

## ADSORÇÃO DE CIANOTOXINAS EM CARVÃO ATIVADO: CINÉTICA, ISOTERMAS E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque<sup>1</sup>

Rafaela Barbosa Santos<sup>2</sup>

Juane Nogueira Nascimento<sup>3</sup>

Wilton Silva Lopes<sup>4</sup>

### RESUMO

O presente trabalho faz uma revisão de estudos utilizando o carvão ativado granular e em pó, na remoção de cianotoxinas presentes em águas destinadas a abastecimento público, considerando a importância dos processos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos. Dos processos comumente inseridos na tecnologia de tratamento de água, com alta eficiência na destruição cianotoxinas, a adsorção em carvão ativado em pó (CAP) ou granular (CAG) têm apresentado resultados significativos. A isoterma de adsorção é realizada com o objetivo de conhecer a natureza físico-química do processo, bem como a capacidade máxima de adsorção da cianotoxinas sobre o carvão ativado por meio do ajuste dos dados obtidos experimentalmente a modelos pré-estabelecidos. Estudos relatam a possibilidade de sua aplicação em escala real nas ETAs do Estado paraibano, por serem métodos economicamente viáveis e atuam como alternativas sustentáveis no tratamento de água.

**Palavras-chave:** Remoção, Cianobactérias, Tratamento de água.

### INTRODUÇÃO

Os impactos gerados sobre os recursos hídricos resultante das atividades antropogênicas constituem uma das grandes preocupações ecológicas dos últimos anos. A má gestão do uso do solo, aliada ao crescimento da população e a expansão industrial observada nas últimas décadas tem resultado no decréscimo da qualidade da água de rios, lagos e reservatórios. Os reflexos dessas modificações têm sido constatados por meio do excesso de nutrientes nos ecossistemas aquáticos, especificamente o nitrogênio e o fósforo, que se apresentam como os principais responsáveis pelo processo de eutrofização dos corpos de água e tem como principal efeito, a proliferação excessiva de produtores primários tais como cianobactérias, microalgas e plantas aquáticas (DUPASA et al., 2015).

<sup>1</sup> Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, virginia.albuquerque@yahoo.com.br;

<sup>2</sup> Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, rafaelab.esa@gmail.com;

<sup>3</sup> Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, juane.nogueira@gmail.com;

<sup>4</sup> Prof. Doutor do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, wiltonuepb@gmail.com;

A maior expressão deste fenômeno se observa quando corpos aquáticos ficam cobertos por uma densa camada verde comumente denominada “floração” ou “bloom”. Nas florações, as cianobactérias atingem concentrações superiores à  $10^5 - 10^7$  células.ml<sup>-1</sup>, que junto com as microalgas e diversas bactérias afetam a qualidade da água do manancial e as etapas do tratamento de potabilização (WU e XANG, 2012). A maior preocupação no que diz respeito às cianobactérias em corpos d’água não são as florações em si, mas sim a capacidade que algumas espécies têm de produzir metabólitos secundários tóxicos – as cianotoxinas.

Os primeiros registros de florações de cianobactérias na Paraíba foram reportados no parque Solón de Lucena, uma lagoa artificial, localizada na área urbana de João Pessoa, a capital paraibana. Em mananciais destinados ao abastecimento público, os primeiros registros de cianobactérias ocorreram no reservatório Argemiro Figueiredo (Acauã), no Médio Rio Paraíba, que apresentou florações de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (MENDES & BARBOSA, 2004). O conhecimento desse problema tem conduzido à necessidade de otimização das técnicas de tratamento que favoreçam uma elevada remoção de cianotoxinas. A adsorção em carvão ativado tem sido usada como uma etapa complementar ao tratamento de água convencional, com o intuito de remover substâncias causadoras de cor, odor e gosto, como 2-metil-isoborneol (2-MIB), geosmina, agrotóxicos e cianotoxinas, como também pode ser usado no tratamento de efluentes industriais (DI BERNARDO e DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2009).

O processo de ativação do carvão pode ser químico ou físico com o objetivo de formar os poros e aumentar a superfície de contato do carvão, podendo ou não fornecer uma superfície redutora ou oxidante. Isso confere alto poder de adsorção de compostos orgânicos e é utilizado para remoção de impurezas presentes tanto na fase líquida quanto gasosa.

Visando o cumprimento da portaria de potabilidade vigente, quanto à concentração de cianotoxinas extracelulares, o presente trabalho faz uma revisão de estudos utilizando o carvão ativado granular e em pó, na remoção de cianotoxinas presentes em águas destinadas a abastecimento público, considerando a importância dos processos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos.

## REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

### *Adsorção em Carvão Ativado (CA)*

O primeiro registro do uso de Carvão Ativado para fins de tratabilidade da água foi por volta de 1910 na Inglaterra, com a instalação de um filtro de Carvão Ativado a base de lignita visando remoção de subprodutos do cloro na água. Por volta do ano de 1960, países como Alemanha, Holanda, Dinamarca, Inglaterra e Estados Unidos utilizaram a filtração em Carvão Ativado em suas instalações de tratamento de água (MASSCHELEIN, 1992).

