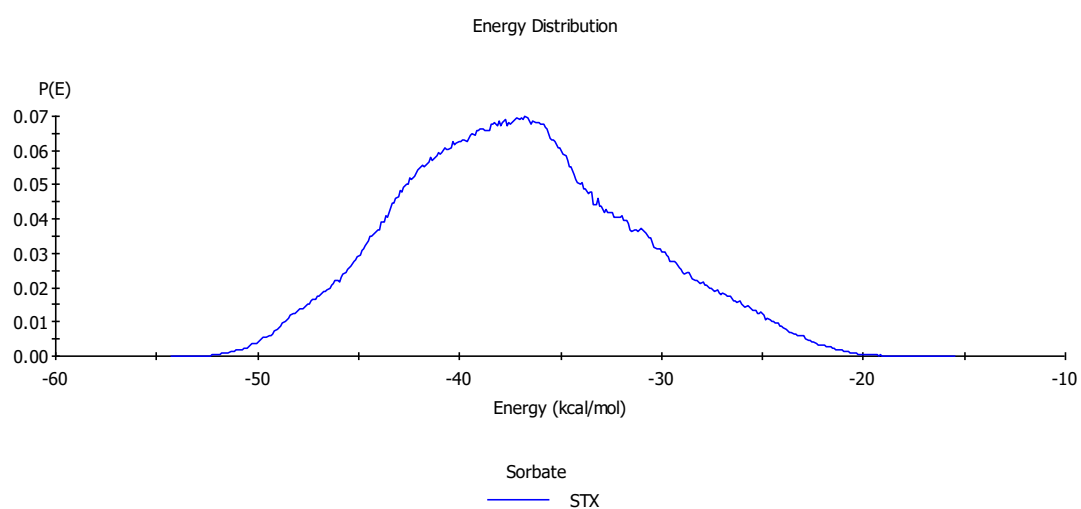
A Figura 48 apresenta as vistas lateral e superior do poro de 27,9 Å carregado com 63 moléculas de STX e o Gráfico 23 apresenta a distribuição do calor isostérico de adsorção.

Figura 48 – Carregamento máximo (63 moléculas) de STX no poro de 27,9 Å.



Fonte: próprio pelo autor.

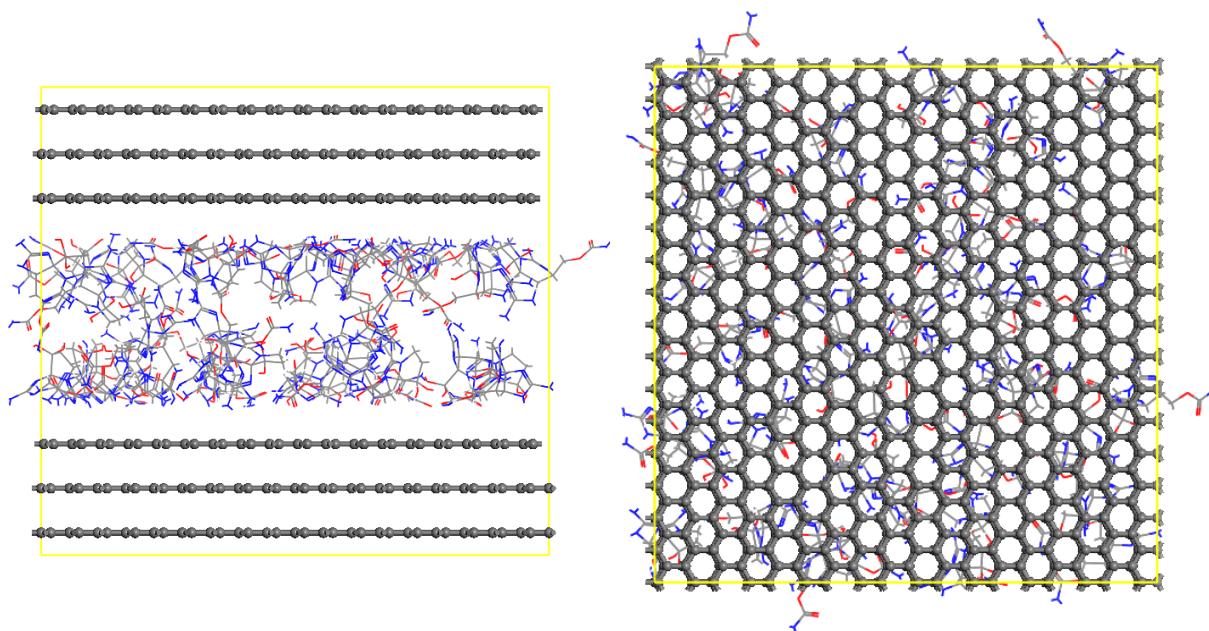
Gráfico 23 – Distribuição de energia das moléculas de STX no poro de 27,9 Å.



Fonte: próprio autor.

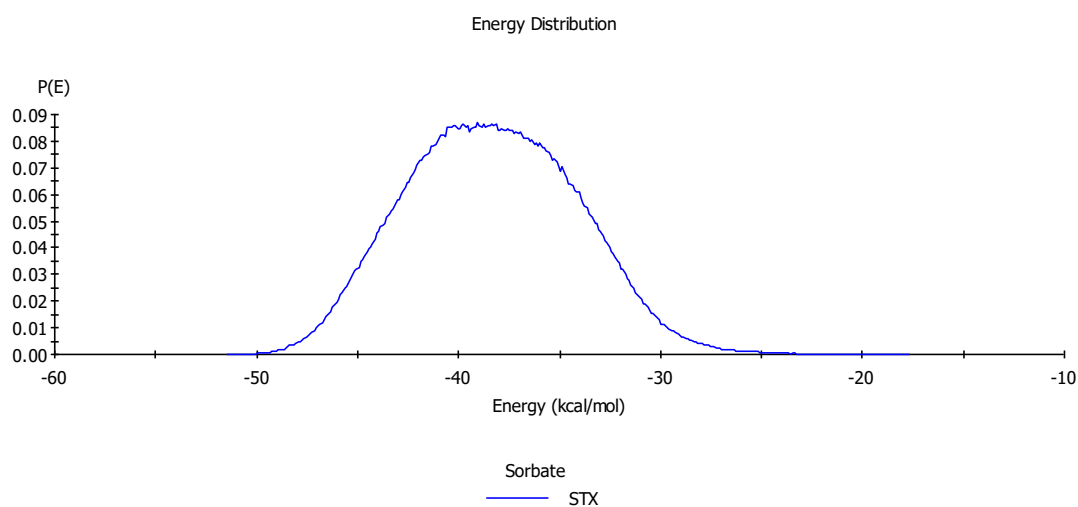
A Figura 49 apresenta as vistas lateral e superior do poro de 18,5 Å carregado com 40 moléculas de STX e o Gráfico 24 apresenta a distribuição do calor isostérico de adsorção.

Figura 49 – Carregamento máximo (40 moléculas) de STX no poro de 18,5 Å.



Fonte: próprio autor.

Gráfico 24 – Distribuição de energia das moléculas de STX no poro de 18,5 Å.



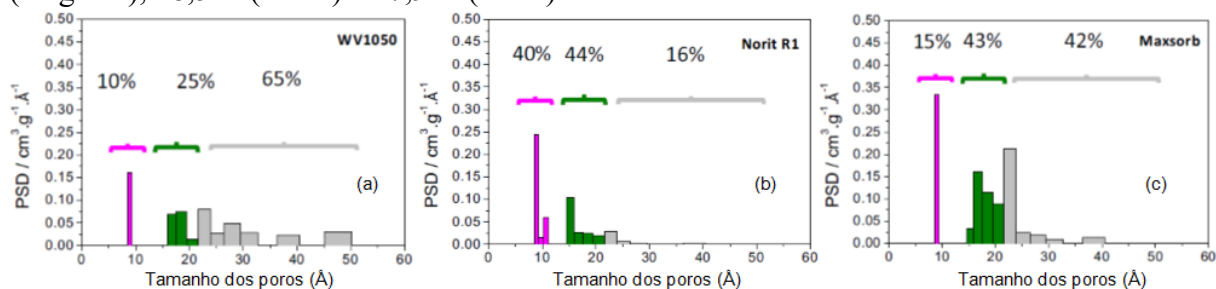
Fonte: próprio autor.

#### 4.4.1 Adsorção de saxitona nos carbonos ativados Norit, WV1050 e Maxsorb

Os carbonos ativados Norit, WV1050 e Maxsorb são carbonos ativados comerciais obtidos a partir de diferentes matérias primas e com diferentes distribuições de poros (PSDs). Nesses carbonos, Aguiar *et al.* (2016) calcularam a PSD de cada um deles, apresentadas no Gráfico 25, a partir de um kernel de isotermas de N<sub>2</sub> a uma temperatura de 77,4 K.



Gráfico 25 – PSDs dos carbonos ativados WV1050 (a), Norit R1 (b) e Maxsorb (c) calculadas a partir de um kernel de isotermas de N<sub>2</sub> obtidas a 77,4 K. As barras são coloridas de acordo com o volume representado por cada um dos três poros virtuais (slit pores) de tamanhos 8,9 Å (magenta), 18,5 Å (verde) e 27,9 Å (cinza).



Fonte: adaptado de Aguiar *et al.* (2016).

Aguiar *et al.* (2016) também fizeram a correlação entre o volume dos poros com os poros característicos para cada carbono ativado (Tabela 39). Com base nesses dados e dos carregamentos máximos de STX nos poros analisados anteriormente (Tabela 38), a capacidade máxima teórica de adsorção de STX naqueles carbonos ativados foi calculada (Tabela 40).

Tabela 39 – Volume do poro correlacionado com os poros característicos em cada carbono ativado.

Poro (Å)	Norit R1 (cm <sup>3</sup> /g)	WV1050 (cm <sup>3</sup> /g)	Maxsorb (cm <sup>3</sup> /g)
27,9	0,09	0,74	0,69
18,5	0,27	0,28	0,72
8,9	0,25	0,12	0,25

Fonte: adaptado de Aguiar *et al.* (2016).

Tabela 40 – Capacidade máxima teórica (Q<sub>max</sub>) de adsorção de STX em cada carbono ativado.

Poro (Å)	Norit R1 (mg/g)	WV1050 (mg/g)	Maxsorb (mg/g)
27,9	63	519	484
18,5	181	188	482
8,9	0	0	0
Q <sub>max</sub>	244	707	966

Fonte: próprio autor.

A determinação da capacidade máxima teórica de adsorção de STX permite definir a adequação de um dado carbono ativado na remoção daquele composto. A partir da análise dos dados da Tabela 40, pode-se inferir que um carbono com percentual significativo de microporos

(Norit R1) não é o mais adequado na remoção de STX. Dessa forma, é possível estabelecer uma nova metodologia de seleção de carbonos ativados comerciais para remoção de cianotoxinas em ETAs, possibilitando ganhos operacionais relevantes já que os procedimentos experimentais, com base em testes em bateladas com diferentes carbonos ativados, são de difícil execução e demorados.

