

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

PRISCILA TIEMI HIGUTI DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR POR
ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR E EM CARVÃO
ATIVADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2015

PRISCILA TIEMI HIGUTI DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR POR
ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR E EM CARVÃO
ATIVADO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito para a graduação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

CURITIBA

2015

PRISCILA TIEMI HIGUTI DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR POR
ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR E EM CARVÃO
ATIVADO**

Trabalho de Conclusão de Curso **aprovado** como requisito parcial à obtenção do grau de Tecnólogo em Processos Ambientais pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho

Departamento Acadêmico de Construção Civil (UTFPR)

Membro 2 – Prof. Dr. Markus Vinicius Liz

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Valma Martins Barbosa

Curitiba, 03 de março de 2015

Esta folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

RESUMO

NASCIMENTO, P.T.H. AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR POR ADSORÇÃO EM BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR E EM CARVÃO ATIVADO. 2015. 80f. (Graduação) - Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

O risco da ocorrência de cianobactérias com a consequente liberação de cianotoxinas em níveis superiores ao estabelecido na portaria MS 2914/2011 de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ronda os mananciais de abastecimento e as estações de tratamento de água de todo o Brasil. Atualmente já se sabe que a presença de cianobactérias não ocorre apenas em águas poluídas ou eutrofizadas. O sistema público convencional de tratamento da água é responsável pela remoção das cianobactérias e suas toxinas. No entanto, esse tratamento não é satisfatório no caso da cianotoxina se encontrar na forma dissolvida. Diante da possibilidade de aproveitar o bagaço de cana-de-açúcar visando à redução de custos e condições viáveis da implementação do processo de remoção de toxinas na água, 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 de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com três concentrações iniciais de microcistina-LR: 2,36, 3,33, 3,83 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no tempo total de 10 horas. Foi realizada também a caracterização físico-química dos adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção na remoção da microcistina-LR. O desempenho da adsorção foi avaliado pela capacidade de adsorção e pela eficiência da remoção de toxina. A melhor taxa de remoção foi de 65% para o carvão ativado para a concentração de 2,36 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina. Os resultados para o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* não alcançaram o limite inferior de concentração de microcistina de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ estabelecido na Portaria MS 2914/2011. Verificou-se também que o desempenho do bagaço de cana foi mais bem representado pelo Modelo da Isoterma de Freundlich e o carvão ativado pelo Modelo da Isoterma de Langmuir. Pode-se concluir que não é possível utilizar o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para remoção de microcistina no tratamento de água.

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

ABSTRACT

NASCIMENTO, P.T.H. REMOVAL OF MICROCYSTIN-LR BY ADSORPTION ON SUGARCANE BAGASSE AND ON ACTIVATED CARBON. 2015. 80f. (Graduation) – Course of Technology in Environmental Processes, Federal Technological University of Paraná, Curitiba, 2015.

The risk of the occurrence of cyanobacteria with the consequent release of cyanotoxins at levels above the established in the ordinance MS 2914/2011 $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ it is a problem the supply of water sources and water treatment plants throughout Brazil. Currently it is known that the presence of cyanobacteria occurs not only in polluted or eutrophic waters. The conventional public system of water treatment is responsible for removal of cyanobacteria and cyanotoxins. However, such treatment is not satisfactory in the case of cyanotoxin is in dissolved form. Regarding the possibility of using the sugarcane bagasse in order to reduce costs and viable conditions of implementation of the process of removing toxins in the water, this study aimed to investigate the use of sugarcane bagasse *in natura* for adsorption of microcystin-LR in comparison with the activated carbon. Adsorption experiments were carried out at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ with three initial concentrations of microcystin-LR: 2.36, 3.33, $3.83 \mu\text{g.L}^{-1}$ total time of 10 hours. It was also performed the physicochemical characterization of adsorbents used in adsorption experiments to remove microcystin-LR. The performance was evaluated by the adsorption capacity and adsorption by the toxin removal efficiency. The best removal rate was 65% for the activated carbon to the concentration of $2.36 \mu\text{g.L}^{-1}$ microcystin. The results for sugarcane bagasse *in natura* not reached the microcystin concentration lower limit of $1.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ established in the MS 2914/2011. The results for sugarcane bagasse *in natura* not reached the microcystin concentration lower limit of $1.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ established in the MS 2914/2011. It was also found that the performance of sugarcane bagasse was best represented by the model Freundlich isotherm and the activated carbon by model Langmuir isotherm. It can be concluded that it is not possible to use the sugarcane bagasse *in natura* for removal of microcystin-LR in water treatment.

Keywords: Microcystin-LR. Adsorption. Langmuir isotherm. Freundlich isotherm. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química da microcistina.....	19
Figura 2 -	Ilustração do processo de ativação química e remoção do agente ativante.....	27
Figura 3 -	Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros.....	28
Figura 4 -	Tipos de Isotermas de adsorção para caracterização de poros	28
Figura 5 -	Tipos de histereses em Isotermas de adsorção-dessorção gasosa e a relação com o formato do poro.....	29
Figura 6 -	Tipos de Isotermas de adsorção.....	32
Figura 7 -	Isoterma de Langmuir.....	34
Figura 8 -	Isoterma de Freundlich.....	36
Figura 9 -	Fotomicrografias das amostras dos adsorventes.....	54
Figura 10 -	Curva de calibração do Teste pelo Kit Elisa.....	58
Figura 11 -	Resultado do Ensaio de adsorção realizado com adsorventes.	60
Figura 12 -	Resultados das Isotermas de Langmuir.....	63
Figura 13 -	Resultados das Isotermas de Freundlich.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos tamanhos dos poros.....	28
Tabela 2 -	Série de peneiras Tyler para o carvão ativado.....	47
Tabela 3 -	Série de peneiras Tyler para o bagaço de cana-de-açúcar.....	47
Tabela 4 -	Valores médios e desvio-padrão dos resultados das análises físico-químicas de caracterização do Carvão Ativado Granular e do Bagaço de Cana.....	50
Tabela 5 -	Resultados dos diâmetros do Carvão Ativado através das análises de granulometria.....	52
Tabela 6 -	Resultados dos diâmetros do Bagaço de cana-de-açúcar através das análises de granulometria.....	52
Tabela 7 -	Características físico-químicas dos ensaios de adsorção.....	56
Tabela 8 -	Cálculo da quantificação e da remoção da microcistina-LR para o Bagaço de cana e para o Carvão Ativado para as três Amostras.....	59
Tabela 9 -	Resultados das Constantes das Isotermas de Langmuir.....	64
Tabela 10 -	Resultados das Constantes das Isotermas de Freundlich.....	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Quadro 1. Principais grupos de cianobactérias.....	16
Quadro 2 -	Gêneros de Cianobactérias e suas toxinas.....	18
Quadro 3 -	Principais Características da Adsorção Física e da Adsorção Química.....	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVO	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS	14
3.1.1 Cianobactérias	14
3.1.2 Cianotoxinas.....	16
3.1.3 Degradação das microcistinas	21
3.2 REMOÇÕES DE CIANOTOXINAS A PARTIR DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL.....	22
3.3 METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CIANOTOXINAS.....	23
3.4 CANA-DE-AÇÚCAR: BAGAÇO.....	24
3.5 CARVÃO ATIVADO	26
3.6 TEORIA DA ADSORÇÃO	30
3.6.1 Isoterma de Adsorção	32
3.6.1.1 Teoria de Langmuir	33
3.6.1.2 Teoria de Freundlich	35
4 METODOLOGIA	37
4.1 CARVÃO ATIVADO GRANULAR	37
4.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	37
4.3 Preparo da Solução para Teste de Adsorção	37
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA TOXINA.....	38
4.5 QUANTIFICAÇÃO DA TOXINA.....	38
4.6 DILUIÇÃO DA TOXINA	38
4.7 ANÁLISES FÍSICO–QUÍMICAS DOS MATERIAIS ADSORVENTES	39
4.7.1 pH.....	39
4.7.2 Densidade aparente	39
4.7.3 Teor de Umidade.....	40
4.7.4 Teor de Material Volátil	42
4.7.5 Teor de cinzas.....	43
4.7.6 Número de Iodo.....	44
4.7.7 Granulometria.....	46
4.7.8 Área Superficial	48
4.7.9 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	48
4.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	51
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	53
5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS SOLUÇÕES.....	55
5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	57
5.6 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	64
5.7 ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	67
6 CONCLUSÕES	69
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	70
REFERÊNCIAS	71
ANEXO A – LAUDO TECPAR – Caracterização da Toxina.	76

ANEXO B – LAUDO TECPAR – Quantificação de microcistina.....	77
APÊNDICE A – Dados da Granulometria do Bagaço de Cana-de-açúcar .	79

1 INTRODUÇÃO

O risco da ocorrência de cianobactérias com a consequente liberação de cianotoxinas em níveis superiores ao estabelecido na portaria MS 2914/2011 de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ronda os mananciais de abastecimento e as estações de tratamento de água de todo o Brasil. Atualmente já se sabe que a presença de cianobactérias não ocorre apenas em águas poluídas ou eutrofizadas.

A presença de uma concentração de cianobactérias acima do estabelecido pela portaria MS 2914/2011 em reservatórios de água para consumo humano pode provocar odor forte e sabor desagradável na água, problemas de entupimento de filtros nas estações de tratamento, aumento da dosagem de reagentes e consequentemente aumento do custo de produção. Entretanto, os mais preocupantes são os efeitos danosos à vida animal e à saúde humana que as cianotoxinas podem causar (SILVA, 2005).

No Brasil a cianobactéria mais comum nos reservatórios brasileiros é *Microcystis aeruginosa*, produtora da cianotoxina microcistina, que possui efeito hepatotóxico (MULLER, 2008).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS, 1996), as toxinas liberadas pelas cianobactérias nos mananciais de abastecimento podem chegar até à casa do consumidor. Estudos em laboratório comprovaram que técnicas base do sistema público convencional de tratamento da água são consideradas efetivas quando as toxinas se encontram na forma intracelular. No entanto, o mesmo tratamento não é satisfatório no caso da cianotoxina se encontrar na forma dissolvida (SILVA, 2005).

Em virtude dessa dificuldade de remoção das toxinas, vem sendo realizadas pesquisas em busca de métodos mais eficientes para remoção de toxinas produzidas por cianobactérias na água. O processo de adsorção está entre os mais aplicados e pesquisados para remoção de substâncias orgânicas dissolvidas na água (DONATI, 1994).

O processo de adsorção utilizando carvão ativado já é bastante aplicado em processos industriais de tratamento de água na remoção de partículas ou moléculas causadoras de cor, odor, turbidez e toxicidade.

O Brasil detém a maior safra de cana-de-açúcar do mundo, sendo a safra de 2014/2015 no Centro – Sul de 570.105 mil toneladas; e muitas vezes explora o resíduo dessa matéria prima para a produção de bioeletricidade-vapor e eletricidade- através da queima do bagaço (UNICA, 2015). Alguns estudos como Silva e Oliveira. (2012), Silva, Gomes e Alsina. (2007), Belisário (2011) e outros já verificaram a capacidade adsorvente do bagaço de cana-de-açúcar.

Diante da possibilidade de aproveitar o bagaço e assim visando à redução de custos e condições viáveis da implementação do processo de remoção de toxinas na água, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular e em bagaço de cana-de-açúcar, utilizando como substrato toxina de cultivo de *Microcystis aeruginosa*.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular e em bagaço de cana-de-açúcar, utilizando como substrato toxina de cultivo de *Microcystis aeruginosa*.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-quimicamente os adsorventes: carvão ativado granular e bagaço de cana-de-açúcar;
- Avaliar a eficiência do perfil de retenção de microcistina-LR pelo bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado e;
- Comparar as diferenças no perfil de adsorção dos adsorventes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS

3.1.1 Cianobactérias

As cianobactérias são organismos pertencentes à comunidade fito planctônica de mananciais superficiais. Na portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, no Artigo 4, as cianobactérias são definidas como:

“microrganismos procarióticos autotróficos, também denominados como cianofíceas (algas azuis), capazes de ocorrer em qualquer manancial superficial especialmente naqueles com elevados níveis de nutrientes (nitrogênio e fósforo), podendo produzir toxinas com efeitos adversos à saúde”.

Funasa (2003) define as cianobactérias ou cianofíceas como microrganismos aeróbios fotos autotróficos, necessitando somente de água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz. A fotossíntese é seu principal modo de obtenção de energia para o metabolismo, entretanto, sua organização celular demonstra que esses microrganismos são procariontes e, portanto, muito semelhantes bioquimicamente e estruturalmente às bactérias.

A origem das cianobactérias foi estimada em cerca de 3,5 bilhões de anos, sendo provavelmente os primeiros produtores primários de matéria orgânica a liberarem oxigênio elementar na atmosfera primitiva (PROSAB, 2006).

A capacidade de crescimento nos mais diferentes meios é uma das principais características das cianobactérias. Podem ser encontradas em águas continentais, em ambientes marinhos e até em ambientes polares, assim como solos úmidos. Entretanto, ambientes de água doce são os mais favoráveis para o crescimento de cianobactérias, visto que a maioria das espécies apresenta um melhor crescimento em água neutro alcalinas (pH 6 – 9) , temperatura entre 15 °C a 30 °C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

As cianobactérias são capazes de realizar fotossíntese em ambientes pouco adequados às células eucarióticas. Elas são adaptadas à vida em

ambientes aquáticos de grandes profundidades, devido à presença de ficocianina e ficoeritrina como seus pigmentos fotossintetizantes (FUNASA, 2003).

A cianobactéria tem a estrutura de uma bactéria: exibe parede celular (desprovida de celulose, constituída de polissacarídeos ligados a polipeptídios), membrana plasmática, cápsula ou bainha mucilagínosa, nucleóide, ribossomos, inclusões de fosfato, proteínas e lipídios (não possuem amido, possuem grânulos de cianofíceas – composto de reserva que forma grânulos de poliglucanos, semelhantes ao glicogênio), citoplasma e lamelas fotossintéticas (tilacóides), nas quais são encontrados os pigmentos fotossintetizantes (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

Ela não apresenta núcleo delimitado por carioteca; o material nuclear, o ácido desoxirribonucleico (DNA), localiza-se no centro do protoplasma, em região denominada nucleoplasma. Não possui organelas celulares, como complexo de Golgi, retículo endoplasmático, mitocôndrias e vacúolos, características essas comuns às bactérias, nas quais toda a água está uniformemente associada à matriz orgânica: esta pode ser a razão pela qual esses organismos se adaptam mais facilmente aos meios com pressão osmótica. Algumas cianobactérias, como *Microcystis* sp., *Gomphosphaeria* sp., *Gloetrichia* sp., *Anabaena* sp., e *Oscillatoria* sp., apresentam vacúolos gasosos (pseudovacúolos) associados à capacidade de controlar a flutuação da célula, o que permite que se mantenham em profundidade ótima em nutrientes, concentração de oxigênio e disponibilidade de luz (CALIJURI; ALVES; SANTOS, 2006).

No Brasil já foi registrada a ocorrência de pelo menos 20 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas, incluídas em 14 gêneros; sendo que a espécie *Microcystis aeruginosa* apresenta a distribuição mais ampla no Brasil e *Anabaena* é o gênero com o maior número de espécies potencialmente tóxicas (*A. circinalis*, *A. flos-aquae*, *A. planctonica*, *A. solitária* e *A. spiroides*) (FUNASA, 2003).

Embora hoje sejam mais conhecidas pela sua capacidade de sintetizar toxinas potentes, existem espécies benéficas e de aplicação biotecnológica (PROSAB, 2006).

