



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Marina Barbosa da Silva

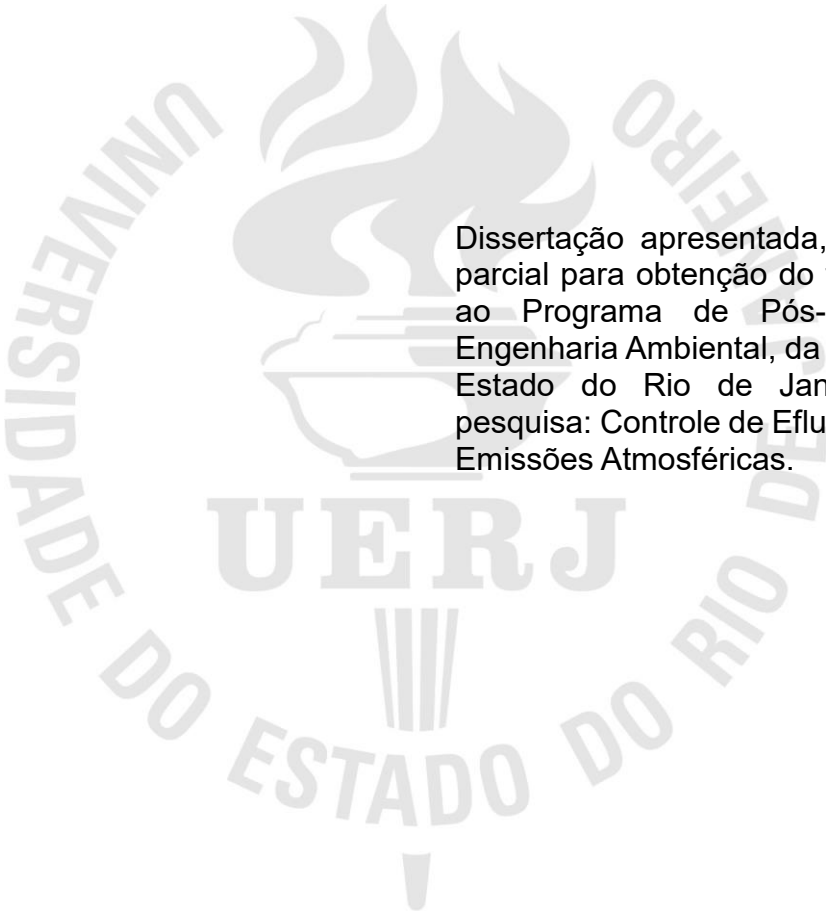
**Processos sortivos como etapa de tratamento de águas
contaminadas com saxitoxinas: Um olhar baseado na literatura e
desafios laboratoriais**

Rio de Janeiro

2023

Marina Barbosa da Silva

Processos sortivos como etapa de tratamento de águas contaminadas com saxitoxinas: Um olhar baseado na literatura e desafios laboratoriais



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de pesquisa: Controle de Efluentes Líquidos e Emissões Atmosféricas.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marcia Marques Gomes

Coorientador: Dr. Marco Tadeu Gomes Vianna

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Marina Barbosa da.
Processos sortivos como etapa de tratamento de águas
contaminadas com saxitoxinas: um olhar baseado na literatura e
desafios laboratoriais / Marina Barbosa da Silva. – 2023.
114 f.

Orientadora: Marcia Marques Gomes.
Coorientador: Marco Tadeu Gomes Vianna.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Águas residuais - Purificação -
Teses. 3. Água - Poluição - Teses. I. Gomes, Marcia Marques. II.
Vianna, Marco Tadeu Gomes. III. Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 628.161.2

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Marina Barbosa da Silva

Processos sortivos como etapa de tratamento de águas contaminadas com saxitoxinas: Um olhar baseado na literatura e desafios laboratoriais

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de pesquisa: Controle de Efluentes Líquidos e Emissões Atmosféricas.

Aprovado em:

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Marcia Marques Gomes (orientadora)

Faculdade de Engenharia – UERJ

Dr. Marco Tadeu Gomes Vianna (coorientador)

Consultor Ambiental

Prof^a. Dr^a. Luisa Luz Marçal

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Frederico Goytacazes de Araujo

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Àqueles com quem não posso partilhar, como gostaria, a alegria de concluir esta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A todos que foram amigos neste período que durou o curso e me apoiaram, cada um a seu modo, para que eu conseguisse realizar todo o trabalho necessário durante o mestrado.

Agradeço em especial ao meu amor Eduardo, por ter dado todo o suporte emocional que precisei mesmo com todas as dificuldades que tivemos.

Ao meu amigo Gustavo, por ter ouvido todas as minhas lamúrias e ter me dado suporte do jeitinho dele.

Aos meus orientadores, professora Marcia Marques e Dr. Marco Tadeu Gomes Vianna, que confiaram em mim para realizar esse trabalho e me ajudaram a confiar nas minhas próprias capacidades para esta pesquisa.

À minha psicoterapeuta Barbara que contribuiu para que tudo fosse possível.

Aos meus colegas de trabalho do Instituto de Química da UERJ Felipe e Thiago por todas as conversas para clarear a mente e ajuda para fazer algo que eu precisava, ou simplesmente para eu ter tempo para a escrita e para as atividades no laboratório das atividades do mestrado, e também para me acalmar sempre que precisei.

Aos colegas técnicos do LABIFI da Faculdade de Engenharia da UERJ, Rodrigo Coutinho da Silva e Henrique Hoshima, por toda a ajuda e esforço hercúleo que fizemos em conjunto no trabalho experimental e na cromatografia, bem como todas as conversas e momentos de descontração quando as coisas não saíam como planejávamos.

Ao chefe dos laboratórios em que trabalho no Instituto de Química da UERJ, professor Marcos Costa, pelo apoio em todos os momentos e pela orientação informal.

Às minhas colegas de curso Agatha e Marina, com quem troquei ideias e sugestões diversas, além de elas terem sido meu ombro amigo diversas vezes.

À EMBRAPA SINOP por ter disponibilizado o biocarvão utilizado nos estudos preliminares.

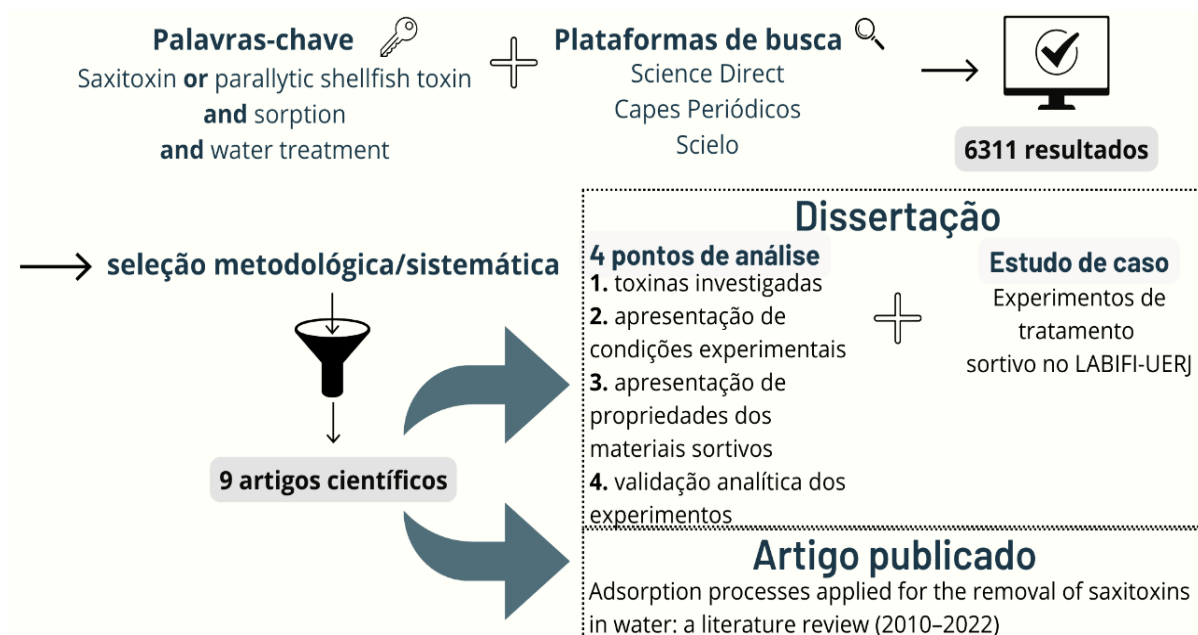
À UERJ pela bolsa PROATEC durante os primeiros meses de mestrado e ao PEAMB por me proporcionarem a possibilidade de realizar o curso de Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental.

Conhecimento é apenas poder potencial. Torna-se poder apenas quando, e se, for organizado em planos de ação definidos e direcionado para um fim definido.

Napoleon Hill, Think and Grow Rich, 1937

RESUMO GRÁFICO DO TRABALHO REALIZADO DURANTE O CURSO

Figura 1 - Resumo gráfico do trabalho realizado durante o curso de mestrado.



RESUMO

SILVA, Marina Barbosa da. *Processos sortivos como etapa de tratamento de águas contaminadas com saxitoxinas: um olhar baseado na literatura e desafios laboratoriais*. 2023. 114 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Um conjunto de fatores e processos resultam na entrada e acúmulo de nutrientes em açudes e reservatórios sendo os mais relevantes, o despejo de esgoto sem tratamento ou com tratamento insuficiente, assim como o escoamento (*runoff*) de áreas agrícolas. Tais fatores, quando associados à radiação solar intensa e temperatura elevada - típicos no verão – podem levar ao fenômeno da eutrofização, com a proliferação de cianobactérias produtoras de diferentes toxinas. Dentre estas, destacam-se as saxitoxinas, que é um grupo de substâncias neurotóxicas com potencial letal para humanos e outros mamíferos. Como as estações de tratamento de água (ETAs) convencionais apresentam baixa eficiência na remoção de tais toxinas dissolvidas, a presença de tais substâncias na água causa preocupação. Os processos sortivos se mostram relativamente eficazes na remoção dessas substâncias em uma etapa final do tratamento de água. Com isso, identifica-se uma necessidade de consolidação do conhecimento existente sobre o tema e, portanto, este trabalho visa levantar e analisar estudos disponíveis na literatura recente sobre tratamento sortivo de águas contaminadas com saxitoxinas, trazendo informações úteis para tomadores de decisão e trabalhos futuros. Apresenta-se também um estudo preliminar no LABIFI-UERJ, com experimentos de tratamento por processo sortivo para remoção de saxitoxina de água ultrapura fortificada, com detecção por LC-MS/MS, com uso de carvão ativado, bucha vegetal (i.e. *Luffa cylindrica*) e biocarvão de casca de laranja. Do estudo da literatura feito, revela-se que há uma grande necessidade de aprofundamento das investigações sobre o tratamento sortivo das mais diversas substâncias que formam este grupo de toxinas, sempre explicitando as condições experimentais aplicadas para permitir a comparação entre opções de tratamento. Identifica-se como essencial uma caracterização mais detalhada dos adsorventes utilizados no tratamento para identificação das propriedades mais relevantes ao processo sortivo. O uso de carvões ativados se mostrou mais interessante entre os materiais pesquisados recentemente, mesmo os originados de materiais naturais como casca de coco. Ainda, observa-se que, no geral, os mecanismos sortivos para as saxitoxinas podem ser tanto por quimissorção quanto por fisissorção. Do estudo de caso, fica clara a necessidade de uso metodologia analítica bem estabelecida para que o estudo de tratabilidade destas substâncias possa ser feito com resultados confiáveis. Por fim, tanto no Estudo de Caso, quanto na investigação da literatura, destaca-se a grande relevância do uso de ferramentas de validação experimental – como replicatas, ensaios controle, curva analítica, uso de material padrão certificado e ensaio em branco –, de forma a garantir a confiabilidade do tratamento realizado. Ainda, é ressaltada a importância de se realizar os estudos de tratamento com concentrações adequadas e de relevância ambiental das toxinas nos experimentos, de maneira que venha a se obter no mínimo níveis seguros destas substâncias após o tratamento, para garantir a segurança hídrica às populações.

Palavras-chave: Saxitoxinas. Água contaminada. Processos sortivos. Tratamento de água.

ABSTRACT

SILVA, Marina Barbosa da. *Sorptive processes as a treatment step for water contaminated with saxitoxins: a look based on literature and laboratory challenges*. 2023. 114 f. Master Thesis (Professional Master's Degree in Environmental Engineering) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A set of factors and processes result in the entry and accumulation of nutrients in dams and reservoirs, the most relevant being the dumping of untreated or insufficiently treated sewage, as well as runoff from agricultural areas. Such factors, when associated with intense solar radiation and high temperatures - typical in summer - can lead to the phenomenon of eutrophication, with the proliferation of cyanobacteria that produce different toxins. Among these, saxitoxins stand out, which is a group of neurotoxic substances with lethal potential for humans and other mammals. As conventional water treatment plants (WTPs) have low efficiency in removing such dissolved toxins, the presence of such substances in water causes concern. Sorption processes are relatively effective in removing these substances in a final stage of water treatment. With this, a need to consolidate existing knowledge on the topic is identified and therefore this work aims to survey and analyze studies available in recent literature on sorptive treatment of water contaminated with saxitoxins, providing useful information for decision makers and future work. A preliminary study at LABIFI-UERJ is also presented, with treatment experiments using a sorption process to remove saxitoxin from fortified ultrapure water, with detection by LC-MS/MS, using activated carbon, loofah (i.e. *Luffa cylindrica*) and orange peel biochar. From the literature study carried out, it is revealed that there is a great need for further investigation into the sorption treatment of the most diverse substances that make up this group of toxins, always explaining the experimental conditions applied to allow comparison between treatment options. A more detailed characterization of the adsorbents used in the treatment is identified as essential to identify the most relevant properties to the sorptive process. The use of activated carbons proved to be the most interesting among the materials recently researched, even those originating from natural materials such as coconut shells. Furthermore, it is observed that, in general, the sorption mechanisms for saxitoxins can be either chemisorption or physisorption. From the case study, it is clear the need to use well-established analytical methodology so that the treatability study of these substances can be carried out with reliable results. Finally, both in the Case Study and in the literature investigation, the great relevance of using experimental validation tools is highlighted – such as replicates, control tests, analytical curve, use of certified standard material and blank test –, in order to guarantee the reliability of the treatment carried out. Furthermore, the importance of carrying out treatment studies with adequate and environmentally relevant concentrations of toxins in the experiments is highlighted, so that at least safe levels of these substances are obtained after treatment, to guarantee water security for populations.

Keywords: Saxitoxins. Contaminated water. Sorption process. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resumo gráfico do trabalho realizado durante o curso de mestrado.	7
Figura 2 - Ilustração de corpo hídrico em eutrofização com liberação de saxitoxinas no ambiente.	19
Figura 3 - Estrutura química chave das saxitoxinas. Os grupamentos químicos em destaque (R1, R2, R3 e R4) diferenciam os congêneres.	24
Figura 4- Especificação molecular da saxitoxina em fração molar da espécie com a variação do pH	26
Figura 5- Ilustração de como ocorre o processo sortivo e o equilíbrio do sorbato entre as fases.	31
Figura 6 - Resumo das etapas da metodologia aplicada à seleção e análise dos artigos estudados nesta dissertação.	41
Figura 7 - Número de experimentos distintos por toxina	45
Figura 8 - Imagem do produto de código comercial BCR-543, da Sigma Aldrich.	76
Figura 9 - Imagem de ampola do produto.	77
Figura 10 - Resumo gráfico dos procedimentos realizados para o preparo da curva analítica e dos experimentos sortivos de remoção de saxitoxinas de águas contaminadas artificialmente.	78
Figura 11 - Imagens dos materiais sortivos utilizados.	80
Figura 12 - Balança analítica disponível no LABIFI-UERJ.	81
Figura 13 - Experimento laboratorial montado de tratamento sortivo de remoção de saxitoxina em água contaminada artificialmente.	82
Figura 14 – Utensílios analíticos usados neste estudo preliminar. a) Vial, b) insert, c) filtro-seringa.	83
Figura 15 - Equipamento acoplado UPLC-MS/MS disponível no LABIFI-UERJ.	85
Figura 16 - Representação gráfica dos valores de área dos picos cromatográficos (em unidade de milhar) para cada concentração da curva analítica (em $\mu\text{g L}^{-1}$). Acima: “ <i>boxplot</i> ” contendo os dados de área obtidos para cada solução; abaixo: gráfico de dispersão contra a reta de ajuste linear dos dados, apresentada em laranja.	87
Figura 17 – Cromatograma da solução-padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$	90

Figura 18 – Sobreposição de cromatograma de amostra em branco e da solução-padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$	95
Figura 19 - Primeira página do artigo publicado em decorrência e durante o curso de mestrado realizado.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Saxitoxinas e toxicidade relativa.....	25
Tabela 2 - Valores seguros para exposição e consumo e concentrações de saxitoxinas encontradas no ambiente.	28
Tabela 3 - Número de experimentos distintos para cada toxina por artigo encontrado.	46
Tabela 4 - Concentrações máxima e mínima em que todas as toxinas foram investigadas nos tratamentos sortivos dos trabalhos selecionados	47
Tabela 5 – Limites de detecção e de quantificação para as STXs nos artigos selecionados	48
Tabela 6 - Disponibilidade de dados de condições experimentais relevantes ao tratamento sortivo.....	50
Tabela 7 - Disponibilidade de dados de propriedades dos materiais sortivos	53
Tabela 8 - Capacidade sortiva dos materiais estudados na literatura para remoção de saxitoxinas em água contaminada	58
Tabela 9 - Modelos cinéticos identificados na literatura para a sorção de saxitoxinas	64
Tabela 10 - Modelos de equilíbrio identificados na literatura para sorção de saxitoxinas.....	68
Tabela 11 - Parâmetros otimizados do detector MS/MS para saxitoxina.....	84
Tabela 12 - Valores médios de área dos picos analíticos das replicatas (n=3) de injeção das soluções-padrão da curva analítica, seus respectivos desvios-padrão e desvio-padrão relativo	86
Tabela 13 - Parâmetros de ajuste e correlação da curva analítica experimental.....	88
Tabela 15 - Resultados de áreas dos picos de saxitoxina nas amostras após o tratamento sortivo, ao longo do tempo	91
Tabela 16 - Dados originais da curva analítica, obtidos pelo software <i>Waters ACQUITY</i> ®.....	108
Tabela 17 - Dados originais das amostras dos experimentos sortivos, obtidos pelo software <i>Waters ACQUITY</i> ®.....	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Dados relevantes ao tratamento sortivo em laboratório de águas contaminadas com saxitoxinas	34
Quadro 2 - Parâmetros de validação para ensaios experimentais	38
Quadro 3 - Ferramentas de validação experimental identificadas nos artigos encontrados	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C: graus Celsius

AGN: alginato

BL: biocarvão de casca de laranja

CA: carvão ativado

CAP BIT: carvão ativado em pó de origem betuminosa

CAG CC: carvão ativado granular de casca de coco

CAP LIG: carvão ativado em pó de origem linhítca

CAP CM: carvão ativado em pó de cinzas de madeira

CGNR: carragenana refinada

CGNSR: carragenana semirefinada

dc-GTX: decarbamato goniautoxina

dc-neoSTX: decarbamil neosaxitoxina

dc-STX: decarbamil saxitoxina

ETA: estação de tratamento de água

exp: experimental

g: gramas

GTX: goniautoxinas

h: hora

H: amostra do ensaio sortivo em branco

H₀: hipótese nula

L h⁻¹: litros por hora

LABIFI: Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias

LC: *Luffa Cylindrica*, ou bucha vegetal, tratada quimicamente

L µg⁻¹: litro por micrograma

m: média

mg g⁻¹: miligrama por grama

m² g⁻¹: metros quadrados por grama

mg L⁻¹: miligramas por litro

mg_{STX} g_{ads}⁻¹: miligramas de saxitoxina (qualquer molécula do grupo) por grama de adsorvente

min: minutos

mL: mililitro

mL min⁻¹: mililitros por minuto

MPIM-CF: microesfera polimérica impressa molecularmente com cafeína

MPIM-CF/PX: microesfera polimérica impressa molecularmente com cafeína e pentoxifilina

MPNI: microesfera polimérica não impressa

neoSTX: neosaxitoxina

O/C: teor de oxigênio dividido por teor de carbono

PCO: pó de concha de ostra

PIM/GUA: polímero impresso molecularmente com guanosina

PNI: polímero não impresso

POAs: processos oxidativos avançados

PPO: pseudo primeira ordem

PSO: pseudo segunda ordem

PTFE: politetrafluoretileno

pzc: potencial de carga zero

Q_{max}: capacidade sortiva máxima de saxitoxinas no material

S: desvio-padrão

STX: saxitoxina (molécula)

STXs: saxitoxinas (grupo)

T: temperatura

α: nível de significância

μg_{equiv.STX}: microgramas equivalentes de saxitoxina (relativo à toxicidade dessa molécula)

μg L⁻¹: microgramas por litro

μg_{STX} g⁻¹: micrograma de saxitoxina por grama de material sortivo

(-): controle negativo

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
1. OBJETIVOS	23
Objetivo geral	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Saxitoxinas: metabólitos, contaminantes aquáticos e agentes tóxicos	24
2.1.1 Definições, toxicidade relativa e regulamentação	24
2.1.2 Presença em águas naturais para abastecimento público	27
2.2 Processos sortivos: conceitos básicos e principais parâmetros de processo em laboratório	28
2.2.1 Dados de processo em experimentos laboratoriais	32
2.1 Parâmetros de validação experimental	37
3. METODOLOGIA	41
3.1. Busca nas plataformas digitais	42
3.2 Exclusões	42
3.3 Critérios de elegibilidade	42
3.3.1 Tipos de trabalhos	42
3.3.2 Abordagem	42
3.4 Avaliação dos artigos encontrados	43
3.4.1 Toxinas investigadas	43
3.4.2 Condições experimentais aplicadas	43
3.4.3 Dados de propriedades dos materiais sortivos	44
3.4.4 Validação experimental dos resultados	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Artigos científicos selecionados	45
4.2. Saxitoxinas estudadas	45
4.3 Condições experimentais investigadas na literatura	49
4.4 Propriedades dos materiais sortivos aplicados nos estudos	52
4.5 Capacidade sortiva dos materiais nos ensaios experimentais da literatura	57
4.6 Mecanismos sortivos para a saxitoxina identificados na literatura	63
4.6.1 Ajuste dos dados experimentais a modelos cinéticos	63
4.6.2 Ajuste dos dados experimentais a modelos de isotermas de sorção	68

4.7	Disponibilidade de ferramentas de validação experimental dos resultados	71
5	ESTUDO DE CASO	75
5.1	Aquisição de solução padrão de saxitoxina (material certificado)	76
5.2	METODOLOGIA	77
5.2.1	Preparo da curva analítica	78
5.2.2	Seleção dos materiais sortivos.....	79
5.2.3	Pesagem dos materiais sortivos.....	80
5.2.4	Montagem dos ensaios de tratamento sortivo	81
5.2.5	Coleta após o tratamento sortivo.....	82
5.2.6	Quantificação de saxitoxina nas amostras tratadas e na curva analítica	83
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
5.3.2	Curva analítica	85
5.3.3	Ensaio sortivos	89
6.	CONCLUSÕES	97
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICE A – Artigo publicado em decorrência e durante o curso de mestrado .	106
	ANEXO A – Resultados analíticos originais da curva analítica	108
	ANEXO B – Resultados analíticos originais após o experimento sortivo	109

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com as mudanças climáticas e aumento de despejo de esgoto nos ambientes aquáticos, corpos hídricos eutrofizados em regiões mais quentes se tornam mais comuns e são o ambiente ideal para a floração excessiva de cianobactérias. Assim, mais locais ao redor do mundo têm um grande potencial de estarem contaminados com estas substâncias tóxicas quando apresentam as cepas de cianobactérias adequadas (ABBAS *et al.*, 2020; NEWCOMBE *et al.*, 2010).

Segundo Davis e Shaw (2009), após a liberação dessas toxinas no ambiente por morte das células de cianobactérias, as saxitoxinas podem se encontrar nas águas de forma dissolvida, que pode ser consumida através de água sem tratamento adequado, ou na forma de sua bioacumulação em organismos como os crustáceos, sendo esta a forma mais conhecida de intoxicação por saxitoxinas.

Uma ilustração do fenômeno explicado por Davis e Shaw (2009) é apresentada na Figura 2, constando na imagem a entrada de nutrientes no corpo hídrico sob intensa luz solar, que pode levar à floração excessiva de cepas de cianobactérias produtoras destas substâncias e a consequente liberação das saxitoxinas no ambiente, provocando danos à fauna, bioacumulação em bivalves e saxitoxinas dissolvidas na água.

Figura 2 - Ilustração de corpo hídrico em eutrofização com liberação de saxitoxinas no ambiente.



Fonte: Imagem autoral.

Descobertas recentes acerca de casos de intoxicação e prejuízos à saúde por consumo de alimentos e águas contaminadas com saxitoxinas vêm provocando uma maior preocupação em torno do assunto de qualidade de águas em relação à presença e concentração segura desses compostos. Os efeitos tóxicos das saxitoxinas envolvem disfunções neurológicas diversas, dentre os quais se destacam a paralisia muscular e respiratória em mamíferos, podendo ser fatal. (TESTAI *et al.*, 2016).