#### 4.6 Estudo de adsorção de geosmina

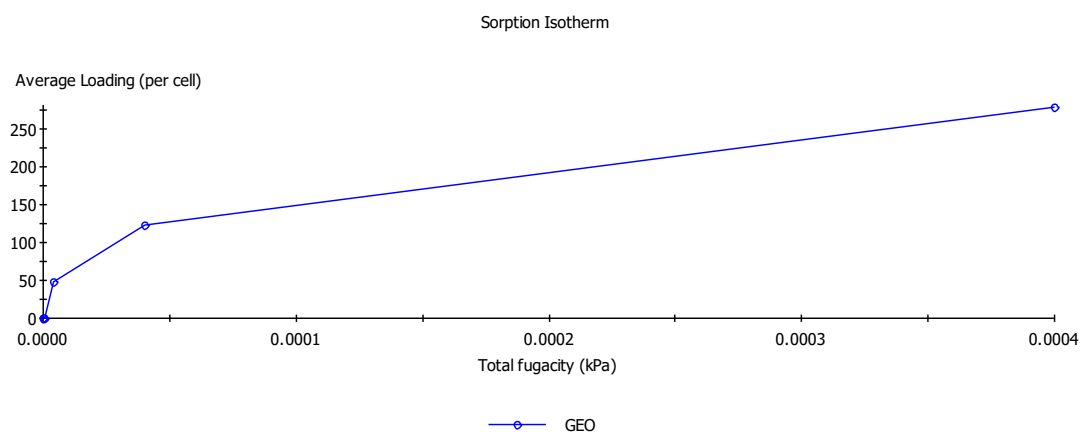
Foram realizadas simulações de adsorção de GSM a fim de avaliar a capacidade de adsorção dessa molécula nos poros de carbono de 70,0 Å, 27,9 Å, 18,5 Å e 8,9 Å com uso do campo de força UFF (interações líquido-líquido), parâmetros de Steele (interação sólido-fluido) e método de cálculo de cargas de Hirschfeld.

Tabela 41 – Adsorção da geosmina no poro de 70,0 Å a 298 K.

Fugacity (kPa)	Average loading (molecules)	Isosteric heat (kcal/mol)
4,00E-09	0,00	15,10
4,00E-08	0,04	15,39
4,00E-07	0,56	16,46
4,00E-06	47,71	29,39
4,00E-05	123,29	35,55
4,00E-04	277,37	37,10

Fonte: próprio autor.

Gráfico 26 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 70,0 Å a 298 K.



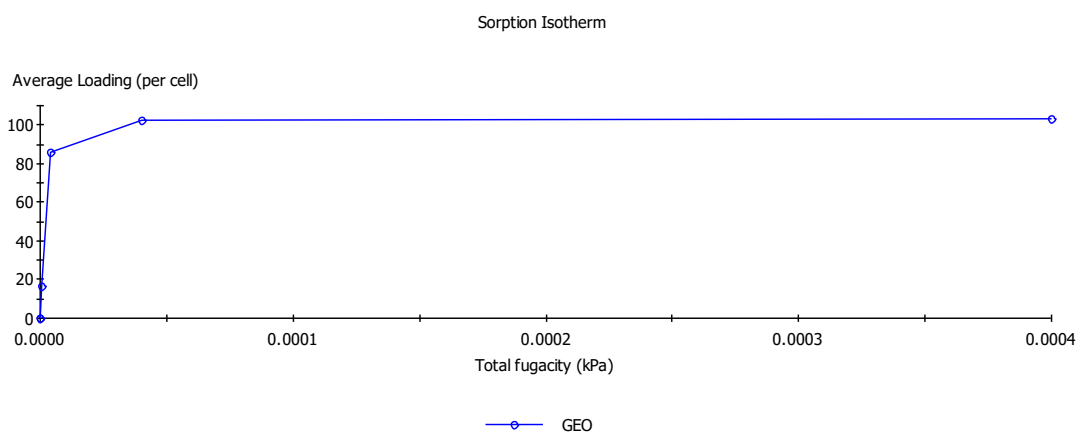
Fonte: próprio autor.

Tabela 42 – Adsorção da geosmina no poro de 27,9 Å a 298 K.

Fugacity (kPa)	Average loading (molecules)	Isosteric heat (kcal/mol)
4,00E-09	0,00	15,25
4,00E-08	0,03	15,29
4,00E-07	16,53	28,70
4,00E-06	86,07	35,00
4,00E-05	102,38	38,10
4,00E-04	103,00	38,44

Fonte: próprio autor.

Gráfico 27 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 27,9 Å a 298 K.



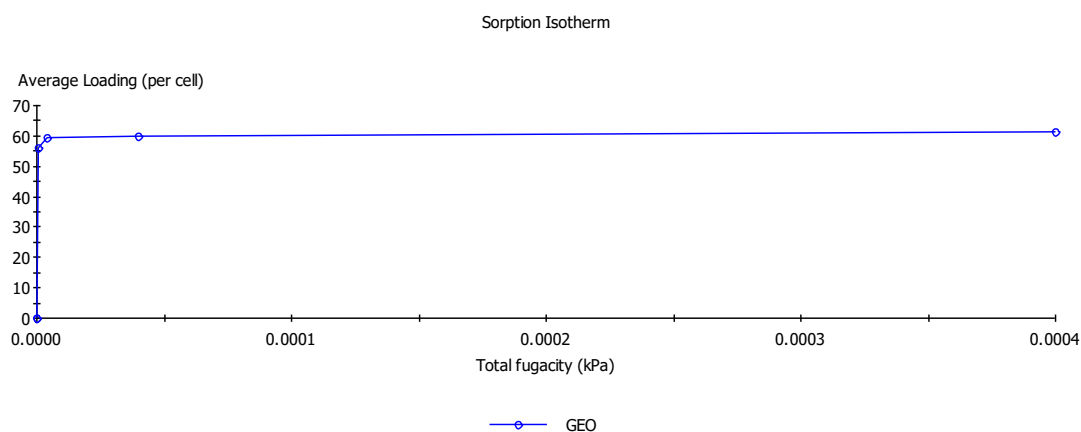
Fonte: próprio autor.

Tabela 43 – Adsorção da geosmina no poro de 18,5 Å a 298 K.

Fugacity (kPa)	Average loading (molecules)	Isosteric heat (kcal/mol)
4,00E-09	0,00	15,10
4,00E-08	0,04	15,34
4,00E-07	56,14	34,63
4,00E-06	59,60	37,05
4,00E-05	60,00	37,25
4,00E-04	61,29	38,25

Fonte: próprio autor.

Gráfico 28 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 18,5 Å a 298 K.



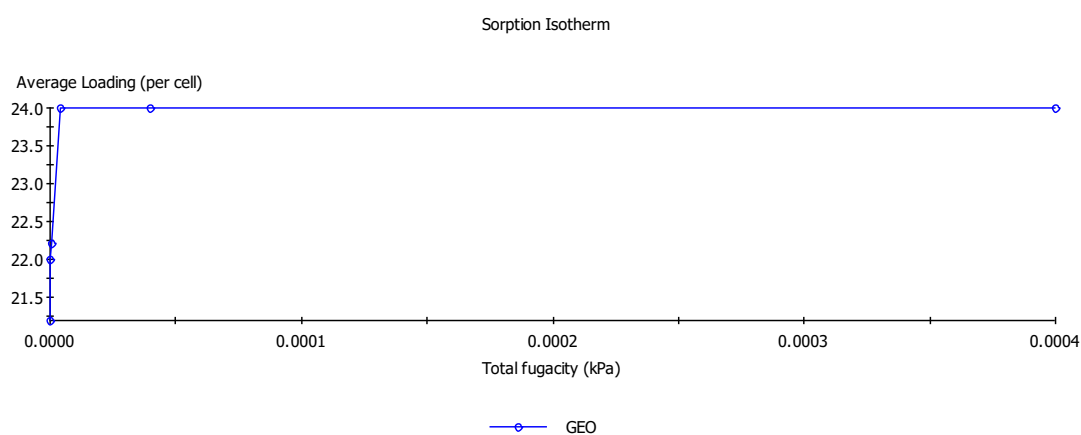
Fonte: próprio autor.

Tabela 44 – Adsorção da geosmina no poro de 8,90 Å a 298 K.

Fugacity (kPa)	Average loading (molecules)	Isosteric heat (kcal/mol)
4,00E-09	21,2018	42,76
4,00E-08	22,0000	43,63
4,00E-07	22,2165	43,96
4,00E-06	24,0000	45,00
4,00E-05	24,0000	45,09
4,00E-04	24,0000	45,07

Fonte: próprio autor.

Gráfico 29 – Isoterma de adsorção da geosmina no poro de 8,90 Å a 298 K.



Fonte: próprio autor.

A análise das isotermas acima indica que carbonos ativados com elevado percentual de microporos, como o Norit R1, podem adsorver essa molécula, embora esses poros menores

sejam preenchidos mesmo a baixas pressões. Para um melhor entendimento da adsorção de geosmina em carbonos ativados visando aplicação em tratamento de água é necessário determinar qual pressão de vapor a geosmina terá em soluções aquosas ultradiluídas.

## 5 CONCLUSÕES FINAIS

Os objetivos propostos para esse trabalho, delineados no Capítulo 1 (item 1.2) foram atingidos e as principais conclusões e reflexões decorrentes desse trabalho são:

- A ocorrência de florações de cianobactérias, levando à contaminação dos mananciais com seus metabólitos, é uma realidade vivida atualmente no Brasil e em regiões de clima tropical, especialmente no nordeste brasileiro, e são necessárias ações visando mitigar os riscos que as cianotoxinas podem causar à população, seja através da melhoria de tecnologias existentes ou da introdução de novas técnicas. Entretanto, a ausência de dados termodinâmicos experimentais básicos e a própria dificuldade de obtenção desses compostos torna difícil a realização de ensaios experimentais. Dessa forma, o uso de técnicas de simulação molecular pode ser de grande importância no sentido que permitem o aprofundamento dos estudos e a melhoria das técnicas de remoção atuais, quer reduzindo e otimizando os trabalhos experimentais ou mesmo introduzindo novas metodologias de pesquisa. Para tal, entretanto, é necessário que nas simulações moleculares sejam usados campos de força e parâmetros adequados e validados.
- Tomando como base estudos experimentais de adsorção de moléculas simples em carbonos ativados grafiticos, foi estabelecido que o uso do campo de forças UFF para descrever a interação fluido-fluido mais a tipificação dos átomos de carbono das folhas de grafeno dos poros de carbono com os parâmetros de Steele para descrever as interações sólido-fluido é adequado para descrever a adsorção de tais moléculas. O método do cálculo de carga não causou impacto significativo nos resultados das simulações, sendo o método de Hirschfeld o que apresentou resultados um pouco melhores em determinadas situações.
- A aplicação das definições de campo de força e parâmetros estabelecidos anteriormente para a realização de simulações com moléculas orgânicas com a presença de heteroátomo de oxigênio também produziu resultados compatíveis com os resultados experimentais relativos à adsorção de tais molécula em carbono ativado.
- É de grande importância analisar a influência da água na adsorção das cianotoxinas. Foram realizadas simulações de dinâmica molecular com água para se definições preliminares para a realização de tal análise.
- Conhecendo-se a distribuição de poros de carbonos ativados comerciais, é possível determinar qual deles é mais adequado para adsorção de saxitoxina e, analogamente, outras cianotoxinas. Atualmente isso é feito de maneira experimental e a introdução de uma seleção

teórica dos carbonos ativados comerciais usados em tratamento de água pode simplificar e trazer ganhos nesse procedimento.