Produzido a partir de diferentes matérias-primas, utilizando-se madeira, osso, casca de coco, antracito e carvão betuminoso e subbetuminoso. Durante a preparação do Carvão Ativado, podem-se considerar duas etapas principais, sendo a primeira denominada de carbonização e realiza-se abaixo de 800 °C. Nesta etapa muitos elementos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio são eliminados e saem como compostos denominados “voláteis” pela decomposição por pirólise do material. Os elementos que permanecem são arranjados em pilhas planas, em lâminas aromáticas agrupadas aleatoriamente, deixando entre si interstícios que formam os poros. Na etapa de ativação, geralmente se utilizam temperaturas de 800 a 900 °C em atmosfera de ar, CO<sub>2</sub> ou vapor, ocorre a oxidação de algumas áreas em relação a outras e a estrutura porosa aleatoriamente desenvolvida na carbonização é ampliada. Isto acaba gerando poros de variados tamanhos e formas, aumentando a área superficial (BANSAL e GOYAL, 2005).

O Carvão Ativado é caracterizado por possuir área superficial interna e porosidade altamente desenvolvida, permitindo a adsorção de moléculas em fase líquida e gasosa, tendo como importância principal, para o processo de adsorção, o desenvolvimento de micro e mesoporos (KAWAHIGASHI, 2012). Podendo ser preparado e utilizado de duas formas: em pó ou granular. O carvão ativado em pó (CAP) possui tamanho de partículas de no máximo 100µm, sendo que a maioria desse tipo de carvão no mercado passa por peneira de 44µm de abertura. BANSAL E GOYAL (2005), consideram carvão ativado pulverizado com granulometria aproximada de 44µm, confirmando o produzido pelas empresas. Este tipo de carvão é bastante disseminado nas estações de tratamento de água por ter baixo valor de mercado se comparado ao granular e por ser versátil na aplicação.

Todavia, para utilização de carvão ativado granular (CAG) nas ETAs, são utilizadas colunas de carvão ativado granular instaladas, preferencialmente, após a etapa de filtração. Esse tratamento tem a desvantagem de necessitar de um leito fixo, contribuindo para uma menor flexibilidade de operação, apesar de possuir a versatilidade de operação (podendo desvinculá-la do tratamento de acordo com a necessidade de uso). Porém, a propriedade de reativação do CAG e não formação de lodo são vantagens que ampliam seu potencial uso em escala real.

Apesar de possuir maior custo por peso (R\$10,90/kg em 2013), o custo benefício da aplicação do CAG pode ser mais favorável pelo tempo de duração do carvão. Ademais, o carvão ativado granular como meio suporte dos filtros pode servir como superfície de fixação para aderência de bactérias que irão degradar parte da matéria orgânica e remover compostos inorgânicos que permanecerem na água (MALHAUTIER et al., 1997).

De modo geral, o CAG é mais efetivo que o CAP, contudo esse é mais versátil e o custo por unidade de massa é menor, sendo, portanto, mais utilizado nas estações. Conseqüentemente, encontram-se muitos trabalhos desenvolvidos com carvão ativado em pó e em escalas cada vez menores aumentando a interferência na aplicação em escala real (LIMA, 2013).

A eficiência do carvão ativado na remoção depende de características do adsorvente e do adsorvato, além da presença de substâncias potencialmente removidas em concomitância, como matéria orgânica ou outros poluentes. Por isso, quanto mais clarificada estiver a água que se deseja remover determinado poluente dissolvido, melhores resultados poderão ser atingidos. Outros fatores que interferem no potencial de remoção pelo carvão ativado são a concentração dos compostos dissolvidos, condição de pH, temperatura e força iônica do meio. Dentre os fatores que afetam a adsorção, levando-se em consideração o adsorvato, incluem concentração, massa molecular, tamanho molecular, estrutura molecular, polaridade molecular, forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos. Para o adsorvente o fator mais importante e determinante da capacidade no equilíbrio e da velocidade de se chegar a esta capacidade, inclui área superficial, natureza físico-química da superfície, disponibilidade da superfície para as moléculas ou íons do adsorvato, tamanho e forma das partículas do adsorvente. Os parâmetros do sistema, como temperatura, pH, também afetam a adsorção uma vez que eles afetam a carga de um ou mais parâmetros mencionados (SLEJKO, 1985).

### ***Isotermas de Adsorção***

A adsorção é uma operação unitária que envolve a transferência e acúmulo de um ou mais componentes de uma fase para a superfície de um sólido (MCCABE et al., 1993). O material responsável por adsorver é chamado de adsorvente, enquanto que o componente adsorvido é chamado de adsorvato.

A força motriz responsável pela transferência de fase é o gradiente de concentração do adsorvato no fluido e na superfície do adsorvente. Na adsorção em colunas de carvão ativado granular, o fluido passa pelo sólido adsorvente de forma contínua até que não ocorra mais transferência de massa (BORBA, 2006).

Dessa forma, nota-se que quanto maior a área superficial do adsorvente, maior será a eficiência de remoção, se não houver limitações de ordem cinética. Além desse, outros fatores influenciam a adsorção do material, como a temperatura, pH do meio, solubilidade do soluto, natureza e concentração do adsorvente, entre outros (FOUST et al., 1982).

