

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ALINE RAFAELA DE ALMEIDA

**ESTUDO DA RETENÇÃO DA TOXINA DE *Microcystis aeruginosa* NO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E NO CARVÃO ATIVADO**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2015**

ALINE RAFAELA DE ALMEIDA

**ESTUDO DA RETENÇÃO DA TOXINA DE *Microcystis aeruginosa* NO
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E NO CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental
Área de concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

Coorientador: Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro

**CURITIBA
2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A447e Almeida, Aline Rafaela de
2015 Estudo da retenção da toxina de *Microcystis aeruginosa*
no bagaço de cana-de-açúcar e no carvão ativado / Aline
Rafaela de Almeida.-- 2015.
88 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2015.
Bibliografia: f. 70-79.

1. *Microcystis aeruginosa*. 2. Bagaço de cana. 3. Carbono
ativado. 4. Adsorção. 5. Físico-química. 6. Toxicologia
ambiental. 7. Água - Purificação. 8. Tecnologia ambiental
- Dissertações. I. Passig, Fernando Hermes, orient. II.
Pagioro, Thomaz Aurélio, coorient. III. Universidade
Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação
em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD 22 -- 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 048

ESTUDO DA RETENÇÃO DA TOXINA DE *Microcystis aeruginosa* NO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR E NO CARVÃO ATIVADO

por

ALINE RAFAELA DE ALMEIDA

Dissertação apresentada às 14 horas do dia 27 de fevereiro de 2015, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais, Linha de Pesquisa de Controle e Monitoramento Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig (Orientador)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Profa. Dra. Jeanette Beber de Souza
Departamento de Engenharia Ambiental (DENAM)
Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO)

Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

AGRADECIMENTOS

Às diversas vidas que puderam contribuir para o desenvolvimento deste trabalho durante essa trajetória de dois anos, são elas:

Do Prof. Dr. Luiz Di Bernardo pelo curso oferecido em São Paulo que com todo seu cuidado e preocupação me ouviu pacientemente; e cuja conversa possibilitou que eu tivesse uma nova perspectiva da minha pesquisa;

Dos meus orientadores Prof. Dr. Fernando Hermes Passig, e Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro que me aceitaram como orientanda, deram-me acesso a diversos laboratórios, confiaram em mim e acreditaram neste trabalho;

Das Profas. Dra. Claudia Regina Xavier e Dra. Karina Querne de Carvalho Passig pelas sugestões, disponibilidade em ajudar no andamento e nas correções do trabalho;

Dos (as) companheiras (os) de pesquisa Thalita Coppeli da Silva, Ellen Caroline Baettker, Priscila Tiemi Higuti do Nascimento, Camila Peitz, Eduardo Alberto Lazo Hinojosa, Paulo Roberto Barros de Oliveira, que sem o apoio, ajuda e parceria este projeto não se teria realizado.

Dos técnicos de laboratório Alexandre José Gonçalves do Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica (DAMEC) e Gustavo Macioski do Departamento Acadêmico de Construção Civil (DACOC) da UTFPR que me auxiliaram na caracterização dos materiais adsorventes.

Dos funcionários da TECPAR, em especial da Bióloga Maristela Azevedo Linhares, dos Químicos César Antonio Lenz e Ronei Ezequiel da Paixão pela competência, paciência e auxílio nas análises de caracterização e quantificação da toxina da cianobactéria.

Da Bióloga Christiane da Fonseca Xavier do IAP pelo carinho e atenção dada nos testes quantitativos do Kit Elisa.

Da Tecnóloga em Processos Ambientais Ellis Marina Szabo do Programa de Pós-Graduação em Ciência Farmacêuticas da UFPR que além da companhia e do bom humor, possibilitou a leitura do Kit Elisa, acompanhando-me durante todo o procedimento num sábado véspera de feriado, e que sem dúvidas fez toda a diferença sua presença nessa etapa do projeto.

Do Prof. Dr. Paulo José Abatti que além de um grande companheiro de trabalho, pôde ler o projeto, indicar recomendações e ajudar na retificação.

Da equipe da PROPPG/UTFPR: Catarina da Conceição Simão Mansano, Luciana Ramos Rodrigues, Fábio Kurt Schneider, Gilson Yukio Sato, Reginaldo Justino Ferreira e Luiz Nacamura Junior que compreenderam minha ausência; e estiveram torcendo para que este projeto desse certo.

Dos meus familiares e amigos que sentiram minha falta nesse período em que estive me dedicando à pesquisa.

Do meu noivo Nilson dos Santos Moraes que aguentou meu mau humor, correria, insônia e mesmo assim continuou do meu lado.

EPÍGRAFE

“Mas para que me empenhar em ser sábio,
Se, sendo um número entre tantos, obteria
sem esforço
O mesmo quinhão?...”
Eurípedes
(*Filoctetes*, fragmentos 787 e 782,2)

RESUMO

ALMEIDA, A.R. **ESTUDO DA RETENÇÃO DA TOXINA DE *Microcystis aeruginosa* NO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E NO CARVÃO ATIVADO.** 2015. 88 f. Projeto de Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

A crescente taxa de urbanização com descarga de esgoto sem tratamento prévio nos ecossistemas aquáticos e o aumento do uso de fertilizantes para desenvolvimento agrícola são causas da aceleração da floração de cianobactérias em águas de mananciais destinadas ao consumo humano. Cabe ao tratamento de água para abastecimento atender as especificações da legislação em relação à potabilidade necessitando remover as cianobactérias e suas toxinas. Este trabalho teve por objetivo estudar a utilização de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para adsorção de microcistina-LR da *Microcystis aeruginosa* em comparação com o carvão ativado. Foram realizados ensaios de adsorção a temperatura ambiente, com três concentrações iniciais de microcistina-LR: 3,83, 3,33 e 2,36 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no tempo total de 10 h, e a caracterização físico-química dos adsorventes para analisar a remoção da microcistina-LR. O desempenho da adsorção foi avaliado pela capacidade adsorptiva e pela eficiência da remoção de toxina. Os resultados para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* não possibilitaram o alcance do limite inferior de concentração de microcistina de 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ estabelecido na Portaria MS 2914/2011, porém, permitiram eficiência 8% maior de remoção da microcistina no bagaço de cana-de-açúcar comparado ao carvão ativado para maior concentração de adsorvato, mesmo apresentando área superficial de 1,28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e superfície menos porosa e heterogênea que o carvão. A melhor taxa de remoção foi de 65% de microcistina para concentração de 2,36 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no carvão ativado. Verificou-se também que o desempenho dos adsorventes foi melhor representado pelo Modelo da Isoterma de Freundlich do que pelo Modelo da Isoterma de Langmuir. De modo geral, a utilização do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para remoção de microcistina demonstra ser uma alternativa no tratamento de água comparado a outros adsorventes, porém, necessitando ser melhor estudada.

Palavras-chave: Microcistina-LR. Adsorção. Isotermas de Freundlich. Isotermas de Langmuir. Tratamento de água.

ABSTRACT

ALMEIDA, A.R. **STUDY ON THE RETENTION OF TOXIN *Microcystis aeruginosa* IN BAGASSE OF SUGARCANE AND ACTIVATED CARBON**. 2015. 88 f. Dissertation Project, Graduation Program in Environmental Science and Technology, Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2015.

Increasing urbanization rate with untreated sewage discharge in aquatic ecosystems, and the increased use of fertilizers for agricultural development are causes of the acceleration of cyanobacterial bloom in water fountains which are intended for human consumption. It is important that the treatment for water supply meets the specifications of legislation for the potability that requires removing cyanobacteria and their toxins. This work aimed to study the use of *in natura* sugarcane bagasse for microcystin-LR adsorption of *Microcystis aeruginosa* compared to activated carbon. Adsorption experiments were carried out at room temperature with three initial concentrations of microcystin-LR: 3.83, 3.33 and 2.36 $\mu\text{g.L}^{-1}$ total time of 10 h, and physico-chemical characterization of adsorbents analyzing the removal of microcystin-LR. The performance was evaluated by the adsorption capacity and adsorption by the toxin removal efficiency. The results for *in natura* sugarcane bagasse did not allow the scope of microcystin concentration lower limit of 1.0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ established in the MS 2914/2011, however, it allowed 8% higher efficient removal of microcystin in bagasse sugarcane compared to activated carbon to higher concentration of adsorbents, even with surface area of 1.28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ and less porous and heterogeneous surface than coal. The best removal rate was 65% microcystin concentration to 2.36 $\mu\text{g.L}^{-1}$ on activated carbon. It was also found that the performance of adsorbents was best represented by the Freundlich Isotherm of Model than the Model Langmuir Isotherm. In general, the use of *in natura* sugar bagasse for removing microcystin proves to be an alternative water treatment compared to other adsorbents, however, it needs further studies.

Keywords: Microcystin-LR. Adsorption. Freundlich Isotherms. Langmuir Isotherms. Water Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Floração de cianobactérias no zoológico da cidade de Curitiba-PR.....	17
Figura 2 - Estrutura química geral de microcistina.	18
Figura 3 - Produtividade de cana de açúcar processada no período de agosto a agosto de cada ano em milhões de toneladas no Brasil.	20
Figura 4 - Principais produtos oriundos da cana-de-açúcar.	21
Figura 5 - Tipos de Isotermas, o eixo das ordenadas representa a quantidade de gás adsorvido e o eixo das ordenadas a pressão relativa.	25
Figura 6 - Fluxograma do desenvolvimento das etapas do Projeto de Pesquisa.....	33
Figura 7 - Fluxograma da Etapa de Preparo da Solução de microcistina para os Ensaio de Adsorção.....	34
Figura 8 - Cultivo P1 e P2 de <i>M. aeruginosa</i> no 1º dia de inoculação.	36
Figura 9 - Cultivo P1 e P2 de <i>M. aeruginosa</i> no 7º dia após a inoculação.....	37
Figura 10 - Cultivo P1 e P2 de <i>M. aeruginosa</i> no 14º dia após a inoculação.....	37
Figura 11 - Fluxograma das etapas para caracterizações dos adsorventes	39
Figura 12 - Amostras após a metalização com ouro colocadas no microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15.....	46
Figura 13 - Computador acoplado ao microscópio Zeiss para visualização das fotomicrografias.....	46
Figura 14 - Fotomicrografia de amostra dos materiais adsorventes: a) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 200 X, b) carvão ativado com aproximação de 50 X, c) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 1,0 kX, d) carvão ativado com aproximação de 1,0 kX, e) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 4,0 kX, f) carvão ativado com aproximação de 5,0 kX, g) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 20 kX, h) carvão ativado com aproximação de 10 kX.	54
Figura 15 - Resultados dos Ensaio de Adsorção realizados com os materiais adsorventes.....	57
Figura 16 - Análise da variância dos Ensaio de Adsorção.	59
Figura 17 - Ensaio de adsorção da Amostra C1 no bagaço de cana-de-açúcar.	60
Figura 18 - Ensaio de adsorção da Amostra C1 no carvão ativado.	60
Figura 19 - Ensaio de adsorção da Amostra C2 no carvão ativado.	61

Figura 20 - Isotermas de Langmuir do ensaio de Adsorção: a) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C1, b) com carvão ativado para amostra C1, c) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C2, d) com carvão ativado para amostra C2, e) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C3, f) com carvão ativado para amostra C3. 62

Figura 21 - Isotermas de Freundlich do ensaio de Adsorção: a) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C1, b) com carvão ativado para amostra C1, c) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C2, d) com carvão ativado para amostra C2, e) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C3, f) com carvão ativado para amostra C3. 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química média do bagaço de cana-de-açúcar.	22
Tabela 2 - Classificação dos tamanhos dos poros dos adsorventes com densidade de 0,6 a 0,9 g.cm ⁻³ e porosidade de 0,4 a 0,6.....	24
Tabela 3 - Composição das soluções-estoques para composição do meio de cultura ASM-1 modificado.	35
Tabela 4 – Volumes das soluções para a composição do Meio de cultivo ASM-1 modificado.....	35
Tabela 5 - Dados da condição de crescimento no meio de cultura ASM-1 modificado da <i>M. aeruginosa</i>	36
Tabela 6 - Série de peneiras de Tyler utilizada para granulometria.....	40
Tabela 7 - Caracterização dos materiais adsorventes.....	51
Tabela 8 - Quantificação do tipo de toxina do cultivo de <i>M. aeruginosa</i>	55
Tabela 9 - Quantificação do tipo de toxina do cultivo de <i>M. aeruginosa</i>	56
Tabela 10- Resultados das Constantes das Isotermas de Langmuir.....	63
Tabela 11 - Resultados das constantes de Langmuir obtidos por outros autores.....	64
Tabela 12 - Resultados das Constantes das Isotermas de Freundlich.	66
Tabela 13 - Resultados das constantes de Freundlich obtidos por outros autores. ...	67

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- ASM-1 - Denominação de meio de cultivo sintético;
- ASTM - American Society for Testing and Materials;
- BET - Brunauer, Emmett and Teller;
- C - Concentração;
- C1 - Cultivo P2B quantificado pelo Kit Elisa, $C=2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
- C2 - Cultivo P1C quantificado pelo Kit Elisa, $C=3,33 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
- C3 - Cultivo P1B quantificado pelo Kit Elisa, $C=3,83 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR.
- $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de cálcio dihidratado;
- CAG - Carvão ativado granular;
- CAP - Carvão ativado em pó;
- C_f - Concentração final;
- CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência;
- C_o - Concentração inicial;
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de cobalto hexahidratado;
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de cobre dihidratado;
- Da - Dalton;
- DL50 - Dose letal capaz de matar 50% dos indivíduos de uma espécie;
- EDTA titriplex - Ácido etilenodiamino tetra-acético;
- $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de ferro hexahidratado;
- H_3BO_3 - Ácido bórico;
- KH_2PO_4 - Fosfato de potássio monobásico;
- LATAR - Laboratório de tratamento de águas residuárias;
- M. aeruginosa* - Espécie de cianobactéria *Microcystis aeruginosa*;
- MC-LR - Microcistina do tipo LR;
- $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de magnésio hexahidratado;
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - Sulfato de magnésio heptahidratado;
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Cloreto de manganês tetrahidratado;
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - Fosfato dissódico dodecahidratado;
- NaNO_3 - Nitrato de sódio;
- NBR - Norma Brasileira;
- OMS - Organização Mundial da Saúde;

P1 - Denominação do cultivo com concentração $68,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P1A - Denominação da diluição do cultivo P1, $C= 5,83 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P1B - Denominação da diluição do cultivo P1, $C= 4,26 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P1C - Denominação da diluição do cultivo P1, $C= 3,25 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P1D - Denominação da diluição do cultivo P1, $C= 1,64 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P1E - Denominação da diluição do cultivo P1, $C= 0,62 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P2 - Denominação do cultivo com concentração $62 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P2A - Denominação da diluição do cultivo P2, $C= 4,85 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P2B - Denominação da diluição do cultivo P2, $C=2,31 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P2C - Denominação da diluição do cultivo P2, $C=1,70 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P2D - Denominação da diluição do cultivo P2, $C= 6,74 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
P2E - Denominação da diluição do cultivo P2, $C=11,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR;
pH - Potencial hidrogeniônico;
PR - Paraná;
T - Temperatura da solução ($^{\circ}\text{C}$)
TECPAR - Instituto de Tecnologia do Paraná;
UNICA - União das indústrias de cana-de-açúcar;
UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná;
WHO - World Health Organization;
 ZnCl_2 - Cloreto de zinco;
 μm - Micrômetro;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 CIANOBACTÉRIAS	17
3.2 CANA-DE-AÇÚCAR.....	20
3.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar	21
3.3. ADSORÇÃO	22
3.3.1 Isoterma de Langmuir	26
3.3.2 Isoterma de Freundlich.....	27
3.4 CARVÃO ATIVADO	28
3.4.1 Carvão ativado na retenção de toxina de cianobactéria	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	33
4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE MICROCISTINA PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO	33
4.2.1 Preparo do Meio de Cultivo	34
4.2.2 Manutenção do Cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i>	35
4.2.3 Caracterização da toxina.....	38
4.2.4 Quantificação da toxina e diluição da toxina.....	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	39
4.3.1 Granulometria	40
4.3.2 Densidade Aparente.....	40
4.3.3 Teor de Umidade	41
4.3.4 Teor de Material Volátil	42
4.3.5 Teor de Cinzas.....	43
4.3.6 pH	44
4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	45
4.3.8 BET- Área superficial Interna	47
4.3.9 Análise do Número de Iodo	47
4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	51
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	53
5.2 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA MICROCISTINA	55
5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	56
5.3.1 Taxa de remoção de microcistina no ensaio de adsorção	56
5.3.2 Análise comparativa do ensaio de adsorção	58
5.4 ISOTERMAS DE LANGMUIR	62
5.5 ISOTERMAS DE FREUNDLICH	65
6 CONCLUSÃO	68
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICE A- LAUDO TECPAR- quantificação de microcistina	80
APÊNDICE B- Curva de calibração Kit Elisa	82
APÊNDICE C- Quantificação de microcistina no Ensaio de Adsorção	83

1 INTRODUÇÃO

A manutenção da qualidade dos recursos hídricos das águas para abastecimento público, irrigação, atividade industrial, recreação e aquicultura é um desafio neste século, pois precisa aliar eficiência nos processos de tratamento de água à redução no custo atrelado a não produção de resíduos para gerações futuras (BRASIL, 2003; MILLER, 2007).

Um dos agravantes dessa manutenção é a eutrofização, que desde 1940 é um fenômeno amplamente conhecido pela comunidade científica, mas que atualmente vem sendo considerado um problema mundial e crescente que afeta rios, lagos, reservatórios e estuários (PAERL e PAUL, 2012; XAVIER et al., 2005).

As principais causas da aceleração do processo de eutrofização estão relacionadas ao enriquecimento artificial dos ecossistemas aquáticos, principalmente de compostos nitrogenados e fosforados de origens identificadas pelas descargas de esgotos sanitários e efluentes industriais que não recebem tratamento prévio para o descarte nos mananciais; e das regiões agricultáveis, devido ao uso intensivo de fertilizantes (AZEVEDO e VASCONCELOS, 2008; BRASIL, 2003).

A quantidade excessiva desses minerais atrelada às condições climáticas da região favorece a floração de cianobactérias em águas de mananciais destinadas ao consumo humano. A prevenção destas florações envolve minimizar emissões desses compostos nitrogenados e fosforados que muitas vezes são difusas; cabendo aos processos convencionais de tratamento de água buscar processos para remoção desses micro-organismos e suas toxinas para atender aos padrões de potabilidade exigidos na legislação (DI BERNARDO e SABOGAL PAZ, 2008; CHORUS e BARTRAM, 1999; CEBALLOS et al., 2006).

As cianobactérias quando em grandes quantidades podem prejudicar o desempenho dos processos de tratamento da água para abastecimento urbano ao entupirem os filtros e, de maneira geral, gerarem maior custo econômico devido ao aumento na quantidade de coagulantes, cloro, algicidas e alcalinizantes para ajuste de pH. Além disso, o rompimento das paredes de cianobactérias pode liberar toxinas na água, o que é bastante danoso, pois, nem sempre os processos convencionais de tratamento de água conseguem eliminar essas toxinas que podem

causar doenças ao ser humano e até levá-lo a óbito (ROEGNER et al., 2013; DI BERNARDO e SABOGAL PAZ, 2008; WHO, 1998).

As estações de tratamento de água para abastecimento no Brasil precisam atender os limites contidos na Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, na qual é estabelecida a quantidade máxima de cianobactérias e de suas toxinas que podem estar presentes na água para consumo humano (BRASIL, 2011). Normalmente, quando ocorre floração dessas algas, as estações trabalham usualmente com filtros de carvão ativado para eliminar tanto o gosto quanto o odor que as cianobactérias causam na água, como também para reter suas toxinas (DI BERNARDO e SABOGAL PAZ, 2008 e BRASIL, 2003).