Estas toxinas já foram associadas à intoxicação letal de animais como aves e cães (GIBBLE *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2017; PAPADIMITRIOU *et al.*, 2018; TURNER *et al.*, 2018). Também já foram identificadas nos organismos de peixes e bivalves (CUELLAR-MARTINEZ *et al.*, 2021; GOYA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2017; RAMOS *et al.*, 2021), inclusive em produtos deste tipo disponíveis em mercados (SULEIMAN *et al.*, 2017).

Apesar de o tratamento convencional de águas para abastecimento público ser bastante difundido no Brasil, estudiosos apontam que as tecnologias de tratamento convencional, “envolvendo a coagulação química, floculação, sedimentação ou flotação, e filtração, não apresentam eficiência significativa na remoção de cianotoxinas dissolvidas na água” (VIANA-VERONEZI *et al.*, 2009), de forma que mesmo uma água tratada pode estar contaminada com essas substâncias (DAVIS; SHAW, 2006; NEWCOMBE *et al.*, 2010; CHAE *et al.*, 2019; SCHNEIDER; BLÁHA, 2020;), por vezes acima do limite seguro de $3,0 \mu\text{g}_{\text{equivSTX}} \text{L}^{-1}$ estabelecido pela OMS e corroborado no Brasil pela Portaria GM/MS nº 888 de 04 de maio de 2021.

Em decorrência desta questão de saúde pública, existem diversas pesquisas acerca de métodos de remoção destas substâncias em águas naturais e sintéticas (CARVALHO, 2010; DE JULIO *et al.*, 2010; NICHOLSON *et al.*, 2003; VIANA-VERONEZI *et al.*, 2009). Algumas técnicas que podem ser citadas são a adsorção, a cloração e os processos oxidativos.

Dentre estes tipos de processos, o tratamento sortivo se mostra bastante interessante para este fim por ser um método simples e de fácil aplicação (KULKARNIP; KAWAREP, 2014; WANG; GUO, 2020). Contudo, é essencial que a avaliação do desempenho do tratamento seja rigorosa, tendo em vista o caráter tóxico e potencialmente letal das saxitoxinas.

Para apontar um caminho interessante para este fim, é de suma importância que se possa estudar tratamentos já apresentados em pesquisas científicas realizadas anteriormente. E com isso, ser possível a identificação de questões de estudo e outros pontos relevantes para um tratamento cada vez mais eficiente e bem desenvolvido.

Para que se atenda a estas expectativas no estudo de tratamentos já realizados, deve-se levar em consideração que as metodologias de tratamento sortivo aplicadas nos diferentes estudos sejam similares e, se possível, com validação dos experimentos, para que se possa comparar um e outro trabalho com mais confiabilidade. Vale lembrar que, mesmo em ensaios em laboratório, metodologias precisas e validadas são necessárias para a garantia de desempenho e segurança do tratamento realizado.

Ao final de 2019, um estudo posteriormente publicado (PEDROSA *et al.*, 2020) associou, pela primeira vez, o desfecho/gravidade das más-formações congênitas provocadas pelo vírus do Zika ao cofator da contaminação da água para abastecimento humano pela substância neurotóxica saxitoxina (LISARRALDE; RIBEIRO; 2020). Embora outras regiões do Brasil tenham notificado um número maior de casos durante os surtos de síndrome do Zika entre os anos 2012 e 2016, a região Nordeste foi a que registrou maior porcentagem (88,4%) de exames de imagem cerebral reportando microcefalia (PEDROSA *et al.*, 2020), ao passo que na região Sudeste só 8,7% dos mesmos exames apresentaram a má-formação.

Sabe-se que períodos de seca favorecem a proliferação de cianobactérias (dentre elas, as que produzem saxitoxinas) nos corpos d'água lânticos, como lagos, represas e açudes (LISARRALDE; RIBEIRO; 2020), sendo que tais substâncias não são necessariamente removidas pelos sistemas convencionais de tratamento de água. Em resumo, os estudos encontraram evidências epidemiológicas e laboratoriais que permitiram associar a gravidade da microcefalia observada com a presença simultânea do vírus do Zika e da saxitoxina na água de abastecimento em áreas do Nordeste.

Foi nessa ocasião que (final de 2019), meses antes da COVID-19 ter sido oficialmente anunciada no Brasil, que o Laboratório de Biorremediação, Fitotecnologias e Inovação no Tratamento de Água e Efluentes-LABIFI da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) iniciou o planejamento para

implantar o método de detecção e quantificação de saxitoxinas, assim como estudos de tratabilidade de águas contaminadas por saxitoxinas. A presente dissertação e a publicação dela extraída (da SILVA, VIANNA; MARQUES, 2022) são os primeiros produtos desse projeto, que deve continuar.

Assim, apresenta-se os objetivos da Dissertação no Capítulo 2, o referencial teórico no Capítulo 3 e Metodologia geral do trabalho e específica de busca e análise de artigos científicos aplicada nesse trabalho no Capítulo 4. No Capítulo 5 são mostradas e avaliadas a disponibilidade e qualidade dos dados experimentais encontrados na literatura para o tratamento de águas contaminadas com saxitoxinas, considerando-se a quantidade e diversidade de estudos encontrados e as faixas dos parâmetros aplicados nos tratamentos sortivos identificados, no intuito de reunir informações relevantes para estudos futuros e identificar questões que precisam ser mais bem estudadas.

No capítulo 6 é apresentado um estudo de caso, abordando os esforços realizados no Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro para a realização de um tratamento sortivo de água contaminada com saxitoxina.

1. OBJETIVOS

Objetivo geral

Identificar e analisar por meio de revisão bibliográfica sobre processos sortivos aplicados ao tratamento de águas contaminadas com saxitoxinas, as variáveis experimentais relevantes ao tratamento, identificando lacunas de pesquisa para a condução mais eficiente deste tipo de tratamento, a fim de disponibilizar informações relevantes para estudos futuros no tema.

Objetivos específicos

1. Realizar um levantamento bibliográfico utilizando plataformas de busca de artigos científicos acerca de trabalhos experimentais com foco na remoção de saxitoxinas em matrizes aquosas por processos sortivos;
2. Identificar os tipos de saxitoxinas estudadas;
3. Avaliar criticamente a disponibilidade de informação sobre parâmetros experimentais relevantes ao processo de tratamento sortivo;
4. Analisar criticamente a disponibilidade de dados sobre propriedades físicas, químicas e físico-químicas relevantes dos materiais sortivos usados;
5. Comparar as capacidades sortivas dos materiais apresentados na literatura, considerando as diferentes condições experimentais aplicadas e as propriedades desses materiais;
6. Identificar os mecanismos de sorção das saxitoxinas nos estudos encontrados nos quais tenham sido realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio;
7. Identificar ferramenta aplicadas nos estudos de tratamento que possibilitem a validação experimental dos resultados;
8. Desenvolver preliminarmente método cromatográfico e conduzir um ensaio experimental preliminar para remoção de saxitoxina de água ultrapura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

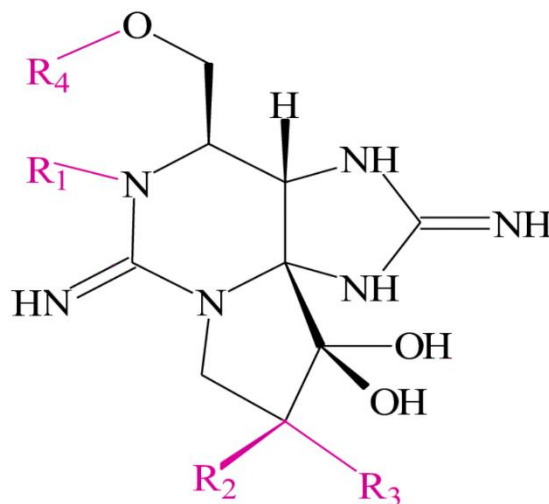
2.1 Saxitoxinas: metabólitos, contaminantes aquáticos e agentes tóxicos

2.1.1 Definições, toxicidade relativa e regulamentação

As saxitoxinas (STXs) são um grupo de mais de 57 compostos de diferentes estruturas químicas que ocorrem em água doce como metabólitos de cianobactérias e predominantemente como metabólitos de dinoflagelados em ambientes marinhos (SIERRA; MARTÍNEZ-ÁLVAREZ, 2020), e cada um destes mais de 57 compostos é chamado de congêneres.

A diferenciação entre as moléculas dos congêneres deste grupo ocorre por variações em grupamentos químicos em localizações específicas de sua estrutura química chave, apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura química chave das saxitoxinas. Os grupamentos químicos em destaque (R1, R2, R3 e R4) diferenciam os congêneres.



Fonte: adaptado de Newcombe et al. (2010).

As diferenças estruturais entre estas moléculas, identificadas pelos grupamentos identificados como “R” na Figura 3, levam a diferentes níveis de toxicidade relacionada ao seu consumo por humanos ou outros animais, sendo a saxitoxina a forma mais tóxica conhecida atualmente (WIESE *et al.*, 2010). A toxicidade da saxitoxina é tão elevada que é considerada uma das toxinas mais perigosas existentes, sendo intitulada como

arma química e configurando na categoria mais elevada pela Convenção de Armas Químicas, juntamente a agentes tóxicos mundialmente conhecidos como os gases sarin e mostarda (SIERRA; MARTÍNEZ-ÁLVAREZ, 2020).

Atualmente, as pesquisas científicas de tratamento de águas contaminadas com saxitoxinas concentram-se no estudo de apenas algumas destas toxinas, cujos grupamentos químicos específicos e toxicidade relativa são listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Saxitoxinas e toxicidade relativa

Toxina	-R1	-R2	-R3	-R4	Toxicidade relativa
Não sulfatadas					
Saxitoxina	H	H	H	OCONH ₂	1
Neosaxitoxina	OH	H	H	OCONH ₂	0,924
Monossulfatadas					
GTX-1	OH	H	OSO ₃ ⁻	OCONH ₂	0,994
GTX-2	H	H	OSO ₃ ⁻	OCONH ₂	0,359
GTX-3	H	OSO ₃ ⁻	H	OCONH ₂	0,638
GTX-4	OH	OSO ₃ ⁻	H	OCONH ₂	0,726
Dissulfatadas					
C1	H	H	OSO ₃ ⁻	OCONHOSO ₃ ⁻	0,006
C2	H	OSO ₃ ⁻	H	OCONHOSO ₃ ⁻	0,096
C3	OH	H	OSO ₃ ⁻	OCONHOSO ₃ ⁻	0,013
C4	OH	OSO ₃ ⁻	H	OCONHOSO ₃ ⁻	0,058
Decarbamil					
dc-STX	H	H	H	OH	0,513
dc-neoSTX	OH	H	H	OH	-
dc-GTX1	OH	H	OSO ₃ ⁻	OH	-
dc-GTX2	H	H	OSO ₃ ⁻	OH	0,651
dc-GTX3	H	OSO ₃ ⁻	H	OH	0,754
dc-GTX4	OH	OSO ₃ ⁻	H	OH	-

-: valores não identificados na literatura.

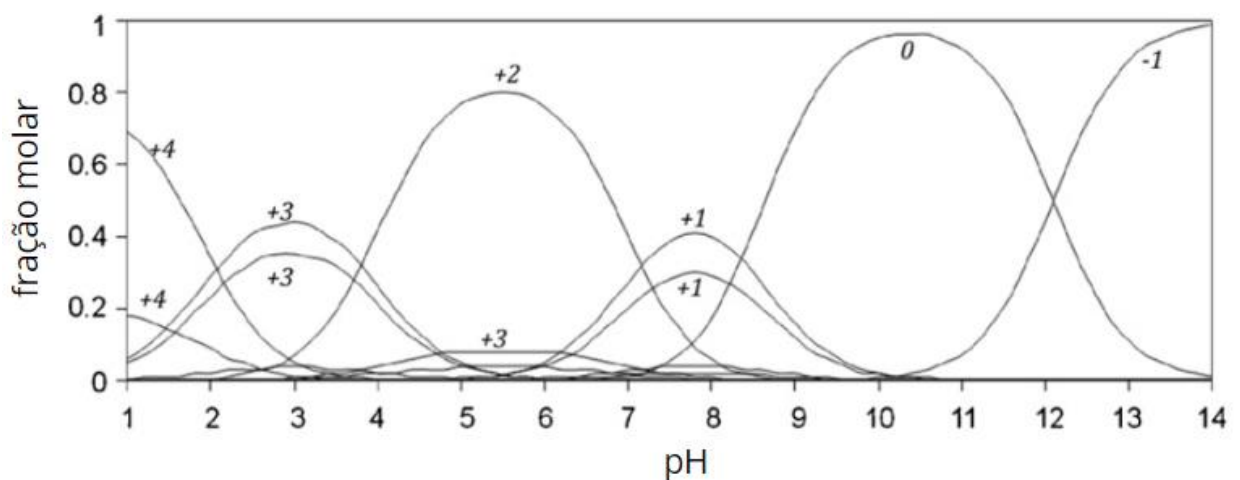
Fonte: adaptado de Wiese et al. (2010) e Newcombe et al. (2010).

Estas substâncias estão separadas na Tabela 1 de acordo com seus grupamentos químicos específicos, dividindo-se em não sulfatadas, mono sulfatadas, dissulfatadas e variantes decarbamil, conforme a distinção apresentada por Wiese et al. (2010).

Sob o ponto de vista da estrutura molecular das saxitoxinas, que contém diferentes hidrogênios ionizáveis, conforme apresentado na Figura 3 e juntamente ao exposto na Tabela 1, a depender do pH e de seus respectivos valores de pKa, estas substâncias podem apresentar uma carga líquida neutra, positiva ou negativa, o que irá influenciar na dinâmica do tratamento sortivo (SHI *et al.*, 2012).

Na Figura 4 apresenta-se uma ilustração elaborada originalmente por Shi *et al.* (2012), contendo a variação das especiações moleculares da saxitoxina em solução aquosa de acordo com o pH. Nesta Figura 4, fica demonstrado pelos autores que em solução aquosa a substância saxitoxina pode apresentar diferentes cargas em suas moléculas de acordo com o pH, devido aos hidrogênios ionizáveis presentes em sua estrutura molecular.

Figura 4 – Especiação molecular da saxitoxina em fração molar da espécie com a variação do pH



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

De acordo com a literatura, valores de pKa já foram determinados, por exemplo, por Rogers e Rapoport (1980) para a saxitoxina: 8,22 e 11,28, e para dc-STX: 8,10 e 10,84, e por Shimizu *et al.* (1978) para neosaxitoxina: 6,75, 8,65, 11,65.

2.1.2 Presença em águas naturais para abastecimento público

Na última década estas toxinas foram identificadas em corpos hídricos em todos os continentes do mundo, tanto em países predominantemente frios como a Rússia (GRACHEV *et al.*, 2018), como em países predominantemente quentes como o Brasil (WUNSCHE *et al.*, 2018, RAMOS *et al.*, 2018).

Na Tabela 2 são apresentadas concentrações significativas deste grupo de toxinas em ambientes aquáticos utilizados para recreação, pesca ou para tratamento para potabilidade (CALADO *et al.*, 2019; CHRISTOPHORIDIS *et al.*, 2018; GRACHEV *et al.*, 2018; LEDREUX *et al.*, 2010; RAMOS *et al.*, 2021; TRAINER; HARDY, 2015; WUNSCHE *et al.*, 2020).

Dentre os valores expostos na Tabela 2, pode-se destacar um valor bastante preocupante de concentração de saxitoxinas identificado, por exemplo, na Represa Irkustk em 2017, que foi de cerca de 200 vezes acima do limite seguro para uso destes corpos hídricos para potabilidade conforme estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) em 2020. Vale ressaltar que no Brasil, o limite seguro de concentração de saxitoxinas (grupo) estabelecido para água potável é o mesmo da OMS, sendo definido na Portaria GM/MS 888, de 04 de maio de 2021, sendo assim, o Reservatório Alagados, por exemplo, apresentou em 2014 um valor de concentração de saxitoxinas superior a 4 vezes o limite seguro para seu uso para potabilidade.

As elevadas concentrações encontradas nos ambientes aquáticos expostas na Tabela 2 foram todas identificadas no período do verão. Segundo Silva *et al.* (2020), nos períodos mais quentes do ano, como no verão, nos quais a incidência de radiação solar é mais intensa, ocorre uma redução no volume dos corpos hídricos de forma a elevar a concentração de nutrientes nesses meios. Desta forma, há uma maior proliferação de cianobactérias e conseqüentemente de saxitoxinas dissolvidas após a morte celular destas cianobactérias (DAVIS; SHAW, 2009; SILVA *et al.*, 2020).

Tabela 2 - Valores seguros para exposição e consumo e concentrações de saxitoxinas encontradas no ambiente.

Regulamentação pela OMS (2020) e pela Portaria GM/MS 888/2021 para exposição aguda a água contaminada	Valor considerado seguro ($\mu\text{g}_{\text{equivSTX}} \text{L}^{-1}$)
Atividade recreacional ^a	30
Consumo de água potável	3,0
Ocorrência no ambiente (local, época do ano, toxina, finalidade)	Concentração encontrada ($\mu\text{g}_{\text{equivSTX}} \text{L}^{-1}$)
Lago Waughop, EUA, verão de 2009, STXs (grupo), pesca ^b	193,0
Lago Kastoria, Grécia, verão de 2010, saxitoxina (molécula), pesca ^c	52,4
Reservatório Alagados, Brasil (PR), verão de 2014, GTX-2, potabilidade, recreação e pesca ^d	12,1 \pm 0,13 (*)
Represa Irkutsk, Rússia, verão de 2017, saxitoxina (molécula), potabilidade, recreação e pesca ^e	600 \pm 100 (*)
Lago Peri, Brasil (SC), verão de 2018, STXs (grupo), potabilidade, recreação e pesca ^f	6,4

^a Valor estabelecido somente pela OMS. ^b Trainer; Hardy (2015). ^c Christophoridis et al. (2018). ^d Wunsche et al. (2020). ^e Grachev et al. (2018). ^f Ramos et al. (2021). (*) desvio-padrão fornecido pelos autores.

2.2 Processos sortivos: conceitos básicos e principais parâmetros de processo em laboratório

Conforme exposto na introdução deste trabalho, o tratamento de água convencional nas estações de tratamento de água não se mostra eficiente para a remoção de saxitoxinas dissolvidas em água (VIANA-VERONEZI *et al.*, 2009), surgindo assim outros processos de tratamento a serem aplicados como etapa adicional para a remoção das saxitoxinas, como a cloração, processos oxidativos avançados (POAs) e o método sortivo (NICHOLSON *et al.*, 2003; CARVALHO, 2010; NEWCOMBE *et al.*, 2010; SCHNEIDER; BLÁHA, 2020).

Em relação à cloração, Nicholson et al. (2003) e Carvalho (2010) apontam que este método necessita ser melhor estudado, devido ao cloro residual livre e à identificação precisa dos subprodutos de reação. Quanto ao uso de POAs no tratamento de águas contaminadas com saxitoxinas, Schneider e Bláha (2020) identificaram em sua revisão que o processo Fenton, a ozonização e a ozonização com peróxido de hidrogênio mostraram baixa eficiência na redução de toxicidade em amostras aquosas contaminadas com saxitoxinas, por vezes produzindo maior toxicidade com o tratamento realizado.

O método sortivo para tratamento de águas baseia-se em uma interação de substâncias dissolvidas no meio aquoso com a superfície de um material sólido e poroso, chamado de material sortivo. Portanto, neste processo as toxinas dissolvidas tendem a sair do meio aquoso e a ficarem aderidas na superfície do material sortivo ou presas em seus poros, que é o fenômeno chamado de sorção. Neste fenômeno as saxitoxinas são chamadas de sorbato, ou sorvato, e o material sortivo de sorbente, ou sorvente (FERREIRA *et al.*, 2014).

Desta forma, materiais de grande área superficial, de caráter orgânico e com sítios ativos polares se mostram interessantes para a sorção de saxitoxinas no tratamento de águas contaminadas com estas substâncias, por possuírem similaridade química maior com estas substâncias do que destas com a água (VO DUY *et al.*, 2022).

Os carvões ativados (CAs) são exemplos de materiais amplamente usados no tratamento de contaminantes orgânicos polares e apolares em água por apresentarem elevada área superficial e variedade de tamanhos de poros, resultando em elevados valores de eficiência de tratamento. Estes materiais podem ser produzidos a partir dos mais distintos tipos de biomassa (como resíduos de madeira ou de coco) ou podem ter origem mineral, como o carvão betuminoso (HISKIA *et al.*, 2020).

Tratando-se do fenômeno, o método sortivo sólido-líquido é um processo de transferência de massa do sorbato entre a fase líquida e a fase sólida, onde deve ser favorecido o aumento da concentração do sorbato no meio sólido (material sortivo) em detrimento de uma redução de sua concentração na fase líquida (solvente em que se encontra, podendo ser a água em águas contaminadas com saxitoxinas) (FERREIRA *et al.*, 2014; WORCH; ECKHARD, 2012).

Para isto, a difusão dos sorbatos no material sortivo deve ser favorecida, o que pode ser promovido por uma elevada área superficial e porosidade do sorbente e também pode ser influenciada pela temperatura (TIEN, 2019; TRAN; YOU; CHAO, 2016).

Além de a temperatura influenciar na difusão do adsorbato, uma avaliação termodinâmica do processo sortivo pode ainda quantificar o calor liberado ou absorvido durante o tratamento sortivo através do valor de entalpia da interação (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

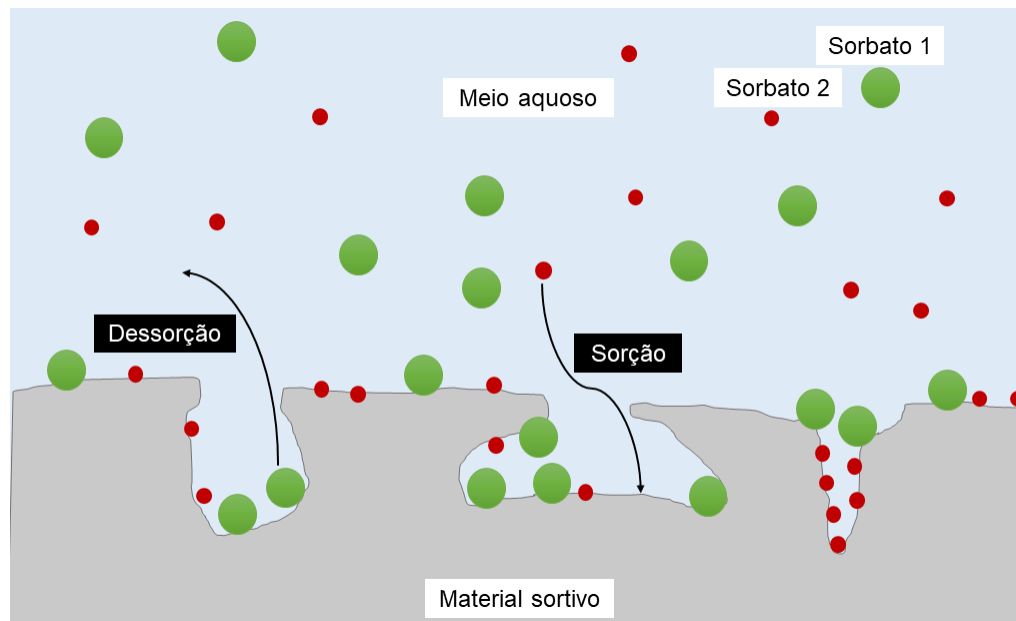
Um fenômeno que também pode ocorrer no tratamento sortivo é a dessorção, que é quando o sorbato, neste caso as saxitoxinas, já retidas no material voltam a formar uma solução no meio aquoso, de modo a ser o oposto do fenômeno de sorção das saxitoxinas no material sortivo (WORCH; ECKHARD, 2012).

Segundo Worch e Eckhard (2012), a dessorção pode ocorrer quando há interações fracas entre sorbato e material sortivo em que a simples diferença de afinidade do sorbato entre as fases sólida e líquida tende a promover um equilíbrio entre sorção e dessorção, e também pode ser provocada por uma alteração do meio em que ocorre o processo, como alteração de temperatura, pH, adição de um solvente de maior afinidade pelo sorbato que o material sortivo, entre outros.

Uma ilustração de como ocorre o processo sortivo é apresentado na Figura 5. Observa-se na Figura 5 o equilíbrio do sorbato entre a fase aquosa onde se encontram as saxitoxinas e a fase sólida, que é o material sortivo. Observa-se também que, a depender do tamanho dos poros do material sortivo e do tamanho do sorbato, a sorção pode ser dificultada, podendo ocorrer até mesmo o bloqueio de poros por parte de um ou mais dos sorbatos presentes no meio aquoso.

A realização de estudos que permitam a identificação do equilíbrio de sorção e/ou dessorção dos materiais pode permitir também a identificação da capacidade máxima do material sortivo para a sorção, dada pela massa máxima de determinado sorbato que o material sortivo é capaz de remover da solução (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Figura 5 - Ilustração de como ocorre o processo sortivo e o equilíbrio do sorbato entre as fases.



Fonte: Imagem autoral.

Segundo Ferreira et al. (2014), o tratamento sortivo pode dar-se por dois mecanismos distintos: quimissorção ou fisissorção. Estes mecanismos podem, ou não, ocorrer no mesmo tratamento.