O sistema de classificação das cianobactérias mais utilizado ainda hoje é o proposto por Ripka *et. al.* (1979), que divide as cianobactérias em quatro grupos, segundo a forma, a presença de bainhas de mucilagem e o padrão de divisão celular, apresentado no Quadro 1.

Grupo	Características	Exemplos
I	Unicelular, com células cilíndricas ou ovóides ou esféricas. Reprodução por fissão binária.	<i>Synechococcus</i> sp. <i>Gloeothece</i> sp. <i>Synechocytis</i> sp. <i>Microcystis</i> sp.
II	Unicelular que se multiplica por fissão múltipla.	<i>Dermocarpa</i> sp. <i>Xenococcus</i> sp. <i>Myxosarcina</i> sp.
III	Filamentosa, sem formação de heterocistos e um só plano de divisão.	<i>Spirulina</i> sp. <i>Oscillatoria</i> sp. <i>Pseudoanabaena</i> sp.
IV	Filamentosa com heterocistos e um só plano de divisão.	<i>Anabaena</i> sp. <i>Nodularia</i> sp. <i>Nostoc</i> sp.
V	Filamentosa com heterocistos e com mais de um plano de divisão.	<i>Chlorogloopsis</i> sp. <i>Fischerella</i> sp. <i>Stigonema</i> sp.

Quadro 1. Principais grupos de cianobactérias.

Fonte: adaptada de Ripka *et. al.* (1979).

3.1.2 Cianotoxinas

Na portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, no Artigo 4, as cianotoxinas são definidas como:

“toxinas produzidas por cianobactérias que apresentam efeitos adversos à saúde por ingestão oral, incluindo: a) microcistinas – hepatotoxinas heptapeptídicas cíclicas produzidas por cianobactérias, com efeito potente de inibição de proteínas fosfatases dos tipos 1 e 2A e promotoras de tumores; b) cilindrospermopsina – alcaloide guanidínico cíclico produzido por cianobactérias, inibidor de síntese proteica, predominantemente hepatotóxico, apresentando também efeitos citotóxicos nos rins, baço, coração e outros órgãos; e c) saxitoxinas – grupo de alcaloides carbamatos neurotóxicos produzido por cianobactérias, não-sulfatados (saxitoxinas) ou sulfatados (goniautoxinas e C – toxinas) e derivados decarbamil, apresentando efeitos de inibição da condução nervosa por bloqueio dos canais de sódio”.

Vários gêneros e espécies de cianobactérias que formam florações produzem toxinas. As toxinas de cianobactérias, que são conhecidas como cianotoxinas, constituem uma grande fonte de produtos naturais tóxicos produzidos por esses microrganismos e, embora ainda não estejam devidamente esclarecidas às causas da produção dessas toxinas, têm-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra herbivoria, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2006). A maioria corresponde a endotoxinas, ou seja, depois de sintetizadas no citoplasma celular, ficam dentro da célula e só são liberadas na água quando ocorre a lise ou morte celular. Já as cilindrospermopsina podem ser excretadas pela célula mesmo em condições fisiológicas normais (PROSAB, 2006).

Algumas dessas toxinas, que são caracterizadas por sua ação rápida, causando a morte de mamíferos por parada respiratória após poucos minutos de exposição, têm sido identificadas como alcaloides ou organofosforados neurotóxicos. Outras atuam menos rapidamente e são identificadas como peptídeos ou alcaloides hepatotóxicos (FUNASA, 2003).

De acordo com suas estruturas químicas, as cianotoxinas podem ser incluídas em três grandes grupos: os peptídeos cíclicos, os alcaloides e os lipopolissacarídeos. Entretanto, por sua ação farmacológica, as duas principais classes de cianotoxinas até agora caracterizadas são: neurotoxinas e hepatotoxinas (PROSAB, 2006).

Além dessas, alguns gêneros de cianobactérias também podem produzir toxinas irritantes ao contato. Essas toxinas têm sido identificadas como

lipopolissacarídeos (LPS) que são também comumente encontrados nas membranas celulares de bactérias Gram negativas. Esses LPS são endotoxinas pirogênicas, porém, os poucos estudos disponíveis indicam que os lipopolissacarídeos produzidos por cianobactérias são menos tóxicos que os de outras bactérias como, por exemplo, *Salmonella* (FUNASA, 2003).

No Quadro 2 são apresentados os principais gêneros de cianobactérias de acordo com o tipo de toxinas produzidas.

Gênero de Cianobactérias	Toxinas Produzidas
	Neurotoxinas
<i>Anabaena</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Oscillatoria (Planktothrix)</i>	Anatoxina-a, Homo-anatoxina-a
<i>Anabaena</i> , <i>Oscillatoria</i> <i>(Planktothrix)</i>	Anatoxina-a(s)
<i>Anabaena</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Oscillatoria (Planktothrix)</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Lyngbya</i>	Saxitoxinas – <i>Paralytic Shellfish Poisons</i>
	Hepatotoxinas
<i>Aphanizomenon</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Umezakia</i>	Cilindrospermopsina
<i>Anabaena</i> , <i>Aphanocapsa</i> , <i>Hapalosiphon</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Nostoc</i> , <i>Oscillatoria (Planktothrix)</i>	Microcistinas
<i>Nodularia (agua salobra)</i>	Nodularinas
	Toxinas irritantes à pele
<i>Lyngbya (marinha)</i>	Debromoaplisiatoxina, Lingbiatoxina
<i>Schiizothrix</i>	Aplisiatoxina

Quadro 2. Gêneros de Cianobactérias e suas toxinas.

Fonte: Albuquerque Junior, (2006).

A cianotoxina de interesse neste trabalho é a microcistina, caracterizada como uma hepatotóxina, toxina do fígado, pois atua nas células hepáticas (hepatócitos) (PROSAB, 2006).

As microcistinas são peptídeos cíclicos formados por sete aminoácidos (heptapeptídeos cíclicos) de pesos moleculares entre 800 e 1100. Essas toxinas são caracterizadas de acordo com o arranjo dos aminoácidos na molécula e podem levar a morte em algumas horas por hemorragia no fígado (CARNEIRO e LEITE, 2007). Na Figura 1 é apresentada a estrutura química da microcistina.

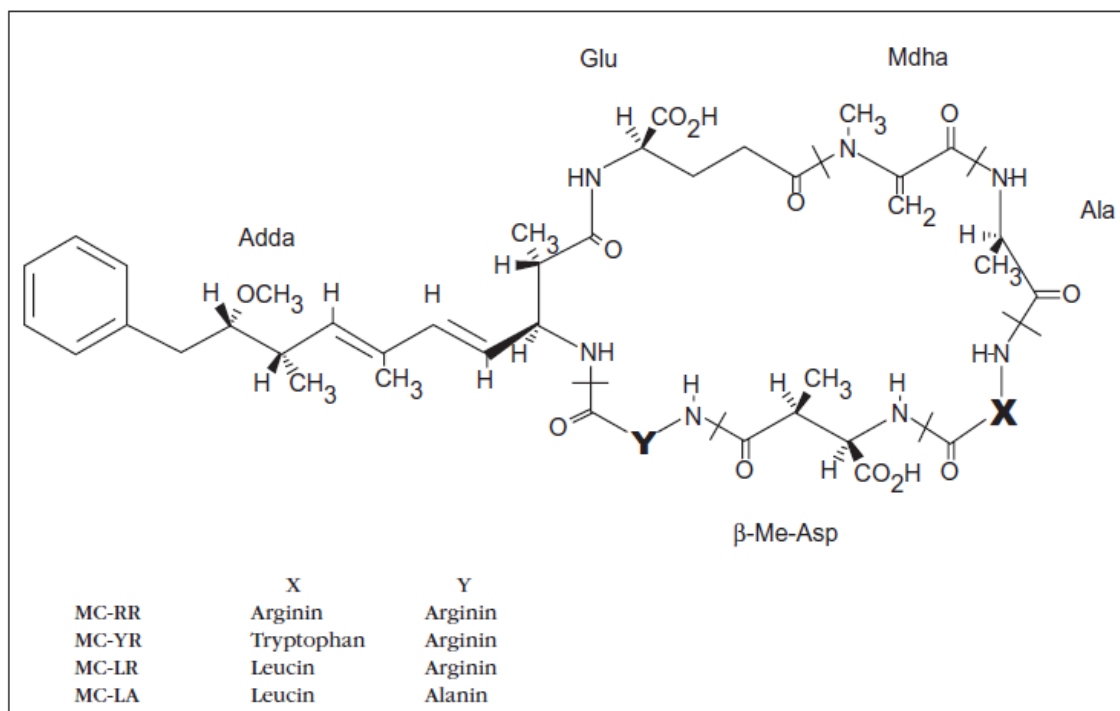


Figura 1. Estrutura química da microcistina.

Fonte: CARNEIRO e LEITE, 2007.

As intoxicações mais frequentes provocadas por cianobactérias são devidas as hepatotóxicas por elas produzidas. As hepatotóxicas promovem uma desorganização do citoesqueleto dos hepatócitos, aonde chegam por meio de receptores dos ácidos biliares, o que provoca uma retração dos mesmos com conseqüente aumento dos espaços intercelulares. Também as células dos

capilares sinusoidais se retraem, passando o sangue a fluir dos capilares para os espaços intercelulares formados, o que provoca lesões tecidulares e, muitas vezes, choque hipovolêmico no fígado (CARMICHAEL, 1992).

Estudos demonstraram que as microcistinas, são potentes inibidores das fosfatases proteicas do fígado, enzimas que em conjunto com as cinases proteicas regulam o mecanismo de fosforilação e defosforilação das proteínas, desempenhando um papel importante na divisão celular. A inibição das fosfatases desregula o equilíbrio de fosforilação-defosforilação levando a um aumento da proliferação celular. Deste modo frente à exposição a doses não letais, a hepatoxina pode vir a ser carcinogênica (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2006).

A toxicidade das microcistinas em animais de laboratório apresenta uma dose letal 50% ou DL50 (quantidade mínima necessária para provocar a morte em 50% dos indivíduos da população-teste) por injeção intraperitoneal (i.p.) entre 50 e 1.200 µg/Kg de peso corpóreo por injeção intraperitoneal e entre 5.000 e 10.900 µg/Kg de peso corpóreo por administração oral (PROSAB, 2006).

Baseado em estudos de toxicidade oral em níveis subcrônicos, realizados com camundongos e com porcos (apud Fawell *et. al.* 1994; Falconer *et. al.* 1994 - FUNASA 2003) foi estabelecida como ingestão diária aceitável, para microcistina – LR, o valor de 0,04 µg/Kg de peso corpóreo.

A partir desse valor, um limite máximo aceitável de 1 µg/L de microcistinas em água para consumo humano foi adotado pela OMS e incorporado no adendo das Normas para Qualidade da Água Tratada publicado em 1998 (“*Guideline for Drinking Water Quality*, WHO – 1998) e incluído na quarta edição do “*Guideline for Drinking Water Quality*, WHO – 2011”. Para o estabelecimento desse limite foi utilizada a Equação 1:

$$\text{Valor máximo aceitável} = (\text{TDI} \times \text{pc} \times \text{P})/\text{V} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

TDI = 0,04 µg/Kg de peso corpóreo – ingestão diária aceitável (“*tolerable daily intake*”);

pc = 60 Kg – média de peso corpóreo de um indivíduo adulto;

$P = 0,8$ – proporção da ingestão diária total de água tratada;

$V = 2$ – volume de água, em litros, ingerido por dia.

Assim, valor máximo aceitável = $(0,04 \times 60 \times 0,8)/2 = 0,96 \mu\text{g/L} \sim 1 \mu\text{g/L}$.

Existem catalogadas atualmente cerca de 80 variantes de microcistinas sendo que apenas quatro delas (Microcistina – LR, RR, LA e YR) são motivo de preocupação especial para US Environmental Protection Agency (US EPA) e entre elas a mais conhecida e a Microcistina – LR, produzida pela espécie *Microcystis aeruginosa*. A maior parte dos episódios de envenenamento causada por cianobactérias e devida à presença desta toxina em água, motivo pela qual é tão explorada por pesquisas científicas; além de ser uma das poucas microcistinas comercialmente disponível na forma de padrão analítico (WESTRICK *et. al.*, 2010; ALBUQUERQUER JUNIOR, 2006).

3.1.3 Degradação das microcistinas

A microcistina possui uma estrutura peptídica cíclica a qual lhe confere estabilidade e resistência a hidrólise química e oxidação, em pH próximo da neutralidade. Além disso, microcistinas mantêm sua toxicidade mesmo após a fervura. Em condições naturais, no escuro, as microcistinas podem persistir por meses ou anos. Em temperaturas elevadas, 40 °C, e condições de pH alto ou baixo, foram observadas hidrólises lentas, sendo necessário aproximadamente 10 semanas em pH 1 e mais de 12 semanas em pH 9 para a degradação de cerca de 90 % da concentração total das microcistinas (FUNASA, 2003).

Apesar das microcistinas serem resistentes a diversas peptidases de eucariontes e bactérias, elas são suscetíveis à degradação por algumas bactérias encontradas naturalmente em rios e reservatórios. Bactérias capazes de degradar microcistinas já foram isoladas de vários ecossistemas aquáticos e efluentes de esgotos. Este processo pode levar à degradação de 90 % do total de microcistinas entre 2 a 10 dias, os principais fatores que influenciam são a concentração inicial dessas toxinas e a temperatura da água (FUNASA, 2003).

3.2 REMOÇÕES DE CIANOTOXINAS A PARTIR DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL

A presença de algas e cianobactérias na água bruta aduzida as estações de tratamento pode causar problemas operacionais em varias etapas de tratamento, tais como: dificuldade de coagulação e floculação, baixa eficiência do processo de sedimentação, colmatação dos filtros e aumento da necessidade de produtos para a desinfecção (FUNASA, 2003).

Como consequência desses problemas operacionais, verifica-se, geralmente, a redução na eficiência dos processos de tratamento e o surgimento de problemas na água tratada associados à presença de algas, cianobactérias e seus subprodutos extracelulares. A saber:

- Sabor e odor;
- Formação de trihalometanos;
- Corrosão de unidades do sistema de abastecimento;
- Toxinas.

As cianotoxinas encontram-se predominantemente no interior das células sadias das cianobactérias tóxicas, sendo conhecidas como toxinas intracelulares. Quando em condições normais uma pequena proporção dessas toxinas é liberada pelas células viáveis para a água são conhecidas como toxinas extracelulares. Quando ocorre a lise da célula, seja pelo decaimento natural ou pela ação de ruptura das células exercidas por agentes químicos como o sulfato de cobre e oxidantes, a toxina intracelular é significativamente liberada para a coluna de água (FUNASA, 2003).

Os processos de tratamento de água para abastecimento público devem ser capazes de remover as células sadias, de não promover a lise dessas células, e ainda remover a fração dissolvida das cianotoxinas (toxinas extracelulares) (PROSAB, 2006).

A remoção das cianobactérias tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, os quais possuem diversas técnicas de possíveis soluções. Existem trabalhos com uso de filtros rápidos de pequena granulometria sem prévia coagulação (NAGAVI e MALONE, 1986), utilizando etapa de pré-oxidação com cloro, ozônio e outros oxidantes (JANSSENS, MUS, DELIRE

1988, PETRUSEVSKI, VAN BREEMEN, ALAERTS, 1996, LAGE FILHO e FERREIRA FILHO, 1997). Outra opção recomendada é a flotação por ar dissolvido seguida de filtração rápida (HYDE *et. al.*, 1977, EDZWALD e WINGLER, 1990, EDZWALD, 1993, JANSSENS e BUEKENS, 1993, REALI e GIANOTTI, 1993). Esse processo, pela característica do seu pré-tratamento (coagulação – floculação), é também eficiente na remoção da matéria orgânica dissolvida (GEHR, SWARTZ, OFFFRINGA, 1993).