Um aspecto interessante que vem sendo investigado é a capacidade adsorvente do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de microcistina (BERNARDO et al., 1997; JAGUARIBE et al., 2005; ALBUQUERQUE et al., 2008 e PRIMEIRA-PEDROSO et al., 2011), que vem de encontro com o fato de o Brasil ser o produtor de cana-de-açúcar com 659,10 milhões de toneladas no período de 2014/2015 (CONAB, 2014), possuindo a maior safra mundial; e muitas vezes explorando o resíduo dessa matéria prima apenas para a produção de bioeletricidade- vapor e eletricidade- através da queima do bagaço (UNICA, 2011).

Diante da possibilidade de aproveitar o bagaço de cana-de-açúcar antes da etapa para produção de bioeletricidade, este trabalho visa avaliar o desempenho adsorvente do bagaço de cana-de-açúcar para retenção de microcistina comparado ao carvão ativado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a eficiência da adsorção de microcistina no bagaço de cana-de-açúcar e no carvão ativado, utilizando toxina de cultivo de *Microcystis aeruginosa* como substrato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e quantificar as toxinas produzidas pela *Microcystis aeruginosa*;
- Caracterizar os adsorventes quanto à: granulometria, densidade aparente, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, pH, análise morfológica, área superficial interna e número de iodo;
- Relacionar as características morfológicas dos materiais adsorventes com a taxa de retenção de microcistina;
- Avaliar estatisticamente as diferenças de níveis de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar e do carvão ativado e;
- Analisar a adsorção de microcistina pelo bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado através das Isotermas de Langmuir e Freundlich.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CIANOBACTÉRIAS

As cianobactérias possuem cerca de 150 gêneros e 2000 espécies e estão entre os primeiros seres vivos que apareceram na terra. Têm estrutura de uma bactéria, exibem parede celular e possuem sistemas fotossintetizantes (CALIJURI et al., 2006; FRANCESCHINI et al., 2010). São comumente encontradas em vários ecossistemas aquáticos, em condições ambientais apropriadas de enriquecimento de nutrientes, principalmente, de nitrogênio e fósforo. O crescimento destes organismos é elevado e dominado por uma ou poucas espécies, conhecido como floração de cianobactéria, o que torna a cor da água esverdeada como pode ser observado na Figura 1 (MILLER, 2007; PANTELIC et al., 2013).



**Figura 1 - Floração de cianobactérias no zoológico da cidade de Curitiba-PR.
Fonte: Autoria própria (2013).**

Muitas espécies de cianobactérias, como por exemplo, *Anabaena flos-aquae*, *Aphanizomenon flos-aquae*, *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Microcystis aeruginosa*, *Nodularia spumigea* e *Planktothrix agardhii*, são produtoras potentes de uma variedade de toxinas responsáveis por uma intermitente, mas repetida intoxicação

de animais selvagens e domésticos, peixes de aquicultura e seres humanos (BICUDO e MENEZES, 2005; ZAMYADI et al., 2012).

A *Microcystis aeruginosa* é uma das espécies de cianobactérias, frequentemente responsável pela formação de extensas florações em diferentes corpos de água, com dimensões aproximadas de até 30 μm ; sendo a espécie com maior distribuição no mundo e no Brasil (BRASIL, 2003 e FRANCESCHINI et al., 2010).

A toxina produzida pela *Microcystis aeruginosa* é conhecida como microcistina, classificada como hepatotóxica que ataca especificamente o fígado, podendo causar a morte em intervalo de poucas horas a poucos dias tanto em animais aquáticos como no ser humano. Esta toxina possui uma variedade de mais de 60 estruturas diferentes de acordo com as diversas substituições e metilações que podem acontecer nas posições R_1 e R_2 da estrutura química da molécula que é um heptapeptídeo cíclico, conforme pode ser observado na Figura 2 (CHORUS e BARTRAM, 1999; BITTENCOURT-OLIVEIRA e MOLICA, 2003; FERNANDES et al., 2005).

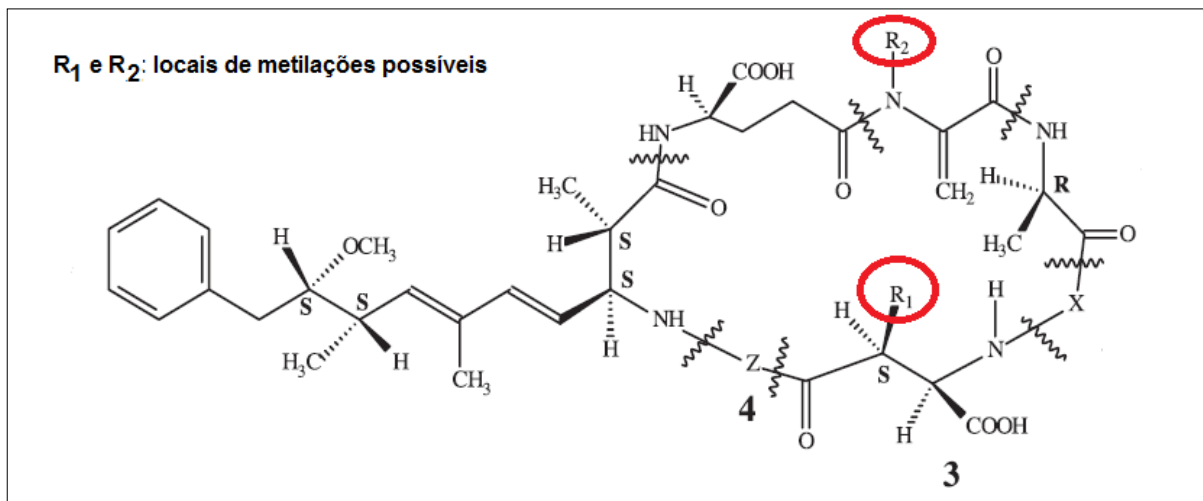


Figura 2 - Estrutura química geral de microcistina.
 Fonte: Adaptado de Chorus e Bartram (1999).

A microcistina faz parte do grupo das quatro cianotoxinas mais estudadas, que são toxinas de cianobactérias, pois apresentam estabilidade química e degradação microbiológica peculiar nos ambientes aquáticos. As microcistinas são estáveis e resistentes à hidrólise e oxidação em pH próximo da neutralidade, são solúveis em

água e mantém a toxicidade mesmo após fervura, além de poderem persistir em ambiente aquático por semanas e até mesmo por meses; e possuem massa molecular média de 800-1000 Da (BRASIL, 2003; WESTRICK *apud* SILVEIRA, 2012; CARNEIRO e LEITE, 2007; SANCHES et al., 2012).

Estudos mostram que as microcistinas são um risco à saúde humana, pois o efeito crônico dessa toxina pode contribuir para o desenvolvimento de câncer hepático, como observado na população de Guangxi na China. Além disso, foi registrado na cidade de Caruaru, no estado de Pernambuco, em 1996, 60 óbitos por contaminação de água com microcistina por doses intravenosas em pacientes de uma clínica de hemodiálise (HITZFELD et al., 2000; AZEVEDO et al., 2002; CODD et al., 2005, MEREL et al., 2013).

A dose letal de microcistina varia de acordo com o peso corpóreo do organismo a ser infectado, tipo e tempo de contato; e pureza da toxina. A dose letal de 50% (DL50) de animais investigados em laboratórios por contato intravenoso foi de 25 a 150 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ da massa de peso corporal; e por administração oral de 5000 a 10.900 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Diante dessa DL50 estimaram-se limites de concentração de microcistina para consumo do ser humano (BRASIL, 2003 e CHORUS e BARTAM, 1999).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) em 1998 determinou o limite de concentração de microcistina de 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na água para consumo humano; e em 2011 na Portaria nº 2914 de 12 de dezembro, do Ministério do Estado da Saúde do Brasil, o mesmo limite foi determinado para o país, cabendo às estações de tratamento de água para abastecimento público atenderem essa especificação; o que acaba também sendo um desafio para suas instalações na remoção de forma eficaz dessas toxinas para níveis abaixo do permitido (HITZFELD et al., 2000; WHO, 1998).

Este trabalho trabalhou com retenção da concentração de microcistina de 2,0 a 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pois a execução dos ensaios de adsorção pretendida foi para a faixa de concentração média de microcistina encontrada nos reservatórios no estado do Paraná (IAP, 2009 e MARCANTE, 2013).

3.2 CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar foi introduzida no Brasil pelos portugueses no período colonial. Atualmente, o país é o maior produtor mundial, no período de agosto de 2014 até agosto de 2015 tem perspectiva de produção de 659,10 milhões de toneladas de cana moída, comercializada como açúcar e etanol. Na Figura 3 é apresentado o crescimento da produção de cana nos últimos 5 anos (UNICA, 2011 e CONAB, 2014).

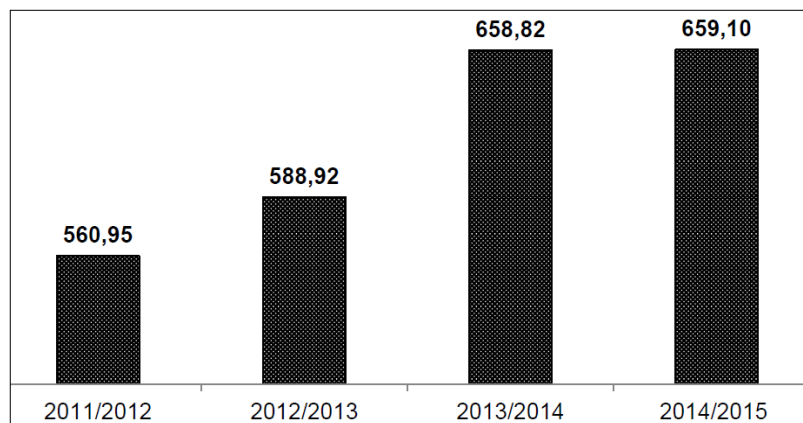


Figura 3 - Produtividade de cana de açúcar processada no período de agosto a agosto de cada ano em milhões de toneladas no Brasil.

Fonte: Adaptado de CONAB (2014).

O Brasil possui grande disponibilidade de terras cultiváveis para plantio da cana-de-açúcar e tecnologia de produção bem desenvolvida. A cana-de-açúcar pode ser produzida em quase todo o País, mas encontra-se predominantemente nos estados de São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul e Goiás; e nas regiões do Triângulo Mineiro e Zona da Mata Nordestina (MAPA, 2014 e CONAB, 2014).

Na Figura 4 são apresentados os principais produtos obtidos da cana-de-açúcar.



Figura 4 - Principais produtos oriundos da cana-de-açúcar.
Fonte: ÚNICA (2011).

As tecnologias de produção já consolidadas da cana-de-açúcar são dos colmos da cana para produção de açúcar, etanol e bioplástico; e da palha para produção da bioeletricidade. As tecnologias em desenvolvimento são para produção de etanol pelo aproveitamento da palha através do bagaço; e do colmo através do caldo para produção de bio-hidrocarbonetos.

Neste trabalho será usado bagaço de cana-de-açúcar antes do processo da bioeletricidade, possibilitando o desenvolvimento de mais uma tecnologia para os produtos da cana-de-açúcar, utilizando o potencial adsorvente do bagaço para retenção de microcistina.

3.2.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana corresponde à faixa de 24 a 32% em massa da cana-de-açúcar moída com 50% de umidade. É um subproduto da produção de açúcar e

álcool, muito utilizado para produção de energia na própria indústria (CONAB, 2013 e UNICA, 2011). A composição química média do bagaço varia conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química média do bagaço de cana-de-açúcar.

Composição química média	%
Carbono	39,7 – 49,0
Oxigênio	40,0 – 46,0
Hidrogênio	5,5 – 7,4
Nitrogênio e cinzas	0,0 – 0,3

Fonte: Silva et al. (2007).

Na Tabela 1 é possível observar que o bagaço apresenta potencial para adsorção devido à quantidade de carbono presente, característico do carvão ativado.

3.3. ADSORÇÃO

O processo de adsorção envolve o contato entre uma fase fluida (gás ou líquido) e uma fase sólida que possui em sua superfície alguma propriedade para reter e guardar algumas espécies que estejam contidas no fluido; ou seja é um fenômeno de superfície. A fase sólida que tem capacidade de adsorver é chamada de adsorvente ou sorvente, enquanto a fase fluida é denominada adsorvato (VERMEULEN et al., 1980, MASSCHELEIN, 1992; AWWA,1999, SCHEER, 2002).

Os adsorventes podem ser constituídos por substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto - espécie dispersa na fase fluida cujo interesse seja retê-lo na fase sólida (VERMEULEN et al., 1980).

A adsorção é um processo exotérmico que pode ser classificado de acordo com a ação seletiva que é pronunciada entre o soluto e o sólido:

- **Adsorção Física:** a combinação entre a superfície sólida e o soluto é através de Forças de Van der Waals, que podem ocorrer na monocamada ou

multicamada, próxima à superfície sólida ou até a altura de três a quatro moléculas. O calor liberado varia de 4 a 40 kJ. mol⁻¹, sendo o processo rápido e reversível. É o mecanismo mais comum para remoção de adsorvatos no tratamento de água (VERMEULEN et al., 1980, MASSCHELEIN, 1992, CRITTENDEN et al., 1998).

- **Adsorção Química ou Quimissorção:** neste processo ocorre troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, que modifica a estrutura molecular de ambos. O calor liberado é maior, entre 80 e 200 kJ. mol⁻¹, sendo o processo mais lento e irreversível (VERMEULEN et al., 1980, MASSCHELEIN, 1992, CRITTENDEN et al., 1998).

A adsorção é aplicada em vários processos industriais como pode ser observado no Quadro 1.

Fase Líquida	Fase Gasosa
Descoramento, secagem e desengraxamento de frações do petróleo.	Recuperação do solvente arrastado pelo ar que deixa uma câmara onde ocorre um processo evaporativo
Remoção de odor, gosto e cor de fornecimento de água potável	Desidratação de gases
Descoramento de óleos vegetais e animais	Remoção de odores e gás tóxico nos sistemas de ventilação
Clarificação de bebidas e preparações farmacêuticas	Separação dos gases raros a baixas temperaturas
Recuperação de vitaminas e outros produtos em misturas fermentadas	Remoção de impurezas do ar
Purificação de efluentes de processos para controlar a poluição da água	Remoção do cheiro do gás de iluminação
Remoção de sais e resíduos minerais de fluidos	Separação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

Quadro 1 - Tipos de processos industriais que utilizam adsorção.

Fonte: Vermeulen et al. (1980).

Os adsorventes podem ser utilizados uma única vez e descartados após o processo, ou empregados várias vezes depois de regenerados. A área superficial interna de um adsorvente pode definir sua capacidade de ser mais eficiente ou não

em um processo de separação, ou seja, seu potencial para acumular adsorvato (SCHEER, 2002; CRITTENDEN et al., 1998).

A área superficial interna dos adsorventes normalmente varia de 300 a 1200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e varia de acordo com o tamanho dos vários poros que o adsorvente possa possuir (MUCCIACITO, 2006 e CRITTENDEN et al., 1998). Na Tabela 2 é apresentada a classificação dos tamanhos típicos de poros para os adsorventes.

Tabela 2 - Classificação dos tamanhos dos poros dos adsorventes com densidade de 0,6 a 0,9 $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ e porosidade de 0,4 a 0,6.

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (nm)	< 2,0	2,0 – 50	> 50
Volume do poro ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2

Fonte: Crittenden et al. (1998).

Para a escolha correta do adsorvente em meio líquido utiliza-se o método de imersão em banho finito e temperatura adequada para separação, conhecido como estudo de equilíbrio que fornece dados para avaliar a capacidade de um adsorvente pelo adsorvato. Esse estudo se resume a expor uma quantidade conhecida de adsorvato em um volume fixo de líquido a várias dosagens de adsorvente a temperatura constante, denominado isoterma de adsorção (CRITTENDEN et al., 1998, McCABE et al., 1999 e SCHEER, 2002).

A equação de equilíbrio de adsorção é apresentada na Equação (1).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{M} \times V \quad (1)$$

Em que:

q_e : Concentração de equilíbrio na fase adsorvente (μg adsorvato. g^{-1} de adsorvente);

- C_o : Concentração inicial do adsorvato ($\mu\text{g adsorvato. L}^{-1}$ de solução);
 C_e : Concentração de equilíbrio do adsorvato ($\mu\text{g adsorvato. L}^{-1}$ de solução);
 V : Volume da fase aquosa adicionada (L);
 M : Massa do adsorvente (g).

Existem diversos tipos de isotermas de adsorção disponíveis na literatura que podem ser agrupadas em cinco classes conforme classificação de Brunauer, Emmet e Tellet (BET), que relaciona cada isoterma a um tipo de poro (GREGG e SING, 1982). Na Figura 5 é apresentada a classificação da isoterma por BET.

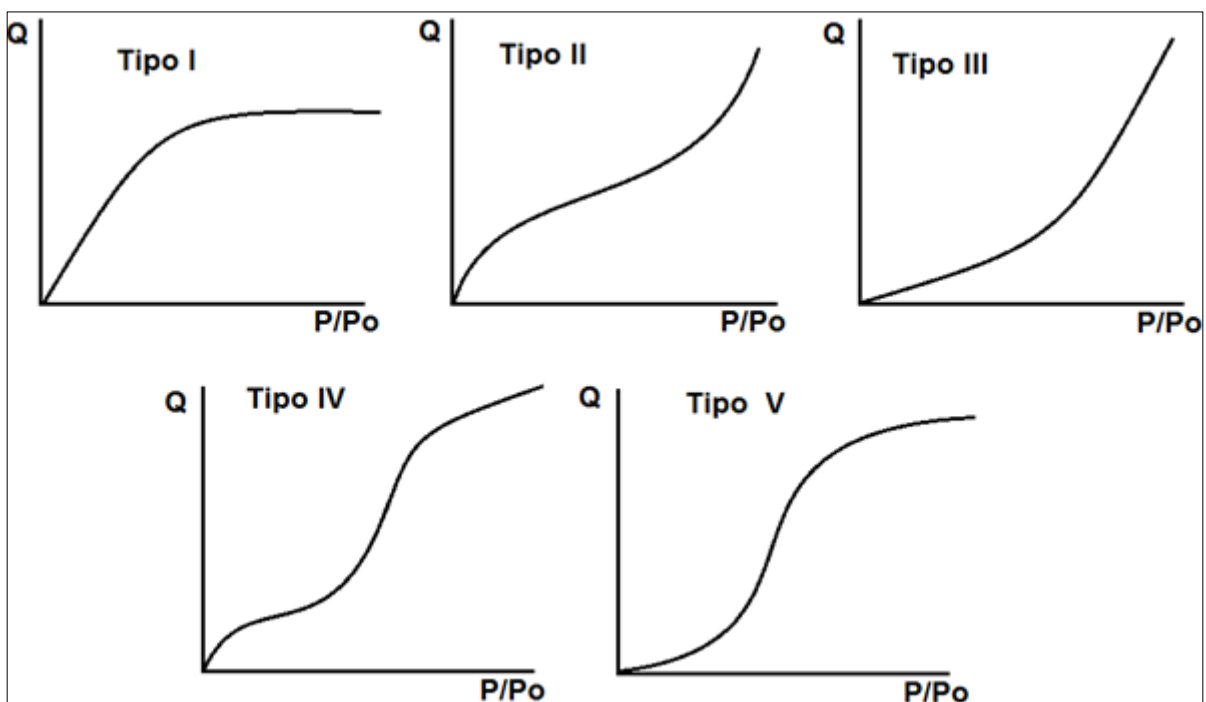


Figura 5 - Tipos de Isotermas, o eixo das ordenadas representa a quantidade de gás adsorvido e o eixo das ordenadas a pressão relativa.

Fonte: Adaptado de Greeg e Sing (1982).