- Foi realizado estudo preliminar de adsorção de geosmina em poros de carbono ativado de placas (*slit pores*) através da determinação das isotermas de adsorção nesses poros. Entretanto é preciso levantar dados experimentais para determinar a pressão de vapor da geosmina em soluções aquosas diluídas para poder gerar isotermas teóricas para comparação com dados experimentais.

### 5.1 Recomendações para trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, apresenta-se os seguintes temas:

- Desenvolver metodologia de seleção de carbonos ativados para remoção de cianotoxinas (saxitoxina e outras) em estações de tratamento de água com base na distribuição de poros daqueles carbonos;
- Realizar as simulações de dinâmica molecular com o software LAMMPS para estudo do efeito da água na adsorção dos compostos em estudo, especialmente em soluções diluídas (concentrações da ordem de  $\mu\text{g/L}$ ), com uso de modelos de mesoescala *coarse-grained*;
- Determinar a pressão de vapor de geosmina em soluções aquosas diluídas.
- Gerar isotermas teóricas a partir dos resultados de simulação molecular de adsorção da geosmina em carbonos ativados de PSDs conhecidas usando os resultados da presente dissertação e validá-las com resultados experimentais;
- À semelhança do trabalho realizado por Kowalczyk *et al.* (2017), projetar carbonos ativados com auxílio de simulação molecular para remoção altamente eficiente e específica de cianotoxinas;
- Avaliar uso de outros materiais, como zeólitas e MOFs para remoção de cianotoxinas, considerando a presença da matéria orgânica natural (NOM), aspectos operacionais e financeiros.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J.E. *et al.* Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 496, p. 125–131, maio 2016.
- AKSNES, D.W. *et al.* NMR and low-frequency Raman studies of the liquid and solid phases of bicyclohexyl. **Journal of Molecular Structure** v. 350, n. 1, p. 1–8, abr. 1995.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. 2. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2017. .0-19-880319-2.
- ALVES, M. S. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2005.
- AMORIM, F. F. **Remoção dos contaminantes orgânicos  $\beta$ -estradiol e saxitoxinas (stx, neo-stx e dc-stx) por meio de nanofiltração: avaliação em escala de bancada**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade Tecnológica, Universidade de Brasília, Brasília, 2007. 133 p.
- AWWA; ASCE (Orgs.). **Water treatment plant design**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2005. 896 p. .
- AZEVEDO, D.C.S. *et al.* Characterization of PSD of activated carbons by using slit and triangular pore geometries. **Applied Surface Science** v. 256, n. 17, p. 5191–5197, jun. 2010.
- AZEVEDO, S. M. F. O. Toxinas de Cianobactérias: Causas e conseqüências para a Saúde Pública. **Medicina On Line** v. 1, n. 3, Ano 1, 1998.
- AZEVEDO, S. M. F. O.; BRANDÃO, C. C. S. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. Brasília: FUNASA/MS, 2003. .
- BAKALARSKI, Gregorz *et al.* Molecular and electrostatic properties of the N-methylated nucleic acid bases by density functional theory. **Chemical Physics Theoretical Biophysical Chemistry**. v. 204, n. 2, p. 301–311, 1 abr. 1996.
- BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis/CRC Press, 2005. .
- BAYLY, Christopher I. *et al.* A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. **The Journal of Physical Chemistry** v. 97, n. 40, p. 10269–10280, out. 1993.
- BODENSCHATZ, Cameron J.; SARUPRIA, Sapna; GETMAN, Rachel B. Molecular-Level Details about Liquid H<sub>2</sub>O Interactions with CO and Sugar Alcohol Adsorbates on Pt(111) Calculated Using Density Functional Theory and Molecular Dynamics. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 119, n. 24, p. 13642–13651, 18 jun. 2015.
- BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-



ÁVILA, Hilda Elizabeth (Orgs.). **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Cham: Springer International Publishing, 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-58136-1>>. Acesso em: 22 jun. 2018. .978-3-319-58135-4.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. PORTARIA Nº. 2.914/2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Brasília: Ministério da Saúde, 2011. .

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETARIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. PORTARIA Nº. 518/2004. **Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências**. Brasília: Ministério da Saúde, 2005. .

BRUNAUER, Stephen *et al.* On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society** v. 62, n. 7, p. 1723–1732 , 1940.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society** v. 60, n. 2, p. 309–319 , fev. 1938.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. São carlos: Rima, 2006. .

CAPELO-NETO, Jose; BUARQUE, Neuma Maria Silva. Simulation of saxitoxins adsorption in full-scale GAC filter using HSDM. **Water Research** v. 88, p. 558–565 , 1 jan. 2016.

CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, conforme Editais Nos 80/97 e 99/97 do Magnífico Reitor da UFC. – Fortaleza, 1998.

CECEN, F.; AKTAS, Ö. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. Weinheim: Wiley, 2011. .

CHORUS, I. **Cyanotoxins: Occurrence, Causes, Consequences**. New York: Springer, 2001. .

CHOWDHURY, Zaid K. *et al.* **Activated carbon: solutions for improving water quality**. Denver, Colo: American Water Works Association, 2013. 318 p. .978-1-58321-907-2.

COOK, David; NEWCOMBE, Gayle; SZTAJNBOK, Pascale. The application of powdered activated carbon for mib and geosmin removal: predicting pac doses in four raw waters. **Water Research** v. 35, n. 5, p. 1325–1333 , abr. 2001.

COUTINHO, K. Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos. In: VII ESCOLA BRASILEIRA DE ESTRUTURA ELETRÔNICA, 2000, [S.l: s.n.], 2000. p.48–73.

CRITTENDEN, John C *et al.* **Principles of water treatment**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. .978-1-118-30967-4.

CUNHA, N. T. **Metodologias para concentração e detecção de toxinas paralisantes em**

**amostras ambientais.** Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004. 92 p.

CUNNINGHAM, G. B. Diphenyl (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). May Solve Reheating Problem. **Power** v. 72, p. 374–377 , 1930.

DAVIS, Mackenzie Leo. **Water and wastewater engineering: design principles and practice.** New York: McGraw-Hill, 2010. . Acesso em: 8 fev. 2017. .978-0-07-171385-6.

DELLEY, B. Ground-State Enthalpies: Evaluation of Electronic Structure Approaches with Emphasis on the Density Functional Method. **The Journal of Physical Chemistry A** v. 110, n. 50, p. 13632–13639 , dez. 2006.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria e kinetics.** 1. ed. Londres: Imperial College Press, 1998. 2 v. (Series on Chemical Engineering). .

DUBBELDAM, David *et al.* RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. **Molecular Simulation** v. 42, n. 2, p. 81–101 , 22 jan. 2016.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.** v. 55, n. 331 , 1947.

ELOVICH, S. Y.; LARIONOV, O. G. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim.** v. 2, n. 209 , 1962.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia.** 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p. .

FALCONER, Ian R.; HUMPAGE, Andrew R. Tumour promotion by cyanobacterial toxins. **Phycologia** v. 35, n. 6S, p. 74–79 , nov. 1996.

FIL, B. A. *et al.* Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay. **Brazilian Journal of Chemical Engineering** v. 31, n. 1, p. 171–182 , mar. 2014.

FRANKLIN, R. E. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences** v. 209, n. 1097, p. 196–218 , 23 out. 1951.

FRENKEL, Daan; SMIT, Berend. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications.** 2. ed. San Diego, Calif.: Academic Press, 2002. (Computational science series, 1). .

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem.** v. 57, n. 385 , 1906.

GERBER, Nancy N. Geosmin, an earthy-smelling substance isolated from actinomycetes. **Biotechnology and Bioengineering** v. 9, n. 3, p. 321–327 , jul. 1967.

GERBER, Nancy N. Three highly odorous metabolites from an actinomycete: 2-Isopropyl-3-

methoxy-pyrazine, methylisoborneol, and geosmin. **Journal of Chemical Ecology** v. 3, n. 4, p. 475–482, jul. 1977.

GHOUFI, A.; MAURIN, G. Hybrid Monte Carlo Simulations Combined with a Phase Mixture Model to Predict the Structural Transitions of a Porous Metal–Organic Framework Material upon Adsorption of Guest Molecules. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 114, n. 14, p. 6496–6502, 15 abr. 2010.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area, and porosity**. 2. ed. [S.l.]: Academic Press, 1982. .0-12-300956-1.

GUPTA, Amit *et al.* Object-oriented Programming Paradigms for Molecular Modeling. **Molecular Simulation** v. 29, n. 1, p. 29–46, jan. 2003.

HINCHLIFFE, Alan. **Molecular modelling for beginners**. 2. ed., reprinted ed. Chichester: Wiley, 2009. 411 p. .978-0-470-51313-2.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica chimica acta** v. 44, n. 2, p. 129–138, 1 jun. 1977.

HO, Lionel *et al.* Optimising water treatment practices for the removal of *Anabaena circinalis* and its associated metabolites, geosmin and saxitoxins. **Journal of Water and Health** v. 07, n. 4, p. 544, dez. 2009.

HÖLTJE, Hans-Dieter; FOLKERS, Gerd; BEIER, Thomas. **Molecular modeling: basic principles and applications**. Weinheim: VCH, 1997. 194 p. (Methods and principles in medicinal chemistry, 5). .978-3-527-29384-1.

JENSEN, Frank. **Introduction to computational chemistry**. 2. ed., repr ed. Chichester: Wiley, 2009. 599 p. .978-0-470-01186-7.

JORGENSEN, William L. *et al.* Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. **The Journal of Chemical Physics** v. 79, n. 2, p. 926–935, 15 jul. 1983.

JUNG, S.-W.; BAEK, K.-H.; YU, M.-J. Treatment of taste and odor material by oxidation and adsorption. **Water Science and Technology** v. 49, n. 9, p. 289, 1 maio 2004.

KALASHNIKOVA, E. V.; KISELEV, A. V.; SHCHERBAKOVA, K. D. Retention of some phenyl-substituted and bicyclic hydrocarbons on graphitized carbon black. **Chromatographia** v. 17, n. 10, p. 521–525, out. 1983.

KISELEV, A. V.; MARKOSYAN, D. L. Chromatographic determination and molecular-statistical calculation of retention volumes of oxygen-containing organic substances on graphitized thermal carbon black part 1: Cyclic ethers and ketones. **Chromatographia** v. 17, n. 10, p. 526–532, out. 1983.

KOWALCZYK, Piotr *et al.* Molecular simulation aided nanoporous carbon design for highly efficient low-concentrated formaldehyde capture. **Carbon** v. 124, p. 152–160, nov. 2017.

KUMAR, K. Vasanth *et al.* Effect of Nitrogen Doping on the CO<sub>2</sub> Adsorption Behavior in Nanoporous Carbon Structures: A Molecular Simulation Study. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 119, n. 39, p. 22310–22321, out. 2015.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society** v. 40, n. 9, p. 1361–1403 , set. 1918.

LEACH, A. R. **Molecular modelling: principles and applications**. 2. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2001. .0-582-38210-6.

LEBODA, R.; ŁODYGA, A.; GIERAK, A. Carbon adsorbents as materials for chromatography I. Gas chromatography. **Materials Chemistry and Physics** v. 51, n. 3, p. 216–232 , dez. 1997.