Por outro lado, são poucos os que abordam a remoção da fração extracelular das cianotoxinas. A maioria dos trabalhos publicados aborda a remoção de cianotoxinas em uma única etapa de tratamento e são poucos os que avaliam as sequências de tratamentos, que podem envolver a coagulação – floculação e alguma etapa de clarificação (sedimentação, flotação e filtração rápida). Outro aspecto negativo é que a maioria dos trabalhos são realizados em escala de laboratório ou instalações piloto, sendo poucos os resultados obtidos em escala real (FUNASA, 2003).

Um exemplo de floração de *Microcystis* em reservatórios é a represa de Barra Bonita, que em 2006 foram detectados valores de microcistina de aproximadamente $400 \mu\text{g.L}^{-1}$ (CETESB, 2013).

3.3 METODOLOGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CIANOTOXINAS

Métodos para detecção, identificação e quantificação de cianotoxinas podem variar de acordo com a sofisticação e o tipo de resposta. Em campo, testes rápidos e de baixo custo podem ser empregados para avaliação do grau de risco de uma floração e direcionar possíveis medidas para serem tomadas. Porém, as técnicas analíticas mais sofisticadas podem determinar com maior precisão a identidade e quantidade das cianotoxinas. Os métodos analíticos hoje disponíveis para esse fim se dividem em físico-químicos: HPLC – UV, HPLC – PDA, eletroforese capilar, LC/MS; bioquímicos: ensaio de inibição de fosfatase, ensaio de inibição de acetilcolinesterase, ELISA; ou biológicos: bioensaios, teste de toxicidade (CARNEIRO e LEITE, 2007).

No Brasil, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre a classificação dos corpos de água, além de estabelecer condições e padrões de lançamentos de efluentes, incluindo limites de densidade de cianobactérias de 20.000 cel/mL ou 2 mm³/L. A Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, por sua vez, estabelece procedimentos e responsabilidade relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, através de parâmetros microbiológicos, físicos e químicos, além de recomendar e estabelecer valores aceitáveis para cianobactérias e cianotoxinas (microcistinas, saxitoxinas e cilindrospermopsinas).

Entretanto, a quantificação dessas cianotoxinas tem sido prejudicada devida baixa disponibilidade de padrões analíticos. Iniciativas internacionais estão buscando a preparação de materiais de referência certificados no Brasil e exterior. Para o desenvolvimento desses padrões analíticos algumas operações se fazem necessárias como: (a) extração de toxinas a partir de culturas em larga-escala de cianobactérias ou a partir de ocorrência naturais (florações ou *blooms*); (b) purificação por métodos preparativos de separação; (c) determinação da pureza e estudos de estabilidade; (d) preparação de soluções estoque concentradas, seguida de precisas diluições para a obtenção de soluções finais de concentrações conhecidas; (e) fracionamento em ampolas e certificação do produto através de métodos analíticos validados (CARNEIRO e LEITE, 2007).

3.4 CANA-DE-AÇÚCAR: BAGAÇO

A cana-de-açúcar (*Saccharum hybridas*) é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose. É propagada de forma vegetativa, sendo uma cultura perene atual e semiperene no cultivo extensivo. Presume-se que seja originária da Ásia, numa região entre a Índia e a China. A cana-de-açúcar foi trazida pelos portugueses e se aclimatou muito bem ao Brasil. É cultivada principalmente nas regiões tropicais e subtropicais numa extensa área, compreendida entre os paralelos 35° de

latitude Norte e Sul do Equador. O clima ideal é aquele que apresenta duas estações distintas, uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, perfilhamento e desenvolvimento vegetativo, seguido de outra fria e seca, para promover a maturação e conseqüente acúmulo de sacarose nos colmos. Graças a sua localização geográfica e sua grande extensão territorial, o Brasil conta com dois períodos de safra distintos. As usinas do Norte/Nordeste colhem sua cana no período que vai de novembro a abril, enquanto as do Centro/Sul tem safra de junho a novembro. Esta característica permite que uma região seja complementada pela produção da outra, em casos de má safra (BRANDÃO, 2006).

O Brasil detém a maior safra de cana-de-açúcar do mundo, sendo a safra de 2014/2015 no Centro – Sul de 570.105 mil toneladas 4,34% a menos da safra de 2013/2014, a qual foi de 595.977 mil toneladas. O estado de São Paulo se destaca na região Centros – Sul com produção de 337.685 mil toneladas em 2014/2015 enquanto os demais estados da região possuem uma produção total de 232.420 mil toneladas no mesmo período (UNICA, 2015).

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto da produção de açúcar e álcool considerado o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil. Corresponde entre 24 e 32% em massa da cana-de-açúcar moída com 50 % de umidade. É constituído principalmente de lignina (18%), celulose (45%) e hemicelulose (28%) (SILVA e OLIVEIRA, 2012).

Existem na literatura alguns exemplos do uso do bagaço de cana-de-açúcar em processos de adsorção. Silva e Oliveira (2012) utilizaram o bagaço de cana para adsorver o corante azul de metileno no qual obteve-se como resultado a adsorção máxima de $31,791 \text{ mg.g}^{-1}$, sendo considerado um bom adsorvente. Em estudo com fármaco, paracetamol, Belisário (2011) obteve como concentração máxima adsorvida de $59,7 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$. Apesar do valor baixo, o paracetamol é encontrado em águas de abastecimento na ordem de ng/L. Silva, Gomes e Alsina (2007) adsorveram hidrocarbonetos (hexano, heptano e isso-octano) em bagaço de cana com uma eficiência de quase 100 % para baixas concentrações (6% de hidrocarbonetos) e para altas concentrações (30% de hidrocarbonetos), eficiência de no mínimo 30%.

Para adsorção de microcistina-LR existem estudos de preparo de carvão ativado a partir de bagaço de cana-de-açúcar. Molica *et. al.* (2013) obteve

como capacidade adsortiva $31,2 \text{ mg.g}^{-1}$, uma boa capacidade adsortiva para a microcistina-LR. Albuquerque Junior (2006) obteve como eficiência de remoção de 98,73%, com uma capacidade adsortiva de $161,3 \text{ }\mu\text{g.mg}^{-1}$.

3.5 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado granular (CAG) é um material carbonáceo, que se caracteriza por possuir área superficial elevada (500 a 2500 m^2/g) e porosidade desenvolvida, possibilitando a adsorção de moléculas em fase líquida e gasosa. O CAG pode ser produzido a partir de inúmeras matérias-primas que tenham alto conteúdo carbonáceo, tais como madeira, coque de petróleo e casca de coco. A capacidade do CAG pode ser determinada por suas características físicas, como área superficial, estrutura porosa e estrutura química de sua superfície (SCHAEFFER, 2003).

Os carvões ativados podem ser encontrados de duas formas: em pó ou granular. O carvão em pó é adicionado à água para tratamento e geralmente é removido por sedimentação ou filtração. O CAG é usado no processo após a filtração e imediatamente antes da desinfecção e na camada superior dos filtros ou como substituto para meio filtrante granular convencional (CRITTENDEN *et al.*, 2005).

Dentre as vantagens do CAG pode ser destacada a facilidade de regeneração, a menor taxa de uso de carvão por unidade de volume de água tratada em relação ao policloreto de alumínio (PAC) (CRITTENDEN *et al.* 2005).

Na produção do carvão ativado, a matéria-prima é submetida aos processos de carbonização e ativação. A carbonização ocorre na ausência de ar, em que o material é pirolisado em altas temperaturas, entre 500 e 800 °C. É neste processo que se inicia a formação da estrutura interna porosa dos grãos do carvão. Em seguida, realiza-se ativação do carvão carbonizado. A ativação pode ser realizada através de vapor d'água, substâncias químicas ou plasma, a temperaturas de 800 a 900 °C. Nesta etapa ocorre a reação de um agente oxidante, como o oxigênio, com o carbono presente no carvão carbonizado

(MULLER, 2008). A estrutura dos poros varia de acordo com a quantidade de vapor e com a temperatura necessária para produzir o carvão com uma dada porosidade.

Já no processo de ativação química, produtos desidratantes como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , hidróxidos de metais alcalinos são usados para extrair a água dos carboidratos do material bruto. A carbonização é realizada em 400 a 500 °C e a ativação em ausência de ar a uma temperatura de 500 a 700 °C (SILVA, 2005).

A grande vantagem da ativação química está relacionada ao baixo custo energético e à alta eficiência do processo (COSTA, 2007). Na Figura 2 é ilustrado um processo de ativação química e posterior retirada do agente ativante.

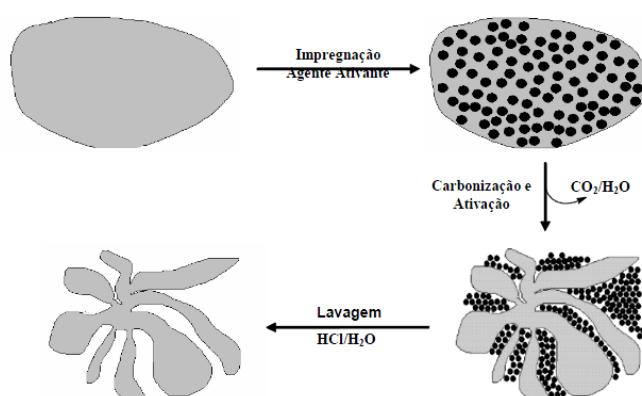


Figura 2. Ilustração do processo de ativação química e remoção do agente ativante.

Fonte: COSTA, 2007.

A distribuição de tamanho de poro dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material, nestes poros é que estão baseadas as propriedades físicas de adsorção, pois sendo este adsorvente um sólido com algumas características amorfas ocorre uma distribuição entre microporos, mesoporos e macroporos, como mostrado na Tabela 1 e na Figura 3 (PIZA, 2008).

Tabela 1. Classificação dos tamanhos dos poros.

Classificação	Diâmetro (nm)	Volume do Poro (cm ³ .g ⁻¹)	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)
Microporos	< 2	0,15 – 0,5	100 – 1000
Mesoporos	2 – 50	0,02 – 0,1	10 – 100
Macroporos	> 50	0,2 – 0,5	0,5 – 2



Figura 3. Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros: a. poro fechado; b, c, d, e. poros abertos; b. formato garrafa; c. formato cilíndrico; d. formato funil.

Fonte: PIZA, 2008.

Brunauer, Emmet e Tellet –BET em 1940 propuseram uma classificação mostrada na Figura 4 que relaciona a forma da isoterma de adsorção às dimensões dos poros presente no sólido.

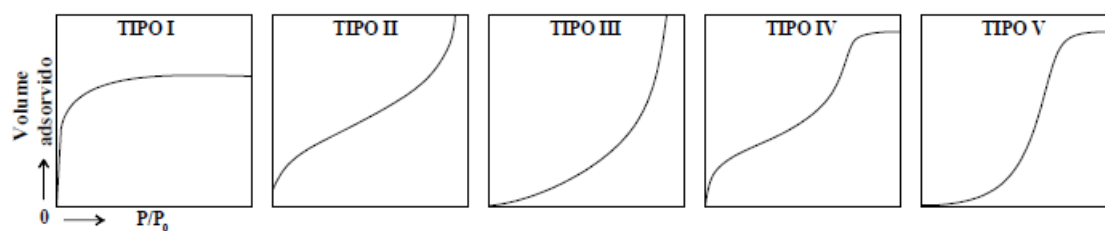


Figura 4. Tipos de Isotermas de adsorção para caracterização de poros.

Fonte: COSTA, 2005.

A isoterma do tipo I caracteriza sólidos com microporosidade, com limite de saturação. As isotermas do tipo II e IV ocorrem em sólidos não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. As isotermas do tipo III e V são típicas de sólidos onde as moléculas de gás adsorvido tem maior afinidade umas com as outras do que com o sólido, prejudicando a análise da área superficial e da porosidade (SILVA, 2005).

A forma dos poros pode ser definida observando-se a forma da histerese no processo de adsorção-dessorção de gases. O fenômeno da histerese é definido pela diferença nos ramos de adsorção e dessorção da isoterma do gás adsorvido. Os tipos mais frequentes de histerese classificados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) são mostrados na Figura 5.

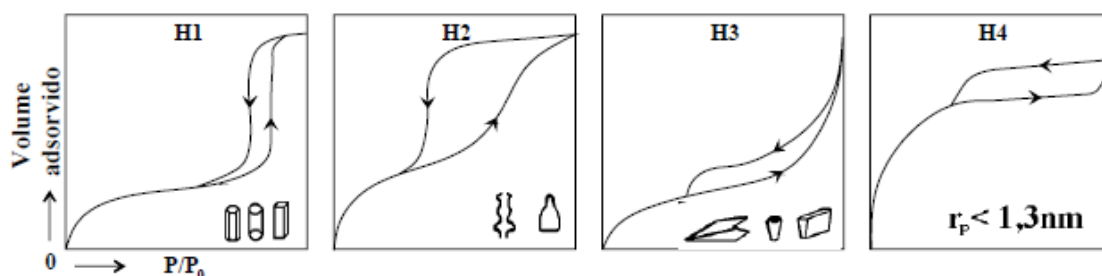


Figura 5. Tipos de histereses em isotermas de adsorção-dessorção gasosa e a relação com o formato do poro.

Fonte: SILVA, 2005.

A histerese H1 é típica de materiais cujos poros são regulares em formato cilíndrico ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é encontrado em sólidos onde a conformação dos poros pode ser cilíndrica com estrangulações ou num formato tipo “garrafa”. Na histerese do tipo H3, os poros possuem formato de cunhas, cones ou placas paralelas. No tipo H4, o raio do poro (r_p) é menor do que 1,3 nm, e a morfologia do poro não é bem definida (SILVA, 2005).

A avaliação da capacidade adsortiva, ou quantidade de substância que o carvão pode acumular, pode ser realizada utilizando diferentes índices como (MULLER, 2008):

1. Índice de Azul de Metileno: está relacionado com a área superficial dos poros maiores que 1,5 nm;
2. Número de Iodo: relaciona-se com a adsorção de moléculas de pequena massa molecular.

3.6 TEORIA DA ADSORÇÃO

O processo de adsorção consiste na concentração seletiva de um ou mais componentes (adsorvatos) tanto de um gás como de um líquido, na superfície de um sólido microporoso (adsorvente). Portanto, é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são seletivamente transferidos para a superfície de um sólido. Além do processo de separação, é parte vital na catálise de reações químicas e base para a cromatografia (SCHEER, 2002).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (PIZA, 2008).

A adsorção na fase líquida é usada para remover compostos orgânicos de águas residuárias, impurezas coloridas de soluções de açúcar e óleos vegetais. A adsorção também pode ser usada para recuperar produtos que não são separados facilmente por destilação ou cristalização (PIZA, 2008).

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química:

A adsorção física envolve forças intermoleculares relativamente fracas. As forças envolvidas são as de Van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas (polarização, dipolos e quadrupolos).

A adsorção química envolve, essencialmente, a formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. No entanto, há muitos casos intermediários que nem sempre são passíveis de categorização sem equívocos. As principais características que distinguem a adsorção física da adsorção química estão mostradas no Quadro 3.

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados são: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza limitante de velocidade de adsorção (PIZA, 2008).