As principais características do adsorvato que influenciam o processo de adsorção são massa molar (tamanho), solubilidade, pKa e natureza do grupo substituinte, no caso de ser um composto aromático. A capacidade adsortiva depende do tamanho da molécula a ser adsorvida, porque isso define seu acesso aos poros do carvão e a solubilidade determina as interações hidrofóbicas. O pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do adsorvato, controlando, assim, as interações eletrostáticas entre adsorvente-adsorvato e adsorvato-adsorvato. Quando a adsorção de compostos orgânicos envolve interações não eletrostáticas, como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, a área do adsorvente ocupada pelo adsorvato depende da porosidade do adsorvente e do tamanho da molécula do adsorvato. Com relação ao efeito da temperatura é esperado que a quantidade do componente de interesse adsorvido diminua com o aumento da temperatura, uma vez que a adsorção tende a ser um processo exotérmico.

De acordo com Moreno-Castilla (2004) a adsorção é um processo espontâneo que irá ocorrer sempre que a energia livre de adsorção ( $\Delta G$ ) for negativa. A variação global da energia livre pode ser computada a partir dos valores de energia das interações de natureza eletrostática e não eletrostática (Equação 1)

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{\text{não-eletrostática}} + \Delta G_{\text{eletrostática}} \quad \text{Equação 1}$$

A energia livre ‘eletrostática’ é restrita apenas à interações Coulombicas enquanto as demais são denominadas de ‘não eletrostática’. Interações eletrostáticas ocorrem quando o adsorvato é um eletrólito que é passível de sofrer desprotonação ou protonação em solução aquosa nas condições experimentais. Tal interação pode ser tanto atrativa quanto repulsiva.

Existem duas forças competitivas ocorrendo simultaneamente no fenômeno de adsorção. A repulsão entre as nuvens eletrônicas da superfície do sólido e da molécula e as ditas interações de van der Waals. As forças de van der Waals possuem um raio de influência no meio muito inferior à força de repulsão e como resultado existe um potencial de energia considerado “ótimo” a uma pequena distância da superfície do adsorvente.

Logo, moléculas que conseguem atingir essa energia potencial otimizada são adsorvidas (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

O tempo de residência da molécula de adsorvato na superfície do adsorvente é uma função direta da energia com que a molécula é adsorvida, sendo uma relação entre a força da superfície e das moléculas a serem adsorvidas e dessas com as moléculas da vizinhança. A natureza do processo de adsorção é normalmente classificada em física, também conhecida como fisiosorção; e química, ou quimiosorção. Esses dois principais tipos podem ocorrer simultaneamente. A adsorção física ocorre devido às forças de van der Waals e às interações eletrostáticas. As forças de van der Waals sempre estão presentes, enquanto que as interações eletrostáticas são significativas somente no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica. Neste processo não há a formação ou o rompimento de nenhuma ligação, logo a estrutura química do adsorvato não sofre nenhuma alteração. Devido à magnitude das forças que predominam na fisiosorção, esse é um processo reversível (HOMEM, 2001).

Já na adsorção química ocorre interações químicas entre a superfície do sólido adsorvente e a substância adsorvida, ou seja, há troca ou compartilhamento de elétrons do adsorvato com grupos químicos presentes na superfície do adsorvente. As forças das interações podem variar de acordo com a composição química dos componentes envolvidos, porém estas são sempre consideravelmente maiores do que àquelas que ocorrem na adsorção física. A quimiosorção é um processo que ocorre somente em monocamada e é irreversível (BORBA, 2006), uma vez que o adsorvato sofre uma mudança química (CIOLA, 1981).

Um material adsorvente deve ter como característica a capacidade de acumular substâncias em sua superfície. Tal capacidade de adsorção pode ser avaliada por meio da quantidade de material adsorvido por massa de adsorvente ( $qe$ ) em função da concentração de adsorvato em equilíbrio na solução ( $Ce$ ). Essa expressão é denominada isoterma de adsorção que demonstra a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes, a uma dada temperatura (LETTERMAN, 1999). O valor de  $qe$ , supracitado, é calculado de acordo com a Equação 2.

$$qe = \frac{C_0 - C}{m} x$$

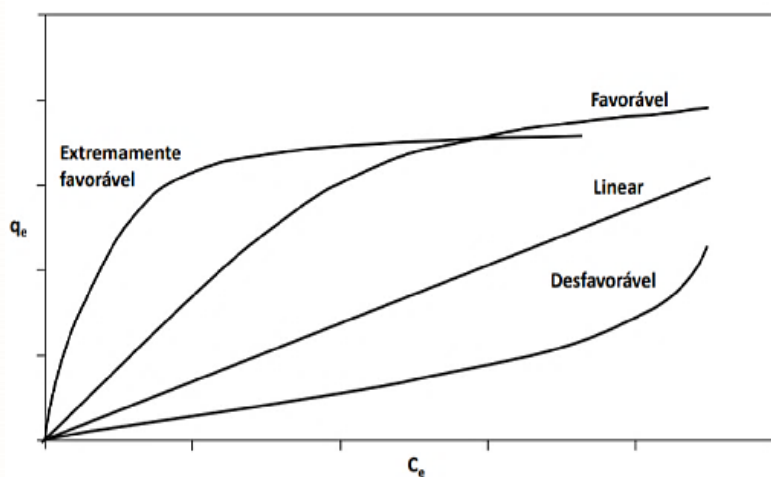
Equação 2

Sendo  $C_0$  a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração final do adsorvato ou concentração no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da batelada (L) e  $m$  a massa do material adsorvente (g).