LEE, J. G. **Computational materials science: an introduction**. Second edition ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, CRC Press is an imprint or the Taylor & Francis Group, an informa business, 2017. 351 p. .978-1-4987-4973-2.

LEE, Seul-Yi; PARK, Soo-Jin. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 23, p. 1–11 , mar. 2015.

LENNARD-JONES, J. E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. **Transactions of the Faraday Society** v. 28, p. 333 , 1932.

LESAR, R. **Introduction to Computational Materials Science: Fundamentals to Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. . Acesso em: 7 jul. 2018. .

LIATO, Viacheslav; AÏDER, Mohammed. Geosmin as a source of the earthy-musty smell in fruits, vegetables and water: Origins, impact on foods and water, and review of the removing techniques. **Chemosphere** v. 181, p. 9–18 , ago. 2017.

LIMA, A. E. O. **Estudo da captura de CO<sub>2</sub> utilizando adsorventes modificados via simulação molecular**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012. 117 p.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Powdered Activated Carbons and Activated Carbon Fibers for Methane Storage: A Comparative Study. **Energy & Fuels** v. 16, n. 5, p. 1321–1328 , 2002.

LUCENA, Sebastião M. P. *et al.* Pore wall thickness and interpore influence on adsorption of alkanes in carbons using explicit pore models. **Adsorption** v. 18, n. 2, p. 113–119 , out. 2012.

LUCENA, Sebastião M.P.; FRUTUOSO, Luis F.A.; *et al.* Molecular simulation of collection of methane isotherms in carbon material using all-atom and united atom models. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 357, n. 1–3, p. 53–60 , mar. 2010.

LUCENA, Sebastião M.P.; PAIVA, C. Adller S.; *et al.* The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. **Carbon** v. 48, n. 9, p. 2554–2565 , ago. 2010.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Argilas pilarizadas - uma introdução. **Química Nova** v. 22, n. 1, p. 104–109 , fev. 1999.

MARSH, Harry; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. **Activated carbon**. 1. ed ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. 536 p. .978-0-08-044463-5.

**Materials Studio.** [S.l.]: BIOVIA, [S.d.]. Disponível em: <<http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>>. Acesso em: 10 jul. 2018. .

MAYO, Stephen L; OLAFSON, Barry D; GODDARD III, William A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. p. 13 , 1990.

MEREL, Sylvain *et al.* State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International** v. 59, p. 303–327 , set. 2013.

MERZ, Kenneth M. Analysis of a large data base of electrostatic potential derived atomic charges. **Journal of Computational Chemistry** v. 13, n. 6, p. 749–767 , 1992.

MEUNIER, Marc. **Industrial applications of molecular simulations.** 1. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. .

MEZEI, Mihaly. A cavity-biased (  $T, V, \mu$  ) Monte Carlo method for the computer simulation of fluids. **Molecular Physics** v. 40, n. 4, p. 901–906 , jul. 1980.

MILEO, P. G. M. **Utilização da simulação molecular na predição da acumulação de alcanos em estruturas metalorgânicas.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2014. 55 p.

MOLICA, Renato; AZEVEDO, Sandra. Ecofisiologia de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. **Oecologia Brasiliensis** v. 13, p. 229–246 , 2009.

NEWCOMBE, Gayle (Org.). **Interface science in drinking water treatment: theory and applications.** 1. ed ed. Amsterdam: Elsevier/Acad. Press, 2006. 365 p. (Interface science and technology, 10). .978-0-12-088380-6.

NG, Chilton *et al.* Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system. **Bioresource Technology** v. 85, n. 2, p. 131–135 , nov. 2002.

NICHOLSON, D.; PARSONAGE, N. G. **Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption.** London: Academic Press, 1982. .

PAERL, Hans W. *et al.* Harmful Freshwater Algal Blooms, With an Emphasis on Cyanobacteria. **The Scientific World JOURNAL** v. 1, p. 76–113 , 2001.

PENG, Xuan *et al.* Water adsorption in metal-organic frameworks with open-metal sites. **AIChE Journal** v. 61, n. 2, p. 677–687 , fev. 2015.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters** v. 77, n. 18, p. 3865–3868 , 28 out. 1996.

PIRBAZARI, M. *et al.* Physical Chemical Characterization of Five Earthy-Musty-Smelling Compounds. **Water Science and Technology** v. 25, n. 2, p. 81–88 , 1 jan. 1992.

RAABE, D. **Computational materials science : the simulation of materials microstructures**

**and properties.** Weinheim: Wiley - VCH, 1998. .3-527-29541-0.

RAPPE, A. K. *et al.* UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society** v. 114, n. 25, p. 10024–10035 , dez. 1992.

ROOT, Daniel M. Valence Bond Concepts Applied to the Molecular Mechanics Description of Molecular Shapes. 1. Application to Nonhypervalent Molecules of the P-Block. p. 9 , 1993.

ROQUE-MALHERBE, R. M. A. **Adsorption and diffusion in nanoporous materials.** Second edition ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2018. 297 p. .978-1-138-30509-0.

ROUQUEROL, Françoise *et al.* **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.** 2. ed. Amsterdam: Elsevier/AP, 2014. 626 p. .

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** New York: Wiley, 1984. 433 p. (A Wiley-Interscience publication). .978-0-471-86606-0.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure swing adsorption.** New York, N.Y: VCH Publishers, 1994. 352 p. .978-1-56081-517-4.

SCHINDLER, Bryan J.; LEVAN, M. Douglas. The theoretical maximum isosteric heat of adsorption in the Henry's law region for slit-shaped carbon nanopores. **Carbon** v. 46, n. 4, p. 644–648 , abr. 2008.

SCHÜTH, F.; SING, K; WEITKAMP, J. (Orgs.). **Handbook of porous solids.** Weinheim: Wiley-VCH, 2002. .

SEGALL, M. D.; PICKARD, C. J.; *et al.* Population analysis in plane wave electronic structure calculations. **Molecular Physics** v. 89, n. 2, p. 571–577 , 1 out. 1996.

SEGALL, M. D.; SHAH, R.; *et al.* Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. **Physical Review B** v. 54, n. 23, p. 16317–16320 , 15 dez. 1996.

SHAMMAS, Nazih K. *et al.* **Water engineering: hydraulics, distribution and treatment.** 1. ed ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2016. 806 p. (CourseSmart). .978-0-470-39098-6.

SILVINO, L. S. **Validação da metodologia para análise de saxitoxina e dc-saxitoxina em água via derivatização pré-coluna.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Fortaleza, 2014. 75 p.

SING, K. S. W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry** v. 57, No. 4, p. 603–619 , 1985.

SINGH, U. Chandra; KOLLMAN, Peter A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. **Journal of Computational Chemistry** v. 5, n. 2, p. 129–145 , abr. 1984.

SNURR, Randall Q; ADJIMAN, Claire S.; KOFKE, David A. (Orgs.). **Foundations of Molecular Modeling and Simulation.** Singapore: Springer Singapore, 2016. . Acesso em: 14 jan. 2018. (Molecular Modeling and Simulation). .

STEELE, William A. The physical interaction of gases with crystalline solids. **Surface Science** v. 36, n. 1, p. 317–352 , abr. 1973.

TAN, Ziming; GUBBINS, Keith E. Selective adsorption of simple mixtures in slit pores: a model of methane-ethane mixtures in carbon. **The Journal of Physical Chemistry** v. 96, n. 2, p. 845–854 , 1992.

TASCÓN, J. M. D. **Novel carbon adsorbents**. 1. ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2012. 686 p. .

TEMKIN, M. I. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on non-homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. **Zh. Fiz. Khim. J. Phys. Chem.** v. 15, n. 296 , 1941.

TERZYK, Artur P. *et al.* Adsorption from aqueous solutions on opened carbon nanotubes—organic compounds speed up delivery of water from inside. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 11, n. 41, p. 9341 , 2009.

TOVBIN, Yu. K. **The Molecular Theory of Adsorption in Porous Solids**. Boca Raton: CRC Press, 2017. .

TUCKERMAN, Mark E. **Statistical mechanics: theory and molecular simulation**. Reprinted (with corr.) ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2015. (Oxford graduate texts). .978-0-19-852526-4.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnology**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. .

UNGERER, Philippe *et al.* Molecular simulation of the thermophysical properties of fluids: From understanding toward quantitative predictions. **Journal of Molecular Liquids** v. 134, n. 1–3, p. 71–89 , maio 2007.

US EPA. *Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems* . [S.l.]: Office of water. , 2014

US EPA. *Water Treatability Database*. Disponível em: <<https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?processId=2074826383>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

VAN APELDOORN, Marian E. *et al.* Toxins of cyanobacteria. **Molecular Nutrition & Food Research** v. 51, n. 1, p. 7–60 , jan. 2007.

VINCENT, W. F. Cyanobacteria. In: LIKENS, Gene E. (Org.). . **Encyclopedia of Inland Waters**. Oxford: Academic Press, 2009. p. 226–232. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123706263001277>>. 978-0-12-370626-3.

WIESE, Maria *et al.* Neurotoxic Alkaloids: Saxitoxin and Its Analogs. **Marine Drugs** v. 8, n. 7, p. 2185–2211 , 20 jul. 2010.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. 1. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003. .978-0-471-29741-3.

ZAT, Michely; BENETTI, Antonio D. Remoção dos compostos odoríferos geosmina e 2-metilisoborneol de águas de abastecimento através de processos de aeração em cascata, dessorção por ar e nanofiltração. **Engenharia Sanitaria e Ambiental** v. 16, n. 4, p. 353–360, dez. 2011.

ZHOU, Y. **Molecular Dynamics Study of A Water Soluble, Upper Critical Solution Temperature Polymer**. Dissertação (mestrado) – University of Alberta, Department of Chemical and Materials Engineering, Alberta, Canadá, 2014. 108 p.



## ANEXO A – CARGAS DOS MODELOS MOLECULARES

Tabela 45 – Cargas da molécula de BPH calculadas por MUL, HIR e ESP.

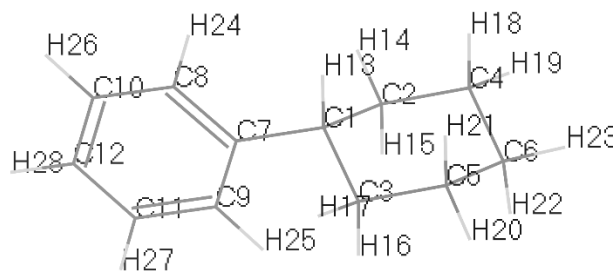
Átomo	MUL	HIR	ESP
C 1	0,1080	0,0045	0,0620
C 2	0,1080	0,0045	0,0550
C 3	-0,1100	-0,0445	-0,1440
C 4	-0,1100	-0,0444	-0,1390
C 5	-0,1100	-0,0445	-0,1420
C 6	-0,1120	-0,0444	-0,1410
C 7	-0,0630	-0,0435	-0,1460
C 8	-0,0630	-0,0435	-0,1500
C 9	-0,0630	-0,0435	-0,1470
C 10	-0,0630	-0,0434	-0,1490
C 11	-0,0780	-0,0446	-0,1260
C 12	-0,0760	-0,0446	-0,1220
H 13	0,0650	0,0410	0,1220
H 14	0,0640	0,0410	0,1210
H 15	0,0650	0,0410	0,1220
H 16	0,0640	0,0410	0,1220
H 17	0,0630	0,0451	0,1350
H 18	0,0630	0,0450	0,1360
H 19	0,0630	0,0451	0,1360
H 20	0,0630	0,0451	0,1360
H 21	0,0610	0,0448	0,1300
H 22	0,0610	0,0449	0,1290

10 Å

Fonte: próprio autor.

