

ESTUDO DE VARIAÇÃO DE MASSA DE ADSORVENTE A BASE DE MEXILHÃO DOURADO (*LIMNOPERNA FORTUNEI*) PARA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIA E CIANOTOXINA

Grace Anne Vieira Magalhães-Ghiotto¹, Jean Paulo Silva Natal², Luis Fernando Cusioli³, Daniel Mantovani⁴, Rosângela Bergamasco⁵, Raquel Gutierrez Gomes⁶

¹ Doutoranda do Programa de Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. Bolsista CNPQ. gvieiramagalhaes@gmail.com

² Doutorando do Programa de Biotecnologia Ambiental, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. Bolsista CNPQ. jeanpsnatal@gmail.com

³ Doutorando do Programa de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. Bolsista CNPQ. luiscusioli@gmail.com

⁴ Pós-doutorando no Programa de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. daniel26mantovani@gmail.com

⁵ Docente no Programa de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. rosangela@deq.uem.br

⁶ Docente no Programa de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná. rggomes@uem.br

RESUMO

O tratamento de água por sistema de adsorção sintetizados a partir de fontes alternativas de matérias-primas é uma busca sustentável no tratamento de águas de potabilidade. Neste trabalho, a casca do mexilhão dourado (*Limnoperna fortunei*) foi utilizado para a remoção do contaminante microbiológico *Microcystis aeruginosa*, uma microalga de difícil remoção, com potencial liberação de peptídios tóxicos no meio aquoso, seja por liberação natural ou por rompimento celular, aumentando os níveis de toxinas extracelulares. Os testes de adsorção indicaram possíveis lises celulares causadas pelo adsorvente, indicado pelo aumento de cianotoxinas na solução. A eficiência de remoção das células cianobacterianas foi medida em espectrofotômetro de luz visível em comprimento de onda de absorção em 254 nm (OD254), 455 nm (OD455), 680 nm (OD680) e 750 nm (OD750), sendo os valores encontrados de 21 % em OD254, 47 % em OD455, 53 % em OD680 e 56 % em OD750 para análise de adsorção com variação de massa de adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Reaproveitamento de resíduos; Tratamento de água.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação microbiológica da água de consumo humano é considerada como contaminantes emergentes, sendo os descarte de compostos eutrofizantes nos leitos hídricos, o principal responsável por florações de microalgas e cianotoxinas no meio ambiente (ZHANG *et al.*, 2021).

As cianobactérias *Microcystis aeruginosa* são microalgas que apresentam liberação de metabólitos secundários tóxicos solúveis em água, conhecidos pelo potencial hepatotóxico e carcinogênico (CHORUS, INGRID; BARTRAM, 2000). De fácil adaptação a águas com temperaturas acima de 25°C, a floração de células cianobacterianas compromete o abastecimento público, pois, além de desenvolver a eutrofização de mananciais, aumenta a liberação de toxinas acima da recomendação da OMS, onde o limite é de 1,0 ppb para a hepatotoxina do tipo MC-LR em água potável (CODD; MERILUOTO; METCALF, 2017).

Os tratamentos de água convencionais não são capazes de promover uma boa remoção de cianobactérias, podendo causar lise celular e aumento dos níveis de toxinas extracelulares. Além disso, as cianotoxinas são de difícil remoção, apresentando alta estabilidade química contra altas temperaturas, necessitando de tratamentos avançados para o tratamento de águas contaminadas (HE *et al.*, 2020).

O uso de adsorção como tratamento de água tem a capacidade de remoção de contaminantes recalcitrantes em partículas de grande área superficial e sítios de adsorção, sendo um tratamento beneficiado pela facilidade de aplicação, reuso das partículas e baixo

custo (YOO; BHADRA; JHUNG, 2021). Adsorventes de baixo custo, utilizando fonte de matérias-primas alternativas, vem se mostrando eficientes no tratamento de água (BAPTISTA *et al.*, 2017; CUSIOLI *et al.*, 2020; ODOEMELAM; EMEH; EDDY, 2018) e remoção de cianobactérias e toxinas (KUMAR *et al.*, 2019; RIBAU TEIXEIRA *et al.*, 2017; ZOU *et al.*, 2006).