De acordo com os tipos apresentados na Figura 5 acima representada tem-se:

- Tipo I: isoterma de adsorventes com microporo, apresenta limite de saturação;
- Tipo II: isoterma sem limite de saturação, adsorvente não poroso, interações fortes entre adsorvato e adsorvente;

- Tipo III: isoterma com moléculas de adsorvato com maior interação entre si do que no adsorvente não poroso;
- Tipo IV: isoterma com histerese no adsorvente não poroso; poros relativamente grandes ou mesoporos;
- Tipo V: isoterma com histerese no adsorvente poroso.

A histerese é um fenômeno no qual não se distingue o processo de adsorção ou dessorção, devido à condensação do adsorvato nos poros (CRITTENDEN et al., 1998).

Neste trabalho foi utilizada para o estudo do ensaio de adsorção a Isoterma de Langmuir e a Isoterma de Freundlich.

3.3.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir se aplica à adsorção em uma superfície completamente homogênea, com interação desprezível entre as moléculas adsorvidas, com a presença de um único soluto (CRITTENDEN et al., 1998).

No processo de adsorção que será estudado foi considerada apenas a molécula da microcistina-LR (soluto), desconsiderando-se as outras moléculas que poderiam estar diluídas e competir com essa para adsorção. Como visto, sabe-se que as moléculas da microcistina-LR são estáveis, não ocorrendo interação entre elas; e que a superfície do bagaço de cana se mantém homogênea, verificando, teoricamente a viabilidade desse modelo para este estudo.

Na Equação (2) é representada a Isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \times b \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad (2)$$

Em que:

- q_e : Concentração de equilíbrio na fase adsorvente ($\mu\text{g adsorvato. g}^{-1}$ de adsorvente);
- $q_{m\acute{a}x}$: Capacidade máxima de adsorção na monocamada do adsorvente- limite de saturação ($\mu\text{g adsorvato.g}^{-1}$ adsorvente);
- C_e : Concentração de equilíbrio do adsorvato ($\mu\text{g adsorvato. L}^{-1}$ de solução);
- b : Constante de equilíbrio da adsorção relacionada à energia de adsorção (L de solução. μg^{-1} de adsorvente).

A linearização da Equação (2) é apresentada na Equação (3), utilizada para encontrar os valores das constantes $q_{m\acute{a}x}$ e b dos ensaios de adsorção, sendo o eixo das abscissas representado pelo $\frac{1}{C_e}$ e o eixo das ordenadas por $\frac{1}{q_e}$.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \times b \times C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (3)$$

3.3.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de valores de adsorção (CRITTENDEN et al., 1998). Na Equação (4) é representado esse modelo de isoterma.

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Em que:

- q_e : Concentração de equilíbrio da fase adsorvente ($\mu\text{g adsorvato. g}^{-1}$ de adsorvente);

- k : Constante da capacidade adsortiva (L de solução. g^{-1} de adsorvente);
 C_e : Concentração de equilíbrio do adsorvato (μg adsorvato. L^{-1} de solução);
 n : Constante de equilíbrio da Isoterma.

A forma linearizada da Isoterma de Freundlich é apresentada na Equação (5), tendo o eixo das abscissas representado por $\log C_e$ e o eixo das ordenadas $\log q_e$, que pode ser utilizada para encontrar os valores das constantes da isoterma de Freundlich.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

A adsorção pode ser classificada de acordo com os valores de K em que: $0 < k \leq 24$: adsorção baixa, $25 \leq k \leq 49$: adsorção média, $50 \leq k \leq 149$: adsorção grande; e $k \geq 150$ adsorção elevada, ou seja, quanto maior o valor de k , maior a adsorção (LOUREIRO, 2012). O valor de n indica se a adsorção é favorável quando $0 < n < 10$ (BULUT e AYDIN, 2006).

Existem diversos materiais com características adsorventes, dentre eles zeólitas, sílica gel, alumina ativada, diversas argilas, mas o mais conhecido e considerado como adsorvente universal é o carvão ativado (VERMEULEN et al., 1980 e SCHAEFFER, 2003).

3.4 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material poroso, com área superficial interna que varia de 500 a 2500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mais frequentemente empregado nos processos de tratamento de água, que pode ser fabricado a partir de qualquer material que contenha carbono como, por exemplo, madeira, carvão mineral, casca de coco e outros (SCHAEFFER, 2003 e MASSCHELEIN, 1992).

Ele pode ser fornecido comercialmente através de duas formas: pulverizados (CAP), na forma de pó ou granulados (CAG). Cada processo determina o tipo de carvão que deve ser escolhido e não existe um único tipo melhor para todas as aplicações, pois a eficiência da adsorção depende tanto das características do adsorvente e do adsorvato, como da natureza da fase líquida - pH, temperatura e do tempo de contato (MUCCIACITO, 2006 e SCHAEFFER, 2003).

3.4.1 Carvão ativado na retenção de toxina de cianobactéria

Em 1996, Lambert et al. verificaram que a remoção de microcistina com carvão ativado era viável atingindo uma taxa de remoção superior a 80% com CAG e CAP.

DONATI et al. (1994) e PENDLETON et al. (2001) verificaram que a maior taxa de remoção estava relacionada ao volume do mesoporo para adsorção de microcistina-LR.

Assim, estudos sobre a adsorção de toxina de cianobactéria em carvão ativado continuam sendo realizados, pois é um processo que permite ter eficiência de remoção de até 99% (ROEGNER et al., 2013). No Quadro 2 são apresentados trabalhos realizados com carvão ativado comercial como adsorvente e toxinas de cianobactérias como adsorvato e suas principais características de operação.

Eficiência máxima na remoção da toxina	C_o adsorvato (µg.L⁻¹)	C adsorvente (mg.L⁻¹)	Tempo Total de contato	Rotação (rpm)	Referências
98,3% CAP coco	50,0	0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50	2,0	-	BRASIL e BRANDÃO (2005)
49,5% CAG coco	747,0 e 1208,0	-	12,0	250	KURODA et al. (2005)
100% CAP	182,3 a 471,0 *	40,0 e 80,0	3,0	-	CUBAS et al. (2009)
65% CAP madeira	100,0	0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0 e 100	2,0	160	MÜLLER et al.(2009)
58% CAP madeira	15,0 a 75,0	2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 50	2,0	33	VIANA-VERONEZI et al. (2009)
99% CAP	22,0	5,0; 10,0; 25,0; 50,0 e 100,0	0,2; 0,75 e 1,0	100	HO et al. (2011)
97,3-98% CAG	11,54	400,0	0,17; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 24,0; 48,0; 168	200	KOPECKA et al. (2014)

Quadro 2 - Estudos com remoção da toxina de cianobactéria em carvão ativado e principais características de operação.

*: utilizaram clorofila-a e feofitina como quantificação de toxina de cianobactéria.

A característica do adsorvato e as propriedades do carvão ativado influenciam na capacidade de adsorção da toxina, conforme descrito por Huang et al. (2007) que estudaram o efeito do pH e o tamanho dos poros de três carvões ativados para retenção de Microcistina-LR. Os autores verificaram que os adsorventes com grande volume de macro e mesoporos aumentam esta capacidade e que a caracterização inicial dos adsorventes e do adsorvato é necessária para correta avaliação da eficiência do processo de adsorção.

No Quadro 3 são apresentadas algumas características e aplicações de carvão ativado provenientes do bagaço de cana-de-açúcar.

Eficiência na remoção	Adsorvato	Ativação	Área superficial interna (m².g⁻¹)	Umidade (%)	Material volátil (%)	Teor de cinzas (%)	Referências
88%	Cor	Física	1394	8,4*	64,2*	1,5*	BERNARDO et al. (1997)
100%	Cloro residual	Física	806	-	-	1,65	JAGUARIBE et al. (2005)
23%	Paracetamol	Sem ativação	1,49	-	-	-	BELISÁRIO et al. (2011)
99%	Cádmio e chumbo	Química	368,7	6,9	78	4,2	PRIMEIRA-PEDROZO et al. (2011)
70%	Microcistina-LR	Física	395	-	-	-	MOLICA et al. (2013)
99%	Derivado de pretróleo	-	-	8,14	88,63	1,36	BRANDÃO (2006)

Quadro 3 - Alguns estudos com características e aplicações do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente.

*: bagaço de cana-de-açúcar brasileiro.

-: medidas não realizadas no trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Para melhor compreensão do método de estudo da adsorção da microcistina no bagaço de cana-de-açúcar e no carvão ativado, a pesquisa foi desenvolvida em três etapas (etapa 4.2, 4.3 e 4.4), conforme pode ser observado na Figura 6.

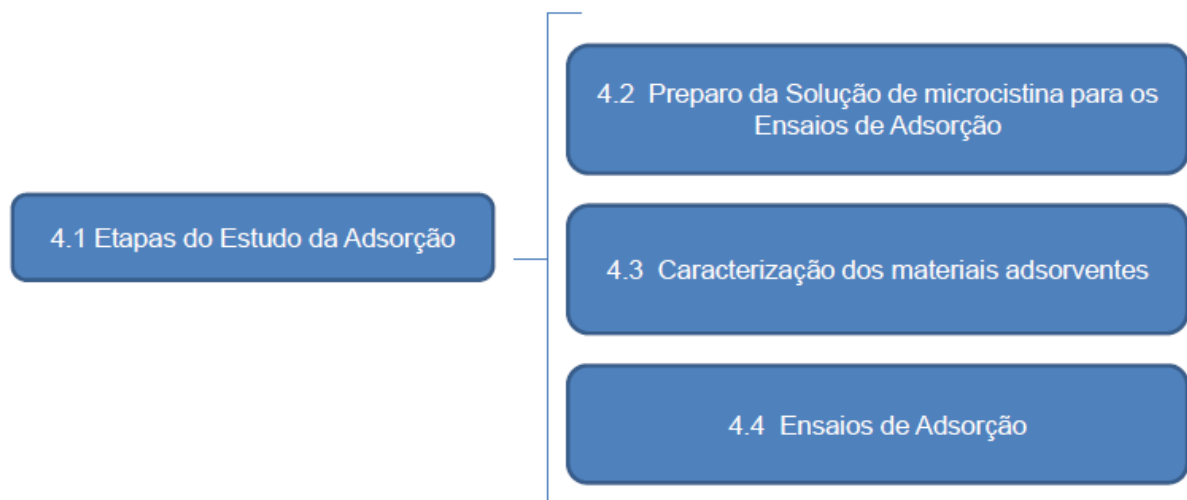


Figura 6 - Fluxograma do desenvolvimento das etapas do Projeto de Pesquisa.

4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE MICROCISTINA PARA OS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O fluxograma do preparo da solução de microcistina para o ensaio de adsorção é apresentado na Figura 7 e sequencialmente explicitado nos itens subsequentes.

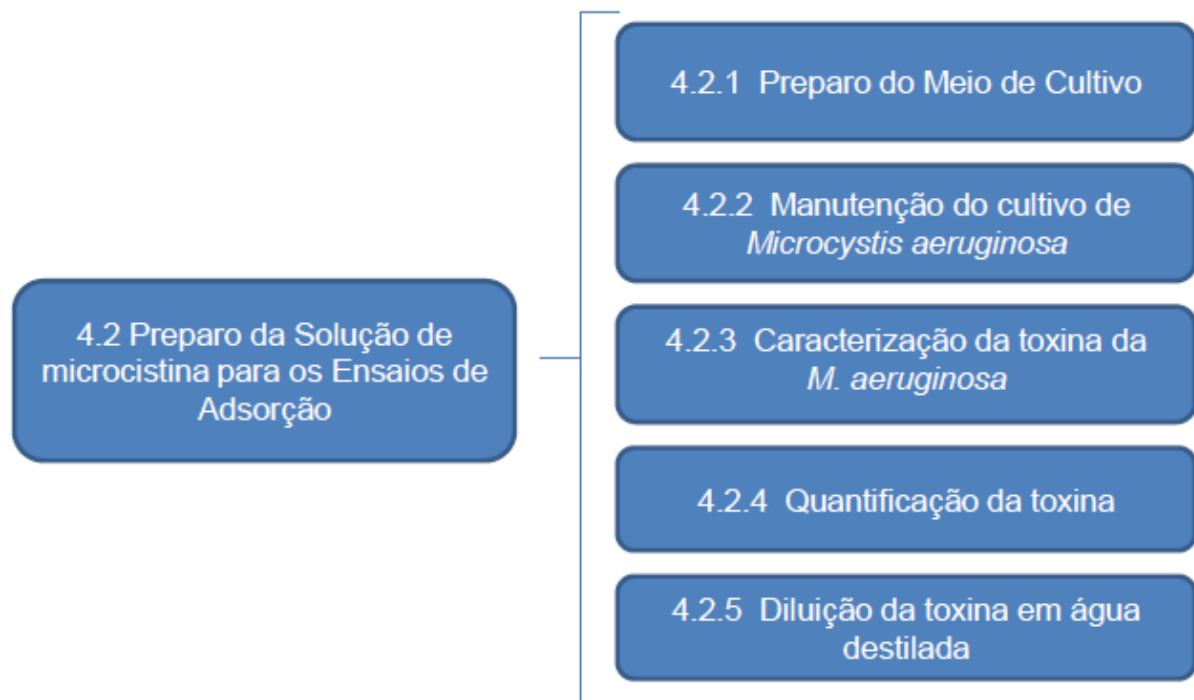


Figura 7 - Fluxograma da Etapa de Preparo da Solução de microcistina para os Ensaio de Adsorção.

4.2.1 Preparo do Meio de Cultivo

O meio de cultivo utilizado para crescimento da *M. aeruginosa* foi o substrato sintético foi o ASM-1, que neste estudo foi o modificado de Gorham *et al.* (1964) e Zagatto & Aragão (1992), apresentado por Jacinavicius *et al.* (2013) no *Manual para cultivo de cianobactérias* do Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. A composição da solução-estoque para formação de ASM-1 é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição das soluções-estoques para composição do meio de cultura ASM-1 modificado.

Solução-estoque	Nutrientes	Concentrações (g.L⁻¹)
Solução A	NaNO ₃	8,500
	MgSO ₄ 7H ₂ O	2,450
	MgCl ₂ 6H ₂ O	2,050
	CaCl ₂ 2H ₂ O	1,450
Solução B	KH ₂ PO ₄	8,700
	Na ₂ HPO ₄ 12H ₂ O	17,800
	H ₃ BO ₃	28,400
Solução C	MnCl ₂ 4H ₂ O	13,900
	FeCl ₂ 6H ₂ O	10,800
	ZnCl ₂	3,350
	CoCl ₂ 6H ₂ O	0,190
Solução D	CuCl ₂ 2H ₂ O	0,014
	EDTA titriplex	18,600

Fonte: Adaptado de Jacinavicius et al. (2013).

O resumo dos volumes de cada solução-estoque e de água deionizada utilizada para desenvolvimento de aproximadamente 1000 mL de meio de cultivo é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Volumes das soluções para a composição do Meio de cultivo ASM-1 modificado.

Solução-estoque	Volume (mL)
A	20,0
B	2,0
C	0,1
D	0,4
Água deionizada	1000,0

Fonte: Adaptado de Jacinavicius et al. (2013)

4.2.2 Manutenção do Cultivo de *Microcystis aeruginosa*

O cultivo e manutenção de cianobactérias foram realizados no Laboratório de Limnologia do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville.

Os experimentos deste trabalho foram realizados com inóculo da cepa BB005, fornecida pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos em março de 2011. Esse micro-organismo foi isolado do reservatório de Barra Bonita em São Paulo, proveniente de florações tóxicas dessa região.

A escolha dessa cepa foi devido ao fato dessa espécie já ter sido encontrada em florações com predominância de até 99% de sua presença no fitoplâncton entre os meses de setembro de 2002 a fevereiro de 2003 no Reservatório Iraí, na região de Curitiba-PR (FERNANDES et al., 2005).

Os cultivos foram realizados em 8 (oito) erlenmeyers de 500 mL, totalizando 4000 mL de cultivo concentrado para preparo da solução teste. Os erlenmeyers foram esterilizados em autoclave por 30 min a 120 °C e pressão de 1,5 atm e posteriormente foram resfriados a temperatura ambiente (BORZANI et al., 2001).

A inoculação foi feita na proporção de 10% de volume de inóculo da cepa BB005 para 100% de volume de meio de cultivo (JACINAVICIUS et al., 2013). As condições de crescimento e manutenção do cultivo são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados da condição de crescimento no meio de cultura ASM-1 modificado da *M. aeruginosa*.

Condições do meio de cultivo	
Temperatura (°C)	22-28
Intensidade luminosa ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	215
Fotoperíodo (h claro/h escuro)	12-12
Concentração inicial ($\text{cel}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$1,60 \cdot 10^3$

Os 4 (quatro) erlenmeyers que receberam aeração do lado esquerdo do aerador foram denominados de Puro 1 (P1); e os outros 4 (quatro) do lado direito de Puro 2 (P2).

Nas Figuras 8, 9 e 10 são apresentados os registros fotográficos semanais do crescimento da *M. aeruginosa*.



Figura 8 - Cultivo P1 e P2 de *M. aeruginosa* no 1º dia de inoculação.



Figura 9 - Cultivo P1 e P2 de *M. aeruginosa* no 7º dia após a inoculação.



Figura 10 - Cultivo P1 e P2 de *M. aeruginosa* no 14º dia após a inoculação.

A contagem de células foi realizada em câmara de Neubauer utilizando microscópio eletrônico no Laboratório de Limnologia do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville.

No 23º dia de cultivo foi verificada concentração de 10^6 cel.mL⁻¹, quando o cultivo foi congelado. Cada cultivo (P1 e P2) foi colocado em galão de 2,0 L de polietileno, separadamente, homogeneizados, armazenados em freezer a aproximadamente -8 °C, congelado e descongelado três vezes para rompimento da parede celular da cianobactéria e liberação da toxina para o meio externo (JACINAVICIUS et al., 2013). Após esse procedimento, uma amostra de 50 mL foi coletada para caracterização da toxina, quantificação e subsequente diluição que foi então utilizada para o preparo da solução para os ensaios de adsorção.

4.2.3 Caracterização da toxina

A identificação e a caracterização da toxina da cianobactéria foram realizadas no Laboratório de Centro de Análises e Ensaio Tecnológicos da TECPAR através da espectrometria de massas.

4.2.4 Quantificação da toxina e diluição da toxina

A quantificação inicial da toxina do cultivo foi realizada no Laboratório de Centro de Análises e Ensaio Tecnológicos da TECPAR por CLAE.

No Laboratório de Química Analítica do Departamento de Farmácia da UFPR foi realizada a quantificação da toxina para ensaio de adsorção através do Kit Elisa quantitativo modelo ADDA, fabricante Abraxis/ USA, com os seguintes padrões de controle: 0,0; 0,15; 0,40; 1,0; 2,0; 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e inibidor de 0,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$,

A diluição da toxina foi realizada com água destilada, pois a concentração de microcistina do cultivo ultrapassava o limite de detecção do Kit Elisa que seria utilizado para quantificação no ensaio de adsorção. A diluição foi realizada com água destilada para obter os valores abaixo de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de concentração de microcistina.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para caracterização do bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado foram realizadas as etapas apresentadas na Figura 11.