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização ~10 kJ/mol; 5 – 40 kJ/mol)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização – comparáveis aos calores de reação – 80 a 200 kJ/mol até 800 kJ/mol)
Não específica	Altamente específica
Camada única ou multicamada	Somente camada única
Espécies adsorvidas não se dissociam	Pode envolver dissociação
Somente significativa a relativamente baixa T	Possível em uma larga faixa de T
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, porém pode ocorrer polarização do adsorvato	Transferência de elétrons causando ligações entre adsorvato e superfície.

Quadro 3. Principais Características da Adsorção Física e da Adsorção Química. Fonte: SCHEER, 2002.

3.6.1 Isoterma de Adsorção

A quantidade de adsorvato que o adsorvente pode acumular é uma das suas mais importantes características. A isoterma de adsorção é a relação entre a razão quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (q_e) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (C_e), sob temperatura constante. Na Figura 6 são apresentados os tipos de isotermas de adsorção.

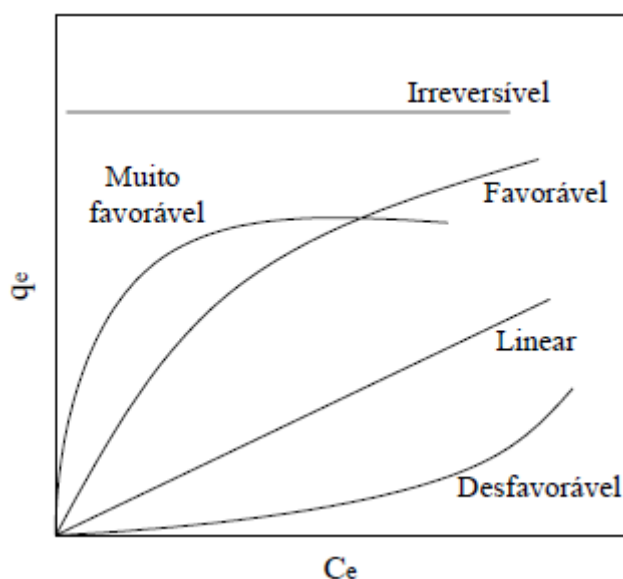


Figura 6. Tipos de isotermas de adsorção

Fonte: McCabe *et. al.*, 1993.

As isotermas de adsorção indicam (PIZA, 2008):

1. Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
2. Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
3. Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Existem na literatura diversos modelos matemáticos para descrever as isotermas de adsorção. As duas equações mais utilizadas são a isoterma de Langmuir e a de Freundlich.

3.6.1.1 Teoria de Langmuir

A Teoria de Langmuir foi a primeira equação teórica desenvolvida com o objetivo de explicar as isotermas de adsorção. É característica de adsorventes com poros extremamente pequenos e está baseada na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. Posteriormente, surgiram outras teorias da adsorção física e química, no entanto ela ainda permanece como base para muitas delas (SILVA, 2005).

A isoterma de Langmuir é válida para a adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios. Este modelo segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada sítio pode acomodar somente uma monocamada e a molécula adsorvida tem a mesma energia em todos os sítios da superfície (PIZA, 2008).

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. Na dedução da equação são utilizadas as seguintes aproximações:

1. A adsorção é monomolecular;
2. A superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
3. Não existe interação entre as partículas adsorvidas;
4. A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

A Isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.

$$q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação 2}$$

Em que:

q_e : concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g de adsorvente)

$Q_{m\acute{a}x}$: constante máxima da massa de adsorvato por massa de adsorvente-limite de saturação (mg adsorvato/mg adsorvente);

C_e : concentração de equilíbrio do adsorvato na fase aquosa (mg adsorvato/L solução);

b : constante de equilíbrio de Langmuir.

A quantidade adsorvida é calculada através da Equação 3.

$$q_e = \frac{C_0 - C V}{m} \quad \text{Equação 3}$$

Em que,

C_0 = concentração inicial (g/L)

C = concentração do sobrenadante (g/L)

V = volume de solução (L)

m = massa de sílica por amostra (g)

Na Figura 7 é apresentado o gráfico da Isoterma de Langmuir.

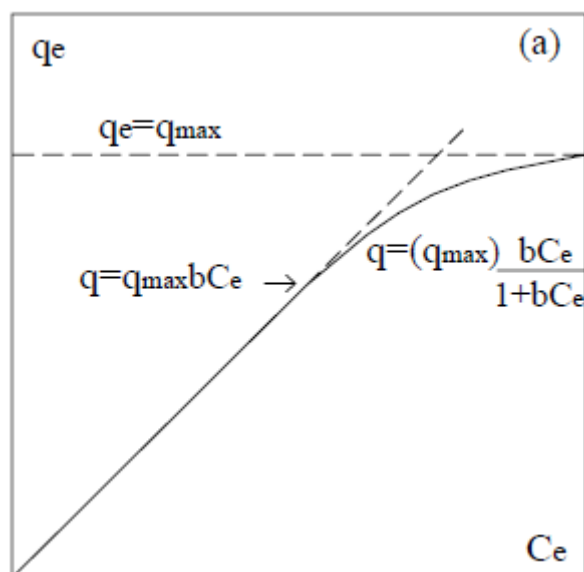


Figura 7. Isoterma de Langmuir.

Fonte: SILVA, 2005.

A Isoterma de Langmuir falha em vários aspectos devidos entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície do adsorvente, interações entre moléculas adsorvidas e outros fatores. Mas, apesar de suas limitações, a

equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas (PIZA, 2008).

3.6.1.2 Teoria de Freundlich

A isoterma de Freundlich é muito utilizada para descrever os processos de adsorção devido a sua enorme correlação com os dados experimentais.

O modelo da Isoterma de Freundlich é representado pela Equação 4.

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

q_e : concentração de equilíbrio da fase adsorvente (mg adsorvato/g de adsorvente);

k : constante da capacidade adsortiva;

C_e : concentração de equilíbrio do adsorvato na fase aquosa (mg adsorvato/L solução);

n : constante da isoterma.

Na Figura 8 é apresentado o gráfico da Isoterma segundo a equação de Freundlich.

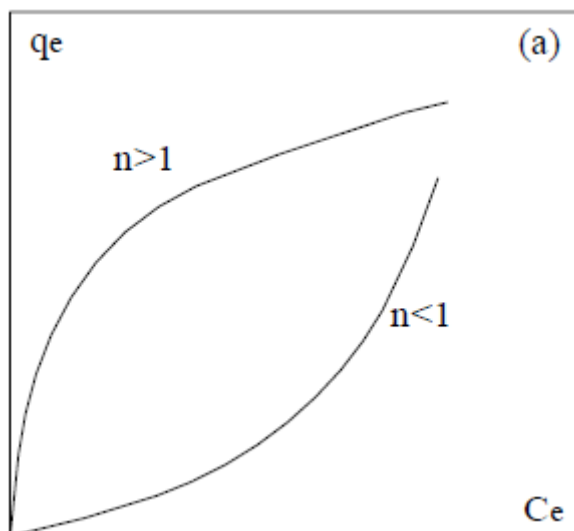


Figura 8. Isoterma de Freundlich.

Fonte: SILVA, 2005.

O parâmetro k indica a capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato. Portanto, quanto maior o k maior será sua capacidade de adsorção. A constante $1/n$ verifica o quanto é espontânea e forte a adsorção, existência de afinidade entre adsorvato e adsorvente. Quanto menor o valor de $1/n$, maior será a força de adsorção. Seus valores adimensionais devem se situar entre 0 e 1, para que a adsorção seja considerada favorável (PIZA, 2008).

4 METODOLOGIA

4.1 CARVÃO ATIVADO GRANULAR

O carvão ativado granular foi obtido através da doação da empresa Veolia Walter Solutions.

4.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Utilizou-se bagaço de cana moído doado por um comerciante de caldo de cana com produção própria da cana-de-açúcar na cidade de Curitiba. Uma parte do bagaço doado foi seca em estufa a 100 °C por 48 horas e triturada em liquidificador industrial. Após a realização da granulometria, foi então armazenado em refrigerador por um período máximo de 90 dias. A outra parte do bagaço foi refrigerada a - 80 °C e após 3 dias foi liofilizado para eliminação da água e mantida em dessecador para análise morfológica no MEV.

A granulometria do bagaço de cana utilizada para os testes de adsorção foi de 100 *Mesh* (0,15 mm) para corresponder ao tamanho do carvão ativado de uso convencional para tratamento de água.

4.3 PREPARO DA SOLUÇÃO PARA TESTE DE ADSORÇÃO

O preparo das soluções foi realizado pela mestrandia Aline Rafaela de Almeida do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA, sendo as etapas de cultivo de cianobactérias, contagem e diluições realizadas no Laboratório de Limnologia do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR- câmpus Curitiba, sede Ecoville.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA TOXINA

A identificação e caracterização da toxina da cianobactéria foram realizadas no Laboratório de Centro de Análises e Ensaio Tecnológicos da TECPAR. O laudo final apresentou os resultados para os dois tipos principais que predominam na espécie *M. aeruginosa*: MC-LR e MC-LF, revelando que mais de 99% da concentração de microcistina do cultivo equivale a Microcistina-LR, tanto para amostra intracelular como extracelular. O laudo completo é apresentado no ANEXO A.

4.5 QUANTIFICAÇÃO DA TOXINA

A quantificação da toxina para teste de adsorção foi realizada através do Kit Elisa quantitativo modelo ADDA, fabricante Abraxis/ USA, com os seguintes padrões: 0,0; 0,15; 0,40; 1,0; 2,0; 5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e controle 0,75 $\mu\text{g.L}^{-1}$. O teste foi realizado no Laboratório de Farmacologia da Universidade Federal do Paraná sob os cuidados da mestrandia Ellis Marina Szabo do Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas.

4.6 DILUIÇÃO DA TOXINA

A concentração de microcistina do cultivo ultrapassava o limite de detecção do Kit Elisa o qual foi utilizado para quantificação da toxina no teste de adsorção. Como a maior concentração de microcistina lida pelo Kit Elisa era de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ decidiu-se avaliar a adsorção das concentrações: Amostra 1 – 2,36 $\mu\text{g.L}^{-1}$; Amostra 2 – 3,33 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e Amostra 3 – 3,83 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

4.7 ANÁLISES FÍSICO–QUÍMICAS DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para caracterização físico-química do carvão ativado e do bagaço de cana-de-açúcar foram determinados: pH, densidade aparente, teor de umidade, teor de material volátil, teor de cinzas, número de iodo, distribuição granulométrica, absorção e índice de vazios e morfologia através da visualização da partícula com MEV, área superficial com BET.

4.7.1 pH

A análise do pH foi realizada pois este está diretamente relacionado à carga da superfície do adsorvente e ao grau de ionização dos solutos do adsorvato (BELISÁRIO, 2011).

A determinação do pH dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 3838-80 (1999). O procedimento consistiu em pesar 10 g do material adsorvente e colocar em contato com 100 mL de água deionizada. Esta suspensão foi aquecida, em um agitador magnético com aquecimento, a aproximadamente 90 °C e agitada por 15 min \pm 10 s. Em seguida, filtrou-se imediatamente a solução em papel filtro qualitativo e deixou-a esfriar até a temperatura de 50 \pm 5 °C para determinar o pH através do pHmetro da marca pHTEK, modelo PHS-3E, inicialmente calibrado com soluções tampão fosfato de pH = 4,0 e pH = 7,0.

4.7.2 Densidade aparente

A análise de densidade aparente foi realizada, pois está relacionada com o grau de empacotamento e é inversamente proporcional ao volume total ocupado. Dado esse importante na etapa de dimensionamento de futuros filtros.

A determinação da densidade aparente dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na ABNT NBR 12076 (1991). O procedimento foi secar, inicialmente, massa do material suporte suficiente para encher uma proveta de 100 mL (durante o período 3 h) e uma proveta de 100 mL (durante 30 min) em estufa, a temperatura de 130 ± 5 °C. Após o resfriamento do carvão ativado e da proveta em dessecador até a temperatura ambiente, a massa da proveta foi determinada em uma balança de precisão da marca Marconi, modelo AUW220D. Preencheu-se, então, a proveta com material suporte até 100 mL (100 cm^3) e novamente foi determinada sua massa. O valor obtido foi subtraído da massa da proveta para obter a massa do material. O fundo da proveta foi batido numa superfície de madeira até o ponto em que não acontecesse mais a compactação do material.

Anotou-se o volume correspondente ao nível ocupado pelo material (mL) após a compactação e procedeu-se o cálculo de densidade aparente por meio da Equação 5.

$$\rho_a = \frac{M_1 - M_2}{V} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

ρ_a = densidade aparente (g.mL^{-1} ou g.cm^{-3});

M_1 = massa da proveta (g);

M_2 = massa do adsorvente somada a massa da proveta (g);

V = volume determinado após a compactação do material (mL^{-1} ou cm^{-3}).

4.7.3 Teor de Umidade

A análise de teor de umidade foi realizada, pois está relacionada com a quantidade de água adsorvida nos poros, assim sendo, menor disponibilidade de poros para adsorverem a microcistina.

A determinação do teor de umidade dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com o método de secagem em estufa descrito na norma ASTM D 2867-04 (2004).

Na norma ASTM D 2867-04 é estabelecido uma massa de 1 a 2 g do material quando este passar em peneira de nº 50 (que corresponde à abertura de 48 *mesh* ou 0,3 mm, segundo ABNT/ASTM) e de 5 a 10 g quando o material não passar por ela.

Para o carvão ativado foram pesados 5 g em béqueres de 50 mL, previamente tarados em balança analítica da marca Marconi, modelo AUW220D, e anotadas as massas dos béqueres, do carvão e do conjunto béquer + material adsorvente. Para o bagaço de cana foram utilizados béqueres de 100 mL, uma vez que a sua densidade é menor. Em seguida, os béqueres com as amostras foram colocados na estufa a 150 ± 5 °C durante 3 h. Após este período, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas em dessecador com sílica gel até atingirem a temperatura ambiente, e então determinadas suas massas. A determinação do teor de umidade foi feita de acordo com a Equação 6.

$$TU \% = \frac{C - D}{C - B} * 100 \quad \text{Equação 6}$$

Em que:

TU = Teor de umidade (%);

B = Massa do recipiente (g);

C = Massa do recipiente com a amostra original (g);

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

4.7.4 Teor de Material Volátil

A análise de teor de material volátil foi realizada, pois está diretamente relacionada com a área superficial específica e a distribuição de porosidade.

A determinação do teor de material volátil dos materiais adsorventes foi realizada em triplicata de acordo com procedimentos descritos na norma ASTM D 5832-98 (1998).

Para obtenção do teor de material volátil, primeiramente determinou-se o teor de umidade descrito no item 4.7.3, com um cadinho, previamente calcinado em mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G., a 950 °C por 30 min e resfriado no dessecador com sílica gel. A massa do cadinho foi determinada em balança analítica de precisão da marca Marconi, modelo AUW220D. Em seguida, foi acrescentado ao cadinho tarado, aproximadamente, 1 g do carvão e 2 g de bagaço. O cadinho foi colocado na mufla a 950 ± 25 °C por $7 \text{ min} \pm 10$ s. Após esse tempo, o cadinho foi retirado da mufla e resfriado no dessecador até atingir a temperatura ambiente para posterior determinação da massa em balança de precisão.

A porcentagem da perda de peso foi determinada pela Equação 7.

$$\text{Perda de peso \%} = \frac{C - D}{C - B} * 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

B = massa do cadinho (g);

C = massa do cadinho com amostra do material (g);

D = massa do cadinho com amostra sem materiais voláteis (g).