As isotermas de adsorção são desenvolvidas para avaliar a capacidade adsorptiva do adsorvente para a molécula de interesse. Dessa forma tal isoterma possibilita examinar como ocorre a interação adsorvente-adsorvato a um dado valor de temperatura e pH. O formato da curva de isoterma possibilita obter informações sobre o processo, como ilustrado na Fig.1. A isoterma linear passa pela origem e implica em uma proporcionalidade entre a quantidade de adsorvato adsorvida e a sua concentração no fluido.

Quando a isoterma é côncava para baixo, é dita favorável, pois mesmo em baixas concentrações de adsorvato em solução, há grande quantidade adsorvida. A isoterma irreversível é quando a quantidade adsorvida é máxima e independe da concentração do adsorvato no equilíbrio. A isoterma desfavorável mostra que só há aumento significativo da capacidade adsorvida para situações em que a concentração de adsorvato em solução é elevada (DO, 1998).

**Figura 1. Isotermas de adsorção.**



Fonte: Do, 1998.

### ***Isoterma de Langmuir***

O modelo de Langmuir assume uma energia de adsorção uniforme na superfície, sem interação entre as moléculas adsorvidas, além de ser constante em todos os sítios e ocorrer em monocamada (HAMDAOUI et al., 2007; DO, 1998).

As Equações 3 e 4 apresentam a equação do modelo de Langmuir e sua forma linearizada, respectivamente, sendo  $q_e$  a quantidade adsorvida na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_m$  a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente pode adsorver ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e ‘ $b$ ’ a constante relativa à energia livre de adsorção (HAMDAOUI et al., 2007). A constante ‘ $b$ ’ está relacionada à constante de equilíbrio de Langmuir,  $K_L$ , dada pela Equação 5.

$$q_e = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad \text{Equação 3}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equação 4}$$

$$K_L = q_m b \quad \text{Equação 5}$$

Para avaliar a natureza favorável da adsorção calcula-se o fator de separação adimensional,  $RL$  (Equação 6). A isoterma é desfavorável quando  $RL > 1$ , linear quando  $RL = 1$ , favorável quando  $0 < RL < 1$ , e irreversível quando  $RL = 0$  (MALKOC et al., 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação 6}$$

### ***Isoterma de Freundlich***

O modelo de Freundlich é uma descrição empírica da relação entre a adsorção de um adsorvato e sua concentração de equilíbrio na fase líquida. Considera-se a existência de uma estrutura em multicamadas que não prevê a saturação da superfície (INGLEZAKIS E POULOPOULOS, 2006) O modelo considera o sólido heterogêneo e sua expressão é uma equação exponencial que assume que o aumento da concentração do adsorvato em solução leva ao aumento da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (HAMDAOUI et al., 2007).

O modelo é dado pela Equação 7 e sua linearização pela Equação 10, sendo  $q_e$  quantidade adsorvida na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_F$  a constante que indica a capacidade relativa de adsorção do adsorvente e  $n$  a constante que indica a intensidade de adsorção.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 7}$$



$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n \ln C_e} \quad \text{Equação 8}$$

## Análise integrada da cinética e termodinâmica da adsorção

### *Postulado de Svante Arrhenius*

O pesquisador Svante Arrhenius postulou que somente as moléculas ativadas, ou seja, aquelas com energia suficientemente elevadas, poderiam reagir e que o número dessas moléculas seria governado pela distribuição de probabilidade de Boltzmann. Assumir essa relação permitiu a Arrhenius chegar à seguinte equação:

$$k = A e^{\frac{-\varepsilon a}{k_b T}} \quad \text{Equação 9}$$

Em que  $\varepsilon a$  é a energia que a molécula precisa ter para reagir e é chamada de energia de ativação. O termo independente da temperatura,  $A$ , é chamado de fator pré-exponencial;  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. A Equação (9) pode ser expressa como a Equação 10 a partir das definições de  $E_a$  e  $R$ , apresentadas respectivamente nas equações 11 e 12.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equação 10}$$

$$E_a = N_{AV} \cdot \varepsilon a \quad \text{Equação 11}$$

$$R = k_b \cdot N_{AV} \quad \text{Equação 12}$$

Sendo  $E_a$  a energia de ativação molar,  $N_{AV}$  o número de Avogrado ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $R$  a constante ideal dos gases. Usualmente os valores de energia de ativação molar estão na faixa de 50 a 200  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , valores ligeiramente inferiores à energia necessária para quebrar ligações químicas. Se for considerado que o processo de ativação é a quebra parcial de uma ligação enquanto outra é formada, essa faixa de valores é coerente. A forma linearizada da Equação 10 é apresentada na Equação 13.

$$\ln = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 13}$$

Ao traçar o gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  é possível obter o valor da energia de ativação da reação a partir da inclinação da reta. Quanto mais acentuada a curva for, mais elevado é esse valor, o que corresponde a uma velocidade de reação muito sensível à temperatura (MORTIMER, 2008).