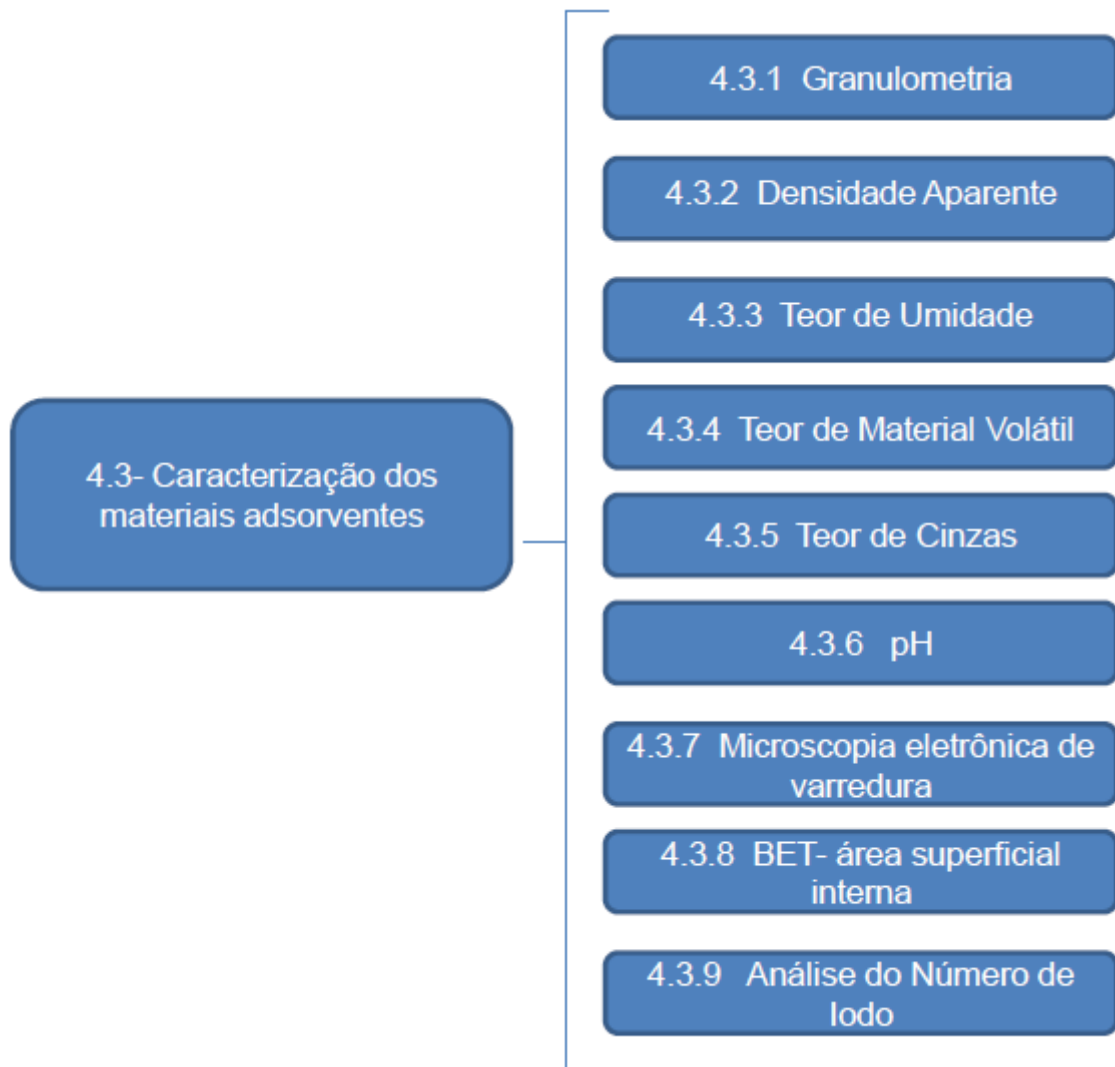


Figura 11 - Fluxograma das etapas para Caracterizações dos materiais adsorventes

Utilizou-se bagaço de cana-de-açúcar moído, doado por um comerciante de caldo de cana com produção própria da cana-de-açúcar da cidade de Curitiba. Inicialmente, o bagaço foi seco em estufa a $100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ por 48 h, triturado em

liquidificador industrial por 5 min, para em seguida ser realizada sua granulometria; e demais caracterizações.

O carvão ativado utilizado foi o granular e de origem vegetal, doado pela empresa Veolia Walter Solutions.

4.3.1 Granulometria

A granulometria foi realizada no Laboratório de Materiais Construtivos do Departamento de Engenharia Civil da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville, de acordo a norma NBR NM 248: 2001, utilizando-se peneiras da série de Tyler normal com agitação mecânica de 2 min.

Mediram-se as massas das peneiras antes e após o peneiramento em balança analítica em triplicata; de modo que para cada abertura foi registrada a porcentagem em massa retida e acumulada. Na Tabela 6 é apresentada a série de peneiras utilizada, mas neste trabalho foi utilizada a peneira com abertura nominal de 100 *Mesh* de massa retida.

Tabela 6 - Série de peneiras de Tyler utilizada para granulometria.

Peneira	Abertura (<i>Mesh</i>)	Abertura (mm)
1	4	4,8
2	8	2,4
3	16	1,2
4	30	0,60
5	50	0,30
6	100	0,15
Fundo	< 100	< 0,15

4.3.2 Densidade Aparente

A densidade aparente foi realizada no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR

- câmpus Curitiba, sede Ecoville, em triplicata através da NBR 12076: 2001. Foram secados em estufa os materiais adsorventes suficientes para preencher uma proveta de 100 mL durante 3h, a temperatura de 130 ± 5 °C. Após o resfriamento dos materiais adsorventes em dessecador até temperatura ambiente, a massa da proveta preenchida com os adsorventes até volume de 100 mL foi determinada em balança analítica, em seguida compactou-se os materiais adsorventes até que não houvesse mais alteração no volume e anotaram-se os volumes finais da compactação dos materiais adsorventes.

A Equação (6) foi utilizada para determinar a densidade aparente.

$$D = \frac{P_2 - P_1}{V} \quad (6)$$

Em que:

D : Densidade específica aparente ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$);

P_1 : Massa da proveta vazia (g);

P_2 : Massa da proveta com amostra do material adsorvente (g);

V : Volume do material adsorvente na proveta após compactação (m^3).

4.3.3 Teor de Umidade

O teor de umidade foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville, em triplicata segundo a norma ASTM D 2867:2004, pesando-se de 1,0 a 2,0 g de adsorvente que foram peneirados a 50 *Mesh*; e de 5,0 a 10,0 g de material que conseguiram passar por essa malha de abertura.

As medidas foram feitas em béqueres de 100 mL para bagaço de cana-de-açúcar devido ao volume ocupado e em béqueres de 50 mL para carvão ativado. Esses béqueres vazios foram mantidos em estufa a 150 ° C por 30 min, resfriados

em dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e determinadas suas massas em balança analítica da marca Marconi, modelo AUW220. Foram anotadas as massas dos béqueres e do conjunto béquer com massa de adsorvente.

Os conjuntos foram mantidos em estufa a 150 ° C por 3 h, resfriados em dessecador com sílica gel e novamente determinadas suas massas. A Equação (7) foi utilizada para calcular o teor de umidade.

$$TU = \left(\frac{C - D}{C - B} \right) \times 100 \quad (7)$$

Em que:

TU (%): Teor de umidade;

B: Massa do recipiente (g);

C: Massa do recipiente com a amostra inicial (g);

D: Massa do recipiente com a amostra seca (g).

4.3.4 Teor de Material Volátil

O teor de material volátil foi realizado no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville, de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 5832:1998, em triplicata. Foram determinadas massas de 2,0 g de material adsorvente. Para os cálculos foram utilizadas as Equações (8), (9) e (10).

$$M_v = P_5 - P_4 \quad (8)$$

Em que:

M_v : Massa de materiais voláteis (g);

P_5 : Massa do cadinho após 12 h na estufa com materiais voláteis (g);

P_4 : Massa do cadinho vazio (g).

$$M_f = P_3 - P_4 \quad (9)$$

Em que:

M_f : Massa de materiais fixos (g);

P_3 : Massa do cadinho após uma hora na estufa com materiais fixos (g);

P_4 : Massa do cadinho vazio (g).

$$M_t = M_v - M_f \quad (10)$$

Em que:

M_v : Massa dos materiais voláteis (g);

M_f : Massa dos materiais fixos (g);

M_t : Massa de sólidos totais (g).

4.3.5 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville, de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 2866:1994, em triplicata.

A massa de 10,0 g de cada adsorvente foi seca em estufa a 150 ± 5 °C por 3 h. Concomitantemente 6 cadinhos foram colocados em mufla da marca ZEZIMAQ

modelo 2000.G a 650 ± 25 °C durante uma hora. Decorrido o tempo da estufa e da mufla, as massas e os cadinhos foram colocados em dessecador com sílica gel até atingirem temperatura ambiente.

Após resfriamento, as massas dos cadinhos foram determinadas, bem como 5,0 g de carvão ativado e 2,0 g de bagaço de cana nos cadinhos. Esses cadinhos com o material adsorvente foram levados para mufla por 8 h a 650 ± 25 °C para a carbonização das amostras.

Em seguida, os cadinhos foram mantidos em dessecador com sílica gel para resfriamento, e após ser atingida a temperatura ambiente foram pesados em balança analítica da marca Marconi, modelo AUW220. Na Equação (11) é apresentado o cálculo para obter o teor de cinzas.

$$TC = \frac{M_r}{M_i} \times 100 \quad (11)$$

Em que:

TC : Teor de cinzas (%);

M_r : Massa de sólidos restantes (g);

M_i : Massa inicial da amostra (g).

4.3.6 pH

A determinação do pH foi realizada no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville, em triplicata, de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 3838-1980:1999. Inicialmente calibrou-se o pHmetro da marca pHTEK modelo PHS-3E com solução tampão de pH = 4,0 e pH = 7,0.

Massas de 10,0 g de material adsorvente foram adicionadas em 100 mL de água deionizada para carvão ativado e 500 mL para bagaço de cana-de-açúcar,

devido ao volume ocupado. As suspensões foram aquecidas a 90 °C, com agitador magnético com aquecimento durante 15 min \pm 10 s. Imediatamente, as suspensões foram filtradas em papel filtro qualitativo e esfriadas até 50 \pm 5 °C para determinação do pH com o equipamento previamente calibrado.

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento Acadêmico de Mecânica da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Centro, em um metalizador Quorum, modelo Q150RES e microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15. As medidas de aproximação foram 200 X, 1,00 KX, 4,00 KX e 20,00 KX para bagaço de cana-de-açúcar e 50 X, 1,00 KX, 5,00 KX e 10,00 KX para carvão ativado. As dimensões utilizadas foram selecionadas com referência nos artigos de Soares et al. (2014), Ribeiro et al. (2014), Silva e Oliveira (2012), Belisário et al. (2011) Rezende et al. (2011) e Silva et al. (2007) para bagaço de cana-de-açúcar. Para o carvão foram mantidas essas aproximações como parâmetro.

As amostras foram secas em estufa a 105 \pm 10 °C por 12 h, e após este período mantidas em dessecador com sílica gel. Na Figura 12 são apresentadas as amostras preparadas para fotomicrografia após metalização com ouro e na Figura 13 é apresentado acoplado ao computador para realização das fotomicrografias, o microscópio Zeiss.

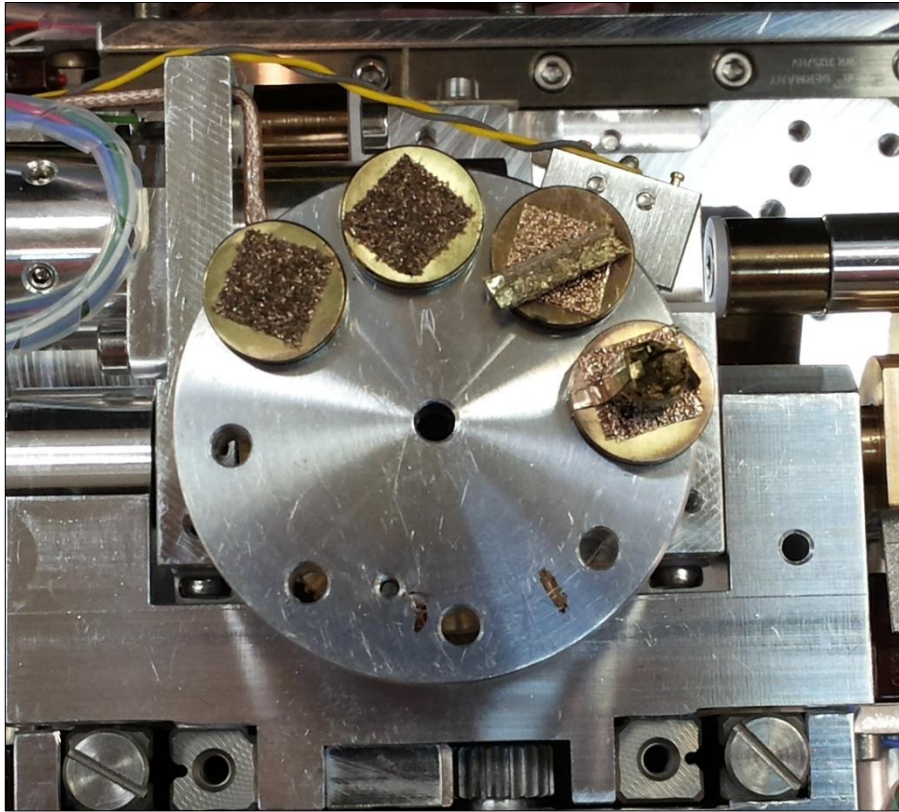


Figura 12 - Amostras após a metalização com ouro colocadas no microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15.

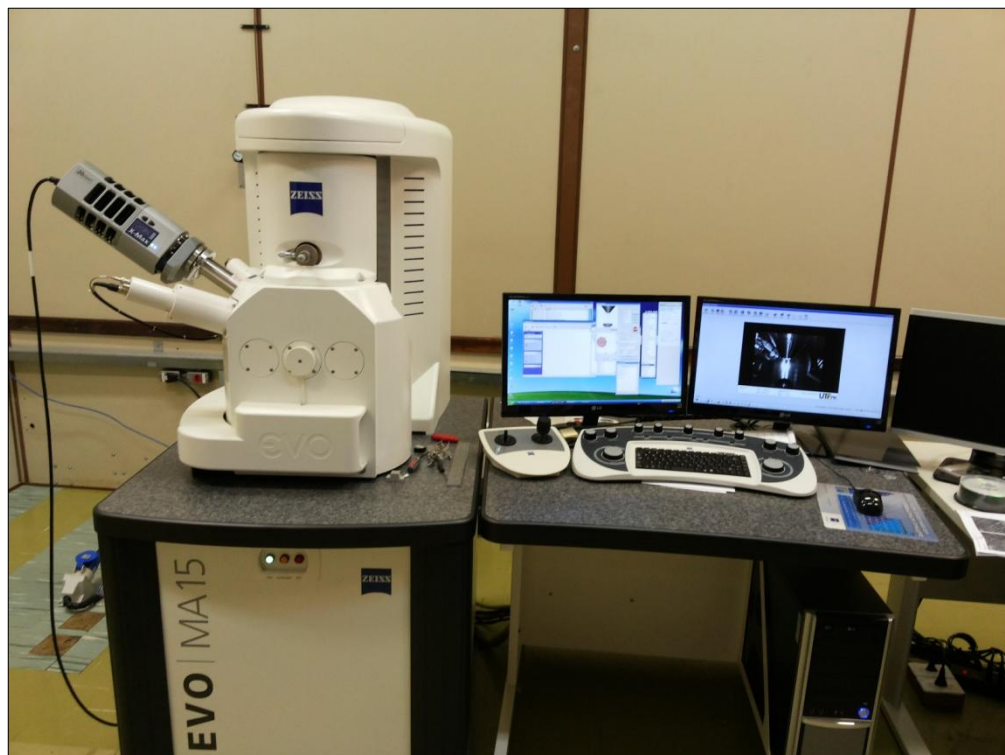


Figura 13 - Computador acoplado ao microscópio Zeiss para visualização das fotomicrografias.

4.3.8 BET- Área superficial Interna

A determinação da área superficial interna do bagaço de cana-de-açúcar foi determinada pelo Instituto Lactec utilizando método BET (Brunauer et al., 1938) no Analisador de área superficial marca QuantaChrome modelo NOVA1200. E do carvão ativado foi determinada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá no Analisador de área superficial NOVA1200 – QuantaChrome, com auxílio do manual do usuário NOVAVin *user manual* para a conduta dos experimentos e o programa Quantachrome™ NovaWin – *Series Windows - Based Operating and Data Analysis Software*.

4.3.9 Análise do Número de Iodo

A determinação do número de iodo foi realizada no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville, em triplicata, de acordo com procedimentos descritos na norma NBR 12073:1991.

Massas de 10,0 g de material adsorvente que passaram pela peneira 325 *Mesh*, foram secas em estufa a 130 ± 5 °C por 3 h. Após este período foi feito resfriamento até a temperatura ambiente em dessecador com sílica gel. Amostras de 1,0 g dos materiais adsorventes foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL, adicionando 10 mL de HCL (1:5) e agitando a solução até que ficasse úmida.

Os erlenmeyers foram aquecidos por 30 s em chapa quente, e em seguida resfriados até atingirem a temperatura ambiente.

Foram adicionados 100 mL de solução de iodo 0,1 N e os erlenmeyers foram agitados vigorosamente. As amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo, rejeitando 25 mL do filtrado, acondicionando o restante em béqueres de 250 mL.

Após homogeneização do filtrado, pipetou-se 50 mL para um frasco de erlenmeyer de 250 mL, titulando-o com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até obtenção de uma coloração levemente amarelada.

Adicionou-se cerca de 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% e continuou-se a titulação até que desaparecesse a coloração azulada.

Anotou-se o volume total da solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação em mL, que foi utilizado para o cálculo do número de iodo nas Equações (12), (13) e (14).

$$\frac{X}{M} = \frac{A - (2,2 \times B \times V_a)}{P} \quad (12)$$

$\frac{X}{M}$: Número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

A : Normalidade da solução de iodo 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693;

B : Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93;

V_a : Volume total de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (mL);

P : Massa da amostra do material adsorvente (g).

$$C = \frac{N_2 \times V_a}{50} \quad (13)$$

C : Normalidade do filtrado residual, lido na tabela de correção do ANEXO A da norma, sendo que: $C < 0,0080$ N deve-se repetir o ensaio com menor massa de material adsorvente, $C > 0,0335$ N, o ensaio deve ser repetido com maior massa de material adsorvente.

N_2 : Normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N multiplicada pelo fator de correção da solução;

V_a : Volume total da solução de tiosulfato de sódio de 0,1 N gasto na titulação (mL).

$$I = \frac{X}{M} \times D \quad (14)$$

I : Número de iodo (mg.g^{-1});

$\frac{X}{M}$: Número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual;

D : Fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado no ANEXO A da norma NBR 12073:1991.

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O ensaio de adsorção foi realizado no Laboratório de Saneamento do Departamento Acadêmico de Construção Civil da UTFPR - câmpus Curitiba, sede Ecoville em duplicata a 150 rpm, por 10 h, em Incubadora *Shaker* modelo SL 222, marca SOLAB, com temperatura controlada a 25 ± 3 °C. Foram utilizadas 3 concentrações diferentes de microcistina, sendo P2B com $2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$, P1C com $3,33 \mu\text{g.L}^{-1}$ e P1B com $3,83 \mu\text{g.L}^{-1}$, que para melhor compreensão foram denominados de C1, C2 e C3, respectivamente, colocados em erlenmeryes de 250 mL, com volume de 200 mL e 50 mg de massa de adsorvente para cada concentração.

Os parâmetros de rotação, quantidade volumétrica e de adsorvente utilizados foram selecionados de acordo com a melhor eficiência na remoção de microcistina dentre os estudos do Quadro 2.

As amostras do ensaio de adsorção foram coletadas em volumes de 10 mL a cada duas horas. Os volumes coletados foram filtrados em membrana de acetato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$, colocados em recipientes de polietileno e armazenados em refrigerador a 4° C.

Para realização dos ensaios de adsorção foram avaliadas as taxas de remoção quanto à normalidade de distribuição dos dados pelo teste de Kolmogorov-Smirnov. Os dados foram apresentados na forma de média \pm desvio padrão das replicatas, que foram avaliadas para coeficiente de variação menor que 5%. As diferenças entre as amostras foram analisadas por *t* de Student bicaudal e em grupos por ANOVA complementada por teste *Tukey*. Consideraram-se significativos valores de $p < 0,05$. Todas as análises foram realizadas com auxílio dos softwares Microsoft Office Excell 2010 e Statistic 10 (StatSoft, Inc. Tulsa, Ok, USA).