O teor de material volátil foi determinado pela Equação 8.

$$VM = E - F \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

VM = teor de material volátil contido na amostra (%);

E = perda de peso (%) definida pela Equação 4;

F = teor de umidade (%).

4.7.5 Teor de cinzas

A análise de teor de cinzas foi realizada, pois está relacionada com a quantidade de matéria orgânica existente no adsorvente.

A determinação do teor de cinzas dos materiais adsorventes foi realizada através de uma adaptação da norma ASTM D 2866-94 (1994) em triplicata.

O método de determinação do teor de cinzas foi realizado da seguinte forma: primeiramente, quatro cadinhos foram colocados na mufla da marca ZEZIMAQ, modelo 2000.G, a 650 ± 25 °C durante uma hora. Decorrido este tempo, os cadinhos foram colocados no dessecador até atingirem a temperatura ambiente, e em seguida, foram determinadas suas massas na balança analítica. Ao mesmo tempo, uma massa de aproximadamente 10 g dos materiais adsorventes foi seca em estufa a 150 ± 5 °C por 3 h e, em seguida, transferidas para o dessecador até atingirem a temperatura ambiente.

Depois de resfriadas, massas de aproximadamente 5 g do carvão e 2 g de bagaço de cana provenientes da estufa foram pesadas nos cadinhos. Os cadinhos foram, então, levados novamente para a mufla a 650 ± 25 °C durante 8 h para carbonização das amostras. Após este tempo, os cadinhos foram transferidos para o dessecador para serem resfriados e, posteriormente, foram pesados. As massas determinadas foram utilizadas na Equação 9.

$$\text{Teor de cinzas } \% = \frac{\text{massa de sólidos restantes}}{\text{massa inicial da amostra}} * 100 \quad \text{Equação 9}$$

4.7.6 Número de Iodo

A análise do número de iodo foi realizada, pois está associada à quantidade de microporos disponíveis.

Para determinar o número de iodo nos materiais adsorventes foram utilizados os procedimentos descritos na ABNT NBR 12073 (1991). O método descrito por esta norma baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado pulverizado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N.

A metodologia consistiu em moer cerca de 10 g de cada material até que 95% passasse pela peneira ABNT nº 325 e determinar as massas. Após a moagem, massas dos materiais foram secas em estufa a 130 ± 5 °C durante 3 h e, em seguida, resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após o resfriamento, foi pesado 1 g de carvão, de acordo com dados obtidos em análises preliminares, e adicionadas a 10 mL de ácido clorídrico na proporção de 1:5, separadamente em béqueres de 250 mL.

Os béqueres foram colocados sobre uma chapa aquecida por 30 s até que a mistura atingisse a ebulição. Após esse período, estes foram retirados e resfriados à temperatura ambiente.

Em seguida, foram adicionados 100 mL de solução de iodo 0,1 N em cada béquer e agitou-se durante 30 s. Os conteúdos dos béqueres foram então filtrados com papel filtro qualitativo.

Os primeiros 30 mL de cada volume filtrado foram rejeitados e foram retirados 50 mL do conteúdo restante, previamente homogeneizado, para serem titulados separadamente com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até atingirem coloração levemente amarelada. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5 % em cada béquer e continuou-se a titulação até que a coloração azul ficasse incolor.

Finalmente anotou-se o volume total, em mL, de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação (V_a) e realizaram-se os cálculos de acordo com as Equações 10, 11 e 12.

Na Equação 10 é determinado o número de iodo sem a correção da normalidade do filtrado residual.

$$\frac{X}{M} = \frac{A - 2,2 * B * V_a}{\rho} * 100 \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

X/M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg.g^{-1});

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);

ρ = massa da amostra de carvão ativado pulverizado (g).

Na Equação 11 é determinada a normalidade do filtrado residual.

$$C = \frac{N_2 * V_a}{50} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

C = Normalidade do filtrado residual (N);

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

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

Na Equação 12 é determinado o número de iodo.

$$I = \frac{X}{M} * D \quad \text{Equação 12}$$

Em que:

M = número de iodo sem o fator de correção da normalidade do filtrado residual (mg.g^{-1});

D = fator de correção da normalidade do filtrado residual encontrado na tabela Anexo A presente na norma ABNT NBR 12073:1991 a partir do valor de C da Equação 10.

4.7.7 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada para determinar o tamanho das partículas que foram utilizadas nos ensaios de adsorção.

A composição granulométrica dos materiais adsorventes foi realizada segundo procedimentos descritos na NBR NM 248 (2001). Primeiro foram pesadas 300 g de cada material, que foram secos em estufa a 105 – 110 °C por aproximadamente 3 h. Após a secagem, massas dos materiais adsorventes foram resfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. Após o resfriamento, as massas foram peneiradas em peneiras da série Tyler normal, previamente limpa, em ordem crescente de abertura da base para o topo, sendo que o fundo é encaixado em sua base.

Após colocar a amostra sobre o conjunto de peneiras e tampá-las, foi promovida agitação mecânica por 8 minutos para o carvão ativado e de 2 minutos para o bagaço de cana-de-açúcar para promover separação e classificação prévia dos diferentes tamanhos dos grãos das amostras. Após a agitação, começando pela maior abertura, as peneiras foram destacadas removendo o material retido em cada peneira para uma bandeja identificada, escovando a tela em ambos os lados para limpá-la, sempre considerando

como retido o material removido pelo lado interno e passante como o material desprendido na parte inferior.

A massa retida em cada uma das aberturas das peneiras foi registrada e foram realizados os cálculos de porcentagem retida, porcentagem retida acumulada e módulo de finura para possibilitar o traçado da curva granulométrica. A série de peneiras utilizada é apresentada na Tabela 2 para o carvão ativado e na Tabela 3 para o bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 2. Série de peneiras *Tyler* para o carvão ativado

Peneira	Abertura (mm)
1	9,52
2	6,3
3	4,76
4	2,38
5	1,19
6	0,54
7	0,3
Fundo	0,149

Tabela 3. Série de peneiras *Tyler* para o bagaço de cana-de-açúcar

Peneira	Abertura Nominal (<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

4.7.8 Área Superficial

A análise da área superficial foi realizada para se determinar qual a área efetiva disponível para o processo de adsorção.

Os parâmetros área superficial do carvão ativado foram determinados no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá e do bagaço de cana-de-açúcar no Laboratório do Instituto do Lactec. As análises foram realizadas no Analisador de área superficial NOVA1200 – QuantaChrome, com auxílio do manual do usuário NOVAVin user manual para a condução dos experimentos e o programa Quantachrome™ NovaWin - Series Windows - Based Operating and Data Analysis Software. Para a análise da área superficial empregou-se o método de BET (Brunauer, Emmett, Teller).

O BET é usado para medir a área de superfície específicas dos sólidos a partir da análise das isotermas de adsorção de nitrogênio nos poros à temperatura de nitrogênio líquido. Além disso, também é permitida a avaliação do volume de poros e distribuição de tamanho de poros.

4.7.9 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para caracterizar morfologicamente os adsorventes.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada nos adsorventes previamente secos, o carvão ativado por bomba a vácuo por 8 horas e o bagaço de cana-de-açúcar foi seco em estufa a 105 °C por 12 horas, refrigerado a -80 °C e após 3 dias foi liofilizado para eliminação da água e mantido em dessecador com sílica gel.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada de acordo com os procedimentos de utilização do equipamento do Laboratório de Mecânica da UTFPR, cÂmpus Curitiba, sede Centro. As amostras foram fixadas nos *stubs* com fitas adesivas de dupla face de carbono e em seguida foram metalizadas

no metalizador Quorum, modelo Q150RES. Após esse procedimento, as amostras foram levadas ao microscópio Zeiss modelo EVO/MAI 15. As medidas tomadas para o carvão foram: 50 vezes, 1.000 vezes, 5.000 vezes e 10.000 vezes. Já para o bagaço foram: 200 vezes, 1.000 vezes, 4.000 vezes e 20.000 vezes.

4.8 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata a 150 rpm, por 10 horas, em agitador Shaker com temperatura controlada a 25 °C, para três amostras com soluções de 200 mL contendo diferentes concentrações de microcistina com 50 mg de adsorvente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES

Os resultados médios e os valores de desvio padrão das caracterizações físico-químicas das amostras de carvão ativado e do bagaço de cana-de-açúcar são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4. Valores médios e desvio-padrão dos resultados das análises físico-químicas de caracterização do Carvão Ativado Granular e do Bagaço de Cana.

Parâmetros	Carvão Ativado	Bagaço de Cana
pH	6,7 ± 0,08	4,06 ± 0,05
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
Número de Iodo (mg.g ⁻¹)	665,86	nd
Área Superficial Interna (m ² .g ⁻¹)	304,2	1,28

nd: não detectável

n = 3

Como a solução diluída com concentração de microcistina está praticamente neutra, o que realmente interferiria na adsorção seria o pH do material adsorvente. A captura do poluente depende da propriedade ácido-base dos grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e do adsorbato (BELISÁRIO, 2011). Para ambos os adsorventes o valor do pH encontrado é menor do que 7, ou seja, ambos são adsorventes ácidos. De acordo com a literatura (HUANG *et al.*, 2007; SATHISHKUMAR *et al.*, 2010) esse pH que favorece a adsorção da microcistina.

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 do material. Sathishkumar *et al.* (2010) obteve a maior eficiência para retenção de microcistina-LR em pH 3,0. Isso porque o aumento do pH forçaria as formas aniônicas da estrutura molecular da microcistina-LR, a qual não seria adsorvida. Além disso, em pH baixo a repulsão eletrostática entre os sítios vizinhos que causaria expulsão da molécula de microcistina-LR seria diminuída; aumentando as ligações de hidrogênio e a capacidade de adsorção.

O bagaço de cana apresentou menor densidade que o carvão ativado. Antes do processo de moagem foi necessário um processo de secagem do material, o qual então apresentou menor quantidade de umidade. Observou-se no bagaço de cana maior quantidade de material volátil e baixo teor de cinzas. Para este material não foi possível determinar a área superficial interna, nem o número de iodo através da norma de caracterização de carvão ativado, porque a área encontrada era inferior a $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Já se esperava o valor baixo na área superficial interna do bagaço de cana-de-açúcar, pois no trabalho de Belisário *et al.* (2011) que utilizaram bagaço de cana sem ativação para retenção de paracetamol e encontrou uma área superficial interna equivalente a $1,49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Albuquerque Junior (2006) utilizando bagaço de cana tratada termicamente obteve uma área superficial de $1174,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e 0,181 índice de azul de metileno.

Como o número de iodo é um indicador de volume de microporos (MÜLLER *et al.*, 2009), esse pode ser que comparado aos resultados dos estudos de Donati *et al.* (1994) que para maior capacidade de retenção de microcistina apresentou os números de iodo dos carvões ativados: 964 e 953 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; e as áreas superficiais interna: 1196 e 1366 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Os valores encontrados no presente trabalho estão muito abaixo desses valores, 665,86 e 304,2, respectivamente. Portanto o carvão utilizado pode possuir baixa capacidade adsortiva para microcistina-LR.

5.2 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos diâmetros do bagaço de cana-de-açúcar das análises granulométricas.

Tabela 5. Resultados dos diâmetros do Carvão Ativado através das análises de granulometria

Granulometria (diâmetro da partícula – μm)	Carvão Ativado (% em massa)
>500	96,84
300 – 150	3,04
< 150	0,12

A caracterização granulométrica foi utilizada para determinar o tamanho das partículas dos materiais, uma vez que o tamanho da partícula pode interferir nos processos de adsorção. Analisando os valores da Tabela 5, pode-se concluir que a maior parte da massa ficou retida nas peneiras com dimensões maiores de 500 μm para o carvão ativado, sendo assim, esse material pode ser considerado com granulometria regular e homogênea.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos diâmetros do bagaço de cana-de-açúcar das análises granulométricas.

Tabela 6. Resultados dos diâmetros do Bagaço de cana-de-açúcar através das análises de granulometria

Granulometria (diâmetro da partícula – μm)	Bagaço de cana-de-açúcar (% em massa)
>1000	57,67
1000 – 500	20,59
< 500	21,74

Analisando os valores da Tabela 6, pode-se concluir que a massa ficou quase que uniformemente distribuída em todas as peneiras, sendo um pouco mais da metade nas peneiras com dimensões maiores que 100 μm . Dessa

forma esse material pode ser considerado com granulometria irregular e heterogênea.

Para a operação unitária de adsorção quanto mais uniforme e homogênea for o material adsorvente mais eficiente será o processo, pois a adsorção é um fenômeno de superfície. Portanto o carvão ativado seria o melhor adsorvente quanto à granulometria.

Os dados obtidos na etapa de peneiramento do bagaço de cana-de-açúcar encontram-se na íntegra no APÊNDICE A.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 9 são apresentadas as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras de carvão ativado e de bagaço de cana-de-açúcar utilizados para os ensaios de adsorção.

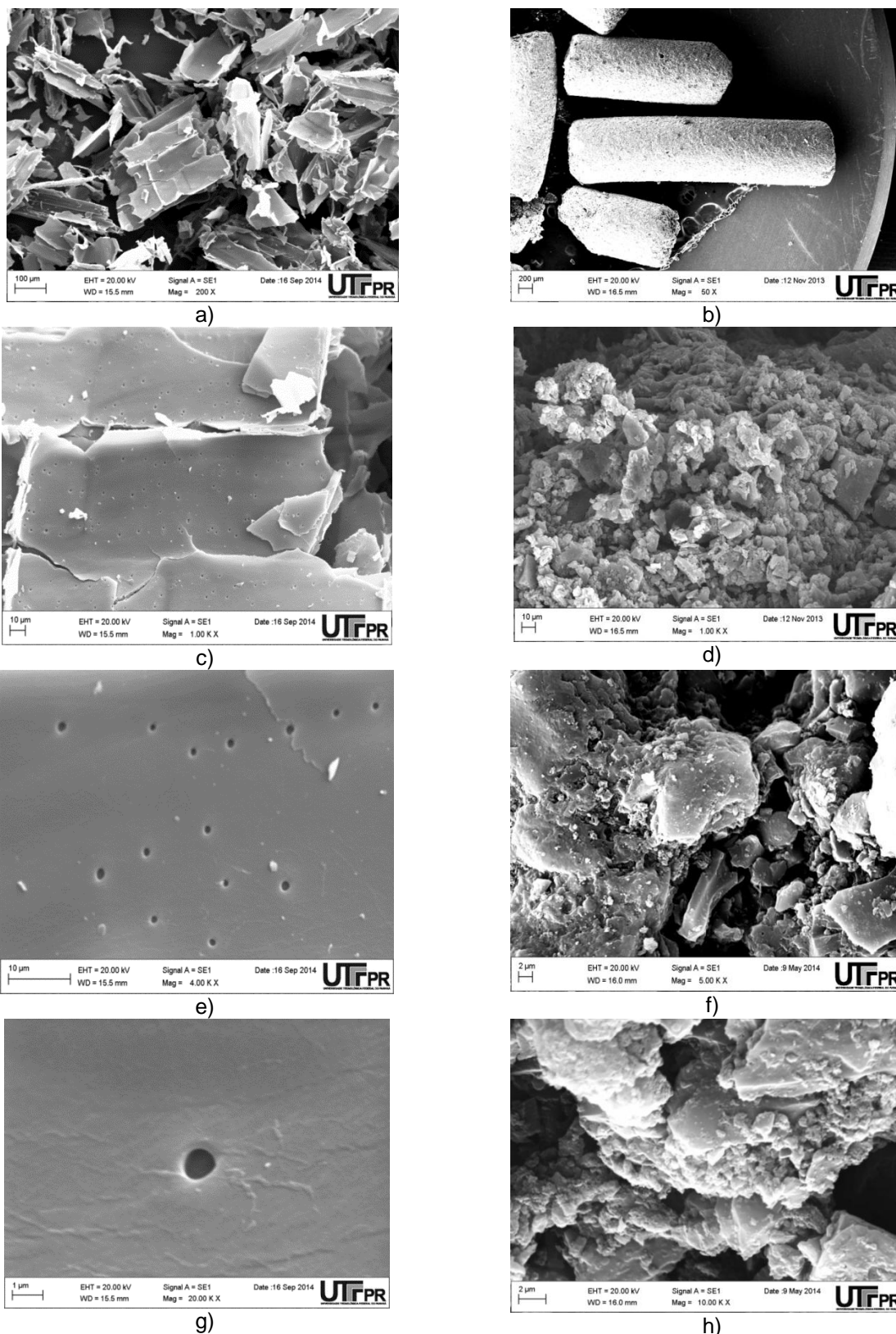


Figura 9. Fotomicrografias das amostras dos adsorventes: a) bagaço de cana a 100 Mesh com aproximação de 200 vezes, b) carvão ativado com aproximação de 50 vezes, c) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 1.000 vezes, d) carvão ativado com aproximação de 1.000 vezes, e) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 4.000 vezes, f) carvão ativado com aproximação de 5.000 vezes, g) bagaço de cana-de-açúcar com aproximação de 20.000 vezes, h) carvão ativado com aproximação de 10.000 vezes.