Descreve-se a seguir estes dois mecanismos:

Quimissorção

Neste tipo de mecanismo, ocorre uma reação química entre o sorbato e o material sortivo, tratando-se de uma reação específica entre o sorbato e o sítio ativo presente no material sortivo e ocorre em monocamada, devido aos sítios ativos específicos permitirem apenas uma reação com o sorbato. Desta forma, é um mecanismo considerado irreversível, de tal maneira que em muitos casos o material sortivo não poderá ser utilizado novamente, mesmo com tratamento para seu reaproveitamento, devido à reação química ocorrida nos sítios ativos (FERREIRA *et al.*, 2014).

A sorção em monocamadas, dada pela quimissorção, é geralmente identificada pelo melhor ajuste dos dados do tratamento sortivo ao modelo de isoterma de Langmuir e ao modelo cinético de pseudo segunda ordem (PSO) (OLANO *et al.*,

2020). As monocamadas são uma cobertura do material sortivo por uma única camada do sorbato, o que decorre da reação nos sítios ativos.

Fisissorção

Nos processos que ocorrem por este tipo de mecanismo, ocorre uma interação física entre sorbato e material sortivo. A fisissorção pode ocorrer em qualquer ponto em que haja contato efetivo do sorbato com a superfície do material e pode ocorrer por atração iônica, interações dipolo e ligações de hidrogênio. Pode ainda haver várias camadas de sorbato interagindo por fisissorção com a superfície do material sortivo, podendo assim ocorrer em multicamadas (FERREIRA *et al.*, 2014; TRAN; YOU; CHAO, 2016).

Estas interações são consideradas reversíveis e os materiais sortivos podem ser reutilizados em mais de um ciclo de tratamento, a depender da eficiência do processo de recuperação do material na remoção eficaz das saxitoxinas adsorvidas (KULKARNIP; KAWAREP, 2014; TRAN; YOU; CHAO, 2016).

A sorção em multicamadas, dada pela fisissorção, é geralmente identificada por melhor ajuste dos dados do tratamento sortivo ao modelo de isoterma de Freundlich e ao modelo cinético de pseudo primeira ordem (PPO) (OLANO *et al.* 2020). As multicamadas se dão por interações de sorbatos, presentes no meio aquoso, até o limite de atratação entre sorbatos em solução e o material sortivo, assim, diversas camadas de sorbato podem se sobrepor no mesmo adsorvente, levando a ocorrência de multicamadas.

2.2.1 Dados de processo em experimentos laboratoriais

Para a realização de estudos sortivos em laboratório é necessário o levantamento ou definição de algumas informações importantes. Estas informações podem ser separadas em três grandes grupos, que são: toxinas a serem investigadas e suas propriedades associadas a este tipo de tratamento, condições experimentais que serão aplicadas e características relevantes ao processo dos materiais sortivos.

O Quadro 1 apresenta quais são esses dados principais e como cada um se relaciona ao tratamento sortivo de águas contaminadas com saxitoxinas (FERREIRA *et al.*, 2014; WORCH; ECKHARD, 2012).

Quadro 1 - Dados relevantes ao tratamento sortivo em laboratório de águas contaminadas com saxitoxinas

Informações relevantes	Aplicação ao processo
Propriedades das saxitoxinas	
pKa's	Afeta o caráter iônico da toxina de acordo com o pH experimental.
grupamentos químicos	Influenciam na ocorrência de interações físico-químicas com o material sortivo. Alguns grupamentos interessantes nas saxitoxinas são: amino (-NH, -NH ₂) e sulfato (-OSO ₃ ⁻).
tamanho da molécula	Maiores moléculas terão mais dificuldade de transitar nos poros do material sortivo, podendo bloquear o acesso a poros e assim diminuindo o desempenho do processo.
Condições experimentais (unidade)	
pH	Pode alterar as propriedades físico-químicas dos sorbatos e do material sortivo, com isso interações químicas e físicas sorbato-sorvente podem ser mais ou menos facilitadas.
temperatura (°C)	De forma geral, o aquecimento favorece o movimento das moléculas do sorbato, podendo facilitar o contato do sorbato com os sítios ativos do material poroso. Ainda a temperatura desloca o equilíbrio do processo sortivo.

Fonte: adaptado de IUPAC (2012); Worch; Eckhard (2012); Ferreira et al. (2014).

(continua)

Quadro 1 - Dados relevantes ao tratamento sortivo em laboratório de águas contaminadas com saxitoxinas (continuação)

Informações relevantes	Aplicação ao processo
Propriedades do material sortivo (unidade)	
dose (mg STX.g ⁻¹ _{ads})	Uma maior quantidade de material sorvente pra uma quantidade de toxina (s) irá favorecer o processo de tratamento, pois haverá mais sítios ativos para contato. Assim doses mais baixas terão um processo de equilíbrio mais rápido. Porém doses muito baixas podem ter seu mecanismo difícil de ser avaliado.
tempo de contato (min, h)	O contato entre os agentes promove o processo até que se atinja o equilíbrio do processo de tratamento. Portanto o tempo de contato é fundamental para que se saiba com precisão a capacidade máxima do material poroso em sorver a (s) toxina (s).
Volume de mesoporos e microporos (%)	As saxitoxinas tendem, numa visão geral, a ser sorvidas nos microporos e mesoporos, logo materiais mais micro e mesoporosos podem apresentar melhor desempenho ao processo. Segundo a IUPAC (2012), microporos possuem largura de até 2,0 nm e mesoporos possuem largura entre 2,0 nm e 50 nm.
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Quanto mais área tiver o material poroso por unidade de grama, mais superfície e sítios ativos para interações sorbato-sorvente o material deve apresentar.

Fonte: adaptado de IUPAC (2012); Worch; Eckhard (2012); Ferreira et al. (2014).

(continua)

Quadro 1 - Dados relevantes ao tratamento sortivo em laboratório de águas contaminadas com saxitoxinas (continuação)

Informações relevantes	Aplicação ao processo
Propriedades do material sortivo (unidade)	
Potencial de carga zero	Afetar o caráter iônico do material sortivo de acordo com o pH experimental, sendo um fator associado à possibilidade de interações eletrostáticas de repulsão ou atração com a toxina. No potencial de carga zero, o material apresenta carga superficial líquida neutra, em um equilíbrio entre cargas negativas e positivas. Em pH experimental acima do pH do potencial de carga zero, o material apresenta carga superficial líquida negativa (excesso de OH ⁻ na superfície). Já em pH experimental abaixo do pH do potencial de carga zero, a carga superficial líquida do material sortivo é positiva (excesso de H ⁺ na superfície).
Razão O/C	Para sorver substâncias mais polares é interessante uma maior razão O/C e para sorver substâncias mais apolares é interessante uma maior quantidade de carbono no material sortivo, logo menor razão O/C.
Número de iodo	Pode ser utilizado como uma alternativa de baixo custo à análise de área superficial.
Grupamentos químicos superficiais	Influenciam na possibilidade de interações físico-químicas com a toxina, como interações dipolo-dipolo e de hidrogênio.

Fonte: adaptado de IUPAC (2012); Worch; Eckhard (2012); Ferreira et al. (2014).

3.1 Parâmetros de validação experimental

A validação de um método para um experimento, segundo Marinho (2015), permite assegurar que este método forneça resultados confiáveis para o que se propõe. No caso de experimentos sortivos de remoção de saxitoxinas de águas contaminadas, a validação do método aplicado irá assegurar que o resultado do tratamento é confiável, o que é de extrema relevância para o tratamento de águas contaminadas com estas substâncias, tendo em vista sua periculosidade.

Uma série de parâmetros podem ser utilizados para assegurar a validação de ensaios em laboratório. No entanto, alguns parâmetros podem ser considerados essenciais para a confiabilidade dos experimentos. São eles: seletividade ou especificidade, exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação, e linearidade.

No Quadro 2 são apresentadas as definições desses parâmetros e os ensaios ou materiais a eles associados que podem ser aplicados como ferramentas para a validação dos experimentos laboratoriais.

Quadro 2 - Parâmetros de validação para ensaios experimentais

Parâmetro	Definição	Ensaio/material associado
Seletividade ou especificidade	É a capacidade do método de identificar determinado componente desejado na presença de outros componentes presentes na matriz e de distinguir duas concentrações próximas da substância.	Validação do método analítico ou adição de solução-padrão às amostras.
Exatidão	É dada pela concordância entre a concentração obtida da substância pelo método aplicado e por sua concentração real na amostra.	Comparação de resultados em ensaios usando solução-padrão, se possível um material certificado.
Precisão	Fornecida pela repetição de resultados de uma mesma amostra com o mesmo método.	Ensaio em replicatas no mesmo experimento no mesmo laboratório.
Limite de detecção	Valor mínimo de concentração que a substância desejada pode estar na amostra para ser identificada.	Parâmetros do método analítico aplicado ou a réplicas de ensaios em branco.
Limite de quantificação	Valor mínimo de concentração que a substância desejada pode estar na amostra para ser quantificada com exatidão e precisão	Parâmetros do método analítico aplicado ou pela curva analítica.

Fonte: adaptado de Brito et al. (2003).

(continua)

Quadro 2 - Parâmetros de validação para ensaios experimentais (continuação)

Parâmetro	Definição	Ensaio/material associado
Linearidade	Deve ocorrer uma proporção linear entre o resultado e a concentração do analito, de forma que os dados possam ser ajustados a uma equação linear do tipo $y=ax+b$.	Curva analítica ou análise de fortificação da amostra.

Fonte: adaptado de Brito et al. (2003).

Algumas nomenclaturas utilizadas no Quadro 2 são termos técnicos muito comuns em ensaios em laboratório, sendo explicados a seguir:

- *Método analítico*: consiste da ferramenta utilizada para que se identifique e quantifique as toxinas nas amostras após o tratamento.

- *Solução-padrão*: neste caso, é um material líquido preparado em solvente, com concentração definida da (s) saxitoxina (s).

- *Material certificado*: é um material que tem sua concentração e pureza garantidos por algum órgão referenciado para tal.

- *Replicatas*: são ensaios experimentais feitos de forma idêntica. Réplicas reais consideram todo o preparo das amostras.

- *Ensaio em branco*: são as amostras feitas somente com o solvente utilizado no preparo das amostras, não havendo nesta amostra saxitoxinas ou material sortivo. Permite a identificação de possíveis contaminações do solvente antes ou durante o experimento.

- *Curva analítica*: conjunto de amostras preparadas com solução-padrão em uma escala de concentração de saxitoxinas que, ao serem analisadas com o método analítico seguindo uma ordem ascendente de concentração devem produzir uma reta que pode ser ajustada a um modelo de equação linear do tipo $y=ax+b$.

Além do exposto no Quadro 2, outros ensaios-controle também são ferramentas importantes que podem contribuir para a confiabilidade dos resultados apresentados, como os ensaios positivo e negativo.

No ensaio positivo de um tratamento sortivo, a amostra apresenta apenas o sorbato que está sendo investigado, neste caso as saxitoxinas, não havendo a presença do material sortivo na amostra. Este ensaio permite identificar se um aumento ou redução na concentração de uma ou mais das saxitoxinas na amostra durante o experimento pode ter sido causado por alguma eventual degradação não esperada, como fotodegradação ou devido às condições experimentais aplicadas.

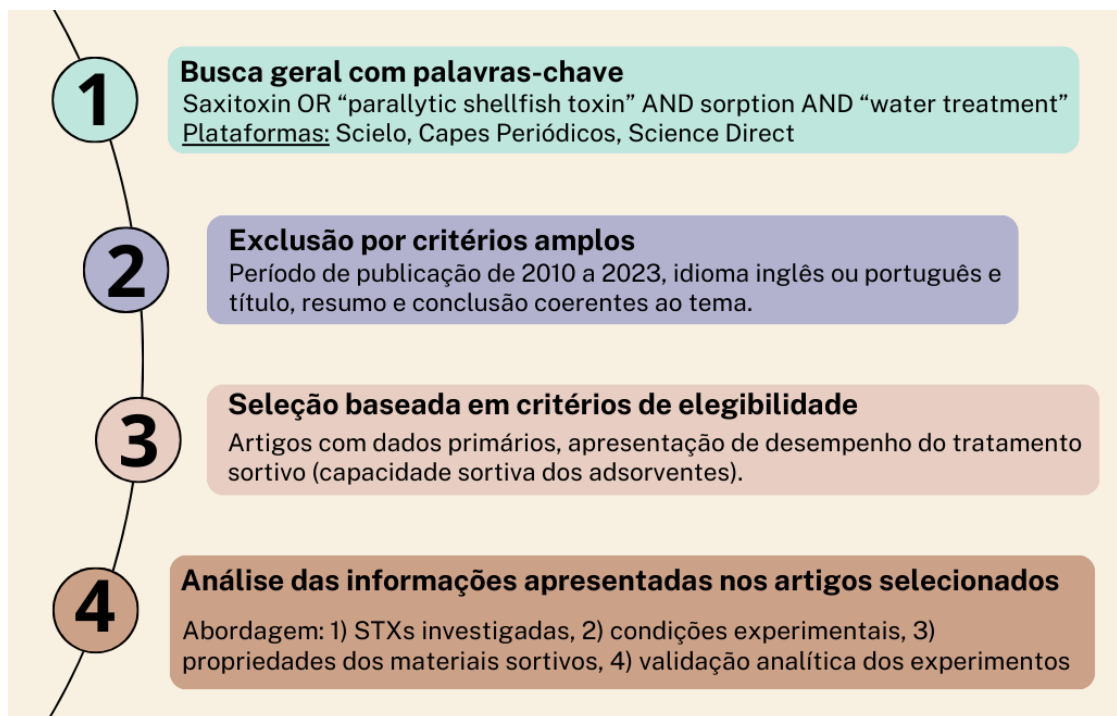
Já o ensaio negativo, consiste de uma amostra que não contém a saxitoxina, tendo apenas o material sortivo. Este é um ensaio que permite a identificação de lixiviação de toxinas contidas no interior do material sortivo que possam contribuir para uma alteração do resultado real de saxitoxinas no experimento, levando a um valor mais elevado no fim dos ensaios. É um estudo que se torna muito interessante em testes de reuso do material sortivo.

4 METODOLOGIA

Conforme apresentado na Introdução, esta dissertação consiste de uma análise baseada em informações da literatura e de um Estudo de Caso.

A metodologia aplicada para a elaboração da análise bibliográfica consistiu de quatro etapas principais, conforme resumido no diagrama ilustrativo apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Resumo das etapas da metodologia aplicada à seleção e análise dos artigos estudados nesta dissertação.



Fonte: Imagem autoral.

Já a metodologia aplicada ao Estudo de Caso dividiu-se em três etapas principais: 1^a - preparo da curva analítica, 2^a – preparo e realização dos ensaios sortivos, 3^a – quantificação da saxitoxina por cromatografia líquida de alta eficiência. Estas etapas são descritas em detalhes no Capítulo 6, que aborda o Estudo de Caso.

Neste capítulo descreve-se a seguir mais detalhadamente como foi realizada cada etapa da análise bibliográfica.

4.1. Busca nas plataformas digitais

Para o estudo almejado nessa dissertação foi feita uma busca nas plataformas Science Direct, Capes Periódicos (acesso Cafes) e Scielo por documentos contendo simultaneamente as palavras-chave “saxitoxin”, “sorption” e “water treatment”.

4.2 Exclusões

No intuito de avaliar estudos mais recentes, a busca foi limitada ao período entre os anos de 2010 a 2023.

Adquiridos os resultados da busca, foi aplicado um filtro para apresentação apenas de documentos que fossem do tipo artigo científico, selecionando ainda somente aqueles apresentados no idioma português ou em inglês.

Em seguida, foi feita uma avaliação de coerência ao tema desejado dos títulos, *abstracts* e conclusões dos artigos obtidos.

4.3 Critérios de elegibilidade

4.3.1 Tipos de trabalhos

No objetivo de investigar o que vem sendo desenvolvido com pesquisas sobre tratamento sortivo de águas contaminadas com saxitoxinas, foram selecionados apenas artigos contendo dados primários, isto é, com resultados de pesquisas elaboradas pelos autores. Isto foi feito a partir de leitura dos artigos selecionados na etapa anterior.

4.3.2 Abordagem

Por fim, foram selecionados estudos com descrição dos experimentos realizados para tratamento sortivo de água natural, ultrapura ou tratada em ETA contaminadas de forma natural ou artificial, com indicação da quantidade de saxitoxinas sorvidas no material no equilíbrio, dada em capacidade do material sortivo.

4.4 Avaliação dos artigos encontrados

Após a seleção dos artigos, foi feito o levantamento e avaliação crítica de dados relevantes a estudos em laboratório de tratamento sortivo de águas contaminadas com saxitoxinas apresentados nos artigos, dentre os quais:

- a) toxinas investigadas;
- b) condições experimentais aplicadas, quando apresentadas;
- c) dados de propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos materiais sortivos utilizados, quando apresentados;
- d) evidências de ferramentas para validação experimental dos ensaios realizados.

Cada um destes itens foi abordado de forma distinta na apresentação dos resultados, conforme explicado a seguir.

4.4.1 Toxinas investigadas

Este item foi avaliado de acordo com o número de experimentos distintos feito para diferentes toxinas, permitindo a identificação de saxitoxinas mais ou menos estudadas na literatura recente.

Os experimentos distintos foram definidos nessa dissertação pela aplicação de condições experimentais diferentes ou concentrações diferentes de material sortivo ou de saxitoxinas, mesmo que em um mesmo artigo científico.

4.4.2 Condições experimentais aplicadas

Este tópico foi abordado pela identificação nos artigos encontrados das condições experimentais que os pesquisadores utilizaram para realizar os ensaios de tratamento sortivo em laboratório. Dessa forma são apresentadas nesta dissertação as informações encontradas das seguintes condições experimentais: pH, temperatura, dose e tempo de contato.

4.4.3 Dados de propriedades dos materiais sortivos

Da mesma forma que as condições experimentais, este tema foi tratado neste trabalho com base nas informações disponibilizadas nos artigos científicos encontrados. Assim, foram levantadas informações acerca das seguintes propriedades dos materiais sortivos: volume de mesoporos, área superficial, pH do potencial de carga zero, razão oxigênio/carbono e número de iodo.

4.4.4 Validação experimental dos resultados

Para este item a abordagem foi feita sob um aspecto de identificação nos artigos científicos de ferramentas que pudessem ser úteis para que os experimentos tenham validade analítica e possam ser aproveitados como dados confiáveis.

Desse modo, buscou-se nos artigos científicos resultantes da pesquisa por evidências de uso ou aplicação das seguintes ferramentas de validação experimental: método analítico seletivo ou específico, curva analítica, uso de solução-padrão certificada ou não, ensaios em branco no experimento sortivo e outros ensaios-controle, replicatas nos ensaios, apresentação dos limites de detecção e quantificação do método analítico utilizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Artigos científicos selecionados

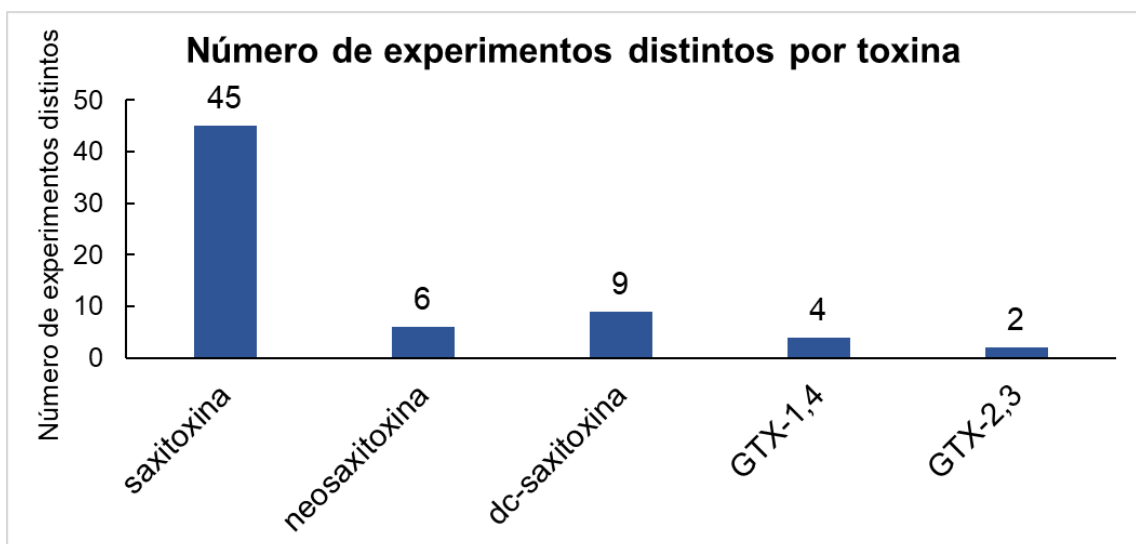
Como resultado inicial das buscas com palavras-chave nas plataformas científicas Scielo, Capes Periódicos e Science Direct, que são repositório de trabalhos diversos, foram encontrados 6311 títulos publicados entre 2010 e 2023, dentre livros, trabalhos apresentados em congressos, revisões, artigos científicos, entre outros.

Após a aplicação dos critérios de exclusão e seleção destes resultados foram identificados 9 artigos que atendiam aos objetivos de estudo desta dissertação.

5.2. Saxitoxinas estudadas

A partir dos 9 artigos científicos identificados da literatura foi feito o levantamento de quais toxinas foram estudadas nesses trabalhos e em quantos experimentos distintos. O resultado deste levantamento é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Número de experimentos distintos por toxina



Fonte: Imagem autoral.

Da Figura 7 pode-se identificar que, nos trabalhos encontrados, é muito superior o número de experimentos distintos para a saxitoxina (45 experimentos,

Figura 7) que para as outras STXs estudadas individualmente. A ordem de número de estudos por STXs foi: saxitoxina>dc-saxitoxina>neosaxitoxina>GTX-1,4>GTX-2,3.

Além disso, as saxitoxinas foram estudadas em variedade distinta pelos diferentes autores, como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3 - Número de experimentos distintos para cada toxina por artigo encontrado.

Número de experimentos distintos por toxina						Referência
saxitoxina	neosaxitoxina	dc-saxitoxina	GTX-1,4	GTX-2,3	Total	
26	-	-	-	-	26	Shi et al (2012)
4	-	4	-	-	8	Buarque, Buarque, Capelo-Neto (2015)
4	-	4	-	-	8	Buarque, Capelo-Neto (2016)
1	-	1	-	-	2	Capelo-Neto, Buarque (2016)
-	-	-	2	-	2	Lian, Wang (2017)
-	-	-	-	2	2	Lian, Wang (2013)
-	-	-	2	-	2	Mei, He, Wang (2016)
4	-	-	-	-	4	Melegari, Matias (2012)
6	6	-	-	-	12	Olano et al (2020)

-: toxina não investigada no estudo em questão; Fonte: Tabela autoral.

Dentre os estudos sortivos de saxitoxina, o trabalho desenvolvido por Shi et al (2012) apresentou 26 experimentos distintos, sendo o artigo contendo o maior número de experimentos de STXs (grupo) identificado na pesquisa realizada (Tabela 3).

Por outro lado, os artigos científicos com os menores números de experimentos sortivos distintos de remoção de STXs (grupo) foram os de Mei, He e Wang (2016), Lian e Wang (2017) e Lian e Wang (2013), considerando-se o critério de apresentação da capacidade sortiva do material investigado, com apenas dois resultados distintos cada.

Considerando as informações apresentadas na Figura 7 e na Tabela 3, é possível notar que é necessário um aumento no número de estudos de tratamento sortivo para as saxitoxinas, dentre seus diversos congêneres, afim de que se possa ter mais conhecimento científico sobre a possibilidade e eficiência de tratamentos sortivos destas substâncias que são um grande risco à saúde pública.

Uma abordagem das faixas de concentração estudadas para as diferentes STXs (grupo) é apresentada como uma visão geral na Tabela 4, com os valores máximo e mínimo da faixa de concentração para cada toxina, considerando todos os nove trabalhos identificados.

Tabela 4 - Concentrações máxima e mínima em que todas as toxinas foram investigadas nos tratamentos sortivos dos trabalhos selecionados

Toxina	Concentração mínima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Saxitoxina	15	450 \pm 30 (*)
Neosaxitoxina	100 \pm 40 (*)	30.500 \pm 40 (*)
dc-saxitoxina	3	20
GTX-1,4	50	640
GTX-2,3	200	200

(*) Valores aproximados conforme disponibilizado pelos autores.

Fonte: Tabela autoral.

Da Tabela 4 vê-se que a saxitoxina teve seu tratamento sortivo investigado com o valor mínimo da faixa de concentração em 15 $\mu\text{g L}^{-1}$, que foi o valor utilizado no estudo de Shi et al. (2012). Este valor pode ser considerada elevado para o tratamento

sortivo de águas contaminadas com saxitoxinas, tendo em vista que o limite seguro estabelecido pela OMS para consumo é cerca de 5 vezes menor que o valor estudado.

Nota-se ainda da Tabela 4, que a neosaxitoxina teve sua remoção do meio aquoso por tratamento sortivo estudada em uma faixa de concentração bastante elevada, entre 100 e 30.500 $\mu\text{g L}^{-1}$, que foi a faixa de estudo do trabalho realizado por Olano et al. (2020).