Tabela 46 – Cargas da molécula de PCH calculadas por MUL, HIR e ESP.

Átomo	MUL	HIR	ESP
C 1	-0,1380	-0,0127	0,0290
C 2	-0,1390	-0,0568	-0,1600
C 3	-0,1440	-0,0568	-0,1790
C 4	-0,1490	-0,0554	-0,1330
C 5	-0,1490	-0,0552	-0,1200
C 6	-0,1420	-0,0560	-0,1300
C 7	0,1460	0,0114	0,1560
C 8	-0,0910	-0,0495	-0,2410
C 9	-0,1030	-0,0467	-0,3130
C 10	-0,0640	-0,0466	-0,0550
C 11	-0,0640	-0,0461	-0,0370
C 12	-0,0780	-0,0493	-0,2180
H 13	0,0690	0,0269	0,0630
H 14	0,0800	0,0301	0,0580
H 15	0,0730	0,0262	0,0840
H 16	0,0750	0,0261	0,0870
H 17	0,0810	0,0304	0,0630
H 18	0,0730	0,0272	0,0730
H 19	0,0760	0,0322	0,0600
H 20	0,0760	0,0320	0,0570
H 21	0,0730	0,0272	0,0710
H 22	0,0720	0,0271	0,0760
H 23	0,0760	0,0312	0,0540
H 24	0,0540	0,0385	0,1230
H 25	0,0610	0,0385	0,1570
H 26	0,0590	0,0430	0,1180
H 27	0,0590	0,0428	0,1160
H 28	0,0580	0,0425	0,1410

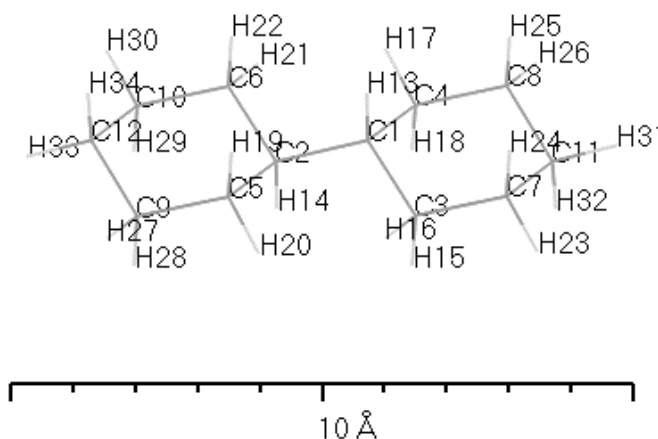


10 Å

Fonte: próprio autor.

Tabela 47 – Cargas da molécula de BCHg-1 (*anti*) calculadas por MUL, HIR e ESP.

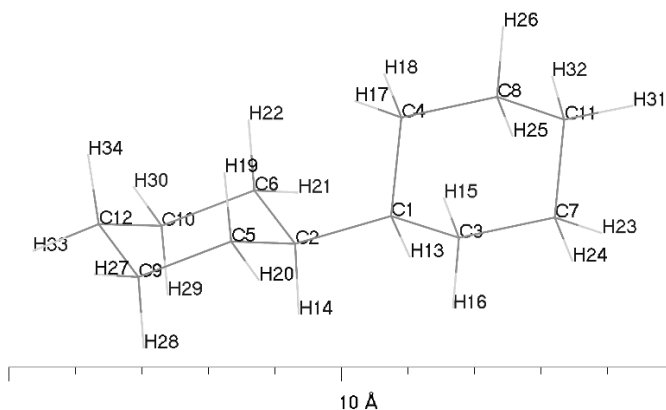
Átomo	MUL	HIR	ESP
C 1	-0,0720	-0,0125	-0,0710
C 2	-0,0720	-0,0125	-0,0710
C 3	-0,1470	-0,0579	-0,1110
C 4	-0,1470	-0,0579	-0,1110
C 5	-0,1470	-0,0579	-0,1110
C 6	-0,1470	-0,0579	-0,1110
C 7	-0,1430	-0,0558	-0,1430
C 8	-0,1430	-0,0558	-0,1430
C 9	-0,1430	-0,0558	-0,1430
C 10	-0,1430	-0,0558	-0,1430
C 11	-0,1430	-0,0573	-0,1170
C 12	-0,1430	-0,0573	-0,1170
H 13	0,0600	0,0220	0,0770
H 14	0,0600	0,0220	0,0770
H 15	0,0660	0,0251	0,0710
H 16	0,0870	0,0284	0,0460
H 17	0,0870	0,0284	0,0460
H 18	0,0660	0,0251	0,0710
H 19	0,0660	0,0251	0,0710
H 20	0,0870	0,0284	0,0460
H 21	0,0870	0,0284	0,0460
H 22	0,0660	0,0251	0,0710
H 23	0,0730	0,0302	0,0560
H 24	0,0700	0,0264	0,0740
H 25	0,0700	0,0264	0,0740
H 26	0,0730	0,0302	0,0560
H 27	0,0730	0,0302	0,0560
H 28	0,0700	0,0264	0,0740
H 29	0,0700	0,0264	0,0740
H 30	0,0730	0,0302	0,0560
H 31	0,0730	0,0301	0,0510
H 32	0,0700	0,0264	0,0720
H 33	0,0730	0,0301	0,0510
H 34	0,0700	0,0264	0,0720



Fonte: próprio autor.

Tabela 48 – Cargas da molécula de BCHg-6 (*gauche*) calculadas por MUL, HIR e ESP.

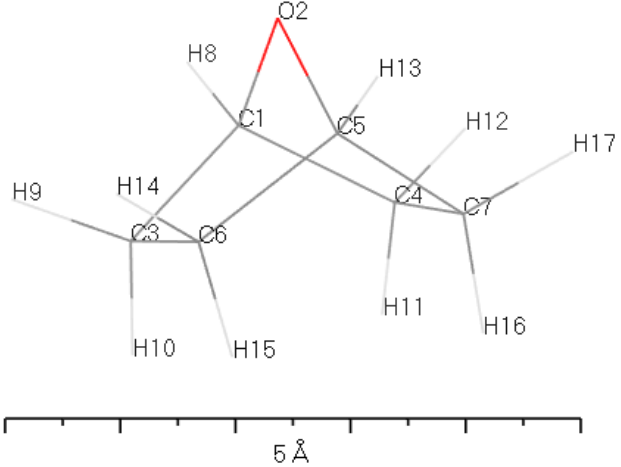
Átomo	MUL	HIR	ESP
C 1	-0,0700	-0,0123	-0,0750
C 2	-0,0700	-0,0123	-0,0780
C 3	-0,1480	-0,0580	-0,1900
C 4	-0,1580	-0,0584	-0,0890
C 5	-0,1470	-0,0581	-0,1870
C 6	-0,1590	-0,0584	-0,0940
C 7	-0,1450	-0,0558	-0,1410
C 8	-0,1430	-0,0554	-0,1520
C 9	-0,1460	-0,0558	-0,1460
C 10	-0,1430	-0,0554	-0,1490
C 11	-0,1420	-0,0565	-0,1350
C 12	-0,1420	-0,0565	-0,1370
H 13	0,0670	0,0231	0,0940
H 14	0,0670	0,0231	0,0950
H 15	0,0790	0,0251	0,1090
H 16	0,0720	0,0277	0,0620
H 17	0,0800	0,0276	0,0320
H 18	0,0760	0,0256	0,0710
H 19	0,0790	0,0251	0,1090
H 20	0,0720	0,0277	0,0610
H 21	0,0810	0,0275	0,0330
H 22	0,0750	0,0256	0,0730
H 23	0,0720	0,0299	0,0600
H 24	0,0710	0,0263	0,0820
H 25	0,0710	0,0264	0,0760
H 26	0,0730	0,0299	0,0610
H 27	0,0730	0,0298	0,0620
H 28	0,0710	0,0263	0,0830
H 29	0,0710	0,0264	0,0760
H 30	0,0730	0,0299	0,0610
H 31	0,0730	0,0296	0,0580
H 32	0,0720	0,0268	0,0780
H 33	0,0730	0,0296	0,0580
H 34	0,0720	0,0268	0,0790



Fonte: próprio autor.

Tabela 49 – Cargas da molécula de ECH calculadas por MUL, HIR e ESP.

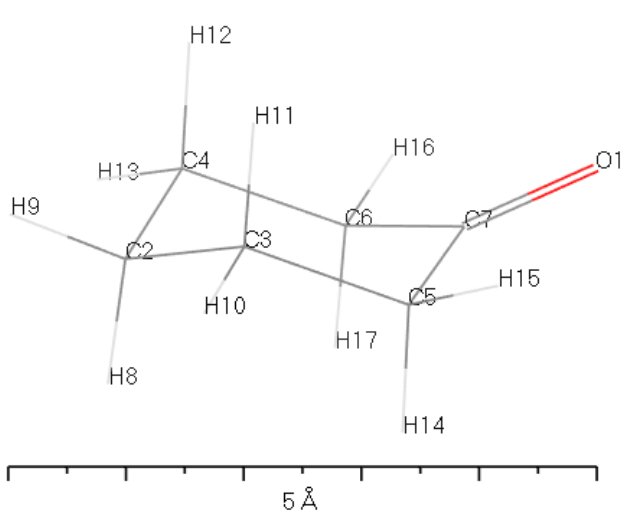
Átomo	MUL	HIR	ESP
C 1	0,1370	0,0413	0,1300
O 2	-0,4830	-0,1721	-0,3380
C 3	-0,1540	-0,0649	-0,1860
C 4	-0,1470	-0,0654	-0,1780
C 5	0,1370	0,0413	0,1300
C 6	-0,1470	-0,0654	-0,1820
C 7	-0,1540	-0,0650	-0,1900
H 8	0,0660	0,0438	0,0740
H 9	0,0900	0,0345	0,0840
H 10	0,0800	0,0315	0,0850
H 11	0,0790	0,0317	0,0760
H 12	0,0900	0,0344	0,0860
H 13	0,0660	0,0437	0,0740
H 14	0,0900	0,0344	0,0870
H 15	0,0790	0,0317	0,0770
H 16	0,0800	0,0316	0,0850
H 17	0,0900	0,0345	0,0860



Fonte: próprio autor.

Tabela 50 – Cargas da molécula de CHE calculadas por MUL, HIR e ESP.