Pode-se observar na superfície do carvão ativado uma porosidade bastante heterogênea com poros grandes, o que caracteriza sua área superficial interna maior, mesmo resultado obtido na caracterização física. Para o bagaço de cana-de-açúcar os poros apresentam-se praticamente homogêneos na superfície e em menor quantidade. Muitos estudos realizam ativação física ou química no bagaço com o intuito aumentar o tamanho dos poros da superfície aumentando assim a capacidade de adsorção (SILVA; GOMES; ALSINA, 2007, SILVA e OLIVEIRA, 2012, RIBEIRO et al., 2014). Nesse trabalho não foi desenvolvido qualquer tipo de ativação, pois o objetivo foi verificar a adsorção da microcistina-LR no bagaço de cana-de-açúcar in natura evitando assim uma nova etapa no processo.

5.2 CARACTERIZAÇÕES DAS SOLUÇÕES

As características físico-químicas da solução com microcistina diluída foram analisadas antes da realização dos ensaios de adsorção e após os ensaios de adsorção.

A Amostra 1 inicialmente com uma concentração igual a $2,36 \pm 0,34 \mu\text{gL}^{-1}$ apresentou ao final do teste de adsorção uma concentração igual a $1,78 \pm 0,18 \mu\text{gL}^{-1}$.

A Amostra 2 inicialmente com uma concentração igual a $3,33 \pm 0,25 \mu\text{gL}^{-1}$ apresentou ao final do teste de adsorção uma concentração igual a $2,70 \pm 0,11 \mu\text{gL}^{-1}$.

A Amostra 3 inicialmente com uma concentração igual a $3,83 \pm 0,35 \mu\text{gL}^{-1}$ apresentou ao final do teste de adsorção uma concentração igual a $3,36 \pm 0,06 \mu\text{gL}^{-1}$.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da caracterização físico-química dos ensaios de adsorção.

Tabela 7. Características físico-químicas dos ensaios de adsorção

Bagaço de cana-de-açúcar						
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
Parâmetros	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Concentração (μgL^{-1})	$2,36 \pm 0,34$	$1,78 \pm 0,18$	$3,33 \pm 0,25$	$2,70 \pm 0,11$	$3,83 \pm 0,35$	$3,36 \pm 0,06$
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$19,6 \pm 0,1$	22	19,3	$22,1 \pm 0,1$	$18,9 \pm 0,1$	22
pH	$7,07 \pm 0,03$	$7,09 \pm 0,13$	$6,50 \pm 0,01$	$6,48 \pm 0,03$	$7,08 \pm 0,01$	$7,04 \pm 0,08$
Turbidez	0,94	$5,2^* \pm 0,76$	$1,39 \pm 0,02$	$4,77^* \pm 0,15$	$1,54 \pm 0,01$	$3,71^* \pm 0,04$

Carvão Ativado						
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
Parâmetros	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Concentração (μgL^{-1})	$2,36 \pm 0,34$	$0,82 \pm 0,26$	$3,33 \pm 0,25$	$1,95 \pm 0,25$	$3,83 \pm 0,35$	$3,38 \pm 0,09$
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-	22,1	-	$21,8 \pm 0,1$	-	22
pH	-	$7,24 \pm 0,13$	-	$6,79 \pm 0,1$	-	$7,26 \pm 0,1$
Turbidez	-	$0,8 \pm 0,05$	-	$1,15 \pm 0,01$	-	$1,25 \pm 0,08$

*A turbidez foi identificada após um tempo de decantação de 15 min.

n = 3

Como o objetivo desse trabalho é avaliar o comportamento do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção da microcistina, o carvão ativado foi utilizado apenas como parâmetro de comparação.

O pH praticamente não apresentou alteração após o processo de adsorção, mesmo o bagaço de cana apresentando um pH de seu material menor, não influenciou para que o pH no final da solução baixasse.

Houve um aumento expressivo no valor da turbidez das amostras com bagaço de cana como adsorvente, o que já era esperado, pois não foi realizado nenhum tipo de tratamento, químico ou físico, do bagaço de cana.

Como se mantiveram constantes as condições de temperatura e pH esses não serão parâmetros para análise da adsorção deste trabalho.

5.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para realização dos cálculos das taxas de remoção da microcistina nos ensaios de adsorção a partir das quantificações pelo Kit Elisa foi realizada primeiramente a curva de calibração desde teste. A curva de calibração foi feita de acordo com as normas do teste Elisa na qual a absorbância é função do logaritmo neperiano da concentração de microcistina.

Na Figura 10 é apresentada a curva de calibração com a equação da reta e o coeficiente de determinação.

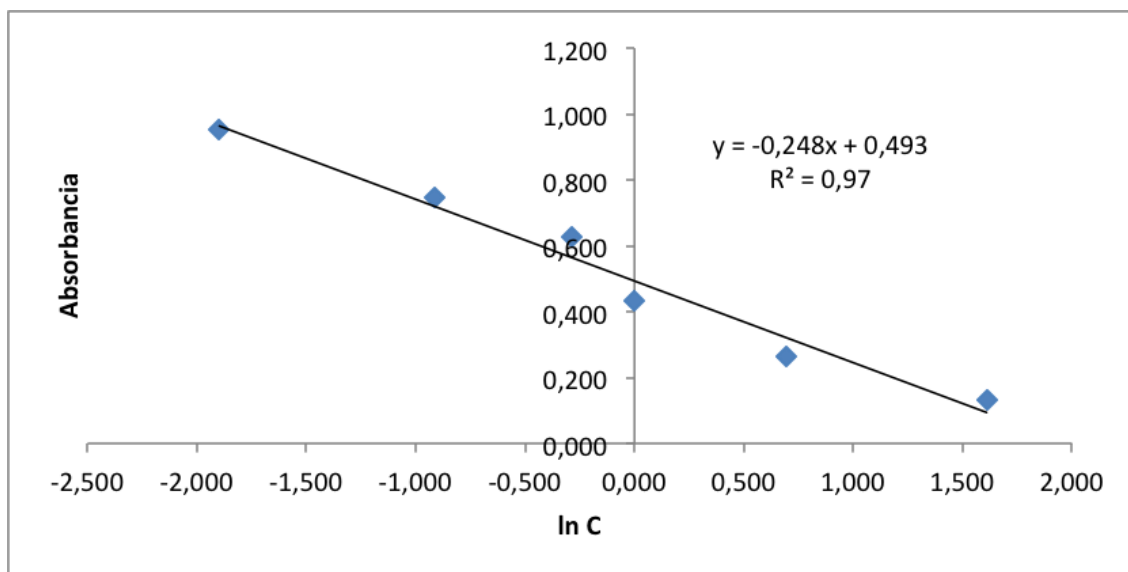


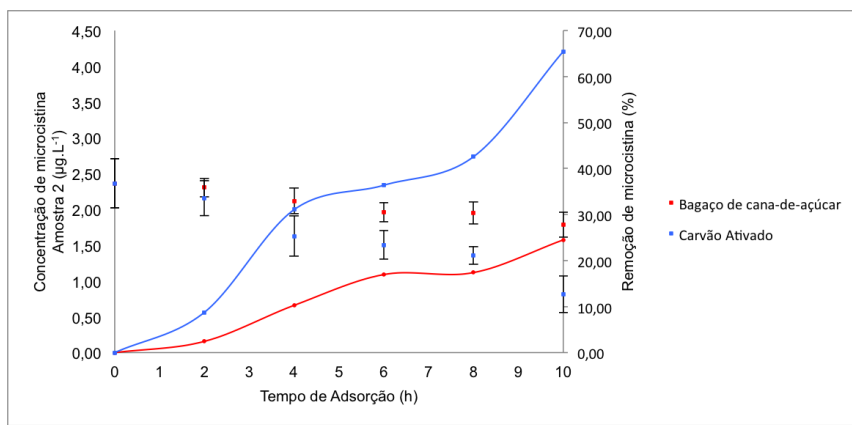
Figura 10. Curva de Calibração do Teste pelo Kit Elisa.

A partir da curva de calibração foi calculada a quantidade de microcistina, em triplicata, e a porcentagem de remoção dos adsorventes durante 10 h de ensaio com retirada de duas em duas horas.

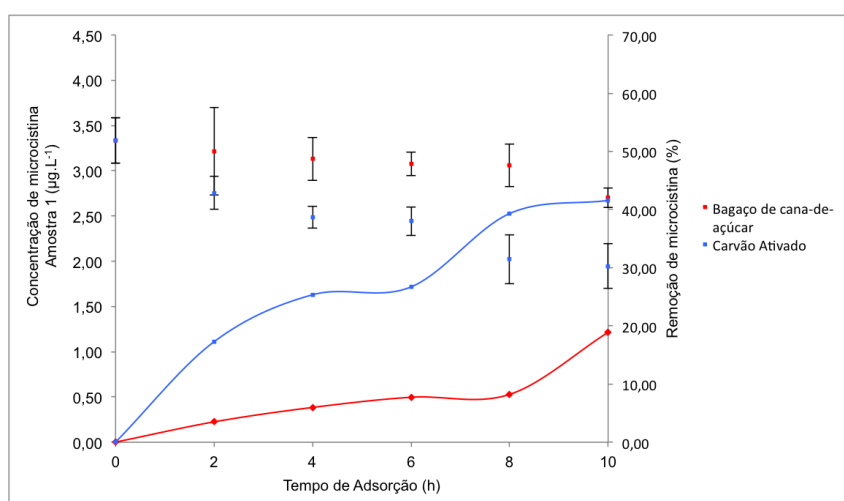
Na Tabela 8 são apresentados os valores utilizados nos cálculos da quantificação e da remoção da microcistina para o Bagaço de cana-de-açúcar e para o Carvão Ativado para as três amostras. Na Figura 11 são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção realizados com o bagaço de cana e com o carvão ativado.

Tabela 8. Cálculo da quantificação e da remoção da microcistina-LR para o Bagaço de cana e para o Carvão Ativado para as três Amostras.

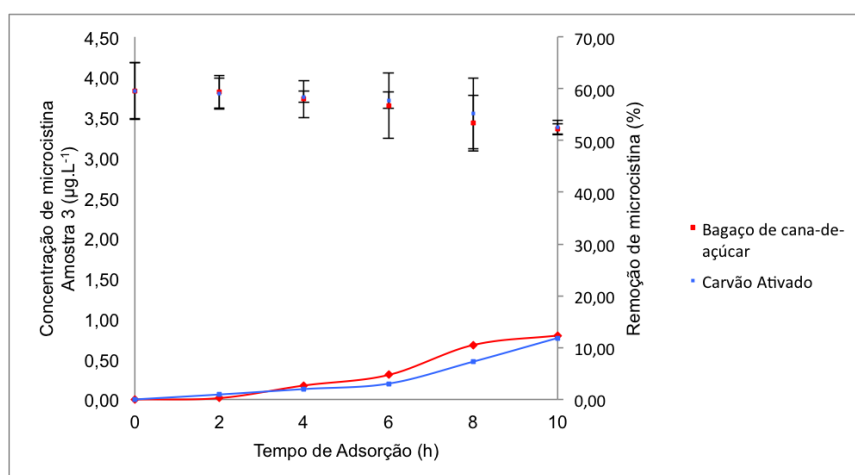
Bagaço de cana-de-açúcar										
			Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3	
N (número de amostras)	Tempo (h)	Média (μgL^{-1})	Desvio Padrão Amostral	Remoção (%)	Média (μgL^{-1})	Desvio Padrão Amostral	Remoção (%)	Média (μgL^{-1})	Desvio Padrão Amostral	Remoção (%)
3	0	2,36	0,34	0,00	3,33	0,25	0,00	3,83	0,35	0,00
3	2	2,31	0,13	2,45	3,22	0,48	3,51	3,82	0,20	0,26
3	4	2,12	0,18	10,28	3,13	0,24	5,99	3,73	0,23	2,69
3	6	1,96	0,14	16,96	3,07	0,13	7,74	3,65	0,41	4,73
3	8	1,95	0,16	17,40	3,06	0,23	8,23	3,43	0,34	10,50
3	10	1,78	0,18	24,50	2,70	0,11	18,90	3,36	0,06	12,34
Carvão Ativado										
			Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3	
N (número de amostras)	Tempo (h)	Média (μgL^{-1})	Desvio Padrão Amostral	Remoção (%)	Média (μgL^{-1})	Desvio Padrão Amostral	Remoção (%)	Média (μgL^{-1})	Desvio Padrão Amostral	Remoção (%)
3	0	2,36	0,34	0,00	3,33	0,25	0,00	3,83	0,35	0,00
3	2	2,16	0,24	8,76	2,76	0,18	17,28	3,79	0,22	0,95
3	4	1,63	0,28	31,08	2,49	0,12	25,36	3,75	0,07	2,00
3	6	1,50	0,20	36,38	2,44	0,16	26,71	3,71	0,05	3,05
3	8	1,36	0,13	42,57	2,02	0,27	39,31	3,55	0,44	7,29
3	10	0,82	0,26	65,45	1,95	0,25	41,57	3,38	0,09	11,86



a) Amostra 1



b) Amostra 2



c) Amostra 3

Figura 11. Resultados dos Ensaios de Adsorção realizado com os adsorventes. Os pontos representam a variação da concentração de microcistina no tempo; e as barras representam o desvio padrão das amostras referente a $n = 3$. As linhas contínuas 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.

A taxa de remoção de microcistina foi maior para o carvão ativado, sendo a maior remoção para amostra 1 no tempo de 10 horas com o valor de 65,45%. As demais eficiências do carvão ativado depois de 10 horas foram: de 41,57%, para a amostra 2 e de 11,86% para a amostra 3.

A maior taxa de remoção de microcistina para o bagaço de cana-de-açúcar foi de 24,50% para a amostra 1 no tempo de ensaio de 10 horas. Para a amostra 2 a maior eficiência foi de 18,90% e para a amostra 3 de 12,34%.