Tendo em vista as faixas de concentração estudadas para as toxinas (Tabela 4), deve-se atentar que a concentração mínima aplicada nos estudos é potencialmente próxima ao limite de quantificação dos trabalhos realizados, de forma que se torna preocupante o uso de concentrações tão elevadas e distantes do valor de relevância ambiental que são os 3,0 $\mu\text{g}_{\text{equivSTX}} \text{L}^{-1}$ ou 30 $\mu\text{g}_{\text{equivSTX}} \text{L}^{-1}$ definidos pela OMS para potabilidade e recreação, respectivamente. A aplicação de concentrações muito superiores aos limites seguros é indesejada para estudos de tratabilidade.

Esta questão do limite de concentração de saxitoxinas em água para consumo foi levantada por Buarque; Capelo-Neto (2016), em que os pesquisadores se preocuparam em realizar os ensaios sortivos na concentração mínima de dc-saxitoxina de 3,0 $\mu\text{g}_{\text{equiv.STX}} \text{L}^{-1}$. Isso pode ser discutido tendo em vista também os valores de limite de quantificação da metodologia analítica aplicada pelos autores na Tabela 5.

Tabela 5 – Limites de detecção e de quantificação para as STXs nos artigos selecionados

Toxina	Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
saxitoxina	< 0,1	-	Shi et al (2012)
saxitoxina	-	-	Melegari, Matias (2012)
GTX-2,3	-	-	Lian, Wang (2013)
saxitoxina	2,53	3,45	Buarque, Buarque, Capelo-Neto (2015); Buarque, Capelo-Neto (2016); Capelo-Neto, Buarque (2016)
dc-saxitoxina	1,83	2,24	
GTX-1,4	-	-	Mei, He, Wang (2016)

Fonte: Tabela autoral.

(continua)

Tabela 5 – Limites de detecção e de quantificação para as STXs nos artigos selecionados (continuação)

Toxina	Limite de detecção (µg L⁻¹)	Limite de quantificação (µg L⁻¹)	Referência
GTX-1,4	-	-	Lian, Wang (2017)
saxitoxina e neosaxitoxina	-	-	Olano et al (2020)

-: informação não disponível na referência.

Fonte: Tabela autoral.

Observa-se da Tabela 5 que a maior parte dos autores não apresentaram em seus artigos científicos os limites de detecção e de quantificação. Todos os autores aplicaram cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência como metodologia analítica aos ensaios de tratamento. Esta falta de informação dificulta ter uma garantia de que os resultados dos tratamentos realizados nas altas faixas de concentração aplicadas, levam a um nível seguro de saxitoxina na água.

Portanto, é fundamental que estudos sortivos de tratamento de águas para abastecimento público contaminadas com estas substâncias sejam realizados no intuito de garantir atingir, após o tratamento, no mínimo o valor seguro estabelecido pela OMS, de forma a garantir a segurança hídrica das populações.

5.3 Condições experimentais investigadas na literatura

Por meio da análise minuciosa dos textos dos artigos selecionados para esta pesquisa, foi possível realizar a identificação das condições experimentais apresentadas em cada trabalho. Foram buscados neste levantamento textual os valores das seguintes condições experimentais: pH e temperatura em que os tratamentos sortivos foram realizados; faixa de variação de dose de saxitoxinas aplicada nos estudos; e o tempo de tratamento realizado, dado pelo tempo de contato.

As informações encontradas são apresentadas na Tabela 6, as informações não disponíveis nos textos estão enunciadas.

Tabela 6 - Disponibilidade de dados de condições experimentais relevantes ao tratamento sortivo

Toxina	pH	Temperatura (°C)	Dose (mg_{STX}·g_{ads}⁻¹)	Tempo de contato (h)	Referência
saxitoxina	5,7-10,2	22	0,31-25	2 a 24	Shi et al (2012)
saxitoxina e dc-STX	7	28	0,04-0,20	1 a 48	Buarque, Buarque, Capelo-Neto (2015)
saxitoxina e dc-STX	7	28	0,01-0,17	24	Buarque, Capelo-Neto (2016)
saxitoxina e neoSTX	7	25-37	0,00003-0,002	0,08 a 3	Olano et al (2020)
saxitoxina	5,00-7,00	25	0,0005	12-72	Melegari, Matias (2012)
saxitoxina e dc-STX	7	28	0,02-0,2	32	Capelo-Neto, Buarque (2016)
GTX-1,4	-	25	0,02	24	Mei, He, Wang (2016)
GTX-1,4	-	25	0,064	24	Lian, Wang (2017)
GTX-2,3	-	20	0,04	24	Lian, Wang (2013)

-: informação não disponível na referência.

Fonte: Tabela autoral.

Com base na Tabela 6, que apresenta as condições experimentais aplicadas em cada um dos estudos encontrados na busca feita neste trabalho, pode-se analisar separadamente os resultados encontrados para cada condição experimental, quais sejam: pH, temperatura, dose e tempo de contato.

Em relação ao pH experimental a maior parte dos estudos foi realizada em condição neutra, dada pelo pH 7 (Tabela 6). Apesar dessa generalização, foram identificados estudos que não apresentaram esta informação, o que pode ser considerado uma falha nos artigos encontrados, pois a apresentação desse parâmetro

é imprescindível para um bom entendimento e possível melhoria do tratamento realizado.

No que se refere aos experimentos em pH neutro, Shi et al. (2012) descrevem que neste pH experimental a molécula de saxitoxina, por exemplo, apresenta-se em estado carregado positivamente com uma mistura de cerca de 65% e 35% de espécies monocatiônicas e dicatiônicas, respectivamente, o que decorre da protonação parcial de seus grupos amino em valor de pH neutro. Esta protonação terá uma influência no processo sortivo. Este entendimento pode ser ampliado para todos os congêneres do grupo das saxitoxinas que podem apresentar carga líquida neutra e positiva em determinados valores de pH.

A extensão da protonação das saxitoxinas pode ser calculada de acordo com seu pKa e avaliada experimentalmente. Shi *et al.* (2012) mostram em seu estudo que a depender do valor de pH em que é submetida, a molécula de saxitoxina, por exemplo, pode apresentar carga líquida negativa. Contudo, infelizmente ainda há poucos estudos acerca dessa propriedade para as saxitoxinas.

Ainda sobre o trabalho de Shi *et al.* (2012), os autores foram os únicos identificados pela Tabela 6 que abrangeram em seus estudos as faixas de pH ácido, neutro e básico, buscando compreender o efeito do pH na adsorção de saxitoxina utilizando para isso diferentes materiais.

Com relação à temperatura experimental, os autores dos trabalhos encontrados realizaram seus experimentos de remoção de saxitoxinas por sorção em uma faixa de temperatura entre 20 °C e 37 °C (Tabela 6), que pode ser considerada como uma faixa da temperatura ambiente. Considerando-se que os estudos de tratamento sortivo em laboratório podem ter seus resultados levados para uma estação de tratamento de água real, ainda que seja uma planta piloto, trabalhar em temperatura ambiente é desejado.

Quanto à dose de saxitoxinas, a faixa estudada pelos pesquisadores identificados foi bem ampla, entre 0,00003 e 25 mg_{STX}.g_{ads}⁻¹ (Tabela 6). Uma dose mais baixa favorece o contato entre saxitoxina e material sortivo, no entanto pode dificultar o pleno entendimento do mecanismo do tratamento realizado, pois o processo pode ocorrer em extensão total muito rapidamente. Já doses mais elevadas, como a dose de 25 mg_{STX}.g_{ads}⁻¹ estudada por Shi et al (2012), podem saturar o material

sortivo mais rapidamente, o que também pode dificultar o pleno entendimento do mecanismo de tratamento. Assim, é adequado um estudo de diferentes proporções de doses de saxitoxina para determinado material sortivo.

Por fim, tratando-se do tempo de tratamento sortivo de remoção de saxitoxinas de águas nos estudos feitos pelos pesquisadores, pode-se identificar uma grande diferença entre os trabalhos encontrados, com tempo experimental variando entre 5 minutos (0,08 hora) e 72 horas (Tabela 6).

Para Buarque, Buarque, Capelo-Neto (2015), ensaios realizados em tempo mais curto, considerando a dose utilizada, não tiveram o equilíbrio sortivo observado. Apesar disso, com o aumento do tempo de contato, os autores identificaram o equilíbrio sortivo no tratamento.

Já Melegari e Matias (2012) não identificaram o equilíbrio do processo em alguns de seus estudos, mesmo após 72 horas de experimento, de forma que indicaram a influência simultânea de outros fatores que dificultaram a ocorrência do tratamento sortivo.

Para uma aplicação em escala real, um tempo de tratamento de 5 minutos por exemplo pode ser interessante, mas 72 horas de tratamento já mostra dificuldades de aplicação. Assim, mostra-se essencial que se faça uma avaliação da eficiência de remoção de saxitoxinas da água contaminada com o tempo e sua aplicabilidade real.

5.4 Propriedades dos materiais sortivos aplicados nos estudos

A partir de uma procura detalhada nos textos dos artigos científicos foram identificadas as seguintes propriedades dos materiais sortivos: volume percentual de mesoporos e de microporos, área superficial, pH do ponto de carga zero, razão entre teor de oxigênio e teor de carbono, e número de iodo.

Os valores encontrados para estas propriedades foram reunidos e com isso foi elaborada a Tabela 7, que apresenta o resultado deste levantamento. As propriedades não identificadas na busca textual nos artigos são indicadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Disponibilidade de dados de propriedades dos materiais sortivos

Material	Volume de mesoporos (%)	Volume de microporos (%)	Área superficial (m² g⁻¹)	pH do ponto de carga zero	Razão O/C (%)	Número de iodo	Referência
CAP bituminoso	29	66	901	6,1	5,8	-	Shi et al (2012)
CAP cinza de madeira	66	32	1464	4,9	9,4	-	
CAP lignita	61	22	507	10,6	10,9	-	
CAG casca de coco	11	83	487	8,7	-	397,5	Buarque, Buarque, Capelo-Neto (2015); Buarque, Capelo-Neto (2016)
CAG casca de coco	11	85	981	8,8	-	739,4	
CAG casca de coco	23	76	1001	10	-	454,7	
CAG casca de coco	14	83	1018	9	-	662,3	

CAP: carvão ativado em pó; CAG: carvão ativado granular; -: informação não disponível na referência.

Fonte: Tabela autoral.

(continua)

Tabela 7 - Disponibilidade de dados de propriedades dos materiais sortivos (continuação)

Material	Volume de mesoporos (%)	Volume de microporos (%)	Área superficial (m² g⁻¹)	pH do ponto de carga zero	Razão O/C (%)	Número de iodo	Referência
gel de agar	-	-	-	-	-	-	Olano et al (2020)
gel de alginato	-	-	-	-	-	-	
gel de carragenana refinada	-	-	-	-	-	-	
gel de carragenana refinada	-	-	-	-	-	-	
quitina	-	-	-	-	-	-	Melegari, Matias (2012)
pó de concha de ostra	-	-	-	-	-	-	
CAG casca de coco	23	76	1001	10	-	-	Capelo-Neto, Buarque (2016)

CAP: carvão ativado em pó; CAG: carvão ativado granular; -: informação não disponível na referência.

Fonte: Tabela autoral.

(continua)

Tabela 7 - Disponibilidade de dados de propriedades dos materiais sortivos (continuação)

Material	Volume de mesoporos (%)	Volume de microporos (%)	Área superficial (m² g⁻¹)	pH do ponto de carga zero	Razão O/C (%)	Número de iodo	Referência
polímero de impressão molecular	-	-	-	-	-	-	Mei, He, Wang (2016)
microesfera polimérica de impressão molecular	-	-	239	-	-	-	Lian, Wang (2017)
microesfera polimérica de impressão molecular	-	-	361	-	-	-	
microesfera polimérica de impressão molecular	-	-	-	-	-	-	Lian, Wang (2013)

CAP: carvão ativado em pó; CAG: carvão ativado granular; -: informação não disponível na referência.

Fonte: Tabela autoral.

Na Tabela 7, nota-se que houve uma grande diversidade de materiais estudados para a remoção de saxitoxinas em água, dentre carvões ativados e granulares de biomassa e de origem mineral, géis de polissacarídeos, quitina, pó de concha de ostra e polímeros de impressão molecular.

Identifica-se ainda em um primeiro olhar da Tabela 7 que a maior parte dos estudos não apresentou informações destas propriedades relevantes dos materiais utilizados ao tratamento sortivo. A falta desses dados dificulta uma compreensão mais aprofundada sobre o que pode ter influenciado no processo de remoção de saxitoxinas e o que poderia ser melhorado.

Quanto ao volume de mesoporos e microporos observa-se que os materiais com informações disponíveis se mostraram mais microporosos (Tabela 7), o que é interessante por elevar a área superficial do material sortivo. Além disso, o volume de mesoporos também se mostrou elevado na distribuição volumétrica de poros para os materiais estudados (Tabela 7). Esta distribuição volumétrica majoritária de microporos e macroporos é considerada como favorável à adsorção de saxitoxinas.

Avaliando-se os dados disponíveis de área superficial dos materiais sortivos utilizados na literatura, é possível identificar que os materiais apresentaram uma faixa de valores entre 239 e 1464 m² g⁻¹ (Tabela 7). Ruthven (1984) considera esta uma faixa que abrange valores típicos de área de materiais microporosos, sendo uma característica interessante para a remoção de saxitoxinas em águas contaminadas.

Tendo em vista os valores de pH do ponto de carga zero apresentados pelos autores em seus trabalhos identifica-se que foram utilizados tanto materiais com pH do ponto de carga zero entre 4,9 (ácido) e 10,6 (básico) (Tabela 7). Tomando por base o trabalho desenvolvido por Shi *et al.* (2012), pode-se afirmar que na faixa de pH entre 6 e 9,5, que é aplicável à água potável no Brasil – (RDC N° 664, de 30 de março de 2022) –, para favorecer a remoção de saxitoxinas (molécula), por exemplo, é mais indicado o uso de materiais sortivos com pH do ponto de carga zero na faixa básica ou neutra, de modo a dirimir a possibilidade de repulsão eletrostática da toxina com o material sortivo.

Em relação à caracterização dos materiais quanto à sua razão O/C, fica claro pela Tabela 7 que esta informação foi apresentada somente por Shi *et al.* (2012). Das informações disponibilizadas por estes autores identifica-se que a razão O/C dos

materiais sortivos utilizados foi de 5,8 a 10,9, indicando que os materiais podem ser considerados mais apolares, pois apresentaram quantidade de oxigênio entre 5,8% e 10,9% frente à quantidade de carbono em sua estrutura. Porém, é interessante a presença de oxigênio na estrutura dos sorventes utilizados, pois pode facilitar a interação com as saxitoxinas, que são moléculas mais polares (Shi *et al.*, 2012).

Por fim, de acordo com o que foi apresentado na Tabela 6 sobre o número de iodo dos materiais sortivos aplicados nos ensaios de tratamento, identifica-se que apenas um grupo de pesquisadores realizou esta caracterização, que é encontrada no trabalho de Buarque, Buarque e Capelo-Neto (2015). Os mesmos valores são apresentados novamente no artigo científico de Buarque e Capelo-Neto (2016).

Com os dados disponibilizados pelos autores (Tabela 7) pôde ser feita também a comparação entre o número de iodo e a área superficial dos materiais utilizados. Desta comparação, é possível constatar que o número de iodo não se mostrou diretamente proporcional à área dos materiais usados pelos autores: os materiais de menor número de iodo dentre os quatro utilizados foram o de menor área superficial (área: $487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, número de iodo: 397,5) e o de segunda maior área superficial (área: $1001 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, número de iodo: 454,7) (Tabela 7).

5.5 Capacidade sortiva dos materiais nos ensaios experimentais da literatura

Como resultado dos experimentos sortivos da literatura, os autores apresentaram a capacidade máxima de remoção de saxitoxinas do meio aquoso dos materiais sortivos estudados nas diversas condições aplicadas.

Para a quantificação da remoção de toxinas nos experimentos, todos os autores utilizaram cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de fluorescência.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de capacidade sortiva (Q_{\max}) indicados pelos autores nos diferentes experimentos realizados nos artigos que foram selecionados nesta dissertação.

Tabela 8 - Capacidade sortiva dos materiais estudados na literatura para remoção de saxitoxinas em água contaminada

Material sortivo	Toxina	pH exp.	pHpzc	T exp. (°C)	Q _{max} (µg g ⁻¹)	Referência
CAG CC C1	saxitoxina	7,00	8,7	28	140	Capelo-Neto, Silva Buarque (2016)
CAG CC C2	saxitoxina	7,00	8,8	28	450	
CAG CC C3	saxitoxina	7,00	10,0	28	2000	
CAG CC C4	saxitoxina	7,00	9,0	28	450	
CAG CC C1	dc-STX	7,00	8,7	28	35	
CAG CC C2	dc-STX	7,00	8,8	28	33	
CAG CC C3	dc-STX	7,00	10,0	28	251	
CAG CC C4	dc-STX	7,00	9,0	28	37	
CAP BIT	saxitoxina	5,7	6,1	22	270	Shi et al. (2012)
CAP BIT	saxitoxina	7,05	6,1	22	4280	
CAP BIT	saxitoxina	8,20	6,1	22	8550	
CAP BIT	saxitoxina	10,20	6,1	22	12980	
CAP LIG	saxitoxina	8,20	10,9	22	4600	
CAP CM	saxitoxina	8,20	4,9	22	18550	
gel AGN	saxitoxina	7,00	-	25	0,715	Olano et al. (2020)
gel AGN	saxitoxina	7,00	-	37	1,033	
gel CGNR	saxitoxina	7,00	-	25	1,266	
gel CGNR	saxitoxina	7,00	-	37	0,886	

- : informação não disponível na referência; Q_{max}: capacidade sortiva máxima; exp: experimental; pzc: ponto de carga zero; CAG CC: carvão ativado granular de casca de coco; CAP: carvão ativado em pó; BIT: betuminoso; LIG: linhítico; CM: cinzas de madeira; AGN: alginato; CGNR: carragenana refinada; dc-STX: decarbamil saxitoxina. Fonte: Tabela autoral

(continua)

Tabela 8 - Capacidade sortiva dos materiais estudados na literatura para remoção de saxitoxinas em água contaminada (continuação)

Material sortivo	Toxina	pH exp.	pHpzc	T exp. (°C)	Q _{max} (µg g ⁻¹)	Referência
gel CGNSR	saxitoxina	7,00	-	25	1,045	
gel CGNSR	saxitoxina	7,00	-	37	0,98	
gel AGN	neoSTX	7,00	-	25	1,179	
gel AGN	neoSTX	7,00	-	37	1,404	Olano et al. (2020)
gel CGNR	neoSTX	7,00	-	25	0,886	
gel CGNR	neoSTX	7,00	-	37	0,753	
gel CGNSR	neoSTX	7,00	-	25	1,053	
gel CGNSR	neoSTX	7,00	-	37	0,837	
Quitina	saxitoxina	5,00	-	25	0,40	
Quitina	saxitoxina	7,00	-	25	0,64	Melegari, Matias (2012)
PCO	saxitoxina	5,00	-	25	0,47	
PCO	saxitoxina	7,00	-	25	0,50	
MPIM-CF/PX	GTX 1.4	-	-	25	23,5	Lian, Wang (2017)
MPNI	GTX 1.4	-	-	25	15	
MPIM-CF	GTX 2.3	-	-	20	5,8	Lian, Wang (2013)
MPNI	GTX 2.3	-	-	20	2,3	
PIM/GUA	GTX 1.4	-	-	25	8,6	Mei et al. (2016)
PNI	GTX 1.4	-	-	25	6,3	

- : informação não disponível na referência; Q_{max}: capacidade sortiva máxima; exp: experimental; CGNSR: carragenana semirefinada; AGN: alginato; CGNR: carragenana refinada; PCO: pó de concha de ostra; MPIM: microesfera polimérica de impressão molecular; CF: cafeína; PX: pentoxifilina; MPNI: microesfera polimérica não impressa; PIM/GUA: polímero impresso molecularmente com guanosina; PNI: polímero não impresso; neoSTX: neosaxitoxina; GTX: goniautoxina. Fonte: Tabela autoral

Dentre os materiais apresentados, os carvões ativados em pó (CAP) foram os de maior capacidade sortiva para saxitoxina em água (Tabela 8). Em particular, o carvão ativado de cinzas de madeira (CAP CM) apresentou capacidade sortiva de até $18.550 \mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ e o carvão ativado de origem betuminosa (CAP BIT) teve capacidade sortiva de $12.980 \mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$, ambos os resultados em pH básico (Tabela 8). Conforme abordado anteriormente, segundo os autores o CAP CM leva vantagem em relação ao CAP BIT devido à sua maior área superficial e maior volume de mesoporos (SHI et al., 2012).

O carvão ativado em pó de linhita (CAP LIG) apresentou capacidade sortiva mais reduzida ($4600 \mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ CAP LIG) em comparação aos dois anteriores (Tabela 8), o que os autores associaram à menor área superficial ($507 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) e maior ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{pzc}} 10.6$), dificultando a atração eletrostática (SHI et al., 2012).

Os adsorventes estudados por Shi et al. (2012) exibiram maior capacidade de remoção que os carvões ativados de casca de coco (Tabela 8) mesmo com áreas superficiais semelhantes (em torno de $1.000 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Este fato pode ser relacionado à maior ocorrência de mesoporos (de 3 a 6 vezes mais mesoporos) nos adsorventes utilizados por Shi et al. (2012), bem como ao pH_{pzc} ser maior nos CAG de casca de coco estudados por Capelo-Neto; Silva Buarque (2016), o que pode dificultar a interação com os adsorbatos por via eletrostática (CAPELO-NETO; SILVA BUARQUE, 2016).

Apesar disso, no estudo de Capelo-neto e Silva Buarque (2016), os carvões ativados de casca de coco mostraram desempenho bastante elevado na sorção das saxitoxinas dc-STX e STX (Tabela 8), comparável ao carvão betuminoso. Ainda, sua aplicação no tratamento de águas pode se mostrar atrativa, devido ao apelo ambiental em seu uso prático por se tratar de um resíduo sólido e um produto natural.

Comparados aos materiais de carbono, a quitina e o pó de casca de ostra estudados por Melegari e Matias (2012) apresentaram resultados de capacidade sortiva substancialmente inferiores aos demais ($0,64$ e $0,5 \mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$) (Tabela 8), e assim, de acordo com os mesmos o uso prático deste material no tratamento de água contaminada por saxitoxinas deve ser evitado.

Apesar de não apresentarem o valor de capacidade sortiva do gel de ágar, Olano et al. (2020) indicam que este gel apresentou baixa capacidade sortiva em relação

aos demais polissacarídeos estudados por Olano et al. (2020) e a menor adsorção de neo-STX dentre os demais materiais aplicados nos tratamentos realizados por estes pesquisadores (Tabela 8). Os autores relacionaram esse menor desempenho à predominância de grupos hidroxila na estrutura química do gel de ágar, permitindo apenas ligações de hidrogênio. A forte ligação intermolecular entre as moléculas do gel de ágar pode ter reduzido a acessibilidade das saxitoxinas a grupos quelantes e também reduz a capacidade de inchaço do gel, diminuindo seu volume e consequentemente a área disponível para sorção (OLANO et al., 2020).

Ainda no trabalho destes autores, o gel de alginato apresentou capacidade de adsorção comparada à capacidade sortiva do gel de carragenana, com valores entre 0,753 e 1,266 $\mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ (Tabela 8), o que foi atribuído por Olano et al. (2020) à presença de grupos ácidos carboxílicos em sua estrutura química, permitindo a interação eletrostática com os grupos carregados positivamente das STXs.

Mei et al. (2016) utilizaram polímeros com guanosina para impressão molecular a 20 °C. Durante os estudos de equilíbrio, os autores observaram que a capacidade do polímero impresso molecularmente para a sorção de GTX 1,4 foi superior à observada para o polímero sem guanosina, com valores de 8,6 e 6,3 $\mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$, respectivamente (Tabela 8). O melhor desempenho do polímero impresso molecularmente com guanosina foi relacionado a uma maior seletividade entre a goniautoxina e os sítios específicos presentes na estrutura do polímero (Mei et al., 2016).

No estudo de equilíbrio realizado por Lian e Wang (2013), microesferas poliméricas preparadas com cafeína como molécula de impressão molecular apresentaram maior capacidade de sorção para GTX-2,3 do que as microesferas poliméricas sem cafeína, com valores de capacidade sortiva de 5,8 e 2,3 $\mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ (Tabela 8), respectivamente. Este comportamento foi explicado pelos pesquisadores como provavelmente associado à configuração espacial inespecífica dos polímeros não impressos molecularmente. Os autores investigaram também a especificidade das microesferas poliméricas impressas com cafeína na sorção da saxitoxina estudada e obtiveram um alto valor de especificidade.

A investigação de Lian e Wang (2017) diferiu de seus estudos anteriores, principalmente pela inserção da pentoxifilina como agente de impressão molecular

nas microesferas poliméricas de impressão molecular com cafeína utilizada na pesquisa anterior, obtendo valor de capacidade sortiva para GTX-1,4 de $8,6 \mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ (Tabela 8).

Estes autores ressaltaram que o valor de capacidade sortiva obtido foi maior que para a GTX-2,3 no trabalho publicado em 2013, que foi de $5,8 \mu\text{g}_{\text{STX}} \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ (Tabela 8). Assim, constataram que o uso de um modelo duplo para impressão molecular foi considerado mais adequado que a cafeína isoladamente, devido à estrutura química e configuração espacial mais semelhante às GTXs, promovendo maior especificidade (LIAN; WANG, 2017).