Limnoperna fortunei, ou mexilhão dourado, é um molusco bivalve de água doce, com aproximadamente 3-4 cm de comprimento, nativo da China e introduzido como espécie exótica invasora por meio de água de lastro de navios (BRASIL, 2017) na Ásia (XU *et al.*, 2015) e América do Sul (BOLTOVSKOY *et al.*, 2006). Na década de 1990, inicialmente se dispersou pelo rio da Prata, seguindo para o Brasil, em variadas regiões (ERNANDES-SILVA *et al.*, 2016). A grande capacidade de dispersão e colonização biológica do mexilhão dourado tem causado prejuízos, tanto ambientais como econômicos, causando principalmente problemas relacionados a incrustações (DARRIGRAN; DAMBORENEA, 2011).

Neste sentido, o objetivo desta investigação foi a utilização de um adsorvente produzido por matéria-prima alternativa e de baixo custo, a casca de mexilhão dourado, no ensaio de remoção de células da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* e suas toxinas, de meio aquoso.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CÉLULAS CIANOBACTERIANAS

Cianobactérias e as cianotoxinas da espécie *Microcystis aeruginosa*, fornecida Coleção Brasileira de Cianobactérias da Universidade de São Paulo (BCCUSP), foram utilizadas para contaminação artificial de águas. Em meio de cultura BG11 e incidência de fotoperíodos de 12 horas claro-escuro, o cultivo de cianobactérias seguiu as condições estabelecidas por Camacho *et al.* (2017)

2.2 SÍNTESE DO ADSORVENTE

Após lavagem em água com temperatura ambiente por seis vezes, as cascas de mexilhão dourado foram secas em estufa a 80 °C por 24 h. Posteriormente, as cascas foram trituradas e peneiradas em peneira de 28 mesh.

2.3 CARACTERIZAÇÕES

Para caracterização dos adsorventes, foram realizadas análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de Raio-X (DRX), com varreduras no intervalo de 20 a 80° θ , passo de 0,02° e um tempo de passo de 1 segundo.

2.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

Para verificar a capacidade de remoção das cianobactérias e cianotoxinas, foram realizados ensaios de adsorção do tipo batelada, agitação de 120 rpm em agitador shaker, por 24h, em temperatura ambiente, utilizando-se 30 mL de meio de cultura com densidade de *M. aeruginosa* inicial aproximada de 3×10^6 , e adsorventes em concentrações de 0,05, 0,1 e 0,2 mg.

A quantificação da remoção da densidade celular foi realizada em espectrofotômetro Hack, modelo DR 5000, por meio da leitura de substâncias que absorvem luz em comprimento de onda de 254 nm (OD254), 455 nm (OD455), 680 nm (OD680) e 750 nm

(OD750), para quantificação de matéria orgânica, cor aparente e pigmentos fotossintetizantes (LIAN *et al.*, 2020; TIAN; ZHAO, 2021). A quantificação das cianotoxinas foram realizadas pelo método de imunoensaio Elisa, (Beacon Analytical Systems Inc) e o percentual de remoção foi calculado a partir da Equação 1.

A eficiência de remoção foi analisada de acordo com as equações 1, a seguir.

$$\% \text{ Eficiência de Remoção} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

sendo C_i e C_f relacionados a concentração inicial e final, respectivamente.

A capacidade de adsorção (q_e) do adsorvente utilizado foi calculada pela equação 2.

$$q_e = C_i - C_f \times \frac{V}{W} \quad (2)$$

sendo C_i (mg L^{-1}) e C_f (mg L^{-1}) os valores de concentração inicial e final, em tempo específico, V (L) o volume da solução e W (g) é a massa do adsorvente utilizado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÕES

As características morfológicas fornecidas pelo MEV estão representadas na Figura 1, sob magnitude de 5.000x.