A amostra com a menor concentração de microcistina (Amostra 1 - $2,36 \pm 0,34 \mu\text{g.L}^{-1}$) foi a que apresentou a maior taxa de remoção para ambos os adsorventes; já a amostra com a maior concentração da toxina (Amostra 3 - $3,83 \pm 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$) apresentou as menores taxas de remoção. O processo de adsorção em carvão ativado e em bagaço de cana-de-açúcar se apresentou válido para baixas concentrações de microcistinas, entretanto após as 10 horas de ensaio o único que apresentou valores de concentrações finais abaixo dos valores de potabilidade estabelecidos pela Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi da amostra 1 para o carvão ativado.

Nos testes de adsorção com bagaço de cana-de-açúcar foram adicionados uma massa de 0,05 gramas de bagaço nas três amostras de concentrações de microcistinas diferentes. Para se obter uma eficiência de 100 % teoricamente seria necessário uma massa de 0,30 gramas de bagaço de cana. Para os testes de adsorção com carvão ativado também foram adicionados os mesmos 0,05 gramas de carvão nas três amostras de concentrações de microcistinas diferentes. Para se obter uma eficiência de 100 % teoricamente seria necessário uma massa de 0,20 gramas de carvão ativado. Portanto é necessária uma massa menor de carvão ativado do que de bagaço de cana para uma eficiência de 100 %, uma vez que, o carvão ativado possui uma área superficial muito maior do que a do bagaço ($304,2 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,28 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente).

Para a maior concentração de microcistina, Amostra 3, o desempenho do carvão ativado e do bagaço de cana-de-açúcar foram bem parecidos, ambos alcançaram uma remoção de aproximadamente 12 % ao final das 10 horas de teste. Resultado esse que mostra que para altas concentrações de microcistina ambos os adsorventes não apresentam uma boa adsorção. Uma hipótese para esse fenômeno é de que os adsorventes já estejam saturados, ou seja, todos

os poros já estariam ocupados com a microcistina-LR, não sendo possível adsorver mais.

5.6 ISOTERMA DE LANGMUIR

As Isotermas de Langmuir foram obtidas através da regressão não-linear dos dados do ensaio de adsorção utilizando como ferramenta o software Statistica.

Na Figura 12 são apresentadas as Isotermas de Langmuir do ensaio de adsorção para as Amostras 1, 2 e 3 nos adsorventes: bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado, respectivamente.

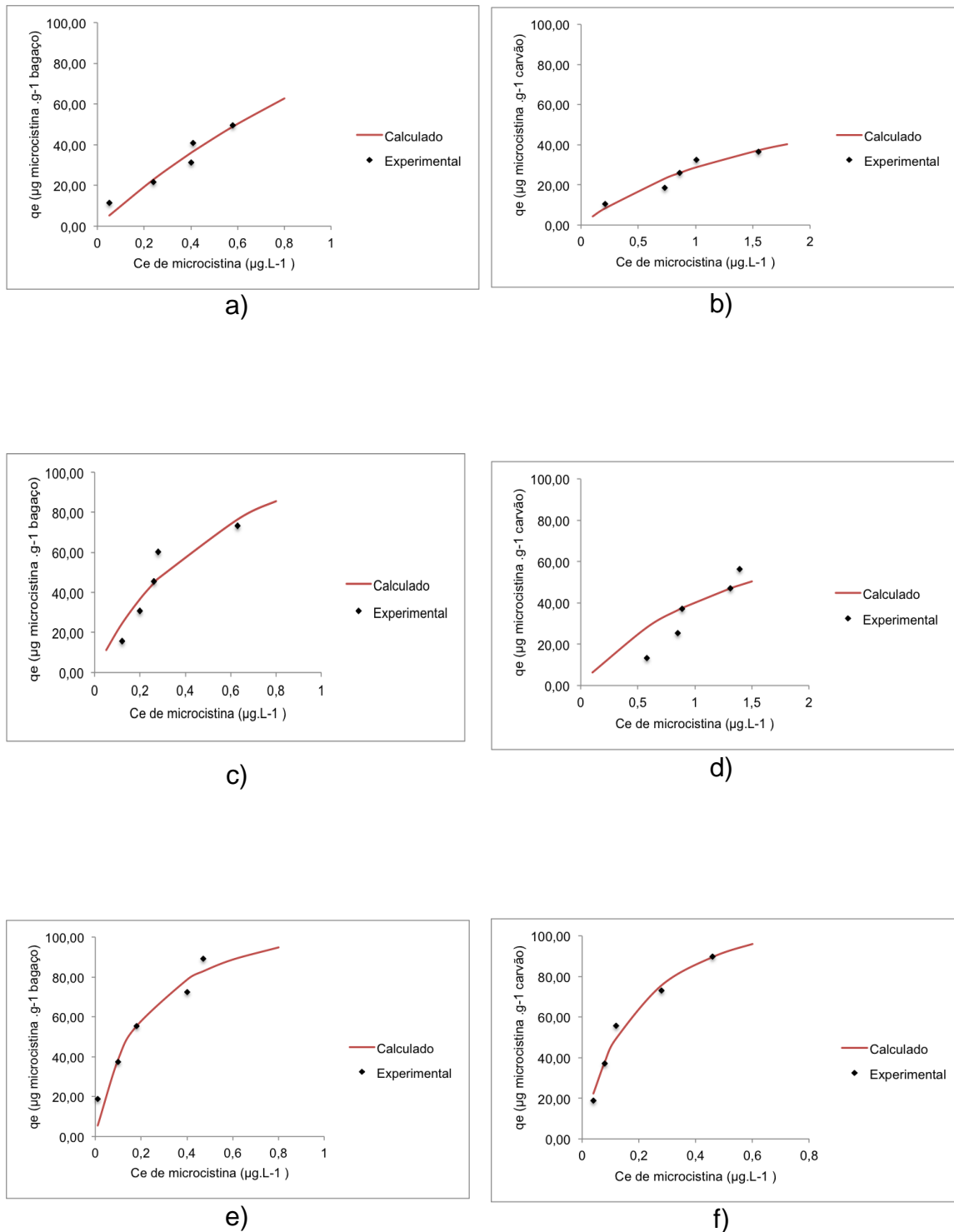


Figura 12. Resultados das Isothermas de Langmuir para os ensaios de Adsorção para a Amostra 1 com concentração inicial de $2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$ para bagaço de cana (a) e para carvão ativado (b); Amostra 2 com concentração inicial de $3,33 \mu\text{g.L}^{-1}$ para bagaço de cana (c) e para carvão ativado (d); e Amostra 3 com concentração inicial de $3,83 \mu\text{g.L}^{-1}$ para bagaço de cana (e) e para carvão ativado (f).

Na Tabela 9 são apresentados os valores das constantes da equação de Langmuir obtidas nas regressões não-lineares.

Tabela 9. Resultados das Constantes das Isotermas de Langmuir.

Amostra	Material Adsorvente	$Q_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	b (L.g^{-1})	R^2
1	Bagaço	245,17	0,43	0,92
	Carvão	81,71	0,54	0,90
2	Bagaço	153,68	1,57	0,84
	Carvão	100,54	0,67	0,81
3	Bagaço	119,55	4,80	0,92
	Carvão	125,53	5,42	0,98

A capacidade de adsorção com melhor ajuste linear para Isoterma de Langmuir foi para o carvão ativado para a amostra 3 com $r^2 = 0,98$ e $q_{\text{máx}} = 125,53 \mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto para o bagaço de cana-de-açúcar as amostras 1 e 3 apresentaram um mesmo r^2 de 0,92 com o $q_{\text{máx}}$ de $245,17 \mu\text{g.g}^{-1}$ e de $119,55 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

Analisando o valor do coeficiente de determinação pode-se ver que para a amostra 2, tanto para bagaço de cana quanto para carvão ativado, ficou baixo, 0,84 e 0,81, respectivamente. Ao analisar os gráficos pode-se perceber a tendência da Isoterma para a do Tipo 1, correspondente a Isoterma de Langmuir, porém os dados experimentais apresentam uma tendência da adsorção na segunda camada, para a Isoterma do Tipo IV.

Para as Amostras 1 e 3 os dados experimentais correspondem bem com as Isotermas de Langmuir apresentadas ($r^2 > 0,90$), sendo correspondentes a do Tipo 1, o que é consistente, uma vez que a teoria da Isoterma afirma uma adsorção apenas na monocamada. Dessa forma pode-se concluir que a Isoterma de Langmuir descreve bem o fenômeno da adsorção apenas para as Amostras 1 e 3.

Albuquerque Junior e Mendez (2008) obtiveram capacidade máxima de adsorção de bagaço de cana tratado termicamente de $161,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para a

remoção de microcistina-LR. Valor esse superior ao encontrado neste trabalho, mostrando o alto potencial adsorvente do bagaço de cana quando tratado termicamente.

Ao comparar os dados da capacidade máxima de adsorção obtidos neste trabalho com a literatura pode-se perceber uma menor capacidade de adsorção do bagaço de cana para a microcistina-LR do que para corantes. Silva e Oliveira (2012) encontraram capacidade máxima de adsorção de $31,791 \text{ mg.g}^{-1}$ para o bagaço de cana *in natura* e $38,227 \text{ mg.g}^{-1}$ para o bagaço de cana modificado quimicamente na adsorção de azul de metileno. Albuquerque Junior (2006) utilizou bagaço de cana termicamente tratado e obteve como capacidade máxima de adsorção para azul de metileno de 200 mg.g^{-1} e para o iodo de 977 mg.g^{-1} .

5.7 ISOTERMA DE FREUNDLICH

As Isotermas de Freundlich foram obtidas através da regressão não-linear dos dados do ensaio de adsorção utilizando como ferramenta o software Statistica.

Na Figura 13 são apresentadas as Isotermas de Freundlich do ensaio de adsorção para a Amostra 1, 2 e 3 nos adsorventes: bagaço de cana-de-açúcar e carvão ativado, respectivamente.

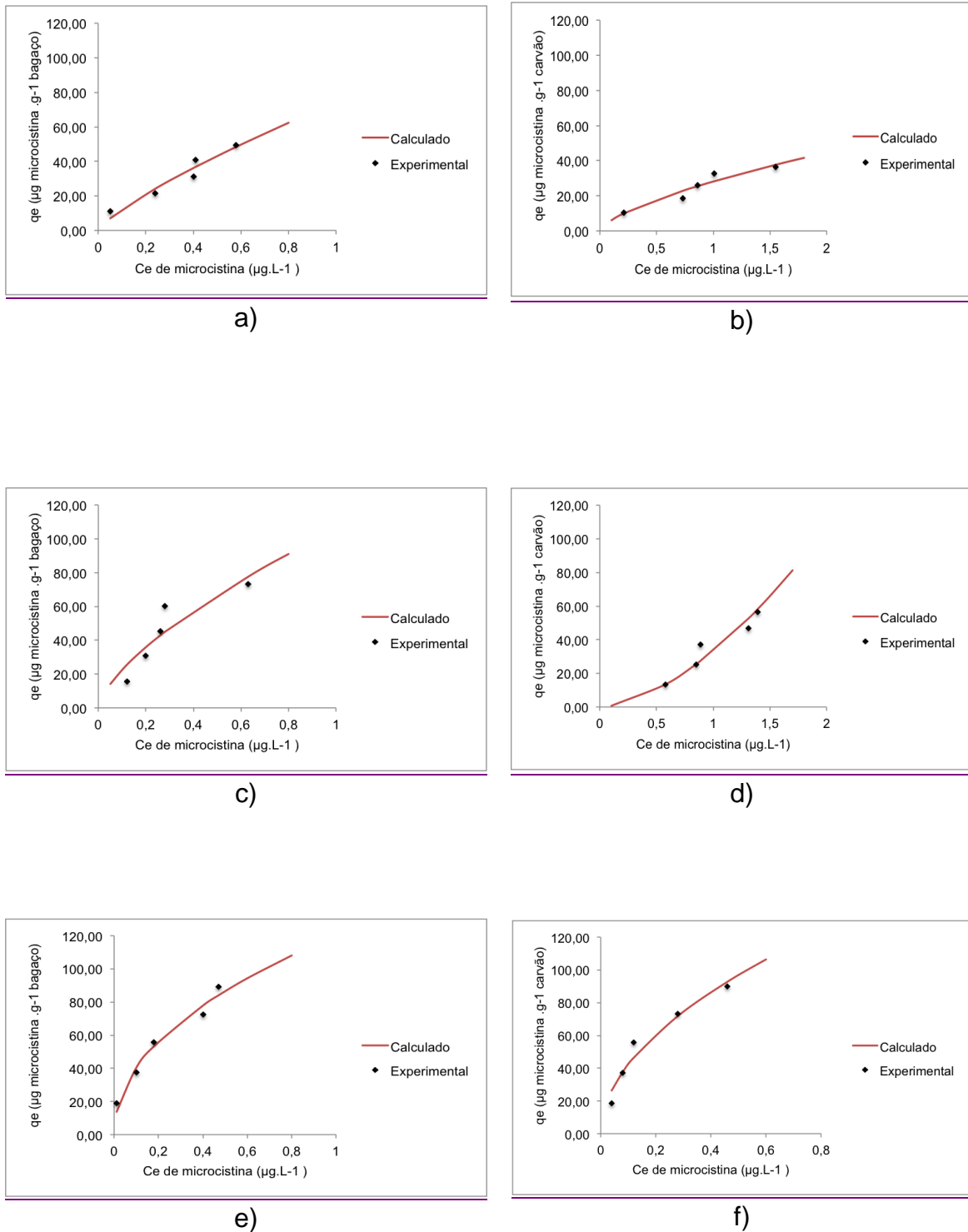


Figura 13. Resultados das Isotermas de Freundlich para os ensaios de Adsorção para a Amostra 1 com concentração inicial de $2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$ para bagaço de cana (a) e para carvão ativado (b); Amostra 2 com concentração inicial de $3,33 \mu\text{g.L}^{-1}$ para bagaço de cana (c) e para carvão ativado (d); e Amostra 3 com concentração inicial de $3,83 \mu\text{g.L}^{-1}$ para bagaço de cana (e) e para carvão ativado (f).

Na Tabela 10 são apresentados os valores das constantes da equação de Freundlich obtidas nas regressões não-lineares.

Tabela 10. Resultados das Constantes das Isotermas de Freundlich.

Amostra	Material Adsorvente	k ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	n	1/n	R ²
1	Bagaço	74,37	1,27	0,79	0,94
	Carvão	28,11	1,5	0,67	0,90
2	Bagaço	105,68	1,49	0,67	0,81
	Carvão	33,50	0,60	1,67	0,76
3	Bagaço	120,14	2,11	0,47	0,98
	Carvão	138,45	0,52	1,92	0,94

A capacidade de adsorção com melhor ajuste linear para Isoterma de Freundlich foi para a amostra 3 para o bagaço de cana-de-açúcar com $r^2 = 0,98$ e $k = 120,14 \mu\text{g.g}^{-1}$ e para o carvão ativado $r^2 = 0,94$ com o $k = 138,45 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Analisando o valor do coeficiente de determinação pode-se ver que para a amostra 2, tanto para bagaço de cana quanto para carvão ativado, ficou baixo, 0,81 e 0,76, respectivamente. Ao analisar os gráficos pode-se perceber a tendência da Isoterma do carvão ativado (d) para uma adsorção desfavorável, quando o valor de n é menor que 1 (0,60) o que justifica os baixo valor encontrado para a capacidade adsorptiva de apenas $33,50 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Para as Amostras 1 e 3 os dados experimentais correspondem com as Isotermas de Freundlich apresentadas ($r^2 > 0,90$), tendo tendência de adsorção favorável. Dessa forma pode-se concluir que a Isoterma de Freundlich descreve bem o fenômeno da adsorção para as Amostras 1 e 3.