Na análise de seletividade das microesferas poliméricas de impressão molecular na sorção de GTX 1,4 e GTX 2,3, Lian e Wang (2017) identificaram seletividade ligeiramente maior para a sorção de GTX-1,4 que para a GTX-2,3, com fator de seletividade de 1,31. Com isso, indicaram que o composto alvo (GTX-1,4) e seu análogo estrutural (GTX-2,3) apresentaram reconhecimento molecular semelhante com baixa diferenciação entre a sorção destas toxinas (LIAN; WANG, 2017).

Com os resultados apresentados neste tópico, a classificação da capacidade sortiva de saxitoxinas em água para os materiais utilizados nos artigos encontrados, em ordem decrescente, foi de: CAP CM (STX) > CAP BIT (STX) > CAP LIG (STX) > CAG CC C3 (STX e dc-STX) > CAG CC C2 (STX e dc-STX) \approx CAG CC C4 (STX e dc-STX) > CAG CC C1 (STX e dc-STX) > MIPM-CF/PX (GTX-1,4) > NIPM-CF/PX (GTX-1,4) > MIP/GUA (GTX-1,4) > NIP/GUA (GTX-1,4) > MIPM-CF (GTX-2,3) > NIPM-CF (GTX-2,3) > CGNR > AGN \approx CGNSR > AGAR > quitina > PCO.

Entre os parâmetros experimentais com maiores impactos na capacidade sortiva o pH e a presença de matéria orgânica dissolvida nas amostras se mostraram bastante relevantes.

O valor de pH teve forte influência na alteração das capacidades sortivas obtidas nos tratamentos e em como se dá o mecanismo, podendo alterar tanto a carga superficial do adsorvente quanto a estrutura molecular das STXs alvo, facilitando ou dificultando a ocorrência de interações para o processo sortivo.

A presença de matéria orgânica dissolvida na amostra é um fator levantado nos artigos encontrados como desfavorável ao mecanismo de sorção das STXs, reduzindo a capacidade sortiva dos materiais no tratamento de águas contaminadas com estas substâncias (BUARQUE et al. ,2015; CAPELO NETO; BUARQUE, 2016).

De acordo com da Silva *et al.* (2022), a atuação da matéria orgânica (dissolvida ou natural) para esta redução da sorção das saxitoxinas foi associada principalmente a fatores estéricos, como bloqueio de poros devido a tamanho molecular maior que o das STXs, e fatores físico-químicos. Segundo os autores, a matéria orgânica dissolvida pode realizar interações eletrostáticas com o material sortivo ao apresentar carga superficial favorável à sorção, sob determinadas condições experimentais, reduzindo os sítios ativos disponíveis para a sorção de STXs.

Sendo assim, os parâmetros mais significativos que influenciaram na capacidade sortiva de STXs levantados e discutidos neste tópico estão (i) tipo, estrutura química, distribuição de tamanho de poros e área superficial do adsorvente; (ii) peso molecular da toxina; (iii) pH em que ocorrem os processos de sorção; e (iv) teor de matéria orgânica na água contaminada (da SILVA, M.B.; VIANNA, M.T.G.; MARQUES, M, 2022).

5.6 Mecanismos sortivos para a saxitoxina identificados na literatura

5.6.1 Ajuste dos dados experimentais a modelos cinéticos

Na Tabela 9 são apresentadas as condições experimentais aplicadas aos estudos cinéticos realizados nos artigos científicos selecionados e os modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos resultados experimentais, segundo os autores.

Tabela 9 - Modelos cinéticos identificados na literatura para a sorção de saxitoxinas

Material sortivo	Toxina	pH exp.	pHpzc	T exp. (°C)	Tempo de contato (min)	Tempo para o equilíbrio (min)	Modelo cinético	Referência
CAG CC C1	saxitoxina	7,00	8,7	28	2880	1320	PSO	Silva Buarque et al. (2015)
CAG CC C2	saxitoxina	7,00	8,8	28	2880	1320	PSO	
CAG CC C3	saxitoxina	7,00	10,0	28	2880	900	PSO	
CAG CC C4	saxitoxina	7,00	9,0	28	2880	2100	PSO	
CAG CC C1	dc-STX	7,00	8,7	28	2880	1560	PSO	
CAG CC C2	dc-STX	7,00	8,8	28	2880	2220	PSO	
CAG CC C3	dc-STX	7,00	10,0	28	2880	1020	PSO	
CAG CC C4	dc-STX	7,00	9,0	28	2880	1500	PSO	
Quitina	saxitoxina	5,00	-	25	4320	-	PSO	Melegari,
Quitina	saxitoxina	7,00	-	25	4320	-	PSO	Matias (2012)

- : informação não disponível na referência. pzc: ponto de carga zero; T exp: temperatura experimental; CAG CC: carvão ativado granular de casca de coco; dc-STX: decarbamil saxitoxina; PSO: pseudo segunda-ordem.

Fonte: Tabela autoral.

(continua)

Tabela 9 - Modelos cinéticos identificados na literatura para a sorção de saxitoxinas (continuação)

Material sortivo	Toxina	pH exp.	pHpzc	T exp. (°C)	Tempo de contato (min)	Tempo para o equilíbrio (min)	Modelo cinético	Referência
PCO	saxitoxina	5,00	-	25	4320	-	PSO	Melegari, Matias (2012)
PCO	saxitoxina	7,00	-	25	4320	-	PSO	
gel AGN	saxitoxina	7,00	-	25	180	60	PPO	Olano et al. (2020)
gel AGN	saxitoxina	7,00	-	37	180	60	PPO	
gel CGNR	saxitoxina	7,00	-	25	180	60	PPO	
gel CGNR	saxitoxina	7,00	-	37	180	60	PPO e PSO	
gel CGNSR	saxitoxina	7,00	-	25	180	60	PPO	
gel CGNSR	saxitoxina	7,00	-	37	180	60	PPO e PSO	
gel AGN	neoSTX	7,00	-	25	180	60	PPO	
gel AGN	neoSTX	7,00	-	37	180	60	PPO e PSO	

- : informação não disponível na referência. pzc: ponto de carga zero; T exp: temperatura experimental; PCO: pó de concha de ostra; AGN: alginato; CGNR: carragenana refinada; CGNSR: carragenana semirefinada; neoSTX: neosaxitoxina; PSO: pseudo segunda-ordem; PPO: pseudo primeira-ordem.

Fonte: Tabela autoral.

(continua)

Tabela 9 - Modelos cinéticos identificados na literatura para a sorção de saxitoxinas (continuação)

Material sortivo	Toxina	pH exp.	pHpzc	T exp. (°C)	Tempo de contato (min)	Tempo para o equilíbrio (min)	Modelo cinético	Referência
gel CGNR	neoSTX	7,00	-	25	180	60	PPO e PSO	
gel CGNR	neoSTX	7,00	-	37	180	60	PPO e PSO	Olano et al. (2020)
gel CGNSR	neoSTX	7,00	-	25	180	60	PPO e PSO	
gel CGNSR	neoSTX	7,00	-	37	180	60	PPO e PSO	

- : informação não disponível na referência. pzc: ponto de carga zero; T exp: temperatura experimental; CGNR: carragenana refinada; CGNSR: carragenana semirefinada; neoSTX: neosaxitoxina; PPO: pseudo primeira-ordem; PSO: pseudo segunda-ordem.

Fonte: Tabela autoral.

No estudo cinético, Buarque et al. (2015) obtiveram melhor ajuste dos dados ao modelo de pseudo segunda ordem para ambas as toxinas (STX e dc-STX), indicando que a etapa limitante pode ser a quimissorção (Tabela 9). A constante do modelo foi maior para dc-STX para todos os materiais avaliados, o que foi explicado pelo seu menor peso molecular. Dentre os materiais sortivos estudados, C3 foi o que apresentou maiores constantes cinéticas para ambas as toxinas, o que os autores relacionam ao seu maior volume de mesoporos (Tabela 6) (BUARQUE et al., 2015).

Ainda, Buarque *et al.* (2015) identificaram que 90 % da concentração de equilíbrio foi alcançada entre 5 e 10 horas de experimento (Buarque et al., 2015). Os autores reportam que nesta condição, a taxa de adsorção depende da capacidade sortiva do material utilizado para o tratamento e não da concentração de saxitoxina (BUARQUE et al., 2015).

Nos estudos cinéticos de Melegari e Matias (2012), os pesquisadores identificaram que a adsorção de saxitoxina teve melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem, em pH 5 e pH 7, para ambos os materiais quitina e pó de concha de ostra avaliados (Tabela 9), indicando que a remoção de saxitoxina (molécula) do meio aquosa teve sua etapa limitante dada pelo mecanismo de quimissorção.

Em relação aos géis de polissacarídeos de algas, descritos por Olano et al. (2020), a taxa de adsorção de ambas as toxinas (saxitoxina e neo-saxitoxina) para géis de alginato e carragenana tornou-se aproximadamente constante após 60 min, permanecendo na faixa de remoção de 0,1–0,2% de toxina por min (Olano et al., 2020), e obtiveram melhor ajuste dos dados sortivos da toxina ao gel de alginato com o modelo cinético de pseudo primeira ordem (Tabela 9), indicando que a etapa limitante do mecanismo de tratamento ocorreu por fisissorção (OLANO, et al., 2020).

Ainda para os géis de carragenana investigados no trabalho de Olano et al. (2020), segundo os pesquisadores o processo sortivo mostrou uma pequena influência da temperatura, em que a 25 °C houve melhor ajuste dos dados ao modelo de pseudo primeira ordem, enquanto a 37 °C ambos os modelos (pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem) apresentaram bom ajuste (Tabela 9). Segundo os autores, isso indica uma interação eletrostática dos grupos sulfato carregados negativamente no polissacarídeo com os grupos amina da saxitoxina, interações tais associadas a ligações de hidrogênio e complexação dos grupos amino e sulfato do

polímero. Assim, é interessante a investigação do efeito da temperatura no mecanismo sortivo do tratamento em estudo.

5.6.2 Ajuste dos dados experimentais a modelos de isotermas de sorção

Tal como no item anterior relativo aos estudos cinéticos, apresenta-se na Tabela 10 as condições experimentais aplicadas aos estudos de equilíbrio realizados nos artigos científicos selecionados e os modelos de equilíbrio que melhor se ajustaram aos resultados experimentais, segundo os autores.

Tabela 10 - Modelos de equilíbrio identificados na literatura para sorção de saxitoxinas

Material sortivo	Toxina	pH exp.	pHpzc	T exp. (°C)	Modelo	Referência
CAG CC C1	saxitoxina	7.00	8.7	28	Freundlich	
CAG CC C2	saxitoxina	7.00	8.8	28	Freundlich	
CAG CC C3	saxitoxina	7.00	10.0	28	Langmuir	
CAG CC C4	saxitoxina	7.00	9.0	28	Freundlich	Capelo-Neto, Silva
CAG CC C1	dc-STX	7.00	8.7	28	Langmuir	Buarque (2016)
CAG CC C2	dc-STX	7.00	8.8	28	Langmuir	
CAG CC C3	dc-STX	7.00	10.0	28	Langmuir	
CAG CC C4	dc-STX	7.00	9.0	28	Langmuir	

-: informação não disponível na referência. pHexp: pH experimental; pzc: ponto de carga zero; T exp: temperatura experimental; CAG CC: carvão ativado granular de casca de coco; dc-STX: decarbamil saxitoxina.

Fonte: Tabela autoral.

(continua)

Tabela 10 – Modelos de equilíbrio identificados na literatura para sorção de saxitoxinas (continuação)

Material sortivo	Toxina	pH exp.	pHpzc	T exp. (°C)	Modelo	Referência	
gel AGN	saxitoxina	7.00	-	25	Langmuir		
gel AGN	saxitoxina	7.00	-	37	Langmuir		
gel CGNR	saxitoxina	7.00	-	25	Langmuir		
gel CGNR	saxitoxina	7.00	-	37	Langmuir		
gel CGNSR	saxitoxina	7.00	-	25	Langmuir		
gel CGNSR	saxitoxina	7.00	-	37	Langmuir	Olano et al. (2020)	
gel AGN	neo-STX	7.00	-	25	Langmuir		
gel AGN	neo-STX	7.00	-	37	Langmuir		
gel CGNR	neo-STX	7.00	-	25	Langmuir		
gel CGNR	neo-STX	7.00	-	37	Langmuir		
gel CGNSR	neo-STX	7.00	-	25	Langmuir		
gel CGNSR	neo-STX	7.00	-	37	Langmuir		
Quitina	saxitoxina	5.00	-	25	Linear e Freundlich		
Quitina	saxitoxina	7.00	-	25	Linear e Freundlich		Melegari, Matias (2012)
PCO	saxitoxina	5.00	-	25	Linear e Freundlich		
PCO	saxitoxina	7.00	-	25	Linear e Freundlich		

- : informação não disponível na referência. pHexp: pH experimental; pzc: ponto de carga zero; T exp: temperatura experimental; AGN: alginato; CGNR: carragenana refinada; CGNSR: carragenana semirefinada; PCO: pó de concha de ostra; neo-STX: neosaxitoxina.

Fonte: Tabela autoral.

No ajuste dos dados aos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich, o trabalho de Buarque e Capelo-Neto (2016) mostrou melhor coeficiente de correlação do dc-STX ao modelo de Langmuir para todos os CAGs aplicados no tratamento (Tabela 10). O modelo de Langmuir também apresentou o melhor ajuste dos dados de adsorção de STX para o material C8 (Tabela 10).

Segundo os autores, o melhor ajuste ao modelo de Langmuir indica uma cobertura monocamada, com processo sortivo regido por mecanismos de quimissorção. A adsorção de STX utilizando C1, C2 e C4 mostrou que a remoção de STX é baseada no modelo de isoterma de Freundlich (Tabela 10), indicando uma sorção multicamadas.

Este mesmo estudo de Capelo-Neto e Buarque (2016) revelou, segundo os autores, uma diferença significativa na interação envolvida na adsorção das toxinas com uma constante de modelo muito menor para STX ($0,464 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$) em comparação com a encontrada para dc-STX ($5,947 \text{ L } \mu\text{g}^{-1}$).

No trabalho desenvolvido por Olano et al. (2020), uma análise dos parâmetros termodinâmicos de entalpia e energia livre de Gibbs mostrou, de acordo com os pesquisadores, que a adsorção foi um processo exotérmico espontâneo para a carragenana refinada (CGNR) e um processo endotérmico espontâneo para a carragenana semirrefinada (CGNSR). Essa diferença energética foi relacionada pelos autores à menor pureza da carragenana semirrefinada (OLANO et al., 2020).

Já quanto à avaliação termodinâmica da sorção das saxitoxinas no gel de alginato (AGN), foi identificado um processo endotérmico espontâneo (Olano et al., 2020). Essa característica incomum foi explicada pelos pesquisadores como sendo relacionada a processos de protonação e desprotonação dos grupos funcionais do alginato. Destacou-se ainda no trabalho que a sorção das toxinas no gel de alginato foi fracamente dependente da temperatura (OLANO et al., 2020).

No ajuste dos dados experimentais aos modelos de isoterma, Olano et al. (2020) obtiveram melhor ajuste o modelo de isoterma de Langmuir, tanto para a saxitoxina, quanto para a saxitoxina, para todos os géis investigados (Tabela 10), entendido como uma maior tendência do processo sortivo ocorrer por fisissorção em monocamadas.

Nos estudos de equilíbrio de adsorção realizados por Melegari e Matias (2012), buscou-se pelo ajuste dos resultados aos modelos de Langmuir, Freundlich e linear. Nos tratamentos realizados em pH 5,0, o equilíbrio não foi alcançado para nenhum dos materiais após 72 horas de experimentos, o que foi relacionado a reações de adsorção e mecanismos de dessorção inespecíficos (MELEGARI; MATIAS, 2012).

Neste mesmo trabalho, para a quitina os melhores ajustes dos dados experimentais em ambas as condições de pH foram encontrados com os modelos de Freundlich e linear (Tabela 10), com valores de capacidade sortiva no equilíbrio em torno de $50 \mu\text{g g}^{-1}$, enunciados pelos autores como indicativos de alta afinidade química entre quitina e STX (MELEGARI; MATIAS, 2012).

Para o pó de concha de ostra (PCO) em pH 7,0, os melhores ajustes foram obtidos por estes pesquisadores com os modelos linear e Freundlich (Tabela 10), com valores de coeficiente de correlação (R^2) de 0,995 e 0,992, respectivamente. Enquanto que em pH 5,0, os melhores ajustes para estes modelos apresentaram R^2 de 0,873 para o modelo linear e 0,869 para o modelo de Freundlich (Tabela 10), (MELEGARI; MATIAS, 2012).

Esta diferença no coeficiente de correlação foi atribuída por Melegari e Matias (2012) ao efeito do pH na composição do pó de concha de ostra, que tem sua solubilidade aumentada em meio ácido. No entanto, estes autores concluíram que, especialmente em pH 7,0, o processo de sorção poderia ser considerado favorável (MELEGARI; MATIAS, 2012). Ainda segundo Melegari e Matias (2012), o bom ajuste dos dados experimentais para este material ao modelo de Freundlich (Tabela 10) era esperado, devido à heterogeneidade superficial descrita pelo modelo que é uma propriedade comum de materiais de origem natural, como os utilizados no estudo.

5.7 Disponibilidade de ferramentas de validação experimental dos resultados

Em relação à validade dos resultados apresentados pelos autores em seus estudos, apresenta-se no Quadro 3 as ferramentas de validação experimental encontradas por meio de evidências nos textos dos artigos selecionados para este trabalho.

Quadro 3 - Ferramentas de validação experimental identificadas nos artigos encontrados

Método analítico seletivo/específico	Curva analítica	Solução-padrão	Padrão certificado	Ensaio em branco	Replicatas	Outros ensaios controle	Limite de detecção	Limite de quantificação	Referência
						positivo			Shi et al (2012)
						positivo			Buarque, Buarque, Capelo-Neto (2015)
						positivo			Buarque, Capelo-Neto (2016)
						negativo			Olano et al (2020)
						positivo			Melegari, Matias (2012)

Azul: evidência encontrada. Vermelho: evidência não identificada.

Fonte: Quadro autoral.

(continua)

Quadro 3 - Ferramentas de validação experimental identificadas nos artigos encontrados (continuação)

Método analítico seletivo/específico	Curva analítica	Solução-padrão	Padrão certificado	Ensaio em branco	Replicatas	Outros ensaios controle	Limite de detecção	Limite de quantificação	Referência
						positivo			Capelo-Neto, Buarque (2016)
						negativo			Mei, He, Wang (2016)
									Lian, Wang (2017)
									Lian, Wang (2013)

Azul: evidência encontrada. Vermelho: evidência não identificada.

Fonte: Quadro autoral.

No Quadro 3, constata-se que houve pouco uso de ferramentas de validação experimental dos ensaios sortivos apresentados nos artigos selecionados, com a maior parte dos quadrados marcados em vermelho. O limite de quantificação e a realização de ensaios em branco não foram evidenciados em nenhum dos artigos científicos levantados. Dentre as ferramentas mais aplicadas estão os ensaios controle, principalmente ensaios controle positivos e alguns ensaios controle negativos.

O uso de solução-padrão para a realização dos experimentos também foi apresentado na maioria dos trabalhos identificados (Quadro 3), apesar de não ser descrito em todos os casos o uso de solução-padrão certificada.

Destaca-se ainda do Quadro 3 o uso de método analítico seletivo e específico em todos os artigos científicos, devido ao uso de detecção e quantificação das toxinas com uso de cromatografia em fase líquida com detector de espectroscopia de fluorescência, que é um método analítico que tem estas características intrinsecamente.

Ademais, o único trabalho em que foi exposta informação sobre a curva analítica e sobre o limite de detecção foi o de Shi et al. (2012). Já em relação a replicatas nos experimentos de tratamento sortivo, foi identificada sua evidência somente no trabalho de Melegari e Matias (2012).

Assim, constata-se claramente a relevância de que estudos futuros apresentem amplo uso de ferramentas de validação experimental, de modo que venham a fornecer informações precisas e replicáveis sobre este tema de grande importância.

6 ESTUDO DE CASO

Tendo em vista os poucos estudos disponíveis na literatura recente e com o desejo de produzir um trabalho de qualidade no assunto, deu-se início em março de 2021 no Laboratório de Biorremediação e Fitotecnologias (LABIFI) do Departamento de Engenharia Sanitária, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, um projeto de pesquisa para o desenvolvimento de tratamento por processos sortivos de água contaminada com saxitoxinas, utilizando diferentes adsorventes.

A etapa inicial desse projeto tomou por base informações obtidas na literatura como as mais promissoras.

Diferentemente dos artigos discutidos neste trabalho, que utilizaram cromatógrafo em fase líquida com detector de espectroscopia de fluorescência, neste Estudo de Caso foi utilizado um cromatógrafo em fase líquida com detector de espectroscopia de massas. O uso de um espectrômetro de massas como detector foi considerado interessante frente ao uso de espectrômetro de fluorescência -detector utilizado nos artigos científicos estudados nesse trabalho- por não requerer derivatização, o que é necessário para análise com detector de fluorescência (CARERI *et al.*, 2003; KOZŁOWSKA-TYLINGO *et al.*, 2014). Além disso, a identificação por espectroscopia de massas é específica para a substância que se analisa, evitando respostas equivocadas e resultados falsos-positivo (CARERI, 2006).

Os resultados e os desafios encontrados são apresentados a seguir.

6.1 Aquisição de solução padrão de saxitoxina (material certificado)

Para iniciar-se o trabalho foi feita uma busca por um material certificado de saxitoxina no mercado. Inicialmente foi comprado o padrão de código comercial BCR-543 da Sigma-Aldrich (Figura 8).

Figura 8 - Imagem do produto de código comercial BCR-543, da Sigma Aldrich.



Fonte: <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/40455/40461/By-material-matrix/Animal-materials/BCR-543-MUSSEL-dc-saxitoxin/BCR-543>

Para essa compra foi necessária a comprovação da necessidade de importação, com cadastro do técnico do laboratório como responsável pela manipulação e explanação do que seria realizado no projeto. Após a aprovação do requerimento, a equipe envolvida no projeto precisou aguardar a entrada do produto no Brasil e autorização de entrega, pois o produto é fiscalizado pela Polícia Federal. Tendo todas as autorizações o produto chegou no laboratório, após um pouco mais de um ano da solicitação.

Ao ler a ficha técnica do produto, foi identificado que este não era adequado ao projeto, pois a toxina se encontrava suportada em um material e requeria a definição de um protocolo de extração, o que aumentaria o tempo necessário para o estudo. Sendo assim, buscou-se por outro produto no mercado, e foram adquiridas ampolas de 0,5 mL de solução padrão de saxitoxina a 20 mg L⁻¹ da Abraxis (Figura 9).

Figura 9 - Imagem de ampola do produto.



Fonte: <https://bracom.com/producto/abraxis-saxitoxins-standard-certified-20-ug-ml-0-5-ml/>

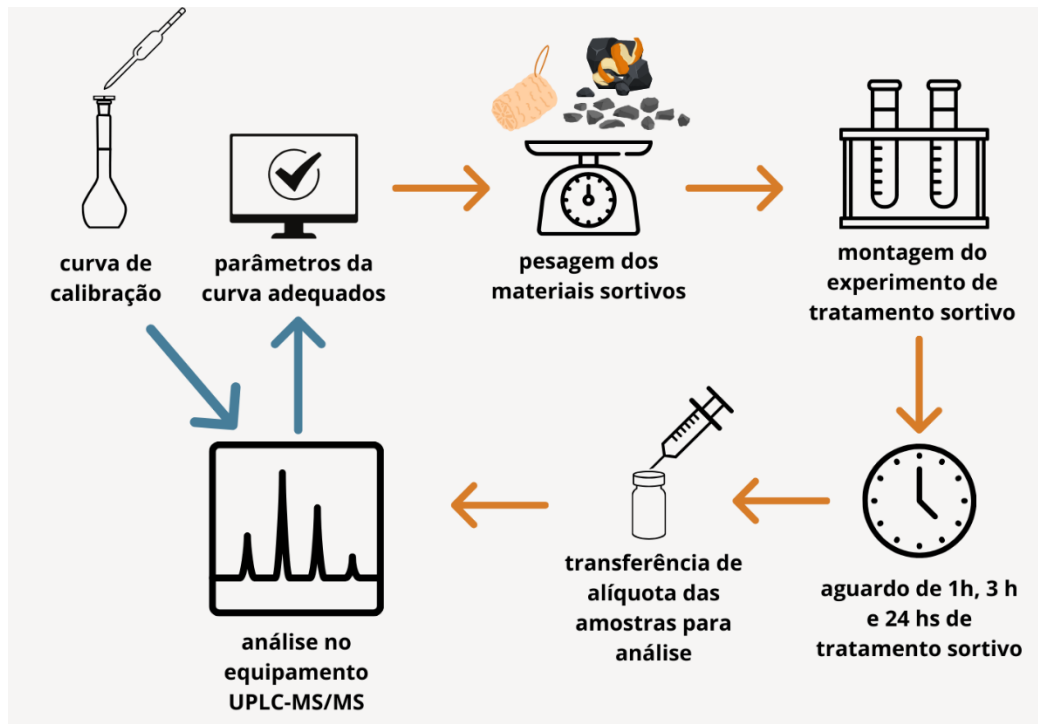
Esta compra foi rápida e simples, não precisando de autorizações para cotação e entrega, chegando ao laboratório cerca de 15 dias após a solicitação.