### ***Postulado de Henry Eyring***

Para um melhor entendimento dos parâmetros de Arrhenius foram elaboradas duas teorias, a Teoria das Colisões e a Teoria do Complexo Ativado (ou Teoria do Estado de Transição). A primeira trata reações que ocorrem em fase gasosa, logo não aplicada ao trabalho aqui realizado; enquanto que a segunda foi elaborada tanto para reações gasosas quanto para reações em solução.

A Teoria do Complexo Ativado foi criada por volta de 1930 por Eyring e Polanyi e supõe que a energia potencial aumenta à medida que os reagentes se aproximam. No valor máximo da energia potencial, a estrutura formada é chamada de “complexo ativado”,  $C^\ddagger$ . Deve ser ressaltado que o complexo ativado é um aglomerado de átomos que, por não ser um intermediário da reação, não pode ser isolado e estudado separadamente. Ainda assim, admite-se que o complexo ativado,  $C^\ddagger$ , está em equilíbrio com os reagentes, podendo-se exprimir sua abundância na mistura reacional em termos de uma constante de equilíbrio (MORTIMER, 2008).



$$K_{eq} = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} \quad \text{Equação 15}$$

Ao se admitir que a velocidade com que os produtos se formam ( $v$ ) é proporcional à concentração do complexo ativado, obtém-se a Equação 16.

$$v \propto [C^\ddagger] = K_{eq} [A][B] \quad \text{Equação 16}$$

De acordo com a formulação completa da Teoria do Complexo Ativado, a constante de proporcionalidade é igual a  $kbT/h$ , onde  $kb$  é a constante de Boltzmann ( $T$  a temperatura e  $h$  é a constante de Planck. Por substituição obtém-se a Equação 17.

$$v = \frac{kbT}{h} K_{qe} [A][B] \quad \text{Equação 17}$$

Comparando a Equação 17 com a expressão da lei de velocidade (Equação 18), percebe-se que a constante de velocidade  $kb$  está diretamente relacionada à constante de equilíbrio, conforme mostra a equação 19.

$$v = k [A][B] \quad \text{Equação 18}$$

$$k = \frac{K_b T}{h} K_{eq} \quad \text{Equação 19}$$

Sabe-se que a constante de equilíbrio,  $K_{eq}$ , pode ser expressa em termos da energia livre de Gibbs padrão (Equação 20), em que  $\Delta G^\ddagger$  é a variação da energia livre de Gibbs especificamente associada com a formação do complexo do estado de transição. Após um rearranjo é possível obter a Equação 21, que substituída na Equação 10 resulta na Equação 22.

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_{eq} \quad \text{Equação 20}$$

$$K_{eq} = e^{\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad \text{Equação 21}$$

$$k = \frac{K_b T}{h} e^{\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)} \quad \text{Equação 22}$$

A partir da segunda lei da termodinâmica, é possível relacionar a variação da energia livre de Gibbs com as variações de entalpia e entropia e com a temperatura termodinâmica, conforme mostra a Equação 23;

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{Equação 23}$$

É possível prever que  $\Delta S^\ddagger$  será negativo ( $S_f < S_i$ ) para reações bimoleculares desde que dois componentes se associem para formar apenas um componente, e que  $\Delta S^\ddagger$  será positivo ( $S_f > S_i$ ) para reações unimoleculares desde que um componente pode se decompor dando origem a outro componente.

A dependência das velocidades de reação em relação à temperatura permite a avaliação dos componentes entalpia e entropia através da energia livre de Gibbs de ativação. A substituição da Equação 23 na Equação 22 resulta na Equação 24, que dividida termo a termo por  $T$ , resulta na Equação 25.

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad \text{Equação 24}$$

$$\frac{kT}{h} = \frac{K}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad \text{Equação 25}$$

Aplicando-se o logaritmo de ambos os lados na Equação 25 obtêm-se a equação de Eyring (Equação 26), que permite determinar os fatores entálpico (e entrópico a partir do gráfico de  $\ln(k/T)$  em função de  $1/T$ ).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k}{T}\right) \quad \text{Equação 26}$$

### ***Cinética de adsorção***

Os estudos cinéticos de adsorção, além de serem decididamente importantes para elucidação da interação adsorvente-adsorvato, através da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação, também estabelecem os tempos de equilíbrio reacional. Estes tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos (CHAVES, 2009).

Na literatura mais de 25 modelos são relatados na tentativa de descrever quantitativamente o comportamento cinético durante o processo de adsorção e definir a etapa do processo de adsorção determinante na cinética da reação. Cada modelo cinético de adsorção tem sua própria limitação e é originado de certas condições iniciais baseadas em experimentos específicos e de suposições teóricas. Dentre os modelos cinéticos mais comumente utilizados na literatura para explicar o processo de adsorção na interface sólido-líquida em relação ao tempo sob condições de equilíbrio não estabelecidas, destacam-se o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular (CARONI et al., 2009).

### ***Modelo cinético pseudo-primeira-ordem***

A equação de pseudo-primeira-ordem é apresentada pela equação 30 (CHIOU e LI, 2003):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 30}$$

Em que  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no tempo  $t$ ,  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $k_1$  é a constante de equilíbrio no modelo irreversível de primeira ordem.