E para avaliar a capacidade adsortiva dos materiais adsorventes foram utilizados os Modelos das Isotermas de Langmuir e Freundlich.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Os resultados da caracterização dos materiais adsorventes são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização dos materiais adsorventes.

Caracterização	Carvão Ativado	Bagaço de cana
Granulometria (% massa)	7,76	23,3
Densidade Aparente (g.cm ⁻³)	0,63 ± 0,01	0,07 ± 0,02
Teor de Umidade (%)	49 ± 0,01	10 ± 0,01
Teor de Material Volátil (%)	51 ± 0,03	98 ± 0,05
Teor de Cinzas (%)	6,25 ± 0,35	1,48 ± 0,01
pH	6,7 ± 0,08	4,06 ± 0,05
Área superficial interna (m ² .g ⁻¹)	304,2	1,28
Número de iodo	665,86	nd

*nd: não detectável

O ensaio de granulometria foi realizado para classificar a granulometria do material adsorvente em diversas faixas e posteriormente selecionar o material que mantivesse o tamanho de 100 *Mesh* para o material adsorvente, que corresponde ao padrão utilizado para tratamento de água para consumo humano (DI BERNARDO e SABOGAL, 2008).

A densidade do bagaço de cana-de-açúcar encontrada foi inferior ao do carvão ativado analisado em quase 90%, mostrando que o bagaço possui mais espaços vazios, ou seja, porosidade maior que o carvão; este resultado foi menor que a densidade aparente do mesocarpo de coco que foi de 0,15 g.cm⁻³ no estudo de Molica et al. (2013) para retenção de microcistina; e também menor para bagaço de cana ativado, modificado com resíduos agroindustriais para formar carvão ativado, no estudo de Ahmedna et al. (2000a) que obtiveram densidade aparente na faixa de 0,25 e 0,47 g.cm⁻³.

O teor de umidade foi maior para o carvão ativado (49%) do que para o bagaço (10%), assim como o teor de cinzas foi de 6,25% e 1,48%, respectivamente. Ou seja, o carvão possui maior preenchimento dos poros com água do que o bagaço de cana-de-açúcar, podendo ter eficiência da adsorção diminuída. No estudo de Bernardo et al. (1997) o teor de umidade do bagaço de cana sem ativação foi de

11,8 e 8,4% e para bagaço de cana-de-açúcar ativado foi de 4,1 e 1,2%, mostrando que os valores encontrados são similares aos reportados por estes autores. O teor de cinzas obtido por estes autores foi de 1,7 e 1,5% para bagaço de cana-de-açúcar sem ativação e 15,5 e 12,1% para bagaço com ativação, Ahmedna et al. (2000a) e Ahmedna et al. (2000b) verificaram faixa de 17,79 e 26,96%, e 25 e 58%, para bagaço de cana-de-açúcar ativado e modificado, respectivamente, revelando que o carvão ativado apresenta teor de cinzas inferior comparado aos estudos aqui reportados e que o bagaço de cana-de-açúcar possui valor similar aos dos estudos aqui reportados.

O bagaço de cana-de-açúcar possui 98% de material volátil e o carvão ativado quase metade desse valor, no estudo de turfa para adsorção de MC-LR o valor de material volátil do material foi de 92,5% (SATHISHKUMAR et al., 2010); e para o bagaço de cana-de-açúcar sem ativação no estudo de Bernardo et al. (1997) foi de 63,7 e 64,2%, indicando potencial de combustão desse material.

O pH do material adsorvente também é um dos fatores que influencia a adsorção, pois está diretamente relacionado à carga da superfície do adsorvente e ao grau de ionização dos solutos do adsorvato (GONÇALVES et al., 2006). Huang et al. (2007) verificaram que para três tipos de carvões ativados, o melhor adsorvente de microcistina do tipo LR, deveria apresentar menor valor de pH para o material do que para solução, assim como observado por Sathishkumar et al. (2010) que obtiveram maior eficiência para retenção de microcistina-LR em pH 3,0. Os autores atribuem este comportamento ao fato de que o aumento do pH força as formas aniônicas da estrutura molecular da microcistina-LR e por isso essa não seria adsorvida. Além disso, em pH baixo a repulsão eletrostática entre os sítios vizinhos que causaria expulsão da molécula de microcistina-LR seria diminuído; aumentando as ligações de hidrogênio e a capacidade de adsorção.

Nesse estudo, tanto o pH do carvão ativado como o do bagaço de cana foram menores que 7,0, podendo de acordo com a literatura favorecer a adsorção da microcistina-LR.

O valor inferior da área superficial interna era esperado no bagaço de cana-de-açúcar, como observado por Belisário et al. (2011) que utilizaram bagaço de cana sem ativação para adsorção de paracetamol; e obtiveram área superficial de $1,49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Assim como Albuquerque Junior (2006) que não conseguiu identificar nem o

índice de azul de metileno nem número de iodo de carvão; chegando a conclusão que a área superficial interna do bagaço de cana-de-açúcar era muito reduzida.

Também não foi possível determinar o número de iodo através da norma de caracterização de carvão ativado para o bagaço de cana-de-açúcar, porque a área encontrada foi pequena e a massa de bagaço necessária para titulação foi maior; e o bagaço possuindo baixa densidade aparente, ocupou volume maior no erlenmeyer, causando elevado gasto de volume na titulação; e deixando a reação sem finalização.

De acordo com a Tabela 2, pode-se dizer que o carvão ativado possui microporos devido sua área interna superficial. Um dos parâmetros que influenciam a remoção de microcistina é o volume dos microporos secundários e mesoporos do carvão, que não foram determinados neste trabalho. Como o número de iodo é um indicador de volume de microporos (MÜLLER et al., 2009), esse pode ser que comparado aos resultados do estudo de Donati et al. (1994) que para maior capacidade de retenção de microcistina obtiveram os números de iodo dos carvões ativados de 964 e 953 mg.g^{-1} e as áreas superficiais interna de 1196 e 1366 $\text{mg}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. Isso pode indicar que os materiais adsorventes utilizados neste trabalho de acordo com a área superficial e o número de iodo podem possuir baixa capacidade adsorptiva para microcistina, tendo influência no seu desempenho dependendo da concentração da mesma.

5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 14 são apresentadas as fotomicrografias de amostras dos materiais adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção.

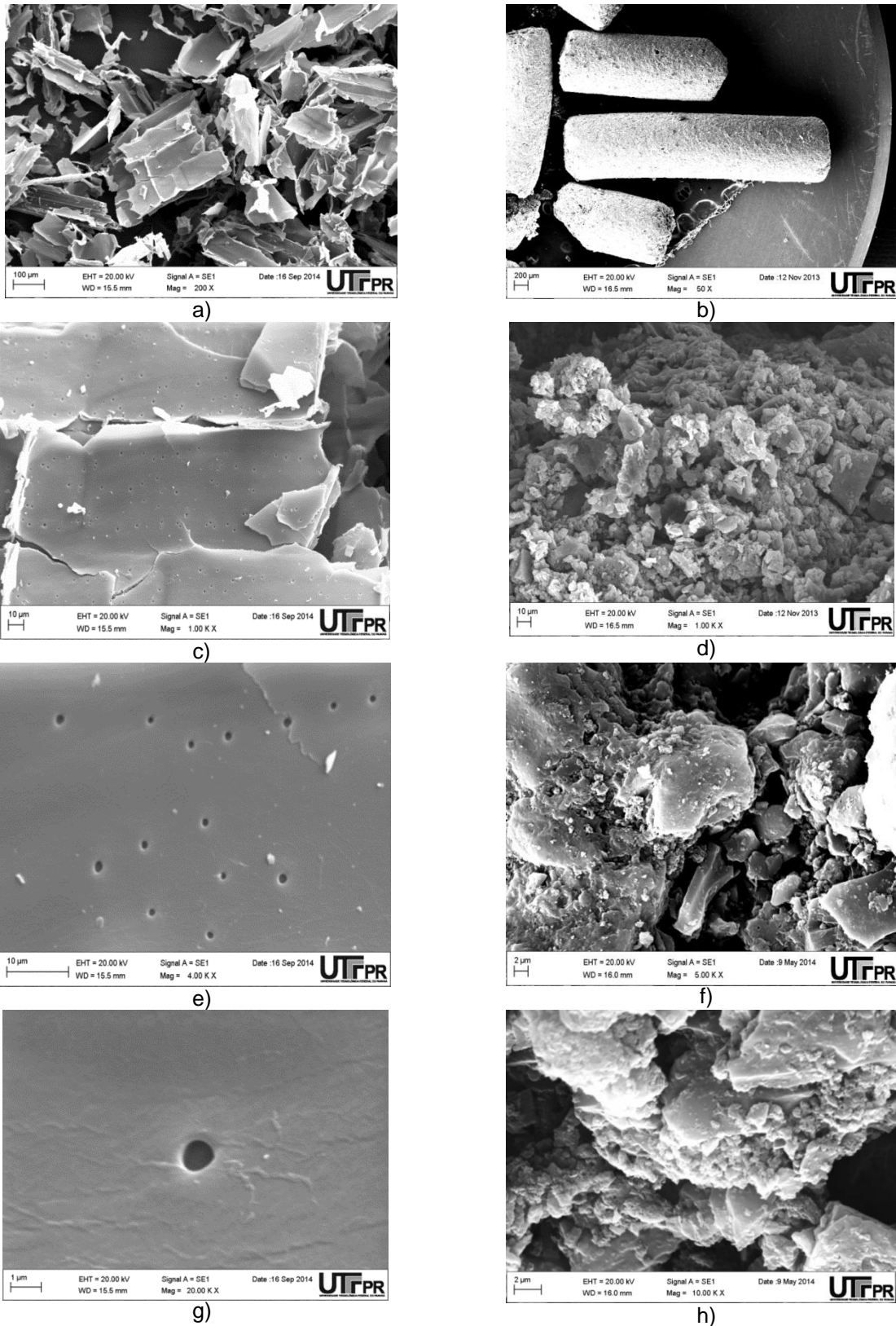


Figura 14 - Fotomicrografia de amostra dos materiais adsorventes: a) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 200 X, b) carvão ativado com aproximação de 50 X, c) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 1,0 kX, d) carvão ativado com aproximação de 1,0 kX, e) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 4,0 kX, f) carvão ativado com aproximação de 5,0 kX, g) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 20 kX, h) carvão ativado com aproximação de 10 kX.

Na Figura 14 (d), (f) e (h) percebem-se na superfície do carvão ativado que a porosidade é bastante heterogênea, o que caracteriza área superficial maior que do bagaço de cana-de-açúcar, como pode ser observado na Figura 14 (c) e (e) os poros praticamente homogêneos na superfície; e na Figura 14 (g) os poros simétricos.

Estudos com ativação física ou química do bagaço de cana-de-açúcar utilizam dessas técnicas para promover o aumento do tamanho dos poros da superfície de modo a aumentar a capacidade de adsorção (SILVA et al., 2007, SILVA e OLIVEIRA, 2012, RIBEIRO et al., 2014), o que não foi desenvolvido neste trabalho, pois a intenção foi verificar a adsorção da microcistina-LR no bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

5.2 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA MICROCISTINA

A caracterização da toxina é apresentada nas Tabelas 8 e 9, sendo a amostra intracelular (Tabela 8) correspondente ao ciclo de congelamento e descongelamento por três vezes, forçando rompimento da parede celular das cianobactérias e exposição de toda toxina intracelular no meio externo.

Tabela 8 - Quantificação do tipo de toxina do cultivo de *M. aeruginosa*.

Amostra intracelular	Microcistina-LR ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Microcistina-LF ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
P1	1110	3
P1	2450	n.d
P2	94	n.d
P2	1240	1
P1+P2	3320	1

NOTA: P1+P2 é a mistura dos cultivos P1 e P2.

*nd: não detectável

A amostra extracelular, apresentada na Tabela 9, é correspondente apenas às toxinas presentes no meio externo, sem rompimento da parede celular.

Tabela 9 - Quantificação do tipo de toxina do cultivo de *M. aeruginosa*.

Amostra extracelular	Microcistina-LR ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Microcistina-LF ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
P1	880	1
P1	1990	12
P2	28	n.d
P2	21	n.d
P1+P2	4010	46

NOTA: P1+P2 é a mistura dos cultivos P1 e P2.

*nd: não detectável

As amostras intra e extracelulares de toxina revelaram que 99% do cultivo desenvolvido neste trabalho era composto por MC-LR.

A quantificação do cultivo P1 e P2 são apresentadas no laudo do APÊNDICE A emitido pela TECPAR, sendo as amostras A, B, C, D e E, as denominações das 5 diluições realizadas para cada cultivo.

Selecionaram-se as amostras P2B com $2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$ do Puro 2, P1C com $3,33 \mu\text{g.L}^{-1}$ e P1B com $3,83 \mu\text{g.L}^{-1}$ do Puro 1, que, para melhor compreensão, foram denominados de C1, C2 e C3, respectivamente.

5.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

5.3.1 Taxa de remoção de microcistina no ensaio de adsorção

Na Figura 15 é apresentada a taxa de remoção de microcistina no ensaio de adsorção e a variação da concentração de microcistina com os desvios amostrais em função do tempo.

Os cálculos para calibração do Kit Elisa e quantificação de microcistina no ensaio de adsorção para desenvolvimento dos gráficos da Figura 14 encontram-se no APÊNDICE B e C, respectivamente.

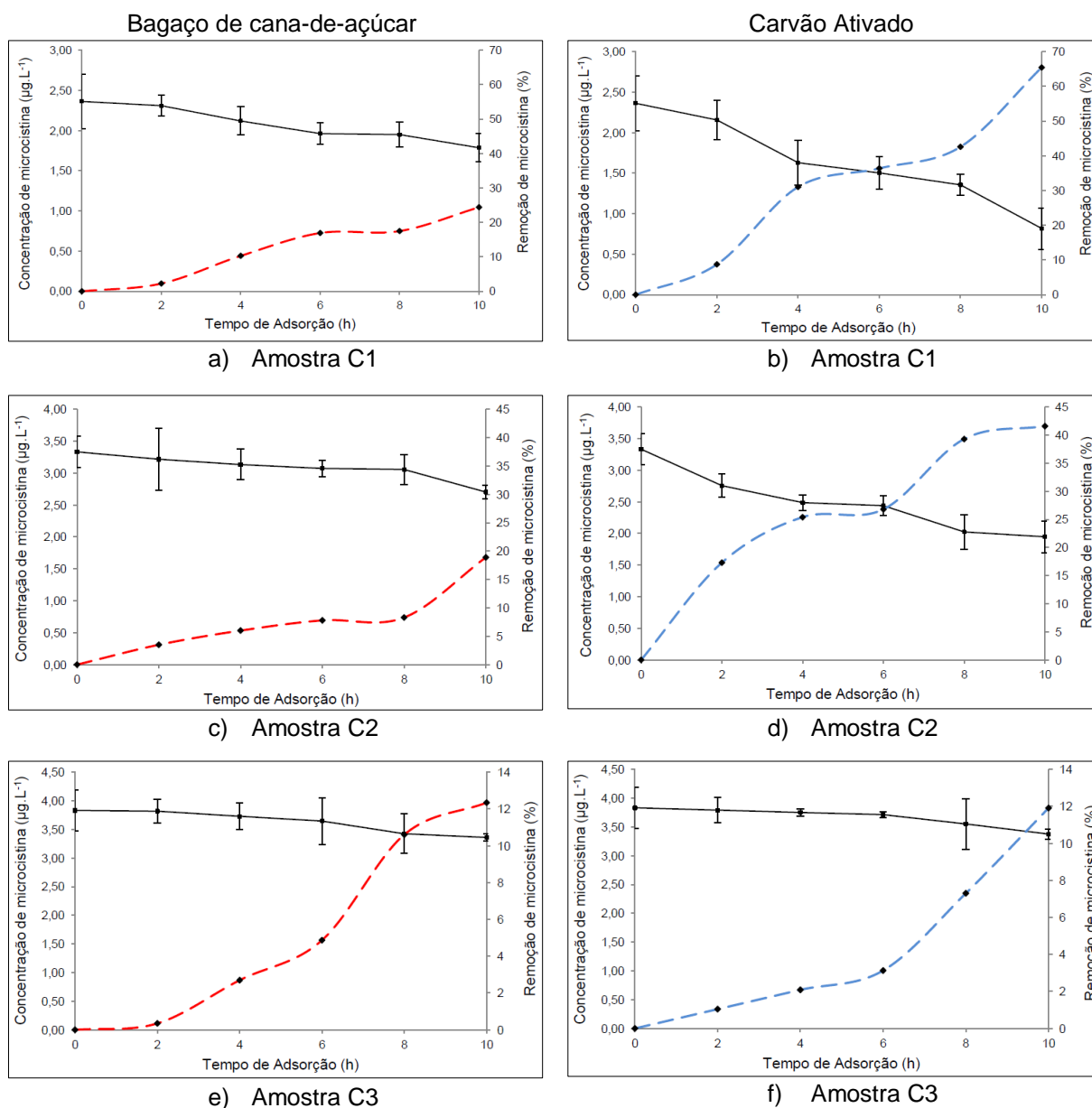


Figura 15 - Resultados dos Ensaios de Adsorção realizados com os materiais adsorventes.

NOTA 1: As linhas contínuas representam a variação da concentração de microcistina no tempo; e as barras representam o desvio padrão das amostras referente a n=3.

NOTA 2: As linhas pontilhadas representam a taxa de remoção de microcistina, sendo nas cores vermelhas o ensaio com bagaço de cana-de-açúcar e em azul o ensaio com carvão ativado.

Experimentalmente a maior remoção de microcistina foi verificada para a amostra C1 com o carvão ativado, com eficiência de 65% e com bagaço de cana-de-açúcar com eficiência de 24%.

Foram obtidas maiores eficiências para o carvão ativado, como já era esperado, pois a área superficial e o número de iodo deste material era maior que as

do bagaço. No estudo de Pyo e Moon (2005), a retenção de microcistina em carvão ativado com número de iodo e a área superficial similar ao carvão utilizado no trabalho apresentou remoção de 39% de microcistina-LR para concentração inicial de 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Essa taxa de remoção baixa de MC-LR para o carvão ativado comparada aos valores alcançados pelos estudos do Quadro 2, mostram que as características morfológicas do material adsorvente não eram específicas para retenção da toxina, sendo que o teor de umidade e o pH podem ter afetado a eficiência do processo.

No Quadro 3, pode-se observar que no estudo de Molica et al. (2013) a eficiência de remoção para MC-LR no bagaço de cana-de-açúcar foi de até 70%, no entanto foi feita ativação física no material, aumentando a área superficial interna. Em bagaço de cana sem ativação para retenção de paracetamol a eficiência foi de 23% no estudo de Belisário et al. (2011), revelando similaridade com os valores encontrados neste experimento.

Castro et al. (2014) compararam a utilização de bagaço de cana *in natura* e bagaço de cana-de-açúcar ativado na retenção do corante têxtil ultravioleta reativo 5 e obtiveram maior taxa de retenção para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* do que para o ativado, principalmente nos tempos iniciais de contato, o que também pode ser observado para retenção de microcistina no ensaio de adsorção realizado, pois há retenção quase linear nos tempos iniciais, seguida de dessorção até voltar a reter novamente.

5.3.2 Análise comparativa do ensaio de adsorção

A avaliação dos resultados obtidos nos ensaios de adsorção foi realizada quanto à normalidade da distribuição dos dados pelo teste de Kolmogorov-Smirnov, que indicaram dados normais para todos ($p > 0,20$). Desse modo, desenvolveu-se a análise paramétrica das diferenças entre as amostras através do ANOVA, complementada pelo teste de Tukey para $p \leq 0,05$.