Átomo	MUL	HIR	ESP
O 1	-0,3790	-0,2498	-0,4670
C 2	-0,1560	-0,0558	-0,2000
C 3	-0,1630	-0,0507	0,0160
C 4	-0,1630	-0,0507	0,0170
C 5	-0,2190	-0,0611	-0,2170
C 6	-0,2190	-0,0611	-0,2190
C 7	0,3690	0,1501	0,4840
H 8	0,0780	0,0299	0,0780
H 9	0,0870	0,0371	0,0560
H 10	0,0880	0,0373	0,0300
H 11	0,0900	0,0336	0,0450
H 12	0,0900	0,0336	0,0450
H 13	0,0880	0,0373	0,0290
H 14	0,0980	0,0434	0,0790
H 15	0,1060	0,0425	0,0720
H 16	0,1070	0,0425	0,0730
H 17	0,0980	0,0434	0,0800

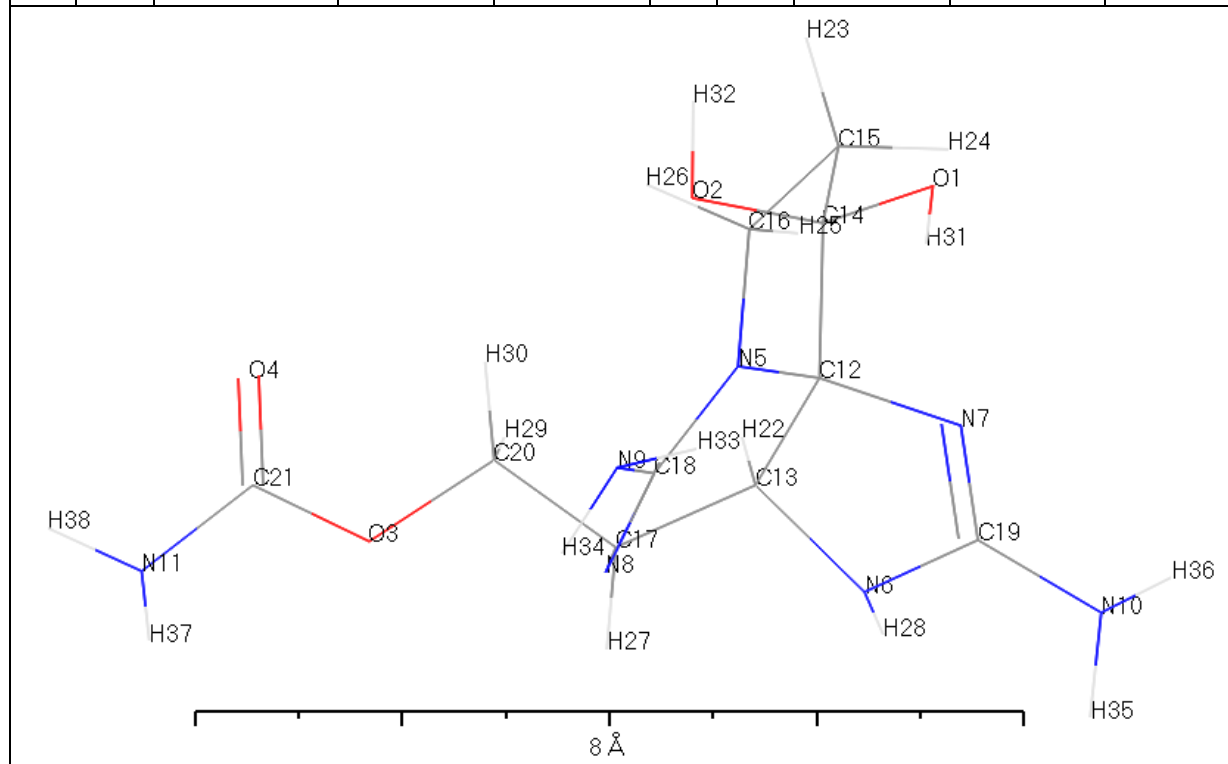


The diagram shows the chemical structure of CHE (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>O) with atoms numbered O1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, H8, H9, H10, H11, H12, H13, H14, H15, H16, and H17. A scale bar indicates 5 Å.

Fonte: próprio autor.

Tabela 51 – Cargas da molécula de STX calculadas por MUL, HIR e ESP.

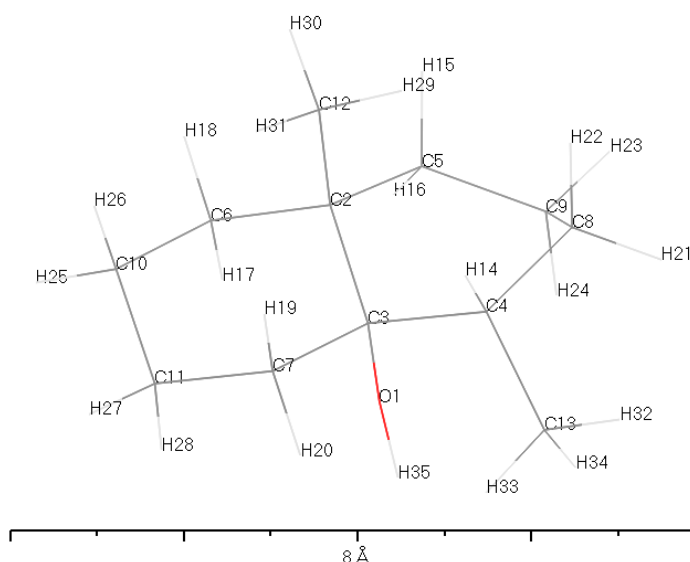
Átomo	MUL	HIR	ESP	Átomo	MUL	HIR	ESP
O 1	-0,4880	-0,2101	-0,5830	C 20	0,1100	0,0060	-0,1160
O 2	-0,4950	-0,1977	-0,7550	C 21	0,5740	0,1919	0,6740
O 3	-0,4450	-0,1127	-0,3140	H 22	0,0900	0,0278	0,0790
O 4	-0,4680	-0,2999	-0,5100	H 23	0,0860	0,0418	0,1090
N 5	-0,2610	-0,0608	-0,3200	H 24	0,1270	0,0420	0,1230
N 6	-0,3050	-0,1273	-0,6570	H 25	0,0850	0,0343	0,1390
N 7	-0,2920	-0,2499	-0,8290	H 26	0,0990	0,0339	0,1480
N 8	-0,3390	-0,2482	-0,8040	H 27	0,0850	0,0272	0,0090
N 9	-0,3890	-0,1807	-0,8370	H 28	0,1830	0,1211	0,3800
N 10	-0,3950	-0,1742	-0,8530	H 29	0,0860	0,0306	0,0780
N 11	-0,3660	-0,1674	-0,8210	H 30	0,1050	0,0281	0,1450
C 12	0,0780	0,0754	0,9570	H 31	0,2550	0,1474	0,3790
C 13	-0,0620	0,0173	-0,2650	H 32	0,2610	0,1535	0,4500
C 14	0,4680	0,1300	0,3360	H 33	0,1850	0,1158	0,3440
C 15	-0,1890	-0,0664	-0,1820	H 34	0,1900	0,1188	0,3820
C 16	-0,0400	-0,0104	-0,2840	H 35	0,1940	0,1256	0,3660
C 17	-0,0040	0,0045	0,5670	H 36	0,1970	0,1292	0,4010
C 18	0,3360	0,1218	0,6370	H 37	0,1990	0,1291	0,3710
C 19	0,3450	0,1220	0,6800	H 38	0,2010	0,1331	0,3780



Fonte: próprio autor.

Tabela 52 – Cargas da molécula de GEO calculadas por MUL, HIR e ESP.

		MUL	HIR	ESP
O	1	-0,5010	-0,1982	-0,5850
C	2	-0,0530	0,0284	0,5600
C	3	0,2190	0,0860	0,2990
C	4	-0,0820	-0,0172	0,2750
C	5	-0,1270	-0,0583	-0,4010
C	6	-0,1320	-0,0603	-0,2600
C	7	-0,1700	-0,0658	-0,2450
C	8	-0,1620	-0,0576	-0,3770
C	9	-0,1550	-0,0603	0,0720
C	10	-0,1580	-0,0568	-0,1100
C	11	-0,1370	-0,0588	-0,1580
C	12	-0,2470	-0,1036	-0,7270
C	13	-0,2640	-0,1024	-0,6540
H	14	0,0790	0,0270	-0,0180
H	15	0,0720	0,0248	0,1000
H	16	0,0830	0,0293	0,0820
H	17	0,0990	0,0258	0,0940
H	18	0,0690	0,0274	0,0530
H	19	0,0800	0,0288	0,0700
H	20	0,0780	0,0262	0,0680
H	21	0,0750	0,0288	0,1000
H	22	0,0800	0,0249	0,0960
H	23	0,0710	0,0288	0,0340
H	24	0,0960	0,0218	0,0230
H	25	0,0760	0,0316	0,0660
H	26	0,0720	0,0247	0,0550
H	27	0,0710	0,0294	0,0720
H	28	0,0830	0,0249	0,0680
H	29	0,0930	0,0291	0,1590
H	30	0,0840	0,0324	0,1710
H	31	0,0890	0,0276	0,1760
H	32	0,0900	0,0365	0,1760
H	33	0,0840	0,0288	0,1430
H	34	0,0910	0,0312	0,1630
H	35	0,2550	0,1381	0,3610

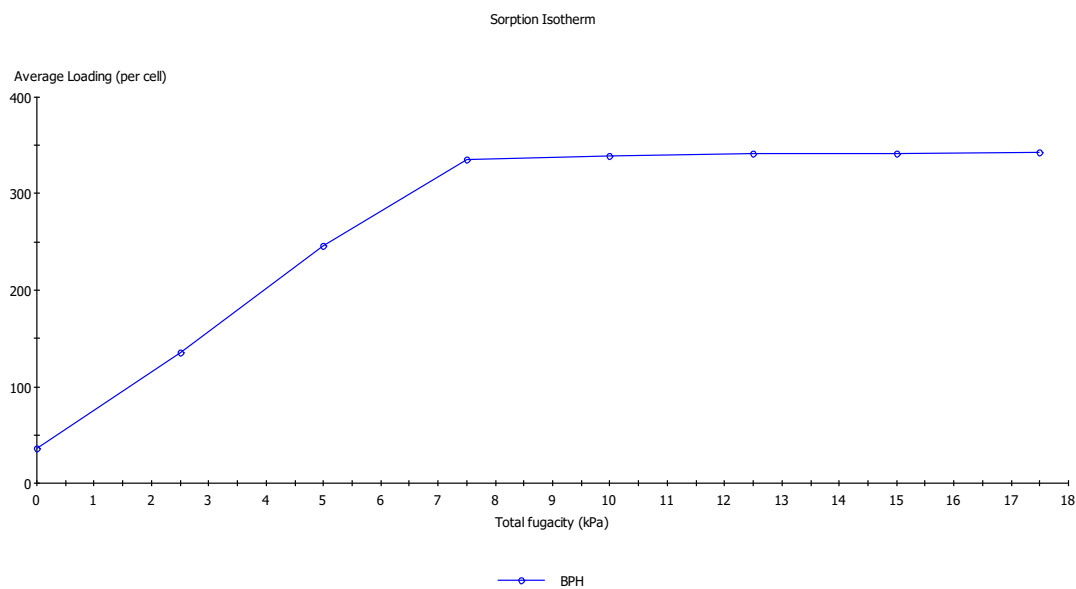


Fonte: próprio autor.