Com a solução padrão disponível no laboratório deu-se início à metodologia para elaboração da curva analítica e posteriormente aos ensaios sortivos para tratamento de água contaminada artificialmente com saxitoxina.

6.2 METODOLOGIA

Como descrito brevemente no Capítulo 4, a metodologia do Estudo de Caso dividiu-se em três etapas principais: 1^a - preparo da curva analítica, 2^a – preparo e realização dos ensaios sortivos, 3^a – quantificação da saxitoxina por cromatografia líquida de alta eficiência. Estas etapas são apresentadas em detalhes a seguir e resumidas graficamente na Figura 10.

Figura 10 - Resumo gráfico dos procedimentos realizados para o preparo da curva analítica e dos experimentos sortivos de remoção de saxitoxinas de água ultrapura fortificada com saxitoxina.



Fonte: Imagem autoral.

6.2.1 Preparo da curva analítica

Inicialmente, devido ao volume de somente 0,5 mL da solução padrão comercial de saxitoxina a 20 mg L^{-1} , esta foi diluída a um volume final de 10 mL (concentração final de $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) para trabalho em todo o estudo de caso.

Em seguida, a partir de uma alíquota desta solução, foi preparada uma solução-estoque a $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de saxitoxina, com ajuste de pH para 7 com uso de solução diluída de hidróxido de sódio, para preparo de uma curva analítica. Assim, na sequência foi feita sua diluição com água ultrapura a 10 mL em balões volumétricos para a obtenção de soluções com concentrações nos valores de 10, 20, 35, 75, 150, 225 e $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de saxitoxina, respectivamente. O pH 7,0 foi selecionado devido a ser o pH da água ultrapura, que foi utilizada nos experimentos sortivos. O ajuste foi necessário porque a solução-padrão certificada é preservada em meio ácido.

O valor inferior da curva analítica de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de saxitoxina foi selecionado tomando por base o uso do detector de massas e a relação sinal/ruído de seu sinal analítico, e o volume possível para retirada de alíquota nas pipetas disponíveis no laboratório, bem como por sua proximidade ao valor seguro de saxitoxina em água potável.

Os demais valores intermediários da curva analítica foram selecionados para observação da linearidade da curva em diferentes concentrações em 7 pontos. Já o valor superior da curva analítica foi selecionado tendo em vista valores bastante elevados de saxitoxinas encontrados em águas naturais ao redor do mundo nessa faixa de concentração e para avaliar a capacidade dos materiais sortivos no tratamento.

Após o preparo das soluções da curva analítica, alíquotas de 1,5 mL foram transferidas para *vials* cromatográficos foscos e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de massas (LC-MS/MS) com a mesma metodologia analítica dispensada às amostras do tratamento sortivo, que é apresentada no item 5.2.6.

6.2.2 Seleção dos materiais sortivos

Para os experimentos de tratamento sortivo foram usados materiais disponíveis no laboratório (Figura 11) que apresentaram propriedades que poderiam ser favoráveis ao tratamento experimental de remoção de saxitoxinas em águas:

Carvão ativado (CA) – Material amplamente aplicado em tratamentos sortivos. Foi utilizado o carvão ativado comercial Norit® SA2, da Acros Organics, com área superficial de $572 \pm 28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, determinada no INMETRO pelo método BET.

Biocarvão de casca de laranja tratado termicamente a 600 °C (BL) – Material fornecido pela EMBRAPA-Solos e sintetizado na EMBRAPA SINOP. De sua caracterização foi observado pH do ponto de carga zero de 10,4, razão O/C de 0,54 e área superficial de $65,5 \pm 3,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Para o potencial de carga zero foi utilizada a metodologia de Freitas *et al.* (2015), a razão O/C foi determinada no INMETRO por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), e a área superficial foi determinada no INMETRO pelo método BET.

Bucha vegetal, i.e. *Luffa cyllindrica*, com tratamento ácido (LC) – Material foi obtido em mercados locais e tratado por uma equipe do laboratório com solução aquosa de ácido fosfórico 1:1, com agitação por 3 horas, seguida de lavagem com água ultrapura até pH neutro. Posteriormente foi feita a secagem em estufa por 12 horas a 60 °C. Sua caracterização, baseada no trabalho de Freitas *et al.* (2015), mostrou pH do potencial de carga zero no valor de 4,6.

Figura 11 - Imagens dos materiais sortivos utilizados.



Fonte: Imagem autoral.

6.2.3 Pesagem dos materiais sortivos

Uma massa de 10 mg de cada um dos materiais sortivos foi pesada em triplicata em balança analítica Adventurer® OHAUS, e transferida para frascos de vidro cilíndricos vazios e limpos de 50 mL, respectivamente. Esta era a massa mínima que poderia ser pesada na balança analítica disponível, devido ao erro do equipamento. A balança utilizada é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Balança analítica disponível no LABIFI-UERJ.



Fonte: Imagem autoral.

6.2.4 Montagem dos ensaios de tratamento sortivo

A partir de uma solução-padrão diluída a 10 mL da solução-padrão comercial, foram preparados 100 mL de uma solução-padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de saxitoxina, que foi ajustada a pH 7 com solução diluída de hidróxido de sódio. Diante da limitação do volume da solução-padrão adquirida, se tornou importante trabalhar nos experimentos de tratamento sortivo com pequenos volumes de solução e de amostras.

Os ensaios foram realizados com a transferência de 10 mL da solução-padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para os frascos de vidro contendo duplicatas dos materiais sortivos pesados conforme o item 5.2.3. Foram utilizados como ensaios-controle uma amostra em branco (apenas água ultrapura), um controle positivo (apenas solução-padrão, sem material sortivo) e um controle negativo (apenas material sortivo pesado anteriormente, com água ultrapura), sendo este último controle, um para cada material sortivo. O experimento foi realizado em mesa de agitação a 175 rpm (Figura 13), em temperatura ambiente de aproximadamente $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 13 - Experimento laboratorial montado de tratamento sortivo de remoção de saxitoxina em água ultrapura fortificada.



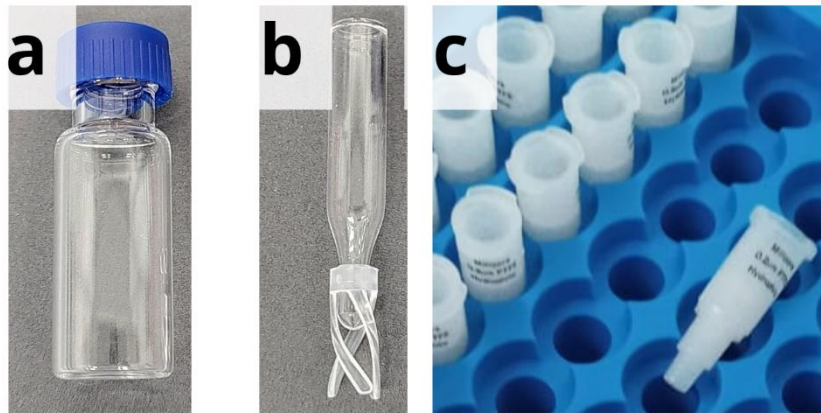
Fonte: Imagem autoral.

6.2.5 Coleta após o tratamento sortivo

O experimento sortivo para avaliação preliminar do comportamento cinético de remoção da STX foi conduzido nos tempos 1, 3 e 24 h. Alíquotas de aproximadamente 0,2 mL de cada amostra foram coletadas com auxílio seringa comercial de 1 mL e posteriormente filtradas por meio de filtros-seringa PTFE de 4 mm de diâmetro (Millex®-LG, não-estéril, 0,20 μm), seguida de transferência do filtrado para *vials* cromatográficos incolores de 2 mL contendo *insert* de vidro de 250 μL (Figura 14). O uso de *insert* mostrou-se necessário devido ao pequeno volume da alíquota de amostra que foi coletada, pois se não fosse utilizado *insert*, a injeção de amostra no equipamento analítico poderia ser prejudicada devido ao baixo nível de amostra que ficaria nos *vials*.

Ainda, foi selecionado o volume de alíquota das amostras no valor de 0,2 mL para evitar grandes variações no volume de amostra que permaneceria nos frascos de vidro durante o experimento (de volume inicial de 10 mL), no intuito de evitar alterações significativas nas concentrações originais do material sortivo e da saxitoxina nas amostras, pois a coleta seria realizada dos mesmos frascos sequencialmente em três momentos distintos (1, 3 e 24 h).

Figura 14 – Utensílios analíticos usados neste estudo preliminar. a) Vial, b) insert, c) filtro-seringa.



Fonte: Imagem autoral.

6.2.6 Quantificação de saxitoxina nas amostras tratadas e na curva analítica

As etapas experimentais conduzidas para o tratamento sortivo consideraram a implementação do método analítico para a quantificação da saxitoxina em cromatógrafo em fase líquida acoplada a um detector de massas (UPLC-MS/MS, Waters), sendo este equipamento operado nos parâmetros que promoveram a melhor intensidade de sinal para a STX. Foi utilizado um cromatógrafo em fase líquida de ultra performance, sistema Waters ACQUITY®, acoplado ao espectrômetro de massas tipo *in tandem*, Xevo TQD®, triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS, Waters).

Cabe ressaltar que foi adquirida uma coluna cromatográfica especialmente para análise de saxitoxina, a AQUITY UPLC® BEH Amida, 1,7 μ m, 2,1 x 50mm (Waters), a 50°C (Figura 15). Como consequência do uso de uma coluna dedicada para as análises dessa substância, nos dias em que essa análise ocorria, nenhuma outra corrida era possível no cromatógrafo.

A metodologia aplicada no cromatógrafo foi adaptada de metodologia analítica disponibilizada pela Waters (TURNER et al., n.d.), sendo usado fluxo de 0,4 mL.min⁻¹ e as fases móveis A = água/ácido fórmico/hidróxido de amônio (500mL+ 0,075mL + 0,3mL) e B = acetonitrila:água (70:30) com 0,01 % de ácido fórmico.

O volume de injeção foi de 5 μ L e o tempo de corrida foi de 7 min, em modo gradiente das fases móveis com condição inicial de 10% de A durante 3 min, em

seguida sendo elevada para 70% de A por mais 3 min e, por fim, foi feito o retorno à condição inicial durante 1 minuto. Cada solução-padrão preparada foi injetada e analisada em triplicata no equipamento.

O detector de massas com fonte de ionização *electrospray* (ESI) foi operado em modo positivo com monitoramento de reações múltiplas (MRM). A temperatura da fonte e de dessolvatação foram de 150°C e 600°C, respectivamente. Nitrogênio gasoso (N₂) foi usado como gás de cone e de dessolvatação (vazões otimizadas de 150 e 1100 L.h⁻¹, respectivamente) e foi usado argônio como gás de colisão no detector MS/MS (vazão otimizada de 0,15 mL.min⁻¹).

Para a identificação e quantificação do analito, foram utilizadas duas transições no detector, de confirmação e quantificação, respectivamente, definidas de acordo com a voltagem de cone e energia de colisão otimizadas para máxima intensidade de sinal. Os parâmetros utilizados estão listados na Tabela 11. Os dados obtidos pelo equipamento foram processados pelo software *Mass Lynx* v 4.1 (Waters).

Tabela 11 - Parâmetros otimizados do detector MS/MS para saxitoxina

Analito	Modo de ionização (ESI)	Precursor (m/z)	Quantificação			Confirmação		
			Produto (m/z)	EC (V)	Cone (V)	Produto (m/z)	EC (V)	Cone (V)
Saxitoxina	+	300,1	204,0	26	44	60,1	26	44

Fonte: Tabela autoral.

Figura 15 - Equipamento acoplado UPLC-MS/MS disponível no LABIFI-UERJ.



Fonte: Imagem autoral.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados experimentais e sua discussão para a obtenção de uma curva analítica linear para a saxitoxina. Posteriormente, apresentam-se os resultados experimentais dos ensaios sortivos e sua discussão tendo em vista a precisão e exatidão dos resultados e suas comparações com demais ensaios-controle.

6.3.2 Curva analítica

Os resultados da curva analítica de saxitoxina, preparada de acordo com o item 5.2.1 da Metodologia e analisada conforme o item 5.2.6 da Metodologia, são apresentados na Tabela 12 com os valores médios das áreas dos picos cromatográficos das soluções-padrão, obtidos das replicatas de injeção, os respectivos desvios-padrão e o desvio-padrão relativo, este tendo sido calculado pela equação:

$$\text{DPR (\%)} = (\text{S/m}) * 100$$

onde:

DPR (%): Desvio-padrão relativo percentual

S: desvio-padrão

m: média

Os resultados originais estão disponíveis no Anexo A.

Tabela 12 - Valores médios de área dos picos analíticos das replicatas (n=3) de injeção das soluções-padrão da curva analítica, seus respectivos desvios-padrão e desvio-padrão relativo

Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Área média do pico analítico	Desvio-padrão (*)	Desvio-padrão relativo (DPR %)
10	95,4	32,9	34,5
20	226,5	44,6	19,7
35	1119,5	146,5	13,1
75	2013,7	272,5	13,5
150	1522,7	252,9	16,6
225	4093,3	558,3	13,6
300	9606,8	1274,8	13,3

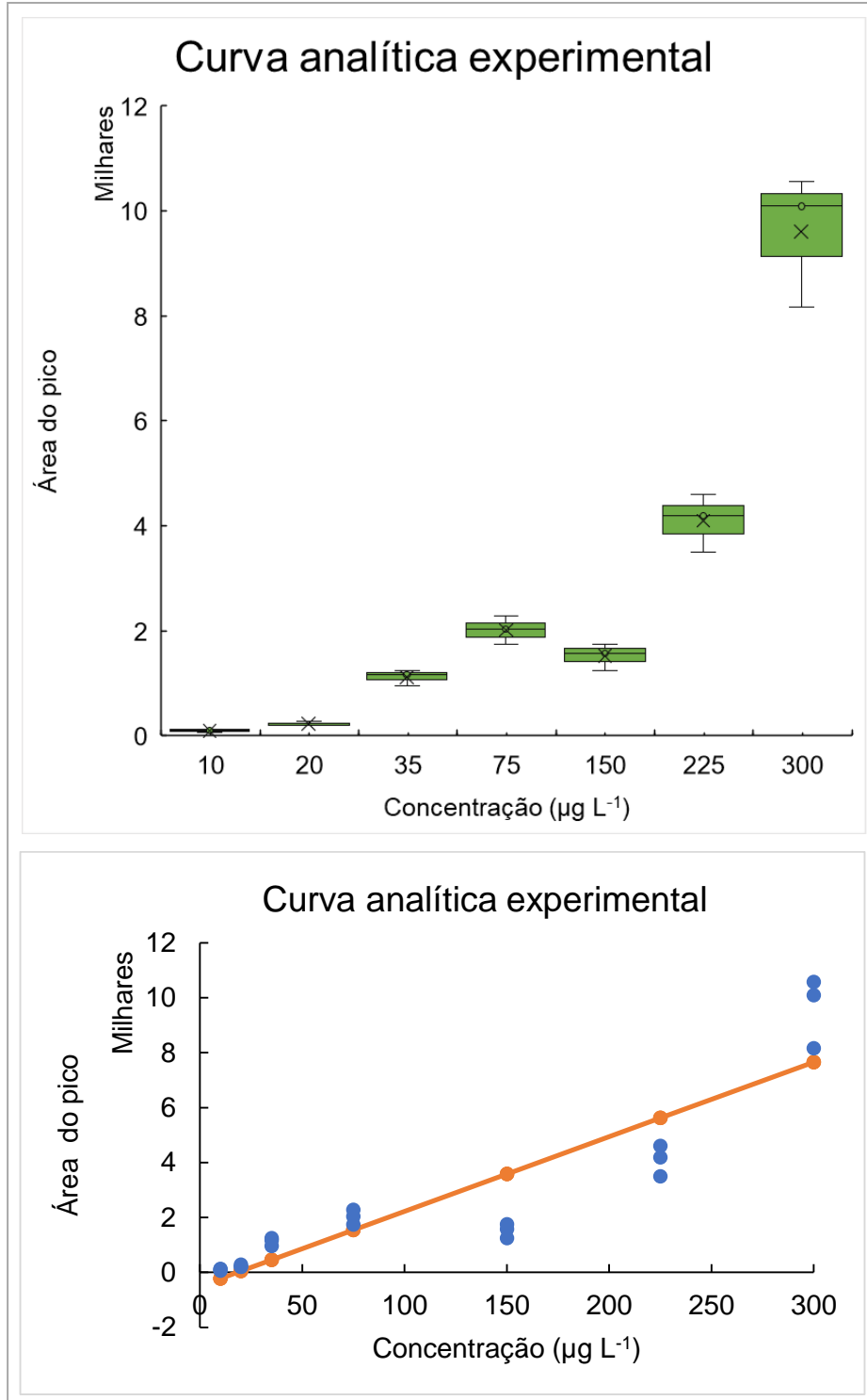
(*) o desvio-padrão foi calculado no software *Excel* para cada concentração de saxitoxina, através dos valores experimentais de área do pico analítico das soluções-padrão no equipamento UPLC-MS/MS para as três replicatas de injeção.

Fonte: Tabela autoral.

Da Tabela 12, observa-se pelo desvio-padrão relativo, que houve um aumento significativo em seu valor para a concentração mais baixa utilizada na curva analítica do que nas demais concentrações avaliadas, indicando maior dispersão nos resultados na concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ com o método analítico aplicado.

Na Figura 16 são apresentados os resultados de área obtidos para as replicatas de injeção das soluções-padrão de saxitoxina em um gráfico do tipo “*boxplot*” e em um gráfico de dispersão, com eixos dos gráficos apresentados em área do pico analítico *versus* concentração de saxitoxina.

Figura 16 - Representação gráfica dos valores de área dos picos cromatográficos (em unidade de milhar) para cada concentração da curva analítica (em $\mu\text{g L}^{-1}$). Acima: “*boxplot*” contendo os dados de área obtidos para cada solução; abaixo: gráfico de dispersão contra a reta de ajuste linear dos dados, apresentada em laranja.



Fonte: Imagem autoral. Gráficos elaborados no software Excel.

O gráfico do tipo “*boxplot*” apresentado na Figura 16, indica que houve um desvio negativo entre as médias das amostras da curva analítica devido aos pontos de área da concentração de $150 \mu\text{g L}^{-1}$, o que não era esperado, pois para a curva analítica esperava-se um comportamento linear de aumento da área do pico analítico com o aumento da concentração de saxitoxina na solução-padrão preparada. Este desvio negativo pode indicar que houve algum erro significativo no preparo desta amostra.

Enquanto isso, ao observar o gráfico de resíduos (Figura 16) tendo em vista as áreas dos picos das réplicas de injeção de cada solução-padrão identifica-se que as réplicas tiveram todos os seus valores acima ou abaixo da reta ajustada, que está em laranja no gráfico de dispersão.

O fato de os valores de cada solução-padrão, respectivamente, estarem todos abaixo ou acima da reta ajustada no gráfico de dispersão (Figura 16) possivelmente é justificado pelas réplicas não serem réplicas reais, isto é, não foram soluções-padrão preparadas em triplicata, e sim a repetição de medida de uma mesma solução-padrão. De qualquer maneira, com o comportamento aleatório entre os resultados de área das soluções-padrão frente à curva ajustada no gráfico de dispersão (Figura 16), pode-se considerar que, no geral, o preparo das soluções-padrão foi feito adequadamente, sem vícios positivos ou negativos de preparo.

Os parâmetros de ajuste e de correlação obtidos dos resultados experimentais de área dos picos analíticos para as soluções-padrão preparadas foram calculados pelo software *Excel* e são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de ajuste e correlação da curva analítica experimental

Parâmetro	Valor
Equação da reta	Área=concentração*27,2-493,3
Coeficiente de correlação (R^2)	0,83
p-valor da correlação entre as variáveis ($\alpha=0,05$; H_0 : correlação nula)	0,001

Fonte: Tabela autoral.

Assim, obteve-se uma curva analítica linear para saxitoxina diluída em água ultrapura, com um ajuste dos dados experimentais, pelo coeficiente de correlação, de 83% (valor de 0,83 para o R^2 , Tabela 13), isto é, 83% dos dados experimentais da curva analítica podem ser explicados pelo modelo linear com a equação de reta apresentada na Tabela 13.

Para que o coeficiente de correlação dos dados experimentais possa ser melhorado, sugere-se para estudos posteriores que se trabalhe com uma curva analítica em faixa de trabalho menor, propondo-se de 10 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para esta metodologia, pois em concentrações maiores os resíduos foram mais elevados, o que reduz a correlação entre os dados experimentais e o modelo ajustado (Figura 16).

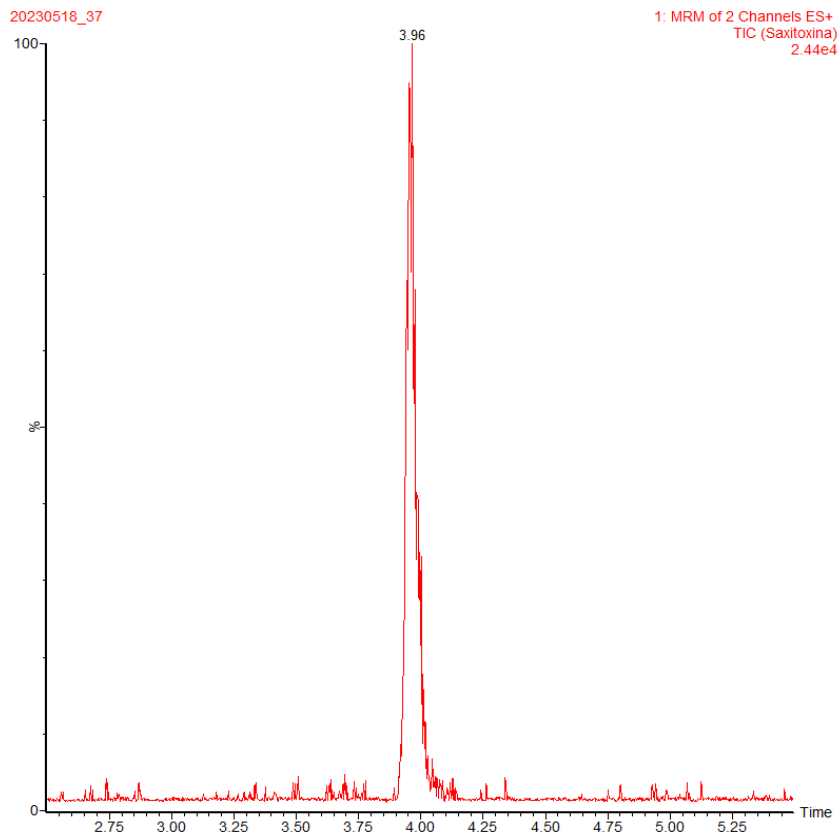
6.3.3 Ensaios sortivos

Em sequência à obtenção da curva analítica foi realizada a análise dos resultados das amostras dos ensaios sortivos em água ultrapura contaminada artificialmente com 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de saxitoxina.

O valor de concentração de saxitoxina nas amostras de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi escolhido por ser um valor intermediário da curva analítica e que foi considerado com intensidade de sinal razoável para este estudo, pois o tratamento iria levar a uma queda da concentração de saxitoxina na amostra (esperada ser de até 90% para o carvão ativado) e seria necessário que a concentração de saxitoxina na amostra tratada estivesse dentro ou próxima da faixa de trabalho da curva analítica.

O cromatograma da solução-padrão a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ é apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Cromatograma da solução-padrão a 50 µg L⁻¹.



Fonte: Software Waters ACQUITY®.

Os resultados dos experimentos após 1 hora, 3 horas e 24 horas de tratamento sortivo são apresentados na Tabela 15. Os valores de média, desvio-padrão e p-valor foram calculados utilizando o software *Excel*. Os resultados originais se encontram no Anexo B.

Tabela 14 - Resultados de áreas dos picos de saxitoxina nas amostras após o tratamento sortivo, ao longo do tempo

Amostra	1 h			3 h				24 h			
	Média	Desvio padrão	p-valor (*) ($\alpha = 0,05$)	Média	Desvio padrão	p-valor (*) ($\alpha = 0,05$)	Perda de área do padrão (%)	Média	Desvio padrão	p-valor (*) ($\alpha = 0,05$)	Perda de área do padrão (%)
Controle positivo (solução-padrão)	1640,1	315,9		865,7	92,1		47	67,4	80,2		96
Branco	17	9,5		2,5	0,8			8,7	16,8		
Controle negativo CA	10,3	8,3	0,33	6	3,7	0,12		19,6	21,6	0,46	
Controle negativo LC	5	2,4	0,05	1,5	0,9	0,15		1,2	1,3	0,90	
Controle negativo BL	3,9	2,2	0,037	2,9	2,3	0,79		0,4	1,2	0,41	
CA 1	28,6	43,4	0,52	20	15,5	0,77		0,8	0,5	0,14	
CA 2	13,2	11,4		17,4	5,4			20,0	22,4		

As áreas em cinza não apresentam valores por não terem significado na tabela para este trabalho.