As análises de variância das concentrações nas amostras que tiveram diferença significativa no tempo ($p \leq 0,05$) foram C1 para bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado e C2 no carvão ativado. As demais análises apresentaram variação

das médias de concentrações iguais no tempo ($p > 0,05$), ou seja, estatisticamente a variação da concentração nessas amostras é igual. Na Figura 16 são apresentados os gráficos dessa variação em relação às médias das concentrações no tempo.

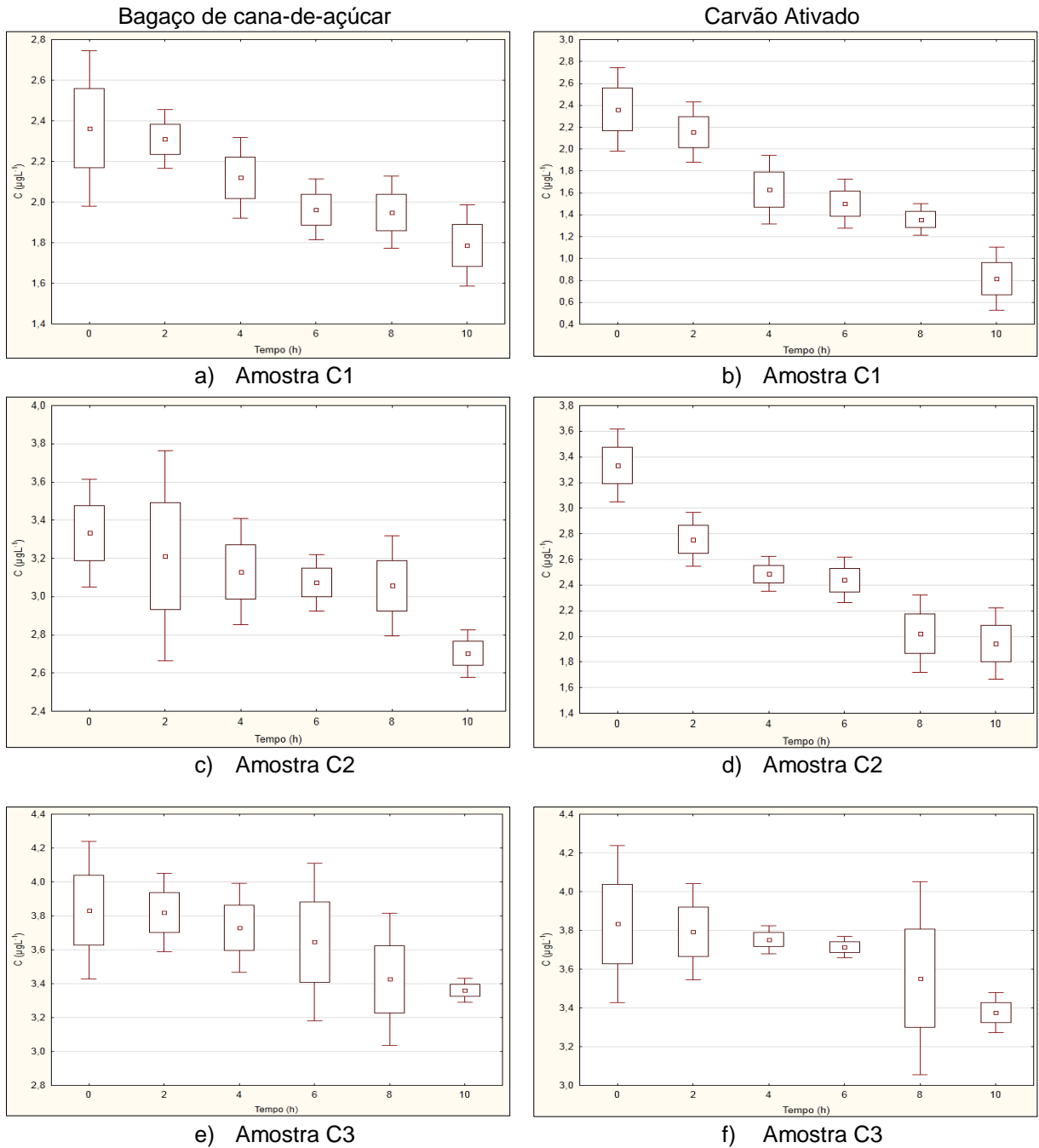


Figura 16 - Análise da variância dos Ensaios de Adsorção.

NOTA: barras correspondem à representação das médias com os devidos desvios padrões indicados.

Nas Figuras 17, 18 e 19 são apresentadas as amostras que tiveram diferença significativa na análise de variância e puderam ser obtida através do teste de Tukey.

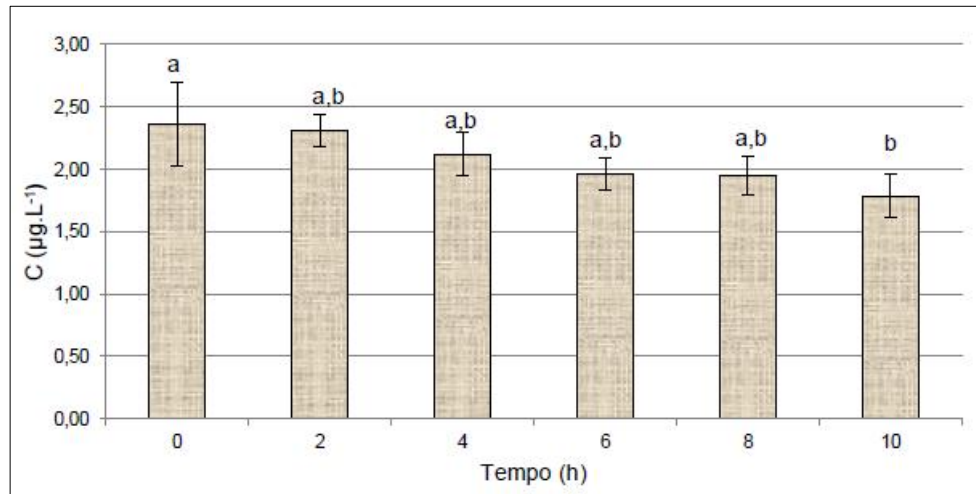


Figura 17 - Ensaio de adsorção da Amostra C1 no bagaço de cana-de-açúcar.
NOTA: As letras sobrescritas indicam as diferenças estatísticas obtidas pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

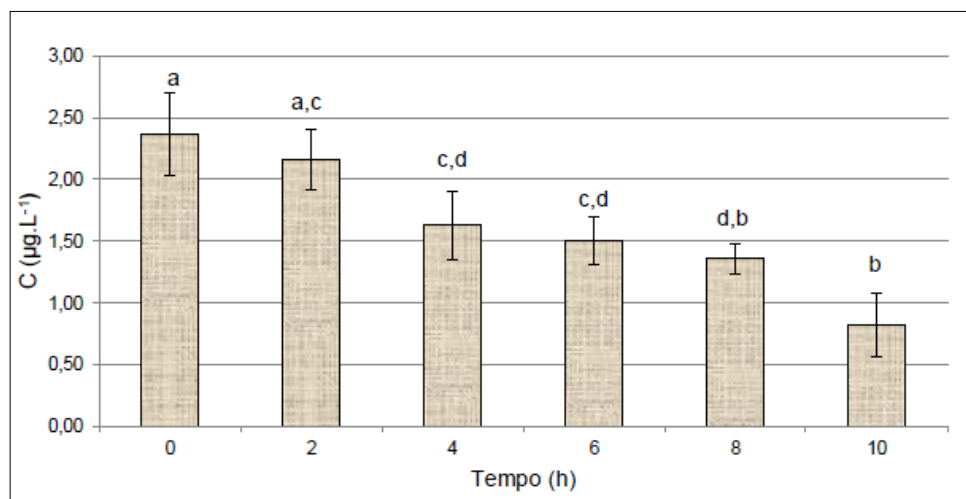


Figura 18 - Ensaio de adsorção da Amostra C1 no carvão ativado.
NOTA: As letras sobrescritas indicam as diferenças estatísticas obtidas pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

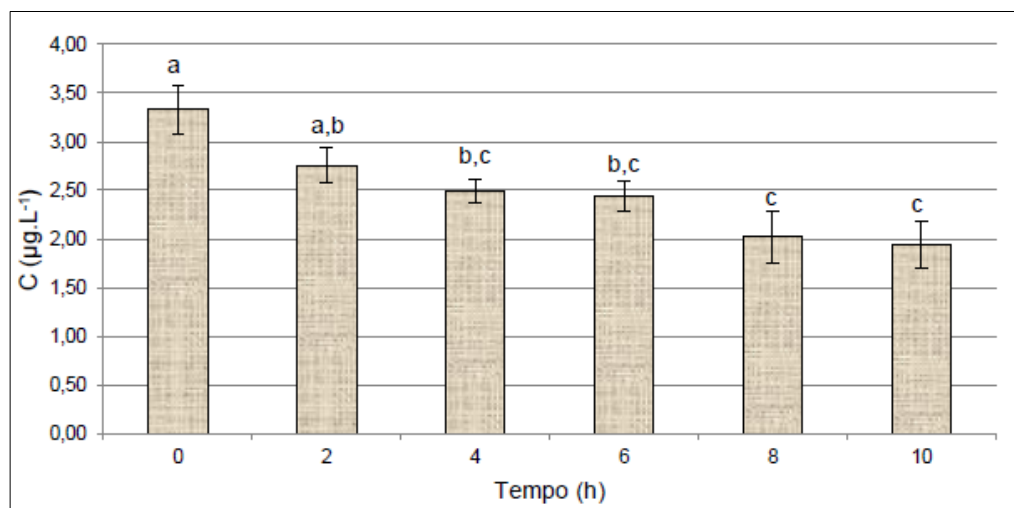


Figura 19 - Ensaio de adsorção da Amostra C2 no carvão ativado.

NOTA: As letras sobrescritas indicam as diferenças estatísticas obtidas pelo teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

A Amostra C1 no bagaço de cana-de-açúcar apresentou variação similar nas médias das concentrações nos tempos 2, 4, 6 e 8 h e divergente do intervalo de tempo da adsorção no tempo inicial e final.

A Amostra C1 no carvão ativado apresentou variação similar nas médias das concentrações nos tempos 2, 4 e 6 h, no tempo de 6 e 8 h; e divergente do intervalo de tempo da adsorção no tempo inicial e final.

A Amostra C2 no carvão ativado apresentou média das variações próximas nos tempos 4 e 6 h; e nos tempos 8 e 10 h; parcialmente parecidas nos tempos 2, 4 e 6 h; e divergente do intervalo de tempo da adsorção no tempo inicial. E que a taxa de remoção de microcistina não varia após 8 h, ou seja, seria interessante trabalhar com um tempo de adsorção menor.

Pode-se considerar que as amostras do ensaio de adsorção para o bagaço de cana-de-açúcar praticamente não tiveram mudança na taxa de remoção nos tempos, ou seja, foi mantida uma taxa média de retenção. Já para as amostras do carvão ativado ocorreram maior variação comparado ao bagaço de cana-de-açúcar.

5.4 ISOTERMAS DE LANGMUIR

Na Figura 20 são apresentadas as Isotermas de Langmuir nos ensaios de adsorção.

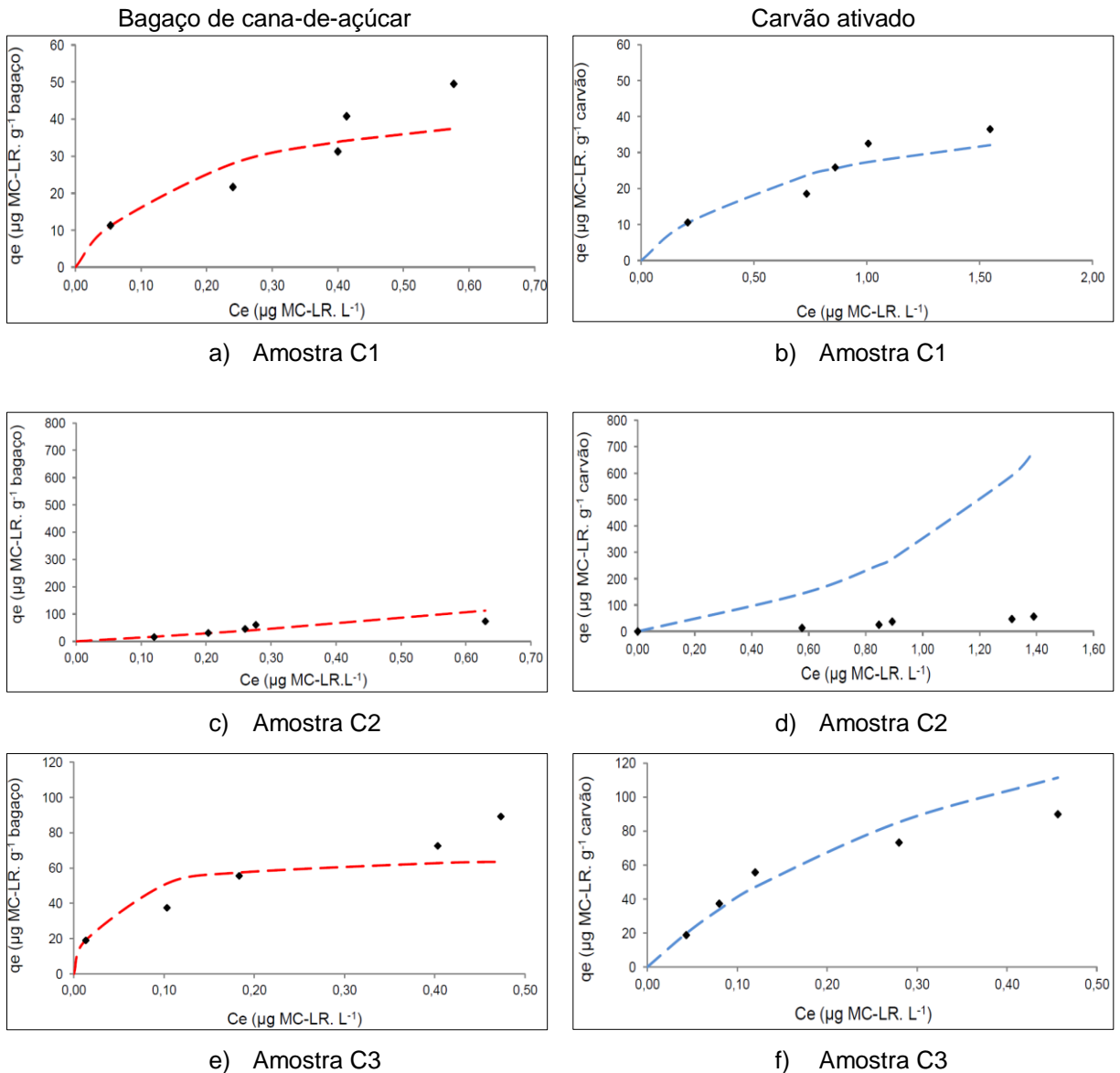


Figura 20 - Isotermas de Langmuir do ensaio de Adsorção: a) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C1, b) com carvão ativado para amostra C1, c) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C2, d) com carvão ativado para amostra C2, e) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C3, f) com carvão ativado para amostra C3.

As isotermas foram obtidas através da linearização dos dados experimentais da adsorção utilizando-se a Equação (3), que permitiu a obtenção das constantes da Isoterma de Langmuir, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Resultados das Constantes das Isotermas de Langmuir.

Amostra	Gráfico	Material adsorvente	C_o ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$q_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	b ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
C1	(a)	Bagaço	2,36	49,26	5,49	0,94
	(b)	Carvão		47,17	1,37	0,94
C2	(c)	Bagaço	3,33	-333,33	-0,40	0,95
	(d)	Carvão		-40,82	-0,45	0,93
C3	(e)	Bagaço	3,83	68,03	29,40	0,93
	(f)	Carvão		217,40	2,30	0,97

A capacidade de adsorção com melhor ajuste linear para Isoterma de Langmuir foi para a amostra C3 do carvão ativado $r^2=0,97$ e $q_{\text{máx}}=217,40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto que para o bagaço de cana-de-açúcar o melhor ajuste foi para amostra C1 com $r^2=0,94$ e $q_{\text{máx}}=49,26 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

A capacidade máxima de adsorção e a constante de adsorção da Isoterma de Langmuir para amostra C2 tanto para o ensaio com carvão ativado como para o bagaço de cana-de-açúcar apresentaram valores negativos, o que indica que o modelo de Langmuir não pode representar a capacidade de adsorção para essa amostra, o que pode ser confirmado através da Figura 5, o Tipo I deve representar a Isoterma de Langmuir; e os gráficos (a) e (b) da Figura 5 representam o Tipo III, o que não corresponde ao Modelo de Isoterma realizado.

Alguns valores de constantes de Isotermas de Langmuir obtidos por outros autores são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados das constantes de Langmuir obtidos por outros autores.

Material adsorvente	$q_{m\acute{a}x}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	b ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	Compostos adsorvidos	Autores
Bagaço de cana ativado	161,3	1,33	0,97	MC-LR	ALBUQUERQUE et al. (2008)
Carvão vegetal*	17.500	1.120	0,94	MC-LR	HUAN et al. (2007)
Carvão vegetal**	24.700	6.380	0,770	MC-LR	JULIO (2011)

* : área superficial= $950 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e número de iodo= $1020 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

** : área superficial= $1035 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$

Os valores encontrados no ensaio de adsorção das amostras C1 e C3 corresponderam aos valores das constantes para Isoterma de Langmuir de outros trabalhos da literatura científica da área, e as isotermas obtidas representaram o Tipo I da Figura 5.

5.5 ISOTERMAS DE FREUNDLICH

Na Figura 21 são apresentadas as Isotermas de Freundlich nos ensaios de adsorção.

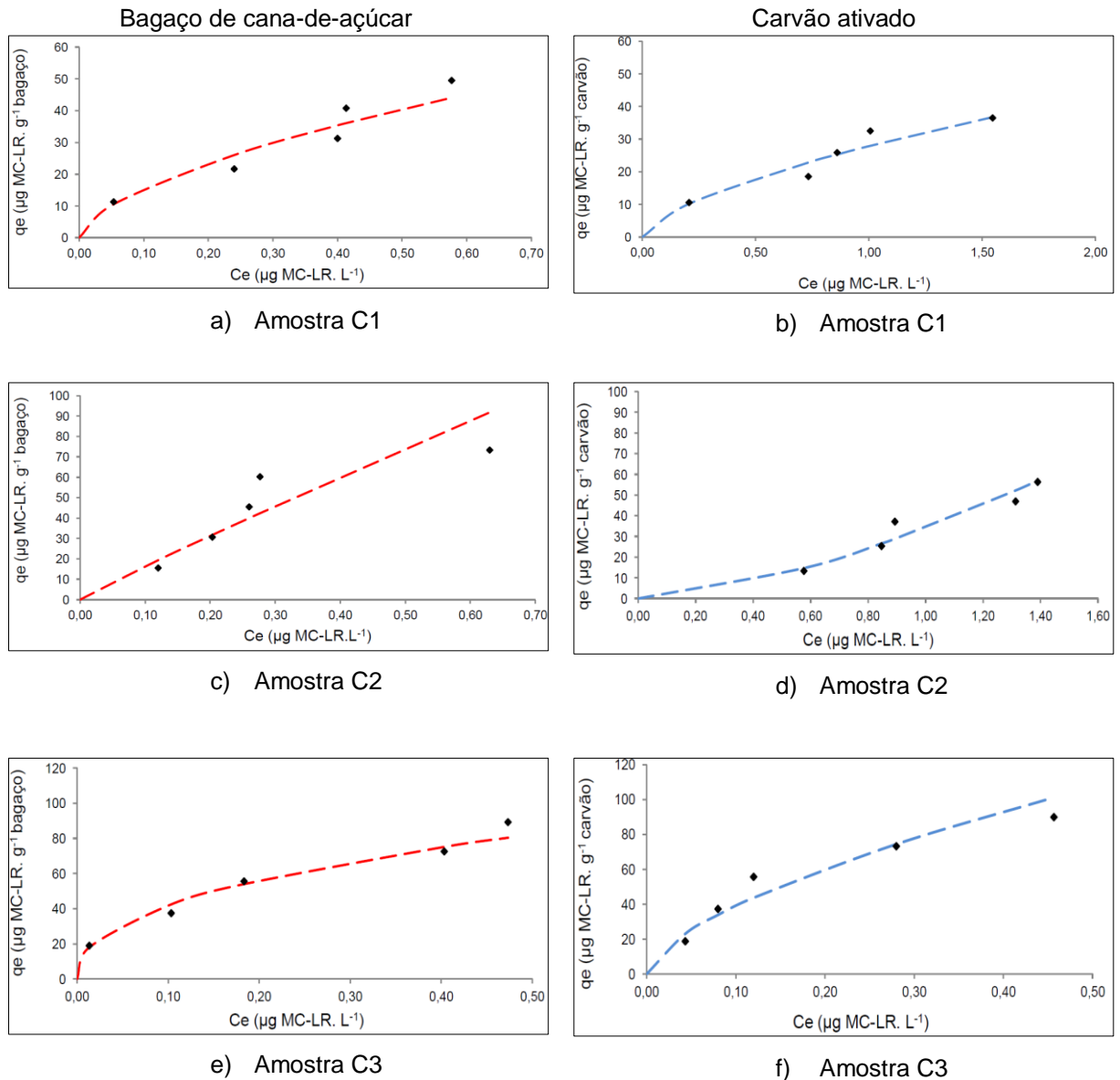


Figura 21 - Isotermas de Freundlich do ensaio de Adsorção: a) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C1, b) com carvão ativado para amostra C1, c) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C2, d) com carvão ativado para amostra C2, e) com bagaço de cana-de-açúcar para amostra C3, f) com carvão ativado para amostra C3.