Albuquerque Junior e Mendez (2008) obtiveram capacidade máxima de adsorção de bagaço de cana tratado termicamente de $1,55 \text{ L.mg}^{-1}$ para a remoção de microcistina-LR. Valor esse superior ao encontrado neste trabalho, mostrando o alto potencial adsorvente do bagaço de cana quando tratado termicamente.

Quando comparados os valores de adsorção de microcistina com os valores de adsorção de corantes tem-se melhor adsorção de corantes. Silva e

Oliveira (2012) encontraram capacidade adsorptiva de $6,831 \text{ mg.g}^{-1}$ para o bagaço de cana *in natura* e $12,331 \text{ mg.g}^{-1}$ para o bagaço de cana modificado quimicamente na adsorção de azul de metileno. Albuquerque Junior (2006) utilizou bagaço de cana termicamente tratado e obteve como capacidade máxima de adsorção para azul de metileno de $818,7 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o iodo de $271,4 \text{ mg.g}^{-1}$.

Sabe-se que quanto menor o valor de $1/n$ maior será a força de adsorção. Para o bagaço de cana o menor valor foi para a Amostra 3 de 0,47 e para o carvão ativado o menor valor foi para a Amostra 1 de 0,67. Ao analisar todos os valores em conjunto pode-se concluir que o bagaço de cana possui maior força de adsorção quando comparado com o carvão ativado.

Albuquerque Junior e Mendez (2008) obtiveram o valor de $1/n$ de 1,79, superior para adsorção de bagaço de cana tratado termicamente quando comparado com os valores obtidos neste trabalho utilizando bagaço de cana *in natura* para a remoção de microcistina-LR.

Silva e Oliveira (2012) encontraram $1/n$ igual a 0,34 para o bagaço de cana *in natura* e 0,29 para o bagaço de cana modificado quimicamente na adsorção de azul de metileno. Albuquerque Junior (2006) utilizou bagaço de cana termicamente tratado e obteve $1/n$ 0,25 de para azul de metileno de 0,16 para o iodo. Valores esses que mostram maior afinidade do bagaço de cana com o corante do que com a microcistina-LR.

A Isoterma de Freundlich descreve melhor o fenômeno da adsorção da microcistina-LR no bagaço de cana uma vez que se obteve r^2 médio igual a 0,91, enquanto que a Isoterma de Langmuir obteve-se r^2 médio igual a 0,89.

Para o carvão ativado a Isoterma de Langmuir apresentou o melhor valor do coeficiente de determinação, r^2 médio = 0,90, e já para a Isoterma de Freundlich, valor de 0,87.

6 CONCLUSÕES

Ao avaliar a remoção de microcistina-LR por adsorção em carvão ativado granular e em bagaço de cana-de-açúcar, utilizando como substrato toxina de cultivo de *Microcystis aeruginosa*, pode-se concluir que ambos os materiais não são bons adsorventes, pois não atingiram o valor estabelecido na portaria MS 2914/2011 de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Os adsorventes apresentaram boas características para um bom adsorvente em relação a pH, densidade aparente, teor de umidade, teor de material volátil e teor de cinzas. Entretanto apresentaram baixos valores de área superficial interna e número de iodo, características essas que determinaram a baixa eficiência na remoção da toxina.

Os adsorventes não apresentaram boas eficiências de retenção de microcistina-LR. A maior taxa de retenção de microcistina-LR no bagaço de cana-de-açúcar e no carvão ativado ocorreu para menor concentração de toxina ($2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$). No bagaço de cana foi apenas de 24% e no carvão ativado foi de 65%.

A Isoterma de Freundlich descreve melhor o fenômeno da adsorção da microcistina-LR no bagaço de cana (r^2 médio = 0,91), enquanto que para o carvão ativado a Isoterma de Langmuir apresentou o melhor valor do coeficiente de determinação (r^2 médio = 0,90).

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

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

Realizar a adsorção de Microcistina-LR no bagaço de cana-de-açúcar e no carvão ativado com a massa teórica para a eficiência de 100%;

Realizar estudos de outros interferentes que possam influenciar na taxa de retenção da Microcistina-LR no bagaço de cana-de-açúcar;

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

Avaliar o tempo de vida útil da característica adsorvente do bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. **Produção e Caracterização de Carvão Ativado para Remoção de Microcistinas**. Campinas, 2006, 229 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; MENDEZ, M. O. A. 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.
- 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.
- BRANDÃO, Poliana C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Uberlândia, 2006, 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e da outras providências.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. São Carlos: Rima, p. 13 – 45, 2006.

CARMICHAEL, W. W. Cyanobacteria secondary metabolites – The Cyanotoxins. **Journal of Applied Bacteriology**, v.72, p. 445-459, 1992.

CARNEIRO, T. G.; LEITE, F. Cianobactérias e suas toxinas. **Revista Analytica**, v. 32, p. 36 – 41, 2007.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Cianobactérias Planctônicas: Legislação, Orientação, Orientações para o Monitoramento e Aspectos Ambientais**. Maria do Carmo Carvalho, Livia Fernanda Agujaro, Denise Amazonas Pires, Claudia Picoli. São Paulo (SP). 2013.

COSTA, L. C. M. **Produção e Modificação de Carvões Ativado para Aplicações Ambientais**. Belo Horizonte, 2007, 158f. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

CRITTENDEN, et al. **Water Treatment: Principles and Design**. 2 ed. MWH, 2005.

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

EDZWALD J. K. Algae, bubbles, coagulants and dissolved air flotation. **Water Science and Technology**. v. 27, n. 10, p. 67-81, 1993.

EDZWALD J. K., WINGLE, B..J. Chemical and physical aspects of dissolved air flotation for the removal of algae. **Journal Water SRT-Aqua**. v. 39, n. 1, p. 24 - 35. 1990.

FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (Brasil). **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na Saúde Pública e Processos de Remoção em Água para consumo humano**. Guilherme Franco Netto, Armando Perez Flores. Brasília (DF), 2003.

GEHR, R.; SWARTZ, C.; OFFFRINGA, O. Removal of trihalomethane precursors from eutrophic water by dissolved air flotation. **Water Research**. V. 27, n. 1, p. 41-9, 1993.

GUERRA, A. **Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-Lr na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino**. Campina Grande, 2012, 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

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.

HYDE, R. A., MILLER, D.G., PACKHAM, R.F.; RICHARDS, W.N. Water clarification by flotation. **Journal of the American Water Works Association**, v. 69, n. 7, p. 369 – 374, 1977.

JANSSENS, J. G.; MUS, I.; DELIRE, C. Special Subject 11 – Practice of rapid filtration. In: **Proceedings of The IWSA Congress**. Rio de Janeiro, Brasil. 1988.

JANSSENS, J. G.; BUEKENS, A. Assessment of process selection for particle removal in surface water treatment. **Journal Water SRT – Aqua**. V. 42, n. 5, p. 279 – 88.

LAGE FILHO, F. A., FERREIRA FILHO, S. S. Estudo piloto de tratabilidade de águas eutrofizadas: efeitos da pré-oxidação com cloro livre no processo de filtração. In: **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 1997.

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

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.

MULLER, C. C. **Avaliação da Utilização de Carvão Ativado em pó na remoção de microcistina em água para abastecimento público**. Porto Alegre, 2008, 121f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

NAGAVI, B.; MALONE, R.F. Algae removal by fine sand/silt filtration. **Water Research**. v. 20, n. 3, p. 377-83, 1986.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. Guidelines for drinking water quality, vol. 2 ('Health criteria and other supporting information'), Genebra, Suíça, 1996.

PETRISEVSKI, N.A.; VAN BREEMEN, N. A.; ALAERTS, G. J. Effect of permanganate pre-treatment and coagulation with dual coagulants on algal removal in direct filtration. **Journal Water SRT – Aqua**, v. 45, n. 5, p. 316-326, 1996.

PIZA, A.V. T. **Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Carvões Ativados para a Remoção de Diuron e Hexazinona**. Ribeirão Preto, 2008, 107f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental)- Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

PROSAB – Programa de Pesquisas em Saneamento Básico. **Contribuição ao Estudo da Remoção de Cianobactérias e Microcontaminantes Orgânicos por Meio de Técnicas de Tratamento de Água para Consumo Humano**. Valter Lúcio de Pádua. Belo Horizonte (MG), 2006.

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.

RIALI, M. A. P.; GIANOTTI, E. P. Remoção de algas por flotação: teste de laboratório. In: **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, p. 229-242, 1993.

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.

RIPPKA, R.; DERUELLES J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN M.; STANIER R.Y. Generic Assignments, Strain Histories and Properties of Pure Cultures of Cyanobacteria. **Journal of General Microbiology** v. 111, p. 1 – 61, 1979.

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, A. P. **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação de Separação de**

Misturas Líquidas. Campinas, 2002, 204f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SILVA, A. S. **Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoninas por Diferentes tipos de Carvão Ativado em pó (CAP) produzido no Brasil.** Brasília, 2005, 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 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 à produção de carvão ativado. In: **54º. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA.** Química e sociedade: motores da sustentabilidade. 3., Natal, 2014.

UNICA – União da Indústria de cana-de-açúcar. **Acompanhamento Quinzenal. Posição até 01/02/2015.** São Paulo: ÚNICA, jun.2011, 10p. Disponível em:< <http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=63>> Acesso em: 04. fev. 2015.

WESTRICK, J. A.; SZLAG, D. C.; SOUTHWELL, B. J.; SINCLAIR, J. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 397, p. 1705 – 1714, 2010.

WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION . **Cyanobacterial Toxins: Microcystin-LR in Drinking-water.** In: Guidelines for drinking-water quality. v.4, Geneva, 2011.

ANEXO A – LAUDO TECPAR – Caracterização da Toxina.

O laudo da TECPAR apresentou o seguinte resultado conforme Tabela A1 para amostra intracelular e na Tabela A2 para amostra extracelular.

Tabela A 1- Quantificação do tipo de toxina do cultivo de *M. aeruginosa*.

Amostra intracelular	Microcistina-LR ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Microcistina-LF($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Am1	94	n.d
Am2	1240	1
Am3	1110	3
Am4	2450	n.d
Am5	3320	1

Tabela A 2- Quantificação do tipo de toxina do cultivo de *M. aeruginosa*.

Amostra extracelular	Microcistina-LR ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Microcistina-LF($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Am1	28	n.d
Am2	21	n.d
Am3	880	1
Am4	1990	12
Am5	4010	46

Revelando que mais de 99% da concentração de microcistina do cultivo equivale a Microcistina-LR, tanto para amostra intracelular como extracelular.

ANEXO B – 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 Halooacéticos : Metodo 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:		

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		
Parâmetro Analítico	leitura, µg/L	Diluição	média, µg/L	dp, µg/L	CV%
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 Cilindrospermopsina; 4) Bromato, Clorito e Acrilamida: IE LAQA 029 - Determinação de Bromato, Clorito e Acrilamida; 5) HPA's: ISO 17993 – HPLC fluorescência; 6) Outros: * Ácidos Halooacéticos : Metodo 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:			

Figura B 2- Laudo do Tecpar de quantificação da amostra P2 pelo HPLC.

APÊNDICE A – Dados da Granulometria do Bagaço de Cana-de-açúcar

Os resultados da granulometria, feitos em triplicata através do peneiramento, são apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14 abaixo, sendo um total de massa equivalente a 15,41g de amostra de bagaço de cana a 100 Mesh disponível para os ensaios de adsorção e caracterização. Já a Tabela 15 apresenta as análises realizada com os resultados (média, desvio padrão, porcentagem retirada e acumulada).

Tabela 4. Dados obtidos no Peneiramento 1

# (mm)	M total (g)	M peneira (g)	M sólidos (g)
4.80	585.62	584.68	0.94
2.40	504.62	495.11	9.51
1.20	381.36	359.41	21.95
0.60	417.09	399.42	17.67
0.30	442.34	436.25	6.09
0.15	433.01	428.17	4.84
FUNDO	483.14	479.08	4.06
TOTAL			65.06

Tabela 5. Dados obtidos no Peneiramento 2

# (mm)	M total (g)	M peneira (g)	M sólidos (g)
4.80	587.25	584.68	2.57
2.40	510.70	495.11	15.59
1.20	376.02	359.41	16.61
0.60	409.80	399.42	10.38
0.30	440.51	436.25	4.26
0.15	432.35	428.17	4.18
FUNDO	481.87	479.08	2.79
TOTAL			56.38

Tabela 6. Dados obtidos no Peneiramento 3

# (mm)	M total (g)	M peneira (g)	M sólidos (g)
4.80	590.68	584.68	6.00
2.40	517.45	495.11	22.34
1.20	378.40	359.41	18.99
0.60	412.25	399.42	12.83
0.30	442.62	436.25	6.37
0.15	434.56	428.17	6.39
FUNDO	483.27	479.08	4.19
TOTAL			77.11

Tabela 7. Resultados das análises de granulometria para o bagaço de cana-de-açúcar

# (mm)	Média	Desvio Padrão	%	% acumulada
4.80	3.17	6.67	4.79	4.79
2.40	15.81	41.19	23.89	28.68
1.20	19.18	7.16	28.99	57.67
0.60	13.63	13.76	20.59	78.26
0.30	5.57	1.31	8.42	86.68
0.15	5.14	1.29	7.76	94.44
FUNDO	3.68	0.60	5.56	100.00
TOTAL	66.18		100.00	

Com base nos dados da Tabela 15 foi possível gerar a Figura 14 a qual apresenta o total acumulado em cada peneira utilizada no peneiramento.

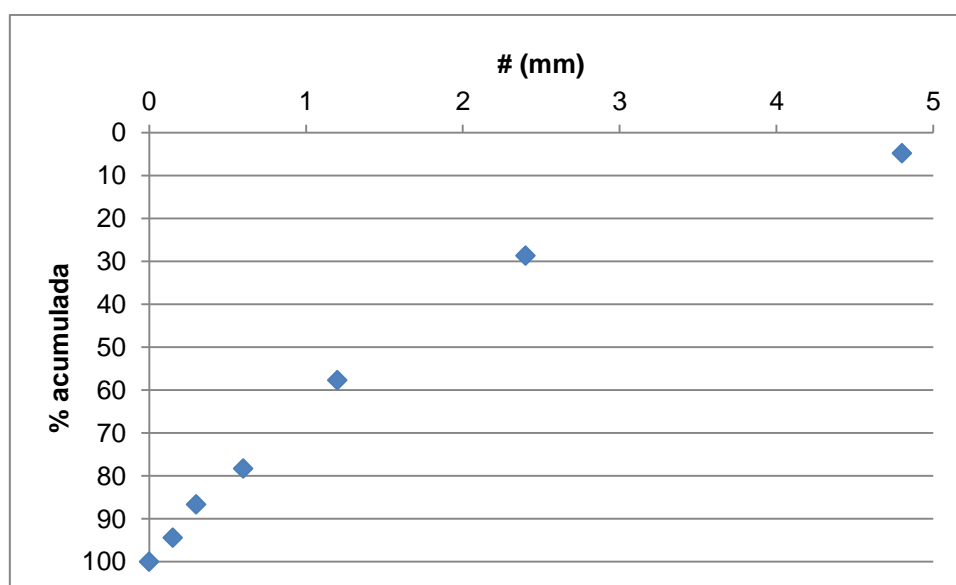


Figura 14. Total acumulado em cada peneira utilizada no peneiramento.