CA: carvão ativado. LC: *Luffa Cylindrica*, ou bucha vegetal. BL: biocarvão de casca de laranja.

(*) Para as amostras de controle negativo o p-valor foi calculado com o software *Excel* (teste unicaudal), comparando as médias das amostras-controle negativo e do respectivo ensaio em branco. Para as replicatas o p-valor foi calculado no software *Excel* comparando as médias de cada réplica. Para ambos os testes, a hipótese nula foi de não haver diferença entre as médias a 95% de confiança.

Fonte: Tabela autoral.

(continua)

Tabela 15 - Resultados de áreas dos picos de saxitoxina nas amostras após o tratamento sortivo, ao longo do tempo (continuação)

Amostra	1 h			3 h				24 h			
	Média	Desvio padrão	p-valor (*) ($\alpha = 0,05$)	Média	Desvio padrão	p-valor (*) ($\alpha = 0,05$)	Perda de área do padrão (%)	Média	Desvio padrão	p-valor (*) ($\alpha = 0,05$)	Perda de área do padrão (%)
LC 1	130,7	127,9	0,32	33	37,8	0,51		0,7	0,4	0,36	
LC 2	201,2	22,9		51,8	37,4		56,2	111,1			
BL 1	70,8	67,6	0,98	72,1	49,5	0,66		2,8	3,0	0,15	
BL 2	69,3	72,7		55,9	48,9		0,4	0,2			

As áreas em cinza não apresentam valores por não terem significado na tabela para este trabalho.

CA: carvão ativado. LC: *Luffa cylindrica*, ou bucha vegetal. BL: biocarvão de casca de laranja.

(*) Para as amostras de controle negativo o p-valor foi calculado com o software *Excel* (teste unicaudal), comparando as médias das amostras-controle negativo e do respectivo ensaio em branco. Para as replicatas o p-valor foi calculado no software *Excel* (teste unicaudal), comparando as médias de cada réplica. Para ambos os testes, a hipótese nula foi de não haver diferença entre as médias a 95% de confiança.

Fonte: Tabela autoral.

Dos resultados experimentais (Tabela 15) vê-se que a área do controle positivo, que consiste somente de solução-padrão de saxitoxina em água ultrapura, reduziu significativamente ao longo do tempo comparando-se à área do pico analítico desta mesma solução-padrão após 1 hora do tratamento sortivo. Realizando-se o cálculo da perda relativa de área, a redução foi de 47% após 3 horas de experimento e de 96% após 24 horas de experimento (Tabela 15).

Este fenômeno foi relacionado a algum problema decorrente da metodologia analítica ou experimental utilizada, pois não havia material sortivo neste ensaio controle para que ocorresse uma redução da intensidade de sinal da saxitoxina presente em solução na análise no LC-MS/MS. Com isso, maiores investigações são necessárias, especialmente sobre a estabilidade da saxitoxina nas condições experimentais e no método analítico aplicados. Ainda, devido a este problema, não foi aplicado o modelo ajustado da curva analítica aos resultados de área após o tratamento realizado (Tabela 15) por conta de não se ter garantias de que a perda de sinal obtida nas amostras foi causada pelo tratamento.

Identifica-se ainda na Tabela 15 que houve amostras com desvio-padrão acima ou bastante próximo do valor da média de suas análises no equipamento analítico, como as amostras LC1, BL1 e BL2 em 1 hora de experimento. Isto sugere que ocorreu uma variação bastante elevada entre as replicatas de injeção das amostras que apresentaram estas condições mencionadas em seus desvios-padrão. Da mesma maneira que para a redução da área de pico do controle positivo, este ocorrido pode ser relacionado a algum problema da metodologia analítica utilizada, pois esta variação se deu na repetição de leitura de mesma amostra no equipamento.

Uma possível explicação para este evento é relacionada ao uso de *insert* para a coleta da amostra para injeção no cromatógrafo, que pode fazer com que a coleta de amostra não seja homogênea entre as repetições, portanto sugere-se mais repetições de leitura ao utilizar-se *insert*. Conforme explicado no item 6.2.5, o uso de *insert* foi necessário em função do baixo volume das amostras para a injeção no cromatógrafo (250 μ L), no intuito de evitar uma flutuação na concentração de saxitoxina das amostras durante as coletas sequenciais em 1 hora, 3 horas e 24 horas do experimento sortivo, as quais tinham um volume inicial de 10 mL.

Uma outra observação que pode ser feita dos dados apresentados na Tabela 15 é que o p -valor entre as médias das réplicas experimentais das amostras ficou acima do nível de significância de 0,05 previamente estabelecido, o que significa que as réplicas reais das amostras apresentaram médias que podem ser consideradas iguais estatisticamente. Dessa forma, pode-se inferir que o experimento sortivo realizado apresentou boa repetibilidade.

Em relação aos controles negativos, em uma visão geral todas as amostras-controle em todos os respectivos tempos de tratamento, tiveram p -valor acima do nível de significância de 0,05 na comparação de suas médias com os dos respectivos ensaios em branco (Tabela 15), mostrando que não houve lixiviação de saxitoxina dos materiais sortivos utilizados, como era esperado, por serem materiais nunca utilizados para este fim.

A exceção a esta observação geral ocorreu no controle negativo de biocarvão de casca de laranja em 1 hora do experimento de tratamento sortivo, que apresentou p -valor abaixo do nível de significância de 0,05 na comparação de sua média com a média do respectivo ensaio em branco, indicando haver diferença de sua média e do ensaio em branco em 1h de tratamento sortivo. No entanto, isso pode ser devido à sensibilidade do método analítico em baixas concentrações de saxitoxina.

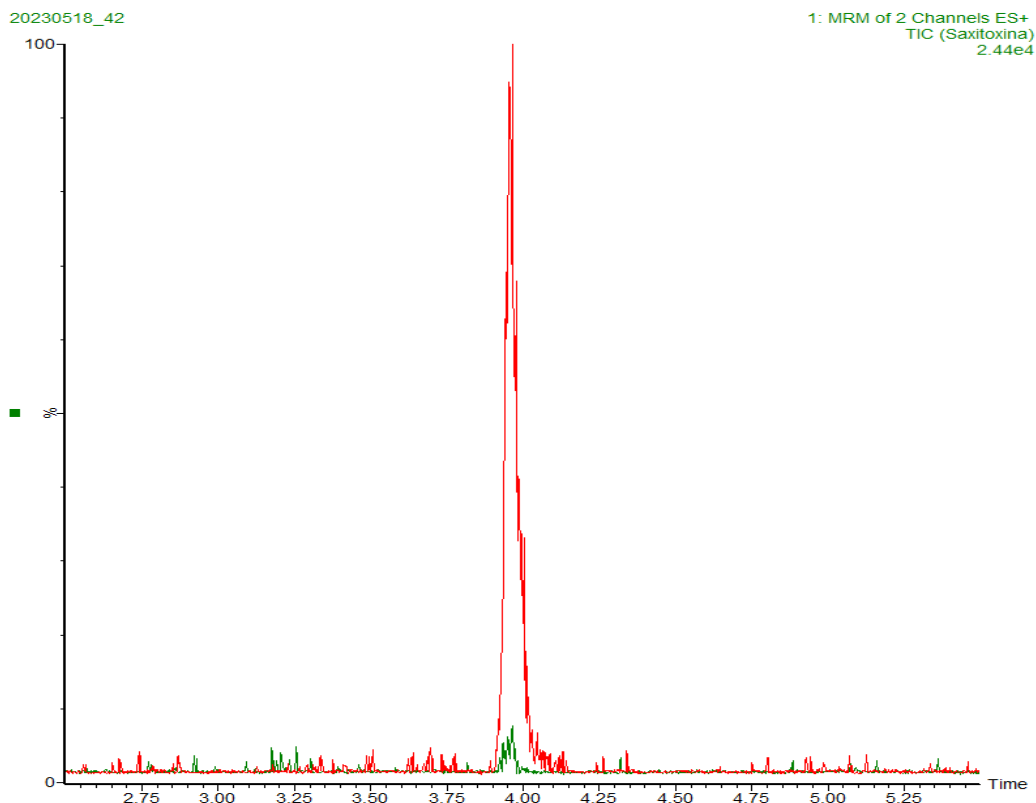
Na Figura 18 observa-se uma sobreposição entre os picos cromatográficos do ensaio em branco (em verde) e da solução-padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (em vermelho), na qual é possível observar a diferença entre o valor de sinal analítico destas amostras. O valor apresentado no canto superior direito da Figura 18 é relativo ao sinal de saxitoxina na solução-padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

A sobreposição dos picos cromatográficos do ensaio em branco (pico cromatográfico em verde) e da solução padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (pico cromatográfico em vermelho) (Figura 18) permite afirmar que havia saxitoxina no ensaio em branco. Desta maneira, acredita-se na ocorrência de uma sutil contaminação do ensaio em branco na sequência de análise. Com isso, uma investigação mais aprofundada sobre os limites de quantificação e detecção do método analítico utilizado se mostra necessária.

Levando em consideração os fatores de perda de área do controle positivo (solução-padrão a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de saxitoxina) ao longo do tempo, de elevado desvio-

padrão em algumas amostras e de contaminação das amostras entre as injeções no equipamento analítico, torna-se desafiador e inviável comparar-se os resultados experimentais para os diferentes tempos de estudo e para os diferentes materiais sortivos, impossibilitando no momento uma discussão aprofundada e confiável sobre estas questões.

Figura 18 – Sobreposição de cromatograma de amostra em branco e da solução-padrão a 50 µg L⁻¹.



Fonte: Software Waters ACQUITY®.

Contudo, o estudo permitiu identificar uma boa repetibilidade em cada tempo distinto do tratamento sortivo de remoção de saxitoxinas em água ultrapura fortificada e avaliar a precisão dos resultados experimentais pelo método analítico aplicado às amostras dos ensaios de tratamento.

Estas observações oriundas deste Estudo de Caso demonstram, portanto, que é imprescindível a realização de ensaios que permitam uma avaliação da validade experimental dos resultados obtidos para o tratamento sortivo de remoção de saxitoxinas em águas contaminadas.

Conclui-se que este estudo de caso teve dois grandes desafios para sua concretização: 1) em função do preço muito alto, aquisição do material certificado de solução padrão de saxitoxina em quantidade suficiente para os estudos sortivos poderem ser realizados em volumes de trabalho maiores; 2) definição de parâmetros analíticos e protocolo adequado para a cromatografia LC-MS/MS para a obtenção de valores de concentração confiáveis para a saxitoxina.

7. CONCLUSÕES

Com base na revisão bibliográfica cobrindo o período de 2010 a 2023 e nas palavras-chave utilizadas, foram encontrados apenas 9 artigos contendo dados primários de tratamento de água contaminada com saxitoxinas (STXs - grupo) por processos sortivos, revelando que este ainda é um tema pouco estudado.

Dentre os artigos selecionados foi observado que há que os mais de 57 congêneres das saxitoxinas são pouco estudados, sendo que somente 7 destas substâncias foram utilizadas em ensaios de tratabilidade, classificadas na seguinte ordem decrescente de número de experimentos realizados: saxitoxina, dc-saxitoxina, neosaxitoxina, o par GTX-1,4 e o par GTX-2,3. Destaca-se, portanto, a necessidade de mais investigações com os demais congêneres deste grupo de toxinas, tendo em vista os riscos associados a estas substâncias para a saúde pública.

Tendo em vista as condições experimentais descritas na literatura acerca dos ensaios com processos sortivos na remoção destas substâncias, verifica-se uma necessidade de mais ensaios no intuito de atingir, após o tratamento, o valor máximo de $3,0 \mu\text{g}_{\text{equiv.STX}} \text{L}^{-1}$ estabelecido pela OMS como seguro para consumo humano, de forma a garantir a segurança hídrica das populações. Em linhas gerais, como esperado, os ensaios vêm sendo realizados na faixa neutra de pH e sob temperatura ambiente, condições adequadas para o tratamento em estações de tratamento de água.

Foi identificada uma diversidade de materiais sortivos, dentre carvões ativados obtidos a partir de biomassa principalmente vegetal, que apresentaram o melhor desempenho sortivo, assim como polímeros de impressão molecular, géis de polissacarídeos, quitina e pó de concha de ostra, em ordem crescente de capacidade sortiva sob condições experimentais estudadas.

Em relação ao tempo de tratamento para o máximo de remoção dessas toxinas, houve poucos estudos a respeito. Nos estudos cinéticos com carvão ativado a partir de casca de coco publicados por Buarque et al. (2015), o tempo necessário para o equilíbrio foi de cerca de 15 horas. Por outro lado, para Olano et al. (2020) que utilizou géis de polissacarídeos o tempo foi de 1 hora. Segundo Melegari e Matias (2012) em pH 5, mesmo após 72 horas, o tratamento não tinha alcançado boa eficiência de

remoção da saxitoxina do meio aquoso, e os autores sugeriram que outros fatores devem ter influenciado o processo.

Dentre as poucas propriedades dos materiais sortivos apresentadas, destacam-se alguns parâmetros, dentre os quais, a porosimetria dos materiais, o potencial de carga zero e a área superficial. Os materiais com porosimetria descrita se mostraram micro e mesoporosos, o que é favorável ao processo sortivo. Aqueles que tiveram a caracterização do potencial de carga zero e apresentaram caráter básico foram os mais promissores à sorção de saxitoxinas. Os carvões ativados apresentaram os valores de área superficial mais elevados dentre os materiais com esta propriedade avaliada.

Considerando a pouca informação disponibilizada nos artigos sobre as propriedades dos materiais sortivos para sorção de saxitoxinas em águas, ressalta-se uma grande demanda por investigações que avaliem a influência desses fatores no tratamento de águas contaminadas com estas substâncias.

Quanto à capacidade sortiva dos materiais utilizados nos artigos selecionados, os carvões ativados mostraram-se muito superiores aos materiais poliméricos naturais ou sintéticos. O carvão ativado de casca de coco, resíduo sólido sem aproveitamento, apresentou desempenho superior na sorção de dc-STX e de saxitoxina.

Nos estudos dos mecanismos sortivos encontrados na literatura, faz-se necessário um melhor ajuste dos resultados dos ensaios ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, que indica fisissorção, e ao modelo de isoterma de Langmuir, que indica quimissorção. Estas constatações mostram que a sorção das saxitoxinas pode ocorrer pelos dois mecanismos: por fisissorção e por quimissorção.

No Estudo de Caso ficou evidenciada a necessidade de um método analítico em LC-MS/MS bem estabelecido previamente à execução dos ensaios sortivos, para a realização de experimentos com resultados calculáveis do tratamento, permitindo a comparação com outros estudos no tema.

Foi considerado fundamental aos estudos de tratamento por processos sortivos – tanto nos artigos encontrados na literatura, quanto no Estudo de Caso – o uso de ferramentas que permitam uma validação dos experimentos realizados, de forma a garantir a confiabilidade dos dados obtidos. Dentre essas ferramentas, a realização

de ensaios em réplicas, ensaios controle e método analítico adequado se mostraram como essenciais. Estas conclusões se alinham à conclusão de que há uma falta generalizada de evidências do uso de ferramentas de validação experimental nos artigos científicos selecionados e a problemas com a metodologia analítica no Estudo de Caso.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no exposto neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

1. Investigações acerca do pKa das saxitoxinas, de sua degradação térmica ao longo do tempo e do efeito da luminosidade sobre tais substâncias;
2. Aprofundamento nas investigações acerca da influência de diferentes propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos materiais sortivos utilizados nos experimentos quanto à remoção de saxitoxinas da água;
3. Injeção ao menos em quintuplicata tanto para a curva analítica, quanto nos ensaios sortivos em equipamento LC-MS/MS quando for necessário o uso de *insert* nos *vials* de análise;
4. Validação cuidadosa do método analítico de identificação e de quantificação das toxinas a ser utilizado para as amostras, antes da execução dos ensaios sortivos;
5. Uso cuidadoso de ferramentas de validação experimental dos ensaios, para tornar os resultados do tratamento mais confiáveis.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, T.; KAJJUMBA, G. W.; EJJADA, M.; MASRURA, S. U.; MARTI, E. J.; KHAN, E.; JONES-LEPP, T. L. **Recent advancements in the removal of cyanotoxins from water using conventional and modified adsorbents—a contemporary review** *Water (Switzerland)* MDPI AG, 1 out. 2020.
- BRITO, N. M.; JUNIOR, O. de P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.
- BUARQUE, N. M. S.; CAPELO-NETO, J. Modelling adsorption equilibrium of STX and dc-STX onto GAC samples with different pore size distribution. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 42, p. 19776–19784, 7 set. 2016.
- CALADO, S. L. de M.; SANTOS, G. S.; WOJCIECHOWSKI, J.; MAGALHÃES, V. F. de; SILVA DE ASSIS, H. C. The accumulation dynamics, elimination and risk assessment of paralytic shellfish toxins in fish from a water supply reservoir. **Science of the Total Environment**, v. 651, p. 3222–3229, 15 fev. 2019.
- CAPELO-NETO, J.; SILVA BUARQUE, N. M. Simulation of saxitoxins adsorption in full-scale GAC filter using HSDM. **Water Research**, v. 88, p. 558–565, 1 jan. 2016.
- CARERI, M. Liquid Chromatography/Mass Spectrometry in Environmental Analysis. *Em: Encyclopedia of Analytical Chemistry*. [s.l.] Wiley, 2000.
- CARERI, M.; ELVIRI, L.; MANGIA, A.; ZAGNONI, I. Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection for Determination of Octylphenol and Nonylphenol in Municipal Wastewater at Trace Levels. 2003.
- CARVALHO, R. P. M. **Remoção de saxitoxinas por meio de oxidação com cloro**. 2010. Universidade de Brasília, Brasília, 2010.
- CHAE, S.; NOEIAGHAEI, T.; OH, Y.; KIM, I. S.; PARK, J. S. Effective removal of emerging dissolved cyanotoxins from water using hybrid photocatalytic composites. **Water Research**, v. 149, p. 421–431, 1 fev. 2019.
- CHRISTOPHORIDIS, C.; ZERVOU, S. K.; MANOLIDI, K.; KATSIAPI, M.; MOUSTAKA-GOUNI, M.; KALOUDIS, T.; TRIANTIS, T. M.; HISKIA, A. Occurrence and diversity of cyanotoxins in Greek lakes. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 1 dez. 2018.
- CUELLAR-MARTINEZ, T.; HUANCA OCHOA, A. del R.; SÁNCHEZ, S.; AGUIRRE VELARDE, A.; CORREA, D.; EGOAVIL GALLARDO, K. A.; LUJÁN MONJA, H. F.; IPANAQUÉ ZAPATA, J. M.; COLAS, F.; TAM, J.; GUTIÉRREZ, D. Paralytic shellfish toxins in Peruvian scallops associated with blooms of *Alexandrium ostenfeldii* (Paulsen) Balech & Tangen in Paracas Bay, Peru. **Marine Pollution Bulletin**, v. 173, 1 dez. 2021.
- CUSICK, K.; SAYLER, G. An Overview on the Marine Neurotoxin, Saxitoxin: Genetics, Molecular Targets, Methods of Detection and Ecological Functions. **Marine Drugs**, v. 11, n. 12, p. 991–1018, 27 mar. 2013.
- DAVIS, J. L.; SHAW, G. R. Impacts of Eutrophication on the Safety of Drinking and Recreational Water. *Em: GRABOW, W. O. K. Encyclopedia of Life Support Systems - Water and Health*. Oxford: UNESCO, 2006.

DE JULIO, M.; FIORAVANTE, D. A.; FILHO, S.; OROSKI, F. I.; GRAHAM, N. J. D.
**REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E SAXITOXINAS DE ÁGUA DE MANANCIAL
 BRASILEIRO EUTROFIZADO***Ingenieria del Agua*. [s.l: s.n.].

FERREIRA, R. do N.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C.
Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária
 da Universidade Federal do Ceará, 2014.

GIBBLE, C. M.; KUDELA, R. M.; KNOWLES, S.; BODENSTEIN, B.; LEFEBVRE, K. A.
 Domoic acid and saxitoxin in seabirds in the United States between 2007 and 2018. **Harmful
 Algae**, v. 103, 1 mar. 2021.

GOYA, A. B.; TARNOVIUS, S.; HATFIELD, R. G.; COATES, L.; LEWIS, A. M.; TURNER, A.
 D. Paralytic shellfish toxins and associated toxin profiles in bivalve mollusc shellfish from
 Argentina. **Harmful Algae**, v. 99, 1 nov. 2020.

GRACHEV, M.; ZUBKOV, I.; TIKHONOVA, I.; IVACHEVA, M.; KUZMIN, A.; SUKHANOVA, E.;
 SOROKOVIKOVA, E.; FEDOROVA, G.; GALKIN, A.; SUSLOVA, M.; NETSVETAYEVA, O.;
 ELETSKAYA, E.; POGADAEVA, T.; SMIRNOV, V.; IVANOV, A.; SHAGUN, V.; MINAEV, V.;
 BELYKH, O. Extensive contamination of water with saxitoxin near the dam of the irkutsk
 hydropower station reservoir (East siberia, russia). **Toxins**, v. 10, n. 10, 1 out. 2018.

HISKIA, A. E.; TRIANTIS, T.; ANTONIOU, M.; KALOUDIS, T.; DIONYSIOU, D. D. **Water
 treatment for purification from cyanobacteria and cyanotoxins**. [s.l: s.n.]

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. Oxford: Blackwell Scientific Publications,
 2012.

KOZŁOWSKA-TYLINGO, K.; KONIECZKA, P.; GUSTAW, E.; WASIK, A.; NAMIEŚNIK, J.
 Comparison of High Performance Liquid Chromatography Methods with Different Detectors
 for Determination of Steroid Hormones in Aqueous Matrices. **Analytical Letters**, v. 47, n. 9,
 p. 1449–1464, 2014.

KULKARNIP, S.; KAWAREP, J. **Regeneration and Recovery in Adsorption-a
 Review***IJSET-International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*.
 [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.ijset.com>.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their
 application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering
 Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 1 maio 2016.

LEDREUX, A.; THOMAZEAU, S.; CATHERINE, A.; DUVAL, C.; YÉPRÉMIAN, C.; MARIE, A.;
 BERNARD, C. Evidence for saxitoxins production by the cyanobacterium *Aphanizomenon*
gracile in a French recreational water body. **Harmful Algae**, v. 10, n. 1, p. 88–97, nov. 2010.

LIAN, Z. R.; WANG, J. T. Study of molecularly imprinted solid-phase extraction of
 gonyautoxins 2,3 in the cultured dinoflagellate *Alexandrium tamarense* by high-performance
 liquid chromatography with fluorescence detection. **Environmental Pollution**, v. 182, p.
 385–391, 2013.

LIAN, Z.; WANG, J. Selective isolation of gonyautoxins 1,4 from the dinoflagellate
Alexandrium minutum based on molecularly imprinted solid-phase extraction. **Marine
 Pollution Bulletin**, v. 122, n. 1–2, p. 500–504, 2017.

LIU, Y.; YU, R. C.; KONG, F. Z.; CHEN, Z. F.; DAI, L.; GAO, Y.; ZHANG, Q. C.; WANG, Y. F.;
 YAN, T.; ZHOU, M. J. Paralytic shellfish toxins in phytoplankton and shellfish samples

collected from the Bohai Sea, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 115, n. 1–2, p. 324–331, 15 fev. 2017.

MEI, X. Q.; HE, X. P.; WANG, J. T. Molecularly imprinted polymer as efficient sorbent of solid-phase extraction for determination of gonyautoxin 1,4 in seawater followed by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 21, p. 5737–5743, 1 ago. 2016.

MELEGARI, S. P.; MATIAS, W. G. Preliminary assessment of the performance of oyster shells and chitin materials as adsorbents in the removal of saxitoxin in aqueous solutions. **Chemistry Central Journal**, v. 6, n. 1, 14 ago. 2012.

MINISTÉRIO DA SAÚDE AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **RDC Nº 664, DE 30 DE MARÇO DE 2022**. [s.l.: s.n.].

NEWCOMBE, G.; HOUSE, J.; HO, L.; BAKER, P.; BURCH, M. **Management Strategies for Cyanobacteria (Blue-Green Algae): A Guide for Water Utilities**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.wqra.com.au>.

NICHOLSON, B. C.; MORRALL, J.; WOODS, T. A.; PAPAGEORGIOU, J.; KAPRALOS, C.; SHAW, G. R.; SENOGLES, P. J.; WICKRAMASINGHE, W.; MOORE, M. R.; DAVIS, B. C.; EAGLESHAM, G. K. Chlorination for degrading saxitoxins (paralytic shellfish poisons) in water. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 24, n. 11, p. 1341–1348, 1 nov. 2003.

OLANO, D. E. B.; SALVADOR-REYES, L. A.; MONTAÑO, M. N. E.; AZANZA, R. V. Sorption of paralytic shellfish toxins (PSTs) in algal polysaccharide gels. **Algal Research**, v. 45, 1 jan. 2020.

PAPADIMITRIOU, T.; KATSIAPI, M.; VLACHOPOULOS, K.; CHRISTOPOULOS, A.; LASPIDOU, C.; MOUSTAKA-GOUNI, M.; KORMAS, K. Cyanotoxins as the “common suspects” for the Dalmatian pelican (*Pelecanus crispus*) deaths in a Mediterranean reconstructed reservoir. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 779–787, 1 mar. 2018.