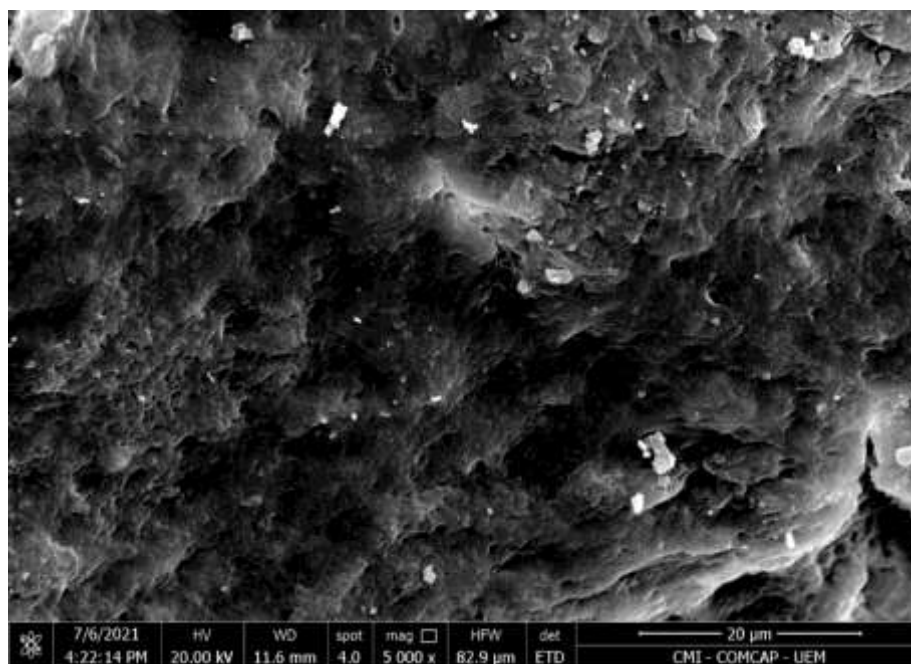


Figura 1: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do adsorvente casca de mexilhão dourado.

De acordo com a imagem apresentada, podemos notar uma estrutura irregular e com presença de poucos poros de formato heterogêneo. Estas propriedades são características que também foram observadas por Mantovani *et al.* (MANTOVANI *et al.*, 2020). Além disso, estrutura heterogênea também se apresenta em outros adsorvente a base de casca de mexilhões de diversas espécies (CURRIE *et al.*, 2007; PEÑA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2010).

A característica estrutural do adsorvente de casca de mexilhão dourado foi conduzida pela análise DRX, conforme Figura 2.

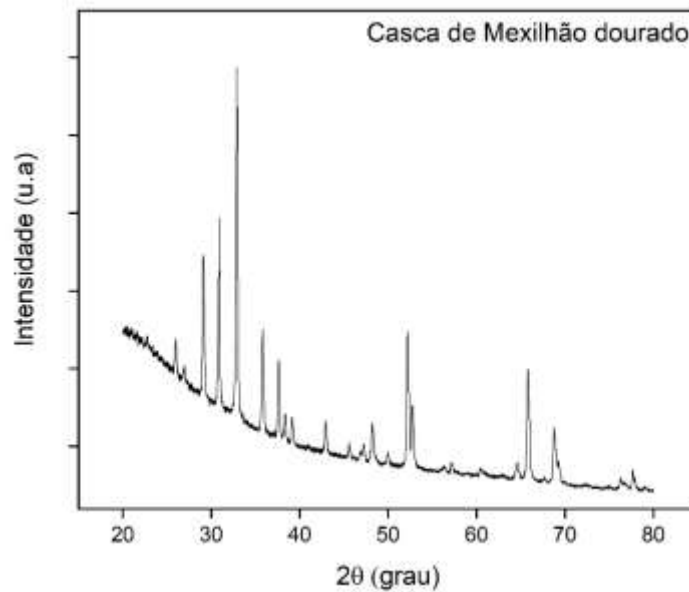


Figura 2: Difração de raio-X (DRX) dos adsorventes de casca de Mexilhão Dourado.

Na Figura 2 observamos que as partículas de casca de mexilhão dourado apresentam poucas regiões amorfas e grande quantidade de cristalinidade, representada pela grande presença de picos, distribuídos ao longo da faixa de leitura. Esta característica é responsável pela indicação de propriedades minerais na amostra. Os picos apresentados podem corresponder a presença de calcita, aragonita e dolomita, minerais derivados do carbonato de cálcio, também encontrado por Mantovani *et al.* (MANTOVANI *et al.*, 2020) e presentes em conchas de espécies de mexilhões (CURRIE *et al.*, 2007; PEÑA-RODRÍGUEZ *et al.*, 2010).

3.2 ESTUDO DE REMOÇÃO

Os estudos de adsorção analisando a variação de massa de adsorvente mostraram a redução de biomassa microalgal de acordo com os valores analisados por espectroscopia UV-Vis, e capacidade de adsorção, apresentados na Figura 3.