As isotermas de Freundlich foram obtidas através da linearização dos dados experimentais da adsorção utilizando-se a Equação (5), que permitiu a obtenção das constantes da equação da Isoterma de Freundlich que são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados das Constantes das Isotermas de Freundlich.

Amostra	Gráfico	Meio adsorvente	C_o ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	k ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	n	R^2
C1	(a)	Bagaço	2,36	962,72	1,66	0,94
	(b)	Carvão		338,61	1,57	0,93
C2	(c)	Bagaço	3,33	214,44	1,06	0,84
	(d)	Carvão		0,83	0,65	0,93
C3	(e)	Bagaço	3,83	6047,84	2,37	0,98
	(f)	Carvão		2154,27	1,59	0,91

A capacidade de adsorção com melhor ajuste linear para Isoterma de Freundlich foi para o bagaço de cana-de-açúcar utilizando amostra C3 com $r^2=0,98$ e $k=6047,84 \mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto que para o carvão ativado o melhor ajuste foi para a amostra C1 e C2 com $r^2=0,93$; e $k=338,61 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $k=0,83 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

Os valores de n variaram entre 1 e 10 para todas as amostras, indicando que a adsorção foi favorável, exceto para C2 no carvão ativado, que ficou com valor menor que 1, que também apresentou um valor baixo de capacidade de adsorção.

A adsorção foi mais elevada para as amostras C3 tanto para bagaço de cana-de-açúcar como para o carvão ativado.

Alguns valores de constante de Isoterma de Langmuir obtidos por outros autores são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados das constantes de Freundlich obtidos por outros autores.

Material adsorvente	k ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	n	R ²	Compostos adsorvidos	Autores
Bagaço de cana ativado	1550	1,79	0,90	MC-LR	ALBUQUERQUE et al. (2008)
Carvão de osso*	430	1,88	-	microcistina	MÜLLER et al. (2009)
Carvão ativado**	1010	2,61	0,83	microcistina	KURODA et al. (2005)

*: área superficial= $126,4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e número de iodo= $98 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

-: não indicado no trabalho.

** : área superficial= $789,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e número de iodo= $845 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Percebe-se que os valores encontrados no ensaio de adsorção das amostras puderam corresponder aos valores das constantes para a Isoterma de Freundlich de outros trabalhos da literatura, visto que a concentração inicial de microcistina nesses trabalhos foi bem mais elevada

6 CONCLUSÃO

Os dados obtidos demonstraram o potencial adsorvente do bagaço de cana *in natura* para retenção de MC-LR, pois mesmo apresentando características não convencionais para os procedimentos de adsorção, foi observada taxa de retenção significativa ($p < 0,05$) do bagaço de cana-de-açúcar.

Com relação aos resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa, pode-se concluir que:

- A correta identificação do tipo de toxina produzida pela cianobactéria é importante para sua quantificação tanto pelo método CLAE como pelo Kit Elisa, devido aos diferentes comprimentos de onda que os tipos de toxinas podem emitir, no caso da MC-LR o comprimento de onda é o 232 nm;
- O bagaço de cana-de-açúcar por não ter sido submetido a qualquer tipo de ativação apresentou $1,28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área superficial interna; e conseqüentemente, sua característica era pouco comum comparada às de um carvão ativado; e mesmo assim o bagaço de cana-de-açúcar demonstrou seu potencial adsorvente para MC-LR;
- A maior taxa de retenção de 24% de MC-LR no bagaço de cana-de-açúcar ocorreu para menor concentração de toxina, no entanto para concentração maior de MC-LR a taxa de retenção foi 8% maior que do para carvão ativado;
- As amostras do ensaio de adsorção para o bagaço de cana-de-açúcar praticamente não tiveram mudança na taxa de remoção nos tempos ($p > 0,05$), ou seja, foi mantida uma taxa média de retenção. Já para as amostras do carvão ativado ocorreu maior variação comparada ao bagaço de cana-de-açúcar ($p \leq 0,05$);
- A isoterma que melhor representou os dados de adsorção foi a de Freundlich, que resultou na melhor correlação linear $r^2=0,98$; e na maior capacidade de adsorção tanto para o bagaço de cana-de-açúcar como para o carvão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a adsorção de MC-LR no bagaço de cana-de-açúcar em água destinada a consumo humano para verificar a eficiência do processo;

Realizar estudos de outros fatores intervenientes que possam influenciar na taxa de retenção da MC-LR no bagaço de cana-de-açúcar;

Verificar o potencial energético do bagaço de cana-de-açúcar após o processo de adsorção para aproveitamento em caldeiras e;

Avaliar o tempo de vida útil tendo em vista características adsorventes do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE JUNIOR, Eden C.de. **Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistina**. 2006. s.n. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E.C.; MÉNDEZ, M. O. A.; COUTINHO, A. R.; FRANCO, T. T. Removal of cyanobacteria toxins from drinking water by adsorption on activated carbon fibers. **Materials Research**. v. 11, n. 3, p. 371- 380, 2008.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2866: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, 1994.

_____. ASTM D 2867: Standard Test Method for Moisture in Activated Carbon, 2004.

_____. ASTM D 3838-1980: Standard Test Method for pH of Activated Carbon, 1999.

_____. ASTM D 5832: Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. NM 248: Agregados- Determinação da composição granulométrica, 2001.

_____. NBR 12073: Carvão ativado pulverizado- Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991.

_____. NBR 12076: Carvão ativado pulverizado- Determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991.

AZEVEDO, A.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-Brazil. **Toxicology**. v.181-182, p.441-446, 2002.

AZEVEDO, S.F.O.; VASCONCELOS, V.M. Toxinas de cianobactérias: causas e consequências para saúde pública. In: ZAGATTO, P.A; BERTOLETTI, E. (Ed.)

Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações. 2. ed. São Carlos: Rima, 2008.p.433-447.

AWWA- American Water Works Association. Water quality and treatment: a handbook on drinking water. 5.ed. USA: McGraw-Hill Inc.; 1999.

BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R.M.; BALTHAZAR, D. C.; PEREIRA, M. G.; RIBEIRO, A. V. F. N.; RIBEIRO, J. N.. Emprego de resíduo de bagaço de cana de açúcar descartado por usinas de álcool como agente removedor de paracetamol em meio aquoso sob agitação. **Revista Analytica.** n. 50, p. 54- 61, 2011.

BERNARDO, E.C.; EGASHIRA, R.; KAWASAKI, J. Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse. **Carbon.** v. 35, n. 9, p. 1217-1221, 1997.

BICUDO, C.E.M; MENEZES, M. **Gêneros de algas de águas continentais do Brasil: chave para identificação e descrições.**São Carlos: Rima, 2005.

BITTENCOURT-OLIVEIRA, M.C.; MOLICA, R. Cianobactéria invasora-aspectos moleculares e tecnológicos de *Cylindropermopsis raciborskii* no Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento.**n.30.p.82-90,jan/jun.2003. Disponível em:< <http://www.lcb.esalq.usp.br/publications/articles/2003/2003bcdn30p82-90.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2014.

BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial-** Fundamentos. v.1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2001.

BRANDÃO, Poliana C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 2006,147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia,Uberlândia, 2006.

BRASIL, C.P.; BRANDÃO, C.C.S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: **23º. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 8., 2005, Campo Grande. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/I-114.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. Brasília, 2003. 56p.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação Geral da Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria n.2914**, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemical Society**. v. 60, p. 309-319, 1938.

BULUT, Y.; AYDIN, H. A kinetics and termodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. **Desalination**, v.194, p. 259-267,2006.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. São Carlos: Rima, 2006. 118 p.

CALLEGARI-JACQUES, S. M. **Bioestatística-princípios e aplicações**. Porto Alegre: Artmed Editora S.A., 2003.

CARNEIRO, T.G.; LEITE, F. Cianobactérias e suas toxinas. **Revista Analytica**.n. 32, p. 36-41, dez 2007/jan 2008.

CASTRO, B.; CONTI, S.M.; OSHIRO, M.T.; SAKATA, S.K. Remoção do corante têxtil violeta reativo 5 utilizando bagaço de cana-de-açúcar nas formas bruta e ativa. In: **X Encontro Brasileiro sobre adsorção**. 5., 2014, Guarujá. Disponível em: <http://www2.unifesp.br/home_diadema/eba2014/br/resumos/R0056-1.PDF>. Acesso em: 01 set. 2014.

CEBALLOS, B.S.O.; AZEVEDO, S.M.O.; BENDATE, M.M.A. Fundamentos Biológicos e ecológicos relacionados às cianobactérias. In: PADUA, V.L. (Org). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por técnicas de tratamento de água para consumo**. Rio de Janeiro: ABES, 2006, p.23-81.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. London and New York: E & FN SPON-WHO, 1999. 416p.

CONAB-COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar**, Segundo Levantamento, v.1. Brasília, ago. 2014. Disponível em:<
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_08_28_08_52_35_boletim_cana_portugues_-_2o_lev_-_2014-15.pdf>. Acesso em: 01 set. 2014.

CONAB-COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Perfil do setor do açúcar e do álcool no Brasil**. v.5. Resp. Téc.: BRESSAN FILHO, A.; ANDRADE, R.A. Brasília, 2013. 88p. Disponível em:<
http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/13_10_02_11_28_41_perfil_su_cro_2012.pdf> . Acesso em: 01 set. 2014.

COOD, G.A.; MORRISON, L.F.; METCALF, J.S. Cyanobacterial toxins: risk management for health protection. **Toxicology and Applied Pharmacology**. v. 203, p. 264-272, 2005.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W.J. **Adsorption Technology & Design**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 288p.

CUBAS, K.G.; SANTOS JÚNIOR, G.J.; PAGIORO, T.A.; ASSIS, L.M. Avaliação do desempenho de carvões ativados usados na remoção de compostos orgânicos de águas naturais, provenientes de cianobactérias e suas toxinas. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. n. 14, p. 27-32, dez 2009.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L.P.S. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**.v.1. São Carlos: Editora LDIBE Ltda, 2008.878 p.

DONATI, C. DRIKAS, M.; HAYES, R.; NEWCOBE, G. Microcystin-LR adsorption by powered active carbon. **Water Research**. v. 28, p. 1735-1742, 1994.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do ex, plosive tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**. v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FERNANDES, L.F.; PACHECO, C.V.; LAGOS, P.E.D.; WOSIACK, A.C.; DOMINGUES, L. Cianobactérias e cianotoxinas. In: ANDREOLI, C.; CARNEIRO, C. (Ed.). **Gestão de mananciais de abastecimento público**. Curitiba: SANEPAR, 2005, p.367-388.

FRANCESCHINI, I. M.; BURLIGA, A. L.; REVIERS, B.; PRADO, J. F.; RÉZIG, S. H. **Algas: Uma abordagem filogenética, taxonômica e ecológica**. Porto Alegre: Artmed, 2010.

GONÇALVES, G.C.; MENDES, E.S.; PEREIRA, N.C.; SOUSA, J.C. Produção de carvão ativado a partir de bagaço e melaço de cana-de-açúcar. **Acta Scientiarum Technology**. v. 28, n.1., p. 21-27, jan/jun. 2006.

GORHAM, P.R.; MCLACHLAN, J.; HAMMER, U.T.; KIM, W.K. Isolation and culture of toxics strains of *Anabaena flos-aquae* (Lyngb) De Bréb. **International Verein. Theor. Angew. Limnol.**, v.15, p.796-804, 1964.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2.ed. Londres: Academic Press Inc., 1982.

HITZFELD, B.C.; HÖGER, S. J.; DIETRICH, D.R. Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment and human risk assessment. **Environmental Health Perspectives**. v.108, p.113-122, 2000.

HO, L.; LAMBLING, P.; BUSTAMANTE, H.; DUKER, P.; NEWCOMBE, G. Application of powered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Research**. v. 45, p.2954-2964, 2011.

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

IAP-INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Qualidade das águas**-Reservatórios do estado do Paraná no período de 2005 a 2009. Curitiba: Secretaria Estadual do Meio Ambiente do Estado do Paraná-SEMA. 124p. Disponível em: <http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/boletins/RELATORIO_AGUA/relatorio_RESE RVATORIOS_2005_2008.pdf>. Acesso em: 02 dez. 2014.

JACINAVICIUS, F. R.; GAMA JUNIOR, W. A.; AZEVEDO, M. T.P; SANT`ANNA, C .L. **Manual para cultivo de cianobactérias**. 32p. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. Instituto de Botânica- Núcleo de Pesquisa de Ficologia, São Paulo: 2013.

JAGUARIBE, E.F.; MEDEIROS, L.L.; BARRETO, M.C.S.; ARAUJO, L.P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babaçu, and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical engineering**. v. 22, n. 01, p. 41-47, jan/mar.2005.

JULIO, Maria F. J. L. Carbon key-properties for microcystin adsorption in drinking water treatment: Structure or surface chemistry? 2001. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Bioquímica)- Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova Lisboa, Lisboa, 2011.

KOPECKA, I.; PIVOKONSKY, M.; PIVOKONSKA, L.; HNATUKOVA, P.; SAFARIKOVA, J. Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. **Carbon**. v. 69, p. 595-608, 2014.

KURODA, E.K.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E.C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J.C. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: **23º. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 10., 2005, Campo Grande. Disponível em:<
http://tratamento44.dominiotemporario.com/R10/Lib/Image/art_2143621569_23congressoabes-i-072.pdf>

LAMBERT, T.W.; HOLMES, C.F.B.; HRUDEY, S.E. Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. **Water Research**. v.30, n.6, p.1411-1422, 1996.

LOUREIRO, L.F. **Avaliação de adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 129f. Dissertação (Mestrado Engenharia Ambiental)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MAPA-MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Cana-de-açúcar-saiba mais. Disponível em:< <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar/saiba-mais>>. Acesso em: 01 set. 2014.

MARCANTE, L. J. O. **Ambientes aquáticos da bacia do Rio Iguaçu: aspectos físicos, químicos e cianobactérias**.2013.143f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

MASSCHELEIN, W.J. **Adsorption**. Unit Processes in drinking water treatment. Nova ioque: Marcel Dekker Inc., 1992, p.321-363.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C. HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**.5.ed. Nova Iorque: McGraw Inc., 1999.

MEREL, S.; WALKER, D.; CHICANA, R.; SNYDER, S.; BAURES, E.; THOMAS, O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**. v.59, p. 303-327, 2013.

MILLER, G. T. **Ciência ambiental**. São Paulo: Thomson Learning, 2007.

MOLICA, R.J.R.; DUARTE, M.M.B.; AVELAR, F.P.; LIMA FILHO, N.M.; NEVES, C.C.L.; BARAÚNA, O.S.; SILVA, P.W.S.; LEONIDIO, T.O. Adsorção de Cianotoxinas em Diferentes Matrizes. In: **5º. Caderno de Pesquisa em Engenharia de Saúde Pública**. 2. ed. Brasília: Fundação Nacional de Saúde(FUNASA), 2013, p. 63-95.

MUCCIACITO, J.C. Conceitos e Aplicações do carvão ativado. **Revista e Portal Meio Filtrante**, Ano 5, Edição 22, set/out. 2006. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?id=254>>. Acesso em: 14 out. 2014.

MÜLLER, Carla C. **Avaliação da utilização de carvão ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. 2008. 120f. Dissertação (Mestrado em Ecologia)- Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MÜLLER, C.C.; RAYA-RODRIGUEZ, M.T.; CYBIS, L.F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.14, n.1, p. 29-38, jan/mar 2009.

PAERL, H.W.; PAUL, V. J. Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria. **Water Research**. v. 46, p. 1349-1363, 2012.

PANTELIC, D.; SVIRCEV, Z.; SIMEUNOVIC, J.; VIDOVIC, M.; TRAJKOVIC, I. Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. **Chemosphere**. v. 91, p. 421-441, 2013.

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

PRIMEIRA-PEDROZO, O.; COLPAS-CASTILLO, F.; MEZA-FUENTES, E.; FERNANDEZ-MAESTRE, R. Carbones activados a partir de bagazo de cana de açúcar y zuro de maíz para La adsorción de cádmio y plomo. **Revista Académica Colombiana de Ciencias**. v. 25, n. 136, p. 387-396, set. 2011.

PYO, D.; MOON, D. Adsorption of Microcystin LR by Activated Carbon Fibers. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. v. 26, n. 12, p. 2089-2092, 2005.

REZENDE, C.A.; LIMA, M.A.; MAZIERO, P.; AZEVEDO, E.R.; GARCIA, W.; POLIKAROV, I. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**. v.4, n. 54, p. 1-18, 2011.

RIBEIRO, A.V.F.N.; COSMO, P.C.; PEREIRA, M.G.; DALFIOR, B.M.; GONÇALVES, G.S.; LICINO, M.V.V.J.; ENDRINGER, D.; OLIVEIRA, J.P.; RIBEIRO, J.N. Use of sugarcane bagasse for adsorption of tetracycline in aqueous medium. **Indian Journal Applied Research**. v.4, n.1, p. 10-14, jan.2014.

ROEGNER, A.F.; BRENA, B.; GONZALEZ-SAPIENZA, G.; PUSCHNER, B. Microcystins in potable surface Waters: toxic effects and removal strategies. **Journal of Applied Toxicology**. v. 34, p.441-457, set. 2013.

SANCHES, S.M.; PRADO, E.L.; FERREIRA, I.M.; BRAGA, H.F.; VIEIRA, E.M. Presença da toxina microcistina em água, impactos na saúde pública e medidas de controle. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**. v. 33, p. 181-187, 2012.

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

SCHAEFFER, K. Carvão ativado- magia negra para o tratamento de água. **Água LatinoAmérica**. p.1-5, set/out. 2003. Disponível em: <<http://www.agualatinoamerica.com/docs/pdf/Intermedio.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2014.

SCHEER, Agnes P. **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação de Separação de Misturas Líquidas**. 2002. s.n. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SILVA, Paulo W. S. **Avaliação do processo de adsorção da microcistina-LR por carvão ativado**. 2005. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

SILVA, V.L.M.M.; GOMES, W.C.; ALSINA, O.L.S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.2,n.1., p.27-32, 2007.