A Equação 31 deve ser integrada e aplica-se as seguintes condições de contorno  $t=0$ ;  $t=t$ ;  $q_t=0$  e  $q_t = q_t$ , tem-se a seguinte expressão matemática:

$$\int_0^t \frac{1}{dt} = \int_0^{q_t} \frac{k_1(q_e - q_t)}{dq_t} \quad \text{Equação 31}$$

Em muitos casos, este modelo não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (CHAIRAT et al., 2008; BANAT et al., 2007; TAN et al., 2007).

### ***Modelo cinético pseudo-segunda-ordem***

A equação de pseudo-segunda-ordem pode ser expressa pela Equação 32m (NGAH; GHANI; KAMARI, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 32}$$

Em que  $k_2$  é a constante de velocidade de segunda ordem. A Equação 32 tem que ser integrada e deve-se aplicar as seguintes condições de contornos  $t=0$ ;  $t=t$ ;  $q_t=0$  e  $q_t = q_t$ , logo é obtida a seguinte expressão matemática:

$$\int_0^t \frac{1}{dt} = \int_0^{q_t} \frac{k_2(q_e - q_t)}{dq_t}$$

### ***Cinética da Difusão intraparticular***

Caso os modelos acima não forneçam um mecanismo definitivo, o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris pode ser testado. O modelo está representado pela equação 33 (CHIOU e LI, 2003):

$$q = ft^{\frac{1}{2}}$$

Equação 33

A equação 33 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (f).

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva qt em função de  $t^{1/2}$ . Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, na qual a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução (CHEN et al., 2003).

## METODOLOGIA

Trata-se de um estudo de revisão bibliográfica sobre a produção científica no tema “Tratamento avançado de água de abastecimento e remoção de cianotoxinas com carvão ativado granular – Estado da Paraíba”. Foram considerados os bancos de dados SciELO (Scientific Electronic Library Online) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) acessados no período de março à abril de 2019, com publicações dos últimos 10 anos. Foram analisadas tecnologias avançadas em relação ao tratamento de adsorção de carvão ativado granular e em pó na remoção de cianotoxinas presentes em águas eutrofizadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerada efetiva na remoção de cianotoxinas, estudos que revelam a eficiência de remoção com o uso do carvão ativado tanto pulverizado quanto granular têm sido desenvolvidos

por pesquisadores de várias localidades (SATHISHKUMAR et al., 2010; VERONEZI et al. 2009; JURCZAK et al., 2005).

Em se tratando do estado da Paraíba, trabalhos como de Fernandes et al. (2009), que avaliaram a capacidade de um carvão ativado pulverizado em adsorver microcistinas. Neste estudo foi constatado 80% de remoção da cianotoxina, em concentração de microcistina-LR inferior a  $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ , quando a dosagem de CAP aplicada foi de  $20 \text{mg.L}^{-1}$ , enquanto que para alcançar a remoção de 90% da toxicidade foi necessário aumentar a massa de CAP para  $40 \text{mg.L}^{-1}$ .

Avaliando a remoção de microcistina-LR de água para abastecimento, utilizando carvão ativado granular de casca de coco de dendê, Villar (2012) realizou um planejamento fatorial  $2^3$ , no qual foram estudados os seguintes fatores e níveis: concentração inicial de microcistina-LR ( $14,56$  e  $29,26 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), pH ( $6,4$  e  $8,3$ ) e tempo de contato ( $60$  e  $90$  s). Cada tratamento consistiu na operação de três colunas, sendo que os tratamentos com tempo de contato de  $60$  s foram compostos por colunas de  $20$  gramas de carvão ativado granular, enquanto os experimentos que foram realizados com tempo de contato de  $90$  s, eram compostos por colunas com  $30$  gramas do carvão. Cada coluna foi monitorada durante  $15$  horas e as amostras eram coletadas a cada hora. A capacidade adsorptiva e a taxa de uso nessas condições foi de  $21,2 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $1,33 \text{g.L}^{-1}$  respectivamente. O tempo de contato foi o fator que mais influenciou no processo de adsorção de microcistina-LR, este comportamento foi observado a partir de  $6$  horas de monitoramento e se manteve até o final do monitoramento.

Guimarães (2012), avaliou a remoção de saxitoxina de água de abastecimento em três etapas sequenciais, utilizando tratamento convencional seguido de adsorção por colunas (CC1 e CC2) de carvão ativado granular (CAG). Os resultados dos ensaios de coagulação mostraram boa eficiência de remoção ( $> 50\%$ ) para água de estudo (AE) com pH natural da água ( $7,6$ ), para uma dosagem de sulfato de alumínio de  $25 \text{mg/L}$ , tanto em termos de turbidez quanto de cor verdadeira remanescentes. Para os ensaios com polímeros sintéticos, o polímero catiônico, em geral, se destacou em relação ao polímero aniônico com percentuais médios de remoção de  $57\%$  para remoção de cor verdadeira. Quando avaliada a representabilidade dos dados, observou-se que as eficiências de remoções não se repetiram. Na terceira etapa, houve baixa remoção saxitoxina por parte tratamento convencional ( $7\%$ ), a remoção se processou nas colunas de adsorção. A CC1 e a CC2 obtiveram remoções entre  $100$  e  $70\%$ , entretanto, para percentuais máximos de remoção a CC2 removeu maior quantidade de saxitoxina por unidade de tempo em relação a CC1, praticamente seis horas de diferença.