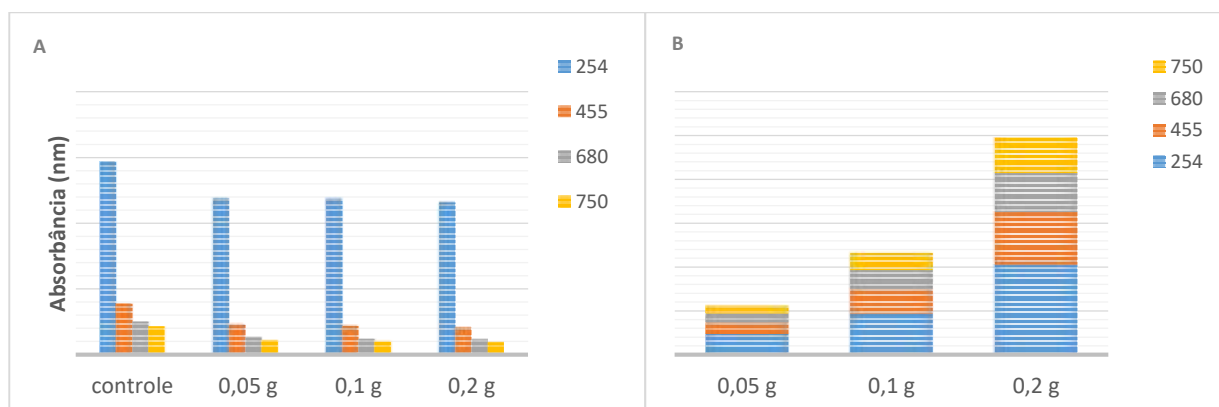


Figura 3: Remoção de biomassa de *Microcystis aeruginosa* avaliadas A) em 254nm, 455nm, 680nm e 750nm, B) capacidade de remoção (qe).

De acordo com a Figura 3a, a melhor remoção das células de *M. aeruginosa* foi com massa de 0,2 g de adsorvente de mexilhão dourado. Tal remoção foi responsável pela redução de 21%, 47%, 53% e 56% nos parâmetros de OD254, OD455, OD680 e OD750.

Na maior massa também foi possível obter os maiores valores de capacidade de remoção (qe) analisados, conforme apresentados na Figura 3b. Os resultados obtidos são menores aos encontrados em investigações anteriores de remoção de cianobactérias com adsorventes alternativos, que mostraram grande eficiência na remoção destas células, porém, com tratamentos distintos, sendo 92.3% no parâmetro de OD680 na remoção com adsorventes com nanopartículas imobilizadas (ZHOU *et al.*, 2020) e 80 a 90% em processos de coagulação e floculação (RIBAU TEIXEIRA *et al.*, 2017), porém, apresentou resultados semelhantes aos de Park *et al.* (2021) no parâmetro de 254 nm.

Nos testes de toxina, o adsorvente de casca de mexilhão dourado não demonstrou remoção, uma vez que os valores da microcistina após os ensaios, foram maiores que os iniciais, indicando possível lise celular e liberação de toxina extracelular. Com massa de 0,2 g de adsorvente houve um aumento de 7% nos níveis de toxinas. O impacto dos processos de tratamento de água na integridade da parede celular microalgal, com liberação de material intracelular e aumento dos níveis de toxinas no meio aquoso, já foram relatados anteriormente (LIAN *et al.*, 2020; MA *et al.*, 2012).

4 CONCLUSÃO

No estudo proposto de remoção da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* com adsorvente sintetizado a partir de conchas de mexilhão dourado mostrou eficiência de remoção de 21 % em OD254, 47 % em OD455, 53 % em OD680 e 56 % em OD750 na análise de adsorção com variação de massa de adsorvente, se mostrando um adsorvente promissor para demais investigações e explorações deste material na remoção de células cianobacterianas de meio aquoso.

REFERÊNCIAS

BAPTISTA, A. T. A. *et al.* Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 114–124, 8 jun. 2017.

BOLTOVSKOY, D. *et al.* Dispersion and Ecological impact of the invasive freshwater bivalve *limnoperna fortunei* in the Río de la Plata Watershed and Beyond. **Biological Invasions**, v. 8, n. 4, p. 947–963, 7 mar. 2006.