SILVA, W.L.L.; OLIVEIRA, S.P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. **Scientia Plena**. V.8,n.9, p. 1-8, 2012.

SOARES, L.A.; ALEXANDRINO, A.C.; SOUZA, C.P.; DUARTE, M.M.L. Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar visando a produção de carvão ativado. In: **54º. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**. Química e sociedade: motores da sustentabilidade. 3., Natal, 2014. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/trabalhos_aceitos_detalhes,6241.html>. Acesso em: 01 nov. 2014.

UNICA-União da Indústria de cana-de-açúcar. **2º. Relatório de sustentabilidade do setor sucroenergético**. São Paulo: ÚNICA, jun.2011, 71p. Disponível em:<<http://www.unica.com.br/gri/>>. Acesso em: 01 set. 2014.

VERMEULEN, T.; KLEIN, G.; HIESTER, N. Adsorção e Troca iônica. In: **Manual de Engenharia Química**. Coord: PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. 5. Ed., Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1980, p. 2-12.

VIANA-VERONEZI, M.; 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 Ambiental**. v.14, n. 2, abr/jun. 2009.

VILLAR, Sátira B.B. L. **Avaliação da remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular**. 2012. 58f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)- Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

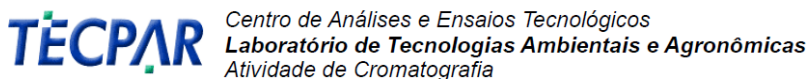
XAVIER, C.F.; DIAS, L.N.; BRUNKOW, R.F. Eutrofização. In: ANDREOLI, C.V; CARNEIRO, C. (Ed.) **Gestão integrada de mananciais de abastecimento eutrofizados**.Curitiba: Sanepar, 2005.

WESTRICKJ.A.; SZLAG, D.C.; SOUTHWELL, B.J.; SINCLAIR, J. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/ inactivation in drinking water treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v.397, n.5, p.1705-1714, jul.2010.

WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION . **Cyanobacterial Toxins: Microcystin-LR in Drinking-water**. In: Guidelines for drinking-water quality. v.2, Geneva, 1998.14 p.

ZAMYADI, A.; MACLEOD, S. L.; FAN, Y.; MCQUAID, N.; DORNER, S.; SAUVÉ, S.; PRÉVOST, M. Toxic cyanobacterial breakthrough and accumulation in a drinking water plant: A monitoring and treatment challenge. **Water Research**. v. 46. p. 1511-1523, 2012.

APÊNDICE A- LAUDO TECPAR- quantificação de microcistina



Resultados de Ensaios Cromatográficos

Solicitação de Serviço:			Data de Recebimento: 19/05/14	Data de conclusão: 28/05/2014	
Material: Amostra Aline			Identificação:		
<i>Ensaio</i>			<i>Resultado</i>		
<i>Parâmetro Analítico</i>	<i>leitura, µg/L</i>	<i>Diluição</i>	<i>média, µg/L</i>	<i>dp, µg/L</i>	<i>CV%</i>
Pura1					
MC-LR	68,1	2	136		
Pura1A					
MC-LR	5,83	1	5,8		
Pura1B					
MC-LR	4,26	1	4,3		
Pura 1C					
MC-LR	3,25	1	3,2		
Puro 1D					
MC-LR	1,64	1	1,6		
Puro 1E					
MC-LR	0,621	1	0,6		
Legenda: nd – não detectado em nível de; dp - desvio padrão da média; CV% - coeficiente de variação percentual.			Observação: curva analítica e demais informações pertinentes ao ensaio anexos à segunda via.		
Métodos analíticos: 1) Compostos orgânicos voláteis: IE LAQA 030 – Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis – VOCs; 2) Fenóis: IE LAQA 031 – Determinação de Fenóis Clorados; 3) Cianotoxinas: IE LAQA 032 – Determinação de Microcistina e Cilindrospermopsina; 4) Bromato, Clorito e Acrilamida: IE LAQA 029 - Determinação de Bromato, Clorito e Acrilamida; 5) HPA's: ISO 17993 – HPLC fluorescência; 6) Outros: *Acidos Haloaceticos : Método USEPA 557 Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water modificado para LC MS/MS					
Observações: Curva analítica pontos faixa "baixa": 0,5 , 1,0 2,0 5,0 10 20 ppb. Faixa alta: 1,0 2,0 5,0 10 20 50 100 ppb					
Técnico responsável:			Solicitante:		

Anexo 3 - Formulário de resultados de ensaios cromatográficos - FOIT LAAG 004/03, rev A, data: 09/07/2013, pág 1/1

Figura A 1 - Laudo do Tecpar de quantificação da amostra P1 pelo CLAE.

Resultados de Ensaios Cromatográficos

Solicitação de Serviço:		Data de Recebimento: 19/05/14	Data de conclusão: 28/05/2014		
Material: Amostra Aline		Identificação:			
Ensaio			Resultado		
<i>Parâmetro Analítico</i>	<i>leitura, µg/L</i>	<i>Diluição</i>	<i>média, µg/L</i>	<i>dp, µg/L</i>	<i>CV%</i>
Pura2					
MC-LR	62	10	620		
Pura2A					
MC-LR	4,85	1	4,8		
Pura2B					
MC-LR	2,31	1	2,3		
Pura 2C					
MC-LR	1,70	1	1,7		
Puro 2D					
MC-LR	6,74	1	6,7		
Puro 2E					
MC-LR	11,4	1	11,4		
Legenda: nd – não detectado em nível de; dp - desvio padrão da média; CV% - coeficiente de variação percentual.		Observação: curva analítica e demais informações pertinentes ao ensaio anexos à segunda via.			
Métodos analíticos: 1) Compostos orgânicos voláteis: IE LAQA 030 – Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis – VOCs; 2) Fenóis: IE LAQA 031 – Determinação de Fenóis Clorados; 3) Cianotoxinas: IE LAQA 032 – Determinação de Microcistina e Cilindropermopsina; 4) Bromato, Clorito e Acrilamida: IE LAQA 029 - Determinação de Bromato, Clorito e Acrilamida; 5) HPA's: ISO 17993 – HPLC fluorescência; 6) Outros: *Ácidos Haloacéticos : Método USEPA 557 Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water modificado para LC MS/MS					
Observações: Curva analítica pontos faixa "baixa": 0,5 , 1,0 2,0 5,0 10 20 ppb. Faixa alta: 1,0 2,0 5,0 10 20 50 100 ppb					
Técnico responsável:			Solicitante:		

APÊNDICE B- Curva de calibração Kit Elisa

Para montagem da curva de calibração do Kit Elisa utilizada, seguiram-se as instruções do manual do Kit, sendo que os padrões P0, P1, P2, P3, P4, P5 deveriam equivaler às seguintes concentrações: 0; 0,15; 0,40; 0,75; 1,00; 2,00 e 5,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$; e mais um Controle no valor 0,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Realizaram-se as leituras da absorbância desses padrões em triplicata nas placas do Kit Elisa; e os cálculos para montagem da equação da reta de calibração (C 1) tendo o eixo das abscissas representados pelo $\ln[C]$ e eixo das ordenadas pela medida da absorbância lida. Os cálculos são apresentados na Tabela B1 abaixo.

Tabela B 1 - Dados para cálculo da equação da reta de calibração do Kit Elisa.

Padrões	[C] $\mu\text{g.L}^{-1}$	$x=\ln[C]$	y=absorbância	x^2	xy
P0	0	X	-	-	-
P1	0,15	-1,8971	0,9525	3,5999	-1,8070
P2	0,40	-0,9162	0,7475	0,8394	-0,6848
Controle	0,75	-0,2876	0,6270	0,0827	-0,1803
P3	1,00	0	0,4330	0	0
P4	2,00	0,6931	0,2650	0,4804	0,1837
P5	5,00	1,6094	0,1320	2,5902	0,2124
Σ	-	-0,7923	3,1570	7,5926	-2,2760

n=6

Regressão Linear: $y = a + bx$

$$a = \frac{(\sum y \times \sum x^2) - (\sum x \times \sum xy)}{(n \times \sum x^2) - (\sum x)^2}$$

$$a = \frac{(3,1570 \times 7,5926) - [(-0,7923) \times (-2,2760)]}{(6 \times 7,5926) - (-0,7923)^2}$$

$$a = \frac{23,9628 - 1,8033}{45,5556 - 0,6277}$$

$$a = \mathbf{0,4934}$$

$$b = \frac{(n \times \sum xy) - (\sum x \times \sum y)}{(n \times \sum x^2) - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{[6 \times (-2,2760)] - [(-0,7923) \times 3,1570]}{(6 \times 7,5926) - (-0,7923)^2}$$

$$b = \mathbf{-0,2483}$$

$$y = \mathbf{0,4934 - 0,2483x} \quad (\text{C 1})$$

A equação (C 2) foi a utilizada para Cálculo da concentração de microcistina após leitura da absorbância na Placa do Kit Elisa.

$$C = e^{\frac{(y-0,4934)}{-0,2483}} \quad (\text{C 2})$$

APÊNDICE C- Quantificação de microcistina no Ensaio de Adsorção

As Tabelas C1, C2, C3 e C4 apresentam os cálculos do ensaio de adsorção da Amostra P2B, sendo C1 e C2 o ensaio com bagaço de cana-de-açúcar; e C3 e C4 com carvão ativado.

Tabela C 1 - Dados da concentração de microcistina em cada tempo do ensaio de adsorção da substituição da intensidade da absorbância na equação da curva de calibração do Kit Elisa

Tempo (h)	Intensidades	Cálculo	exp(cálculo)
0	0,271	0,895691	2,44902674
	0,251	0,976238	2,654452507
	0,323	0,686267	1,986286099
2	0,271	0,895691	2,44902674
	0,289	0,823198	2,277771937
	0,298	0,786951	2,196689092
4	0,308	0,746677	2,109977758
	0,286	0,83528	2,305459264
	0,328	0,66613	1,946688418
6	0,345	0,597664	1,817867509
	0,311	0,734595	2,08463806
	0,323	0,686267	1,986286099
8	0,351	0,5735	1,774466472
	0,316	0,714458	2,04307968
	0,316	0,714458	2,04307968
10	0,323	0,686267	1,986286099
	0,362	0,529199	1,697571245
	0,361	0,533226	1,704421806

Tabela C 2 - Dados para o desenvolvimento do gráfico entre tempo de adsorção e taxa de remoção de microcistina.

Tempo (h)	C _I	C _{II}	C _{III}	Média	Desvio Padrão	Remoção (%)
0	2,45	2,65	1,99	2,36	0,34	0,00
2	2,45	2,28	2,20	2,31	0,13	2,12
4	2,11	2,30	1,95	2,12	0,18	10,17
6	1,82	2,08	1,99	1,96	0,13	16,95
8	1,77	2,04	2,04	1,95	0,16	17,37
10	1,99	1,70	1,67	1,79	0,18	24,15

NOTA: C_I, C_{II} e C_{III}: leituras em triplicata da concentração de microcistina pelo Kit Elisa.

Tabela C 3- Dados da concentração de microcistina em cada tempo do ensaio de adsorção da substituição da intensidade da absorbância na equação da curva de calibração do Kit Elisa.

Tempo (h)	Intensidades	Cálculo	exp(cálculo)
0	0,271	0,895691	2,44902674
	0,251	0,976238	2,654452507
	0,323	0,686267	1,986286099
	0,325	0,678212	1,970351278
2	0,313	0,72654	2,067914218
	0,273	0,887636	2,42937962
	0,416	0,31172	1,365771805
4	0,331	0,654048	1,923309737
	0,377	0,468788	1,598055786
	0,368	0,505034	1,657042245
6	0,381	0,452678	1,572518087
	0,433	0,243254	1,275392696
	0,426	0,271446	1,311859809
8	0,437	0,227145	1,255011308
	0,393	0,40435	1,498327636
	0,582	-0,35683	0,699893975
10	0,604	-0,44543	0,640549475
	0,468	0,102296	1,107710874

Tabela C 4 - Dados para o desenvolvimento do gráfico entre tempo de adsorção e taxa de remoção de microcistina.

Tempo (h)	C _I	C _{II}	C _{III}	Média	Desvio Padrão	Remoção (%)
0	2,45	2,65	1,99	2,36	0,34	0,00
2	1,97	2,07	2,43	2,16	0,24	8,74
4	1,37	1,92	1,60	1,63	0,28	31,03
6	1,66	1,57	1,28	1,50	0,20	36,39
8	1,31	1,26	1,50	1,36	0,13	42,37
10	0,70	0,64	1,11	0,82	0,26	65,25

NOTA: C_I, C_{II} e C_{III}: leituras em triplicata da concentração de microcistina pelo Kit Elisa.

As Tabelas C5, C6, C7 e C8 apresentam os cálculos do ensaio de adsorção da Amostra P1C, sendo C5 e C6 o ensaio com bagaço de cana-de-açúcar; e C7 e C8 com carvão ativado.

Tabela C 5 - Dados da concentração de microcistina em cada tempo do ensaio de adsorção através da substituição da intensidade da absorbância na equação da curva de calibração do Kit Elisa.

Tempo (h)	Intensidades	Cálculo	exp(cálculo)
0	0,2160	1,117197	3,05627526
	0,1790	1,26621	3,547383287
	0,1900	1,221909	3,393659987
	0,1730	1,290375	3,63414746
2	0,2480	0,988321	2,686718552
	0,1950	1,201772	3,326005552
	0,2090	1,145389	3,143662881
4	0,2300	1,060814	2,8887201
	0,1920	1,213854	3,366434622
	0,203	1,169553	3,220552601
6	0,223	1,089005	2,971316842
	0,218	1,109142	3,031756537
	0,213	1,129279	3,093425639
8	0,237	1,032622	2,808419384
	0,199	1,185663	3,272854386
	0,2430	1,008458	2,74136922
10	0,2580	0,948047	2,580663968
	0,2390	1,024567	2,785889065

Tabela C 6 - Dados para o desenvolvimento do gráfico entre tempo de adsorção e taxa de remoção de microcistina.

Tempo (h)	C _I	C _{II}	C _{III}	Média	Desvio Padrão	Remoção (%)
0	3,06	3,55	3,39	3,33	0,25	0,00
2	3,63	2,69	3,33	3,21	0,48	3,60
4	3,14	2,89	3,37	3,13	0,24	6,01
6	3,22	2,97	3,03	3,07	0,13	7,81
8	3,09	2,81	3,27	3,06	0,23	8,18
10	2,74	2,58	2,79	2,70	0,11	18,92

NOTA: C_I, C_{II} e C_{III}: leituras em triplicata da concentração de microcistina pelo Kit Elisa.

Tabela C 7 - Dados da concentração de microcistina em cada tempo do ensaio de adsorção da substituição da intensidade da absorbância na equação da curva de calibração do Kit Elisa.

Tempo (h)	Intensidades	Cálculo	exp(cálculo)
0	0,2160	1,117197	3,05627526
	0,1790	1,26621	3,547383287
	0,1900	1,221909	3,393659987
	0,225	1,08095	2,947479691
2	0,243	1,008458	2,74136922
	0,258	0,948047	2,580663968
	0,279	0,863472	2,371378916
4	0,268	0,907773	2,478795745
	0,255	0,960129	2,612033081
	0,283	0,847362	2,333483142
6	0,279	0,863472	2,371378916
	0,254	0,964156	2,622573959
	0,352	0,569472	1,767334382
8	0,322	0,690294	1,99430177
	0,286	0,83528	2,305459264
	0,363	0,525171	1,690748219
10	0,326	0,674184	1,96243187
	0,299	0,782924	2,187859968

Tabela C 8 - Dados para o desenvolvimento do gráfico entre tempo de adsorção e taxa de remoção de microcistina.

Tempo (h)	C _I	C _{II}	C _{III}	Média	Desvio Padrão	Remoção (%)
0	3,06	3,55	3,39	3,33	0,25	0,00
2	2,95	2,74	2,58	2,76	0,19	17,12
4	2,37	2,48	2,61	2,49	0,12	25,23
6	2,33	2,37	2,62	2,44	0,16	26,73
8	1,77	1,99	2,31	2,02	0,27	39,34
10	1,69	1,96	2,19	1,94	0,25	41,74

NOTA: C_I, C_{II} e C_{III}: leituras em triplicata da concentração de microcistina pelo Kit Elisa.

As Tabelas C9, C10, C11 e C2 apresentam os cálculos do ensaio de adsorção da Amostra P1B, sendo C9 e C10 o ensaio com bagaço de cana-de-açúcar; e C11 e C12 com carvão ativado.

Tabela C 9 - Dados da concentração de microcistina em cada tempo do ensaio de adsorção da substituição da intensidade da absorbância na equação da curva de calibração do Kit Elisa.

Tempo (h)	Intensidades	Cálculo	exp(cálculo)
0	0,188	1,229964	3,421105531
	0,147	1,395087	4,035323971
	0,147	1,395087	4,035323971
2	0,156	1,35884	3,891676777
	0,176	1,278292	3,590503302
	0,151	1,378977	3,970837557
4	0,179	1,26621	3,547383287
	0,150	1,383004	3,9868619
	0,172	1,294402	3,648813087
6	0,190	1,221909	3,393659987
	0,187	1,233991	3,434911426
	0,142	1,415224	4,117406686
8	0,218	1,109142	3,031756537
	0,172	1,294402	3,648813087
	0,175	1,28232	3,604992803
10	0,191	1,217882	3,380019893
	0,198	1,18969	3,286062013
	0,189	1,225936	3,407355125

Tabela C 10 - Dados para o desenvolvimento do gráfico entre tempo de adsorção e taxa de remoção de microcistina.

Tempo (h)	C _I	C _{II}	C _{III}	Média	Desvio Padrão	Remoção (%)
0	3,42	4,04	4,04	3,83	0,36	0,00
2	3,89	3,59	3,98	3,82	0,20	0,26
4	3,55	3,99	3,65	3,73	0,23	2,61
6	3,39	3,43	4,12	3,65	0,41	4,70
8	3,03	3,65	3,60	3,43	0,34	10,44
10	3,38	3,29	3,41	3,36	0,06	12,27

NOTA: C_I, C_{II} e C_{III}: leituras em triplicata da concentração de microcistina pelo Kit Elisa.

Tabela C 11 - Dados da concentração de microcistina em cada tempo do ensaio de adsorção da substituição da intensidade da absorbância na equação da curva de calibração do Kit Elisa.

Tempo (h)	Intensidades	Cálculo	exp(cálculo)
0	0,188	1,229964	3,421105531
	0,147	1,395087	4,035323971
	0,147	1,395087	4,035323971
2	0,177	1,274265	3,576072038
	0,148	1,391059	4,019104845
	0,163	1,330648	3,783495846
4	0,163	1,330648	3,783495846
	0,170	1,302457	3,678322131
	0,162	1,334676	3,79876417
6	0,17	1,302457	3,678322131
	0,169	1,306484	3,693166026
	0,164	1,326621	3,768288889
8	0,212	1,133306	3,10590918
	0,178	1,270238	3,561698778
	0,150	1,383004	3,9868619
10	0,196	1,197745	3,31263738
	0,194	1,205799	3,33942767
	0,184	1,246073	3,476664296

Tabela C 12 - Dados para o desenvolvimento do gráfico entre tempo de adsorção e taxa de remoção de microcistina.

Tempo (h)	C _I	C _{II}	C _{III}	Média	Desvio Padrão	Remoção (%)
0	3,42	4,04	4,04	3,83	0,36	0,00
2	3,58	4,02	3,78	3,79	0,22	1,04
4	3,78	3,68	3,80	3,75	0,06	2,09
6	3,68	3,69	3,77	3,71	0,05	3,13
8	3,11	3,56	3,99	3,55	0,44	7,31
10	3,31	3,34	3,48	3,38	0,09	11,75

NOTA: C_I, C_{II} e C_{III}: leituras em triplicata da concentração de microcistina pelo Kit Elisa.