Considerando a hierarquização da remoção de microcistina-LR e saxitoxina STX por meio da adsorção em CAG de natureza e granulometrias distintas, Silva (2014) utilizou colunas de filtração com dois carvões de casca de coco de dendê com granulometrias 8x30mesh (FDG) e 12x40mesh (FDF) e um carvão mineral com granulometria 12x25mesh (FCM). Analisada a remoção de microcistina-LR pelos três tipos de carvão ativado, foi observado que, no ensaio com água destilada, o filtro de carvão ativado de casca de coco de dendê de menor granulometria 12x40mesh (0,42-1,40mm) foi mais eficiente. Comparando os filtros de CAG de maior granulometria nas duas águas de estudo, observou-se que, de forma geral, o filtro de carvão ativado mineral 12x25mesh (1,30-1,60mm) teve melhor desempenho que o filtro de carvão ativado de casca de coco de dendê 8x30mesh (0,60-2,36mm) por ter permanecido com concentrações abaixo da máxima permitida pela Portaria de consolidação nº 005/2017 anexo XX, por maior tempo.

Todavia, Guerra et al. (2015) observaram em escala de bancada a remoção de microcistina-LR em colunas de CAG de casca de coco de dendê de diferentes granulometrias (0,42 - 1,40 e 0,60- 2,36 mm) usando água bruta de manancial coletada na entrada da ETA e adicionada de cianotoxina obtida por lise celular de cultura toxigênicas. A água de estudo foi previamente tratada por sistema convencional simulando um sistema convencional utilizando o Jar Test; o efluente final decantado foi aduzido aos filtros de areia cujo efluente foi distribuído nas duas colunas de carvão ativado granular. Todas as etapas do tratamento convencional foram pouco eficientes na remoção da microcistina-LR, já com a utilização da CAG houve uma remoção entre 80 a 100%, com a maior eficiência daquele com menor granulometria, conseguindo remover a toxina até níveis inferior ao estabelecido pela Portaria.

No entanto, Lima (2015), verificou o valor de pH<sub>pzc</sub> do Carvão Ativado Granular de casca de coco de dendê, e determinou os melhores tempos de contato em que ocorrem as maiores taxas de adsorção para remoção microcistina-LR. Comprovou que a adsorção foi eficiente para a remoção de MC-LR com eficiências médias acima de 90%. O Carvão Ativado Granular utilizado apresentou valor de pH<sub>pzc</sub> favorável à adsorção de MC-LR nas condições dos experimentos. Os resultados obtidos dos testes com diferentes pHs confirmaram que a adsorção de MC-LR foi mais eficiente em pH ácido e próximo a 5,0.

Por conseguinte, Oliveira et al. (2016), realizando ensaios em escala de bancada, verificaram a eficiência de remoção de células inteiras de *Microcystis aeruginosa* e de uma de suas toxinas, por coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão



ativado granular. Os autores obtiveram uma eficiência de até 90% de remoção de células para dosagem superior a 45 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio e pH de coagulação de 5,5 na água decantada (para dosagens de 40 e 60 mg.L<sup>-1</sup> do coagulante e pH de 7,5 o percentual de remoção de células foi de 35%). Na água filtrada e na água efluente da coluna de carvão ativado granular, a concentração média de células de *M. aeruginosa* foi de 3,8 e 3,6 cel.mL<sup>-1</sup> respectivamente. A concentração média de MC-LR extracelular na água efluente da Coluna de Carvão Ativado Granular (CCAG) foi de 0,15 µg.L<sup>-1</sup> abaixo do limite de detecção do método (0,16 µg.L<sup>-1</sup>) e após 60 horas variou de 0,18 a 0,28 µg.L<sup>-1</sup> valores estes, abaixo do valor máximo permitido pela Portaria de consolidação nº 005/2017 anexo XX do Ministério da Saúde que é de 1 µg.L<sup>-1</sup> de microcistinas na água de beber.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como resposta às exigências ambientais impostas pelo nível da qualidade da água, torna-se necessário buscar o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de eliminar a presença de cianotoxinas em águas potáveis.

Dos processos comumente inseridos na tecnologia de tratamento de água, com alta eficiência na destruição de cianotoxinas, a adsorção em carvão ativado em pó (CAP) ou granular (CAG) têm apresentado resultados significativos. As isotermas de adsorção são realizadas com o objetivo de conhecer a natureza físico-química do processo, bem como a capacidade máxima de adsorção da cianotoxinas sobre o CA por meio do ajuste dos dados obtidos experimentalmente a modelos pré-estabelecidos. Estudos relataram a possibilidade de sua aplicação em escala real nas ETAs do Estado paraibano, por serem métodos economicamente viáveis, eficientes e econômicos, atuando assim, como alternativas sustentáveis no tratamento de água.

## REFERÊNCIAS

AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brasil. **Toxicology**. 181-182, p 441-446, 2002.

BANAT, I. M, NIGAM, P.; ARMOUR, G.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dyeadsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 219–226, 2007.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. United States of American, Taylor and Francis Group. 2005.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

CARONI, A. L. P. F., LIMA, C. R. M., PEREIRA, M. R., FONSCECA, J. L. C. The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, p. 182-191, 2009.

CHAIRAT M, RATTANAPHANI, S., BREMNER, J. B., RATTANAPHANI, V., Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton. *Dyes and Pigments*, v. 76, p. 435–439, 2008.