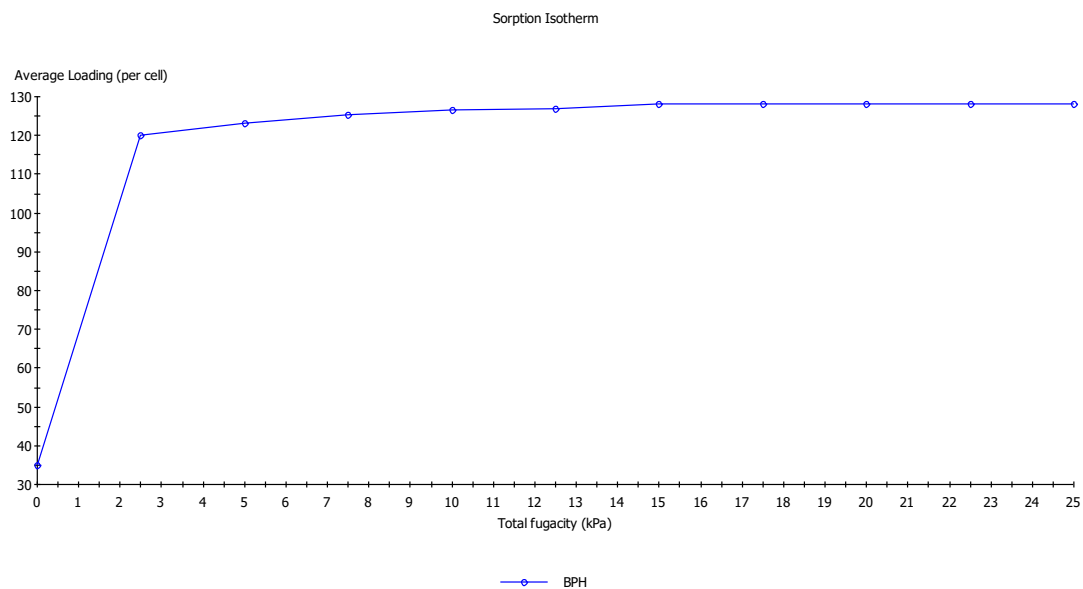
## ANEXO B – ISOTERMAS PRELIMINARES DE BPH, PCH E BCH

Gráfico 30 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 70,0 Å.



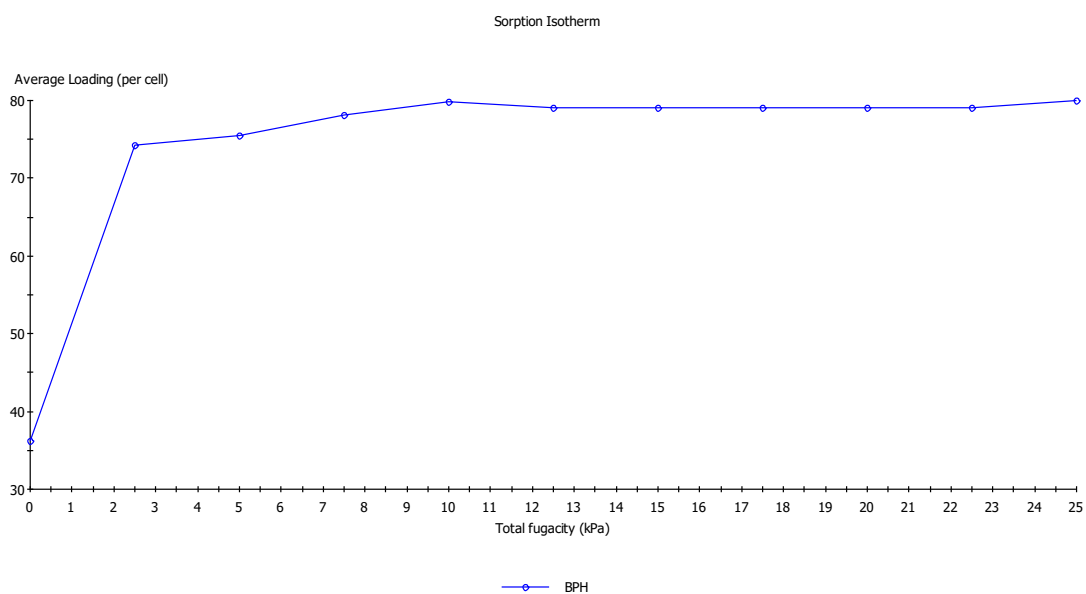
Fonte: próprio autor.

Gráfico 31 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 27,9 Å.



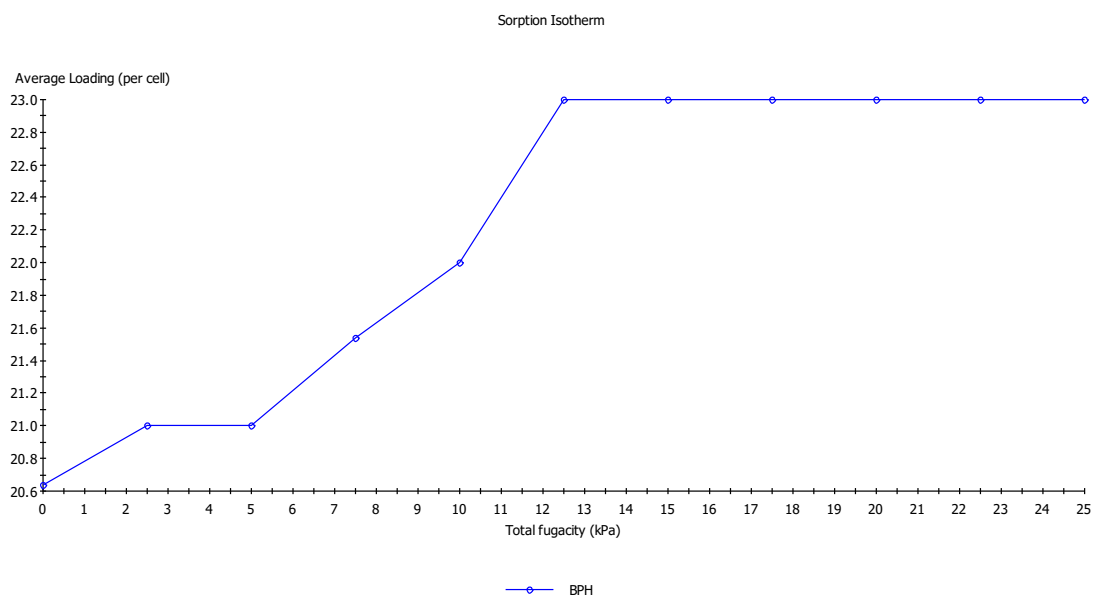
Fonte: próprio autor.

Gráfico 32 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 18,5 Å.



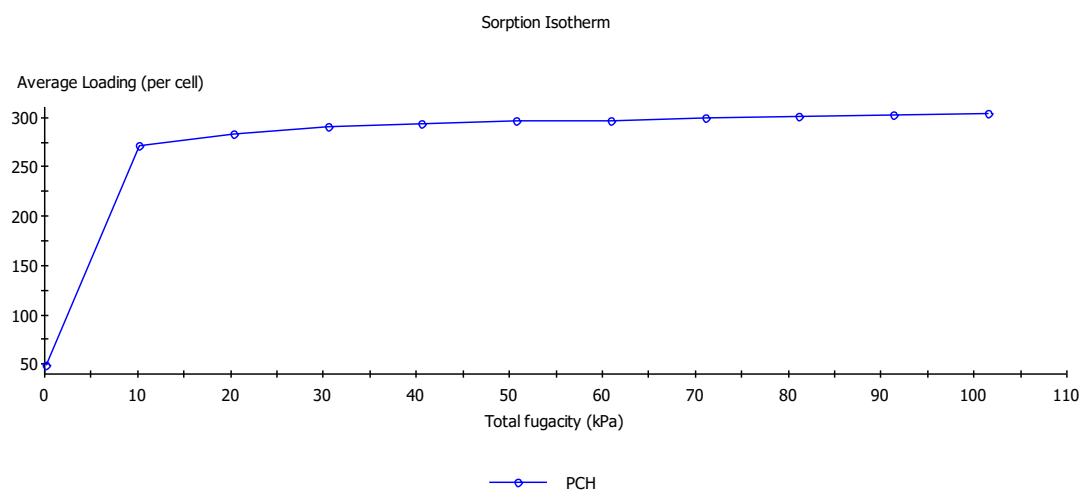
Fonte: próprio autor.

Gráfico 33 – BPH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 8,9 Å.



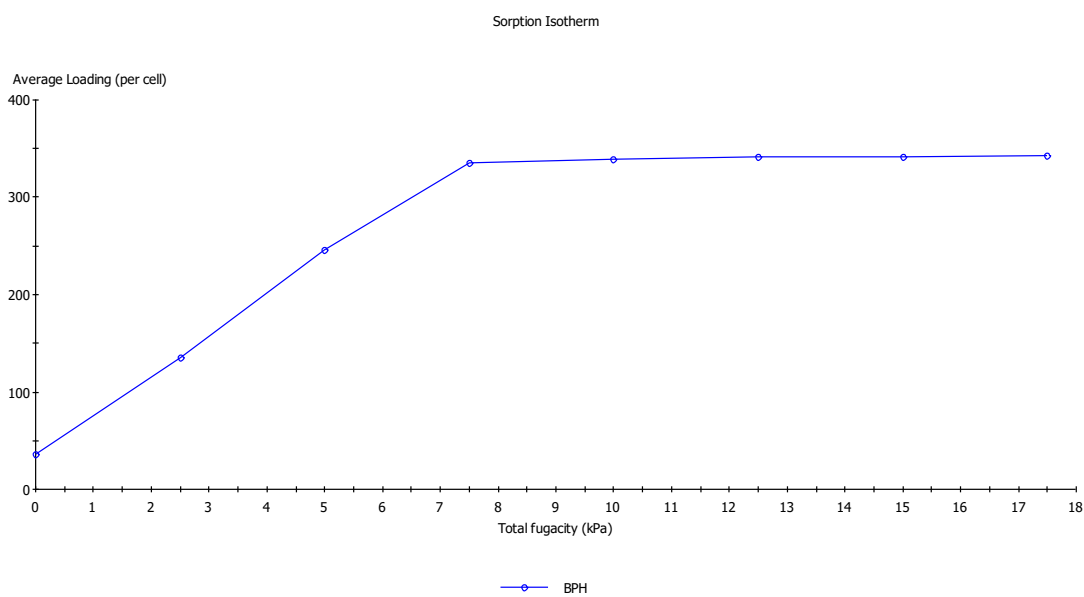
Fonte: próprio autor.

Gráfico 34 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 70,0 Å.



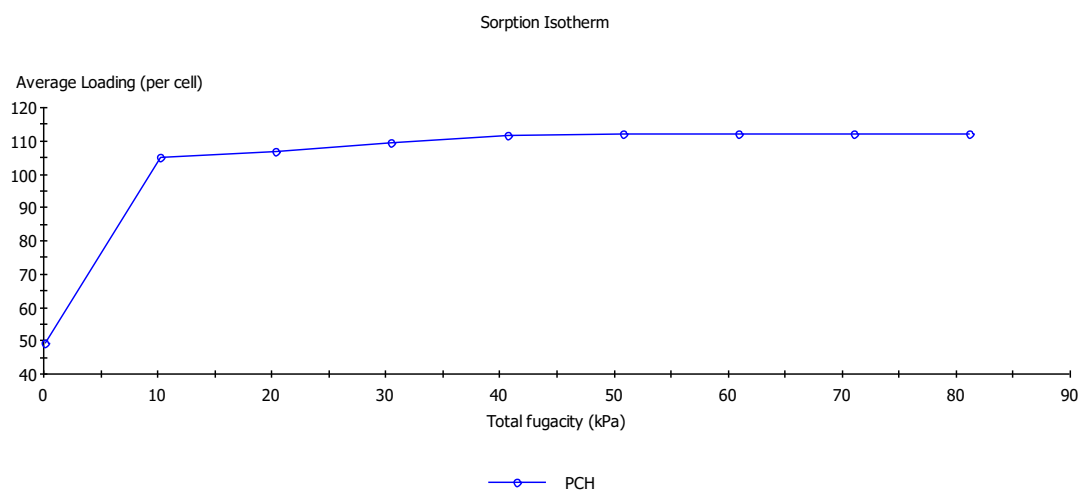
Fonte: próprio autor.

