

Remoção de cianobactérias e cianotoxinas presentes em águas de reservatórios eutrofizados por processos oxidativos avançados (POAs)**Removal of cyanobacteria and cyanotoxins present in waters from eutrophized reservoir by advanced oxidative process (AOPs)**

DOI:10.34117/bjdv6n8-514

Recebimento dos originais: 08/07/2020

Aceitação para publicação:24/08/2020

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque

Doutoranda em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Endereço:Av. Juvêncio Arruda, s/n - Universitário, Campina Grande - PB, 58109-790

E-mail:virginia.albuquerque@yahoo.com.br

Amanda da Silva Barbosa Cartaxo

Doutoranda em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Endereço:Av. Juvêncio Arruda, s/n - Universitário, Campina Grande - PB, 58109-790

E-mail: amandauepbio@hotmail.com

Maria Célia Cavalcante de Paula e Silva

Doutoranda em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Endereço: Av.Juvêncio Arruda, s/n - Universitário, Campina Grande - PB, 58109-790

E-mail:celia_romulo@hotmail.com

Railson de Oliveira Ramos

Doutorando em Química Analítica