RAMOS, T. K.; COSTA, L. D. F.; YUNES, J. S.; RESGALLA, C.; BARUFI, J. B.; BASTOS, E. de O.; HORTA, P. A.; RÖRIG, L. R. Saxitoxins from the freshwater cyanobacterium *Raphidiopsis raciborskii* can contaminate marine mussels. **Harmful Algae**, v. 103, 1 mar. 2021.

ROGERS, R. S.; RAPOPORT, H. The pKa's of saxitoxin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 24, p. 7335–7339, 1 nov. 1980.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SCHNEIDER, M.; BLÁHA, L. **Advanced oxidation processes for the removal of cyanobacterial toxins from drinking water** *Environmental Sciences Europe* Springer, 1 dez. 2020a.

SCHNEIDER, M.; BLÁHA, L. **Advanced oxidation processes for the removal of cyanobacterial toxins from drinking water** *Environmental Sciences Europe* Springer, 1 dez. 2020b.

SHI, H.; DING, J.; TIMMONS, T.; ADAMS, C. PH effects on the adsorption of saxitoxin by powdered activated carbon. **Harmful Algae**, v. 19, p. 61–67, set. 2012.

SHIMIZU, Y.; HSU, C.-P.; FALLON, W. E.; OSHIMA, Y.; MIURA, I.; NAKANISHI, K. Structure of neosaxitoxin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 21, p. 6791–6793, 1 out. 1978.

SIERRA, M. A.; MARTÍNEZ-ÁLVAREZ, R. Ricin and Saxitoxin: Two Natural Products That Became Chemical Weapons. **Journal of Chemical Education**, v. 97, n. 7, p. 1707–1714, 14 jul. 2020.

SILVA BUARQUE, N. M.; DE BRITO BUARQUE, H. L.; CAPELO-NETO, J. Adsorption kinetics and diffusion of Saxitoxins on granular-activated carbon: Influence of pore size distribution. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 64, n. 3, p. 344–353, 2015.

SILVA, R. D. dos S.; SEVERIANO, J. dos S.; DE OLIVEIRA, D. A.; MENDES, C. F.; BARBOSA, V. V.; CHIA, M. A.; BARBOSA, J. E. de L. Spatio-temporal variation of cyanobacteria and cyanotoxins in public supply reservoirs of the semi-arid region of Brazil. **Journal of Limnology**, v. 79, n. 1, p. 13–29, 2020.

SULEIMAN, M.; JELIP, J.; RUNDI, C.; CHUA, T. H. Case report: Paralytic shellfish poisoning in Sabah, Malaysia. **American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**, v. 97, n. 6, p. 1731–1736, 2017.

TESTAI, E.; SCARDALA, S.; VICHI, S.; BURATTI, F. M.; FUNARI, E. **Risk to human health associated with the environmental occurrence of cyanobacterial neurotoxic alkaloids anatoxins and saxitoxins** *Critical Reviews in Toxicology* Taylor and Francis Ltd, 27 maio 2016.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption, Basics, Analysis, and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2019.

TRAINER, V. L.; HARDY, F. J. Integrative monitoring of marine and freshwater harmful algae in Washington state for public health protection. **Toxins**, v. 7, n. 4, p. 1206–1234, 9 abr. 2015.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 1 set. 2016.

TURNER, A. D.; BOUNDY, M. J.; HARWOOD, T.; HIRD, S. **Determination of Paralytic Shellfish Toxins and Tetrodotoxins in Shellfish by Ultra-High Performance Hydrophilic-Interaction Liquid Chromatography-Tandem Quadrupole Mass Spectrometry**. [s.l.: s.n.].

TURNER, A. D.; DHANJI-RAPKOVA, M.; DEAN, K.; MILLIGAN, S.; HAMILTON, M.; THOMAS, J.; POOLE, C.; HAYCOCK, J.; SPELMAN-MARRIOTT, J.; WATSON, A.; HUGHES, K.; MARR, B.; DIXON, A.; COATES, L. Fatal canine intoxications linked to the presence of saxitoxins in stranded marine organisms following winter storm activity. **Toxins**, v. 10, n. 3, 1 mar. 2018.

VIANA-VERONEZI, M.; GIANI, A.; DA, C.; MELO, S.; LIBÂNIO, M. **Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento** *Saxitoxins removal evaluation by means of the drinking-water treatment processes* Lenora Ludolf Gomes Bióloga. Mestre em Microbiologia pela UFMG. Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. [s.l.: s.n.].

VO DUY, S.; MUNOZ, G.; DINH, Q. T.; ZHANG, Y.; SIMON, D. F.; SAUVÉ, S. Fast screening of saxitoxin, neosaxitoxin, and decarbamoyl analogues in fresh and brackish surface waters by on-line enrichment coupled to HILIC-HRMS. **Talanta**, v. 241, 1 maio 2022.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, 1 nov. 2020.

WIESE, M.; D'AGOSTINO, P. M.; MIHALI, T. K.; MOFFITT, M. C.; NEILAN, B. A. **Neurotoxic alkaloids: Saxitoxin and its analogs** **Marine Drugs** MDPI AG, 2010.

WORCH; ECKHARD. **Adsorption Technology in Water Treatment**. [s.l.] de Gruyter, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Cyanobacterial toxins: saxitoxins Background document for development of WHO**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:
<<http://apps.who.int/bookorders>>.

WUNSCHÉ, L.; VICARI, T.; CALADO, S. L. M.; WOJCIECHOWSKI, J.; MAGALHÃES, V. F.; ASSIS, H. C. S.; LEME, D. M.; CESTARI, M. M. Genotoxicity detected during cyanobacteria bloom in a water supply reservoir. **ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL CONTAMINATION**, v. 15, n. 1, p. 51–60, 10 out. 2020.

APÊNDICE A – Artigo publicado em decorrência e durante o curso de mestrado

Encontra-se neste apêndice a primeira página do artigo científico publicado em decorrência e durante o curso de mestrado realizado.

O título do artigo é *Adsorption Processes Applied for the Removal of Saxitoxins in Water: a Literature Review (2010-2022)*, em tradução livre “Processos sortivos aplicados à remoção de saxitoxinas em água: uma revisão da literatura (2010-2022), publicado em 13 de dezembro de 2022 na revista *Water, Air and Soil Pollution* de classificação Qualis CAPES A3 para a área de avaliação Engenharias I, da qual o curso faz parte.

Figura 19 - Primeira página do artigo publicado em decorrência e durante o curso de mestrado realizado.

Water Air Soil Pollut (2022) 233:529
<https://doi.org/10.1007/s11270-022-06010-z>



Adsorption Processes Applied for the Removal of Saxitoxins in Water: a Literature Review (2010–2022)

Marina Barbosa da Silva ·
 Marco Tadeu Gomes Vianna ·
 Marcia Marques

Received: 3 June 2022 / Accepted: 2 December 2022 / Published online: 13 December 2022
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022

Abstract Saxitoxins (STXs) are neurotoxic substances found in water bodies including reservoirs where different species of cyanobacteria can grow and release cyanotoxins in the water. Due to the limited capacity of conventional water treatment systems to remove micropollutants (MPs) from water, such as cyanotoxins, adsorption processes have been considered as a tertiary treatment step, with the aim of removing the remaining micropollutants. The present review that covers the period from January 2010 to April 2022 focused on the use of adsorption processes for the removal of a group of cyanotoxins neurotoxic to humans known as saxitoxins (STXs) from water intended for human supply and other aqueous matrices. The review revealed that different materials have been applied as adsorbents, showing distinct performance and adsorption mechanisms. The experimental conditions, particularly pH and temperature, affected the interactions between different STXs and the adsorbents and, consequently, their sorptive capacity. The presence of dissolved organic matter in the water reduced the interaction between STXs and the adsorbent, basically due to pore blocking or preferential interactions. With respect to STX removal from water phase, the materials based on activated carbon are

highlighted, especially bituminous, wood-based and lignite charcoals. The removal capacities achieved by these adsorbents varied from 270 to 18,550 $\mu\text{g g}^{-1}$. It was concluded that sorptive processes are a promising alternative for the removal of STXs from aqueous matrices, as long as suitable adsorbents are applied, and for that, further research is required.

Keywords Saxitoxins · Adsorption · Sorption processes · Aqueous matrices · Paralytic shellfish toxin

Abbreviations

AGN	Alginate
BIT	Bituminous
CF	Caffeine
CGNR	Refined carrageenan
CGNSR	Semirefined carrageenan
CS	Coconut shell
dc-STX	Decarbamoyl saxitoxin
DOM	Dissolved organic matter
GAC	Granular activated carbon
GTX	Gonyautoxin
GUA	Guanosine
LIG	Lignite
MIP	Molecularly imprinted polymer
MIPM	Molecularly imprinted polymer microspheres
NIP	Non-imprinted polymer
NIPM	Non-imprinted polymer microspheres
NOM	Natural organic matter

M. B. da Silva · M. T. G. Vianna · M. Marques
 Department of Sanitary and Environmental Engineering,
 Rio de Janeiro State University-Brazil, Rua São Francisco
 Xavier, 524-Sala 5024E, Rio de Janeiro, RJ 20550-900,
 Brazil
 e-mail: marco.vianna@uerj.br

ANEXO A – Resultados analíticos originais da curva analítica

Encontram-se neste anexo os dados originais decorrentes da análise da curva analítica no LABIFI, conforme obtidos pelo software *Waters ACQUITY*[®].

Tabela 15 - Dados originais da curva analítica, obtidos pelo software *Waters ACQUITY*[®]

ID	Name	Type	Area	Std, Conc	RT	S/N
Branco_H2O	20230516_02		11,672		3,95	21,957
10 ppb	20230516_03	Standard	60,105	10	3,95	71,672
10 ppb	20230516_04	Standard	101,088	10	3,94	92,863
10 ppb	20230516_05	Standard	125,081	10	3,95	167,713
Branco_H2O	20230516_06	Blank	31,561		3,95	45,939
20 ppb	20230516_07	Standard	196,715	20	3,95	233,912
20 ppb	20230516_08	Standard	277,785	20	3,95	110,272
20 ppb	20230516_09	Standard	204,991	20	3,95	217,531
Branco_H2O	20230516_10	Blank	54,614		3,95	75,047
35 ppb	20230516_11	Standard	956,442	35	3,95	1069,3
35 ppb	20230516_12	Standard	1162,229	35	3,95	805,562
35 ppb	20230516_13	Standard	1239,841	35	3,95	1119,588
Branco_H2O	20230516_14	Blank	176,067		3,95	181,056
75 ppb	20230516_15	Standard	1733,118	75	3,95	286,613
75 ppb	20230516_16	Standard	2277,251	75	3,95	272,742
75 ppb	20230516_17	Standard	2030,779	75	3,95	1034,642
Branco_H2O	20230516_18	Blank	746,475		3,95	335,059
150 ppb	20230516_19	Standard	1248,411	150	3,95	789,564
150 ppb	20230516_20	Standard	1573,176	150	3,95	1729,812
150 ppb	20230516_21	Standard	1746,507	150	3,95	943,18
Branco_H2O	20230516_22	Blank	338,519		3,95	376,925
225 ppb	20230516_23	Standard	3493,944	225	3,95	197,396
225 ppb	20230516_24	Standard	4187,41	225	3,95	1492,148
225 ppb	20230516_25	Standard	4598,531	225	3,95	1442,06
Branco_H2O	20230516_26	Blank	763,339		3,95	310,998
300 ppb	20230516_27	Standard	8160,81	300	3,95	1611,971
300 ppb	20230516_28	Standard	10090,78	300	3,96	2269,976
300 ppb	20230516_29	Standard	10568,67	300	3,96	681,999
Branco_H2O	20230516_30	Blank	1639,091		3,96	444,331
Branco_H2O	20230516_31		320,965		3,95	179,241

Fonte: software *Waters ACQUITY*[®]

ANEXO B – Resultados analíticos originais após o experimento sortivo

Neste Anexo encontram-se os dados originais das análises das amostras dos experimentos sortivos no LABIFI, conforme obtidos pelo software *Waters ACQUITY*®.

Tabela 16 - Dados originais das amostras dos experimentos sortivos, obtidos pelo software *Waters ACQUITY*®

ID	Name	Area	RT	S/N
STX_1h	20230518_46	1.221	3.96	224.046
STX_1h	20230518_47	1.572	3.96	205.405
STX_1h	20230518_48	1.899	3.96	50.640
STX_1h	20230518_49	1.868	3.96	443.591
Branco_H2O	20230518_50	340.313	3.96	128.914
Branco_H2O	20230518_51	107.829	3.96	22.080
Branco_H2O	20230518_52	22.383	3.97	29.712
H_1h	20230518_53	28.355	3.96	48.514
H_1h	20230518_54	18.676	3.97	33.592
H_1h	20230518_55	5.160	3.96	13.944
H_1h	20230518_56	15.769	3.95	25.908
Branco_H2O	20230518_57	9.824	3.96	12.350
Branco_H2O	20230518_58	10.441	3.97	20.700
LC(-)_1h	20230518_59	8.258	3.97	13.097
LC(-)_1h	20230518_60	2.638	3.97	6.034
LC(-)_1h	20230518_61	4.152	3.98	16.331
LC(-)_1h	20230518_62	4.913	3.97	17.388
Branco_H2O	20230518_63	0.688	3.76	1.335
Branco_H2O	20230518_64	3.857	3.98	15.023
LC1_1h	20230518_65	0,681	3.96	1.986
LC1_1h	20230518_66	72	3.96	72.566
LC1_1h	20230518_67	150	3.97	186.968
LC1_1h	20230518_68	299	3.96	73.513
Branco_H2O	20230518_69	44.836	3.96	27.739
Branco_H2O	20230518_70	23.152	3.97	41.320
LC2_1h	20230518_71	197	3.98	68.954
LC2_1h	20230518_72	230	3.96	177.375
LC2_1h	20230518_73	203	3.96	190.055
LC2_1h	20230518_74	174	3.97	157.366

Fonte: software *Waters ACQUITY*®

(continua)

Tabela 17 - Dados originais das amostras dos experimentos sortivos, obtidos pelo software *Waters ACQUITY*® (continuação)

ID	Name	Area	RT	S/N
Branco_H2O	20230518_75	39.029	3.98	91.988
Branco_H2O	20230518_76	18.669	3.97	32.686
CA(-)_1h	20230518_77	2.925	3.97	8.692
CA(-)_1h	20230518_78	3.535	3.98	10.127
CA(-)_1h	20230518_79	18.978	3.96	17.815
CA(-)_1h	20230518_80	15.707	3.95	20.252
Branco_H2O	20230518_81	4.045	3.95	13.432
Branco_H2O	20230518_82	1.358	3.96	4.657
CA1_1h	20230518_83	2	3.97	5.406
CA1_1h	20230518_84	4	3.98	8.424
CA1_1h	20230518_85	15	3.99	31.741
CA1_1h	20230518_86	93	3.96	104.657
Branco_H2O	20230518_87	7.618	3.96	23.161
Branco_H2O	20230518_88	2.562	3.96	7.150
CA2_1h	20230518_89	3	3.98	10.834
CA2_1h	20230518_90	6	3.98	14.350
CA2_1h	20230518_91	28	3.96	13.445
CA2_1h	20230518_92	16	3.98	23.683
Branco_H2O	20230518_93	3.789	3.99	13.954
Branco_H2O	20230518_94	0.301	3.96	1.867
BL(-)_1h	20230518_95	1.020	4.02	3.182
BL(-)_1h	20230518_96	3.834	3.98	14.184
BL(-)_1h	20230518_97	6.366	3.98	18.791
BL(-)_1h	20230518_98	4.411	3.97	14.746
Branco_H2O	20230518_99	3.941	3.99	9.789
Branco_H2O	20230518_100	0.942	4.01	2.573
BL1_1h	20230518_101	1	3.97	4.447
BL1_1h	20230518_102	25	3.98	48.024
BL1_1h	20230518_103	123	3.97	196.950
BL1_1h	20230518_104	134	3.97	199.314
Branco_H2O	20230518_105	7.284	3.97	23.033
Branco_H2O	20230518_106	10.419	3.98	18.675
BL2_1h	20230518_107	0,827	3.97	2.019
BL2_1h	20230518_108	12	3.98	18.562
BL2_1h	20230518_109	131	3.98	95.799
BL2_1h	20230518_110	133	3.97	131.693

Fonte: software *Waters ACQUITY*®

(continua)

Tabela 17 - Dados originais das amostras dos experimentos sortivos, obtidos pelo software *Waters ACQUITY*® (continuação)

ID	Name	Area	RT	S/N
	3 horas			
STX_3h	20230518_114	763	3.98	317.934
STX_3h	20230518_115	985	3.98	329.196
STX_3h	20230518_116	840	3.99	54.563
STX_3h	20230518_117	874	3.98	284.070
Branco_H2O	20230518_118	236.344	3.99	67.566
Branco_H2O	20230518_119	97.498	3.99	45.387
Branco_H2O	20230518_120	5.889	3.97	19.628
H_3h	20230518_121	2	3.99	9.057
H_3h	20230518_122	2	3.97	6.676
H_3h	20230518_123	2	3.96	8.735
H_3h	20230518_124	4	3.99	10.330
Branco_H2O	20230518_125	6.659	3.99	23.751
Branco_H2O	20230518_126	5.207	3.98	17.134
LC(-)_3h	20230518_127	3	3.96	12.281
LC(-)_3h	20230518_128	2	3.99	6.171
LC(-)_3h	20230518_129	0,571	3.95	1.646
LC(-)_3h	20230518_130	0,961	3.98	2.343
Branco_H2O	20230518_131	0.745	3.87	1.869
Branco_H2O	20230518_132	1.154	3.97	4.711
LC1_3h	20230518_133	0,544	3.96	1.968
LC1_3h	20230518_134	0,339	3.96	1.462
LC1_3h	20230518_135	61	3.99	32.932
LC1_3h	20230518_136	70	4.00	69.886
Branco_H2O	20230518_137	21.022	3.99	32.636
Branco_H2O	20230518_138	5.815	3.99	14.894
LC2_3h	20230518_139	0,155	3.98	0.520
LC2_3h	20230518_140	49	3.99	72.442
LC2_3h	20230518_141	73	3.99	77.833
LC2_3h	20230518_142	85	3.99	51.243
Branco_H2O	20230518_143	13.618	3.98	43.906
Branco_H2O	20230518_144	6.021	3.96	17.018
CA(-)_3h	20230518_145	5	3.96	15.569
CA(-)_3h	20230518_146	6	3.98	6.355
CA(-)_3h	20230518_147	11	3.98	21.059
CA(-)_3h	20230518_148	2	3.97	5.603

Fonte: software *Waters ACQUITY*®

(continua)

Tabela 17 - Dados originais das amostras dos experimentos sortivos, obtidos pelo software *Waters ACQUITY*® (continuação)

ID	Name	Area	RT	S/N
Branco_H2O	20230518_149	0.922	3.94	1.265
Branco_H2O	20230518_150	2.039	4.02	3.039
CA1_3h	20230518_151	3	4.01	6.258
CA1_3h	20230518_152	20	3.99	45.807
CA1_3h	20230518_153	40	3.99	38.436
CA1_3h	20230518_154	16	3.96	50.130
Branco_H2O	20230518_155	8.582	3.98	12.292
Branco_H2O	20230518_156	4.901	4.00	11.437
CA2_3h	20230518_157	11	3.98	20.395
CA2_3h	20230518_158	18	3.98	48.979
CA2_3h	20230518_159	18	3.97	30.934
CA2_3h	20230518_160	24	3.97	33.760
Branco_H2O	20230518_161	0.364	3.99	1.690
Branco_H2O	20230518_162	4.880	4.00	12.290
BL(-)_3h	20230518_163	3	3.99	10.872
BL(-)_3h	20230518_164	6	4.00	15.200
BL(-)_3h	20230518_165	0,424	3.96	1.349
BL(-)_3h	20230518_166	2	3.98	5.454
Branco_H2O	20230518_167	0.909	3.98	3.687
Branco_H2O	20230518_168	0.250	3.95	0.905
BL1_3h	20230518_169	1	3.99	4.425
BL1_3h	20230518_170	108	4.00	124.179
BL1_3h	20230518_171	76	3.99	23.423
BL1_3h	20230518_172	103	4.00	114.382
Branco_H2O	20230518_173	0.493	3.96	2.819
Branco_H2O	20230518_174	5.643	3.99	15.757
BL2_3h	20230518_175	29	4.00	42.509
BL2_3h	20230518_176	97	3.99	111.141
BL2_3h	20230518_177	98	4.00	18.510
BL2_3h	20230518_178	0,966	3.95	4.269
Branco_H2O	20230518_179	6.021	3.97	17.350
	24 horas			
Branco_H2O	20230518_180	59.784	3.77	38.453
Branco_H2O	20230518_181	0.675	3.87	3.308
STX_24h	20230518_182	1	3.98	2.839
STX_24h	20230518_183	3	3.94	2.971

Fonte: software *Waters ACQUITY*®

(continua)

Tabela 17 - Dados originais das amostras dos experimentos sortivos, obtidos pelo software *Waters ACQUITY*® (continuação)

ID	Name	Area	RT	S/N
STX_24h	20230518_184	167	3.77	383.100
STX_24h	20230518_185	98	3.77	255.126
Branco_H2O	20230518_186	0.318	3.98	0.970
Branco_H2O	20230518_187	0.577	3.98	1.528
Branco_H2O	20230518_188	0.481	4.08	2.194
H_24h	20230518_189	0.207	4.07	1.234
H_24h	20230518_190	33.867	3.77	128.466
H_24h	20230518_191	0.212	3.98	0.767
H_24h	20230518_192	0.577	4.07	1.695
Branco_H2O	20230518_193	0.333	4.09	1.315
Branco_H2O	20230518_194	0.303	3.97	0.514
LC(-)_24h	20230518_195	0.449	4.13	1.243
LC(-)_24h	20230518_196	23.385	3.76	54.846
LC(-)_24h	20230518_197	0.243	4.03	0.556
LC(-)_24h	20230518_198	5.781	3.78	12.759
Branco_H2O	20230518_199	0.793	3.98	0.805
Branco_H2O	20230518_200	0.167	3.96	0.655
LC1_24h	20230518_201	1	3.95	1.806
LC1_24h	20230518_202	0,675	4.02	1.489
LC1_24h	20230518_203	0,365	4.01	1.400
LC1_24h	20230518_204	0,427	4.14	1.370
Branco_H2O	20230518_205	0.268	3.90	1.248
Branco_H2O	20230518_206	0.822	3.95	1.997
LC2_24h	20230518_207	0,45	3.95	1.898
LC2_24h	20230518_208	0,426	3.92	1.340
LC2_24h	20230518_209	223	3.75	110.966
LC2_24h	20230518_210	1	4.12	0.605
Branco_H2O	20230518_211	23.858	3.76	29.239
Branco_H2O	20230518_212	22.159	3.75	41.312
CA(-)_24h	20230518_213	37.029	3.76	104.127
CA(-)_24h	20230518_214	39.616	3.76	57.230
CA(-)_24h	20230518_215	1.467	3.93	1.976
CA(-)_24h	20230518_216	0.423	3.96	1.522
Branco_H2O	20230518_217	0.991	4.00	1.030
Branco_H2O	20230518_218	14.778	3.76	30.051
CA1_24h	20230518_219	0,377	4.10	1.657
CA1_24h	20230518_220	1	3.96	1.712
CA1_24h	20230518_221	1	4.01	0.380

Fonte: software *Waters ACQUITY*®

(continua)

Tabela 17 - Dados originais das amostras dos experimentos sortivos, obtidos pelo software *Waters ACQUITY*® (continuação)

ID	Name	Area	RT	S/N
CA1_24h	20230518_222	0,371	4.06	1.186
Branco_H2O	20230518_223	0.593	4.01	1.279
Branco_H2O	20230518_224	25.369	3.75	67.945
CA2_24h	20230518_225	30	3.75	26.724
CA2_24h	20230518_226	0,387	3.97	0.771
CA2_24h	20230518_227	3	3.89	8.947
CA2_24h	20230518_228	47	3.75	99.213
Branco_H2O	20230518_229	0.520	3.98	1.122
Branco_H2O	20230518_230	0.640	3.98	1.541
BL(-)_24h	20230518_231	0.323	4.02	1.147
BL(-)_24h	20230518_232	2.943	3.83	9.095
BL(-)_24h	20230518_233	0.247	3.99	0.703
BL(-)_24h	20230518_234	1.245	3.81	4.233
Branco_H2O	20230518_235	0.371	4.04	1.200
Branco_H2O	20230518_236	1.450	4.05	2.927
BL1_24h	20230518_237	0,872	3.97	2.188
BL1_24h	20230518_238	0,921	3.90	2.552
BL1_24h	20230518_239	7	3.83	10.053
BL1_24h	20230518_240	2	3.85	3.353
Branco_H2O	20230518_241	6.998	3.74	11.593
Branco_H2O	20230518_242	0.539	3.95	0.639
BL2_24h	20230518_243	0,254	4.03	1.287
BL2_24h	20230518_244	0,618	3.93	0.989
BL2_24h	20230518_245	0,511	3.98	0.451
BL2_24h	20230518_246	0,197	3.98	0.360
Branco_H2O	20230518_247	0.187	4.02	0.861
Branco_H2O	20230518_248	0.429	4.04	1.500

Fonte: software *Waters ACQUITY*®