Gráfico 35 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 70,0 Å.



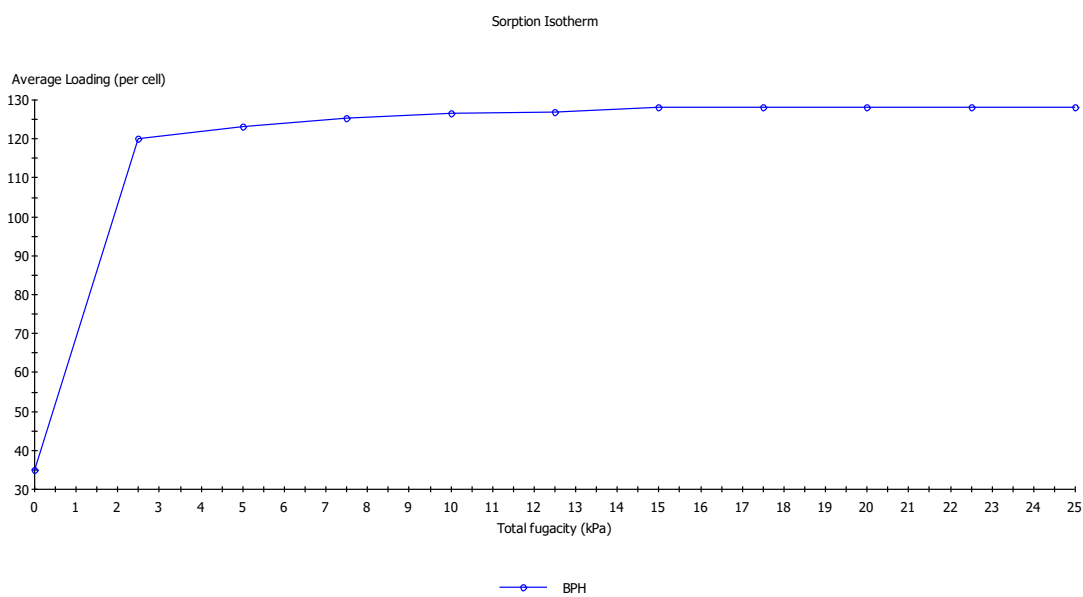
Fonte: próprio autor.

Gráfico 36 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 27,9 Å.



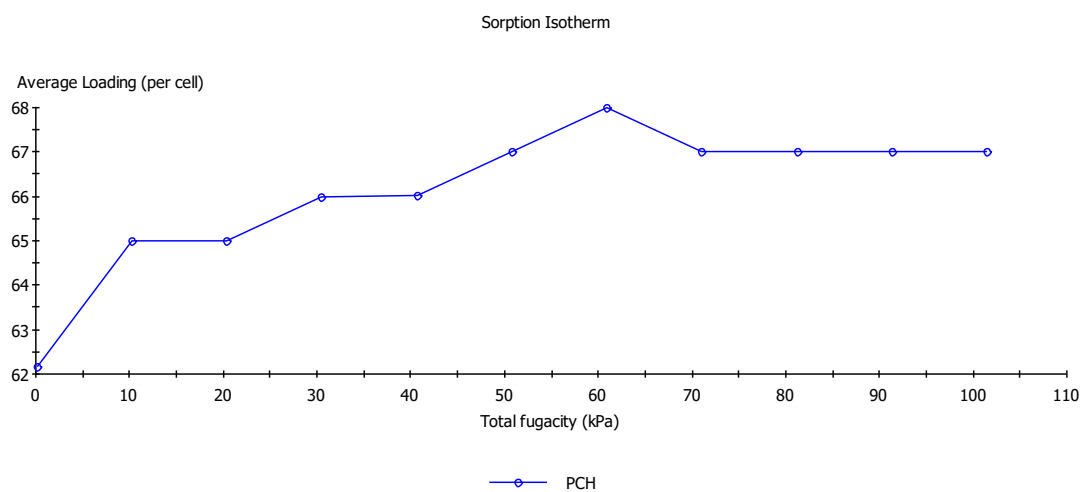
Fonte: próprio autor.

Gráfico 37 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 27,9 Å.



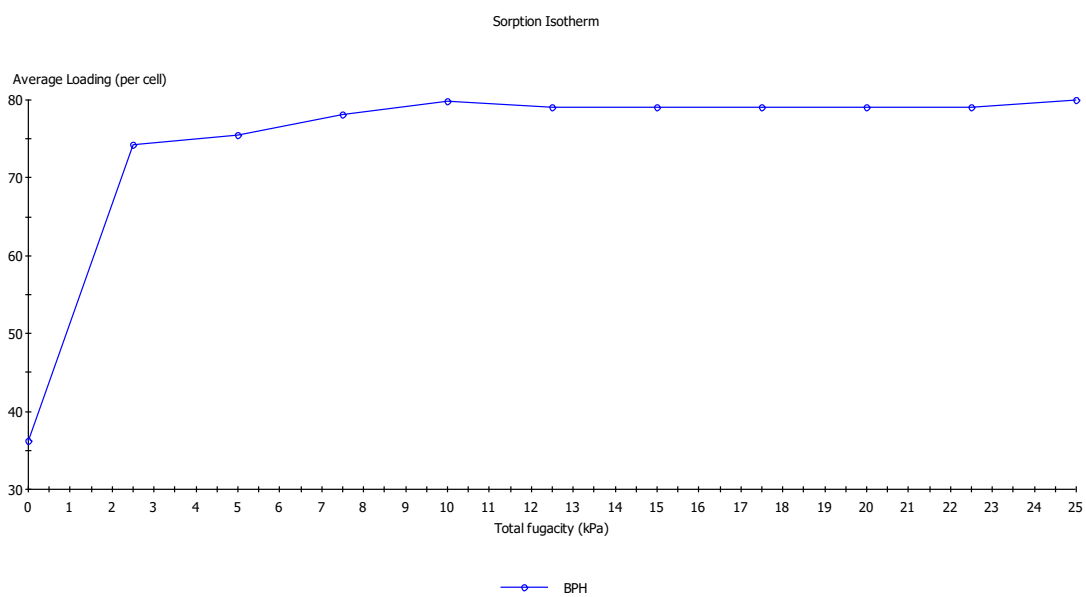
Fonte: próprio autor.

Gráfico 38 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 18,5 Å.



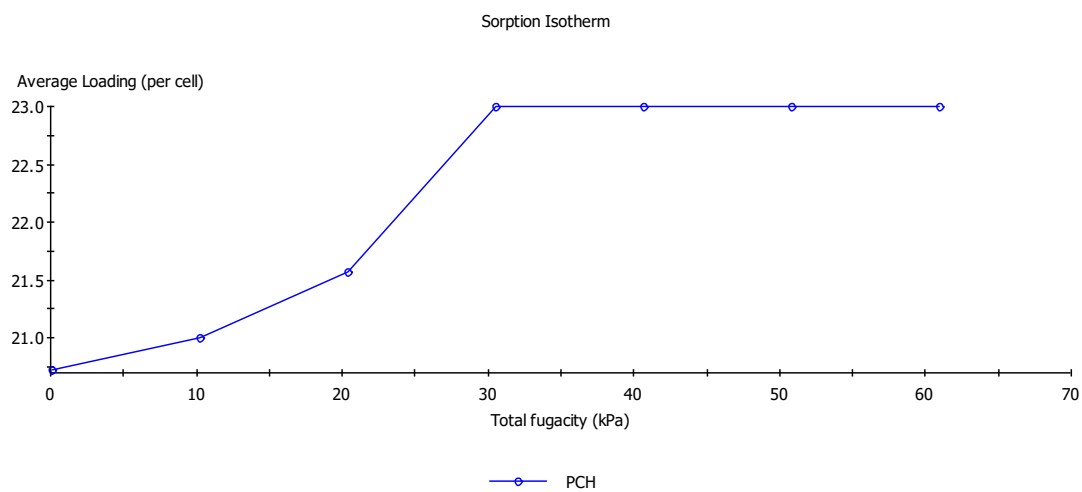
Fonte: próprio autor.

Gráfico 39 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 18,5 Å.



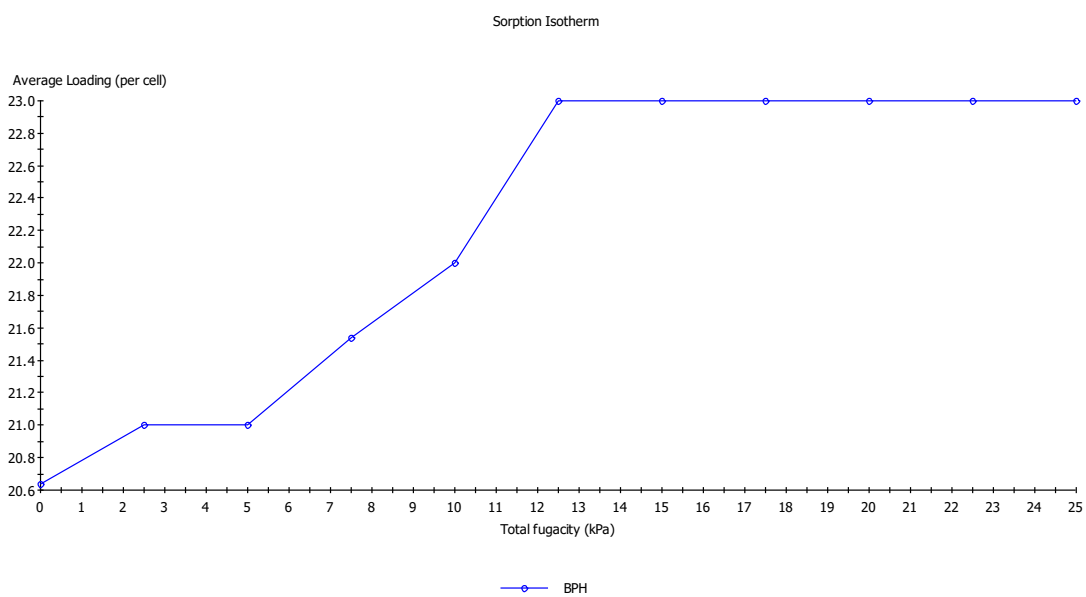
Fonte: próprio autor.

Gráfico 40 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 8,9 Å.



Fonte: próprio autor.

Gráfico 41 – PCH com UFF (sólido-fluido e fluido-fluido) e MUL no poro de 8,9 Å.



Fonte: próprio autor.