CHORUS, INGRID; BARTRAM, J. **Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring, and management**, 2000, 400 f. v. 45

CODD, G.; MERILUOTO, J.; METCALF, J. Handbook of cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis. **John Wiley & Sons**, p. 7, 2017.

CURRIE, J. A. *et al.* A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 2, n. 5, p. 460–467, set. 2007.

CUSIOLI, L. F. *et al.* Development of a new low-cost adsorbent functionalized with iron nanoparticles for removal of metformin from contaminated water. **Chemosphere**, v. 247, 1 maio 2020.

DARRIGRAN, G.; DAMBORENEA, C. Ecosystem engineering impact of *Limnoperna fortunei* in South America. **Zoological Science**, v. 28, n. 1, p. 1–7, jan. 2011.

- ERNANDES-SILVA, J. *et al.* Limnoperna fortunei Dunker, 1857 larvae in different environments of a Neotropical floodplain: relationships of abiotic variables and phytoplankton with different stages of development. **Braz. J. Biol.**, v. 76, n. 1, p. 154–161, 2016.
- HE, Y. *et al.* Optimization on preparation of Fe₃O₄/chitosan as potential matrix material for the removal of microcystin-LR and its evaluation of adsorption properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 1574–1583, 1 ago. 2020.
- KUMAR, P. *et al.* Agro-industrial residues as a unique support in a sand filter to enhance the bioactivity to remove microcystin-Leucine aRginine and organics. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 971–981, 2019.
- LIAN, H. *et al.* Efficiency and mechanisms of simultaneous removal of Microcystis aeruginosa and microcystins by electrochemical technology using activated carbon fiber/nickel foam as cathode material. **Chemosphere**, v. 252, p. 126431, 1 ago. 2020.
- MA, M. *et al.* Effects and mechanisms of pre-chlorination on Microcystis aeruginosa removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 19–25, 15 fev. 2012.
- MANTOVANI, D. *et al.* Adsorption of methylene blue from effluent using golden mussel (Limnoperna fortunei) shell as a low-cost material. **Desalination and Water Treatment**, v. 188, p. 232–238, 2020.
- ODOEMELAM, S. A.; EMEH, U. N.; EDDY, N. O. Experimental and computational chemistry studies on the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by neem (Azadirachta indica) leaves. **Journal of Taibah University for Science**, v. 12, n. 3, p. 255–265, 4 maio 2018.
- PARK, K. Y. *et al.* Disinfection by-product formation potential of algogenic organic matter from Microcystis aeruginosa: Effects of growth phases and powdered activated carbon adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, p. 124864, 15 abr. 2021.
- PEÑA-RODRÍGUEZ, S. *et al.* Kinetics of Hg(II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 622–627, 15 ago. 2010.
- RIBAU TEIXEIRA, M. *et al.* Green technologies for cyanobacteria and natural organic matter water treatment using natural based products. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 484–490, 20 set. 2017.
- TIAN, C.; ZHAO, Y. X. Dosage and pH dependence of coagulation with polytitanium salts for the treatment of Microcystis aeruginosa-laden and Microcystis wesenbergii-laden surface water: The influence of basicity. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101726, 1 fev. 2021.
- XU, M. *et al.* Experimental study on control of Limnoperna fortunei biofouling in water transfer tunnels. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 9, n. 2, p. 248–258, 1 jun. 2015.

YOO, D. K.; BHADRA, B. N.; JHUNG, S. H. **Adsorptive removal of hazardous organics from water and fuel with functionalized metal-organic frameworks: contribution of functional groups** *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier B.V., 5 fev. 2021.

ZHANG, H. *et al.* Sedimentary DNA record of eukaryotic algal and cyanobacterial communities in a shallow Lake driven by human activities and climate change. **Science of the Total Environment**, v. 753, p. 141985, 20 jan. 2021.

ZHOU, J. *et al.* Microcystis aeruginosa-laden water treatment using peroxydisulfate enhanced Fe(II) coagulation: Performance and the role of in situ formed Fe₃O₄. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 123012, 15 fev. 2020.

ZOU, H. *et al.* Removal of cyanobacterial blooms in Taihu Lake using local soils. II. Effective removal of Microcystis aeruginosa using local soils and sediments modified by chitosan. **Environmental Pollution**, v. 141, n. 2, p. 201-205, 2006.