CHAVES, J. A. P. Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização. João Pessoa: UFPB, 120f. **Tese (Doutorado)** – Programa de Pós graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.

CHEN, X.-G., PARK, H.-J. Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. **Journal of Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 355–359, 200

CHIOU, M. S., LI, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, p. 1095–1105, 2003.

CIOLA R. Fundamentos da catálise, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2 ed. São Carlos: Rima, 2005.1565p.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

DRIKAS, M., DIXON, M.; MORRAM, J. Removal of MIB and gosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. **Water Research**. v. 43, p. 5151- 5159, 2009.

FERNANDES, A. N., JUNIOR, E. P., FERREIRA FILHO, S. S. “Remoção de microcistina-LR no tratamento de águas de abastecimento por processos de oxidação química e adsorção”. 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 2009.

FIGUEREDO, D. R.; AZEITEIRO, U. M.; ESTEVES, S. M.; GONÇALVEZ, S. J. M.; PEREIRA, M.J. Microcystins-producing blooms – a serious global public health issue. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 59, p 151-163, 2004.

FOUST, S. A., WENZELA, CLUMP W.C., MAUS L., ANDERSEM B.L. Princípios das Operações Unitárias, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

GUERRA, A. B.; TONUCCI, M. C.; CEBALLOS, B. S. O.; GUIMARÃES, H. R.C.; LOPES, W. S.; AQUINO, S. F.; LIBÂNIO, M. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por

clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental (Online)**. V. 20, p. 603-612, 2015.

GUIMARÃES, H. R. C. Avaliação da remoção de saxitoxina no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de adsorção em carvão ativado granular (CAG). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.77. 2012.

HAMDAOUI, O.; OUALID, S. F.; CHINA, M. M.; NAFFRECHOUX, E. Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. **Chem. Eng. J.**, 143, 73 – 84, 2008.

HOMEM, E. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2001.

HUANG, W.J; CHENG, B.L.; CHENG, Y.L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. n.141, p. 115–122, 2007.

INGLEZAKIS V.J.; POULOPOULOS S.G. Adsorption, ion exchange and catalysis – design of operations and environmental applications. Amsterdam: Elsevier, 2006.

JURCZAK, T.; TARCZYNSKA, M.; IZYDORCZYK, K.; MANKIEWICZ, J.; ZALEWSKI, M.; MERILUOTO, J. Elimination of microcystins by water treatment processes – examples from Sulejow Reservoir, Poland. **Water Research**. 39, p 2394-2406, 2005.

KAWAHIGASHI, F. Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. 2012. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v. 1, 1999.

LIMA, D. R. S., Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó. **Dissertação**. Mestrado em Engenharia Ambiental da UFOP, Ouro Preto, MG, 126p., 2013.

LIMA, N.N.C. Remoção de microcistina-LR através de adsorção com de carvão ativado. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.86. 2015.

MALHAUTIER, L., J. R., DEGORCE-DUNAS, V. DEGRANCE, R. BARDIN, F. LE CLOIREC. Serological determination of Nitrobacter species in a deodorizing granular activated carbon filter. **Environmental Technology**. v.18, pp 275-283, 1997.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of Quercus ithaburensis. **Chem. Eng. Proces**. 46, 1020–1029, 2007.

MASSCHELEIN, W. J. "Adsorption. In: Unit Processes in Drinking Water Treatment, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. 321-363, 1992.

MENDES, J.S.; BARBOSA, J.E.L.O índice de estado trófico como ferramenta no monitoramento da qualidade de água da barragem de acauã: sistema recém construído sobre o rio Paraíba – PB. In: XI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004, Natal, Sociedade de Engenharia Sanitária, p. 54-64, 2004.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83 - 94. 2004.

MORTIMER, R. G. *Physical chemistry*. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2008. 1416 p.

NGAH, W. S. W., GHANI, S. A., KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) íons in aqueous solution on chitosan and cross linked chitosan beads. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 443 – 450, 2005.

OLIVEIRA, S.N.; BURITI, J.S.; CEBALLOS, B.S.O.; LOPES, W.S. REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR por sedimentação e filtração seguida de coluna de carvão ativado granular. **Engenharia Ambiental** - Espírito Santo do Pinhal, v. 13, n. 1, p. 63-76, jan./jun. 2016.

PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S.H. Microcystin-LR adsorption by activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 240, n. 1, p.1-8, 2001.

SATHISHKUMAR, M.; PAVAGADHI, S.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, S. L. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. **Journal of Hazardous Materials**. n.184, p. 417-424, 2010.

SILVA, N.M.C. Avaliação da hierarquização na remoção de cianotoxinas por meio da adsorção em carvão ativado granular. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.80. 2014.

SLEJKO, F.L. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. New York: Marcel Dekker Inc., 223 p., 1985.

TAN, Y. Carboxymethyl chitosan prevents formation of broad-spectrum biofilm. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, n. 4, p. 1365-1370, 2007.

VERONEZI, M. V.; GIANI, A.; MELO, C. S.; GOMES, L. L.; LIBÂNIO, M. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V.14, N.2, p 193-204, 2009.

VILLAR, S.B.B.L. Avaliação da remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.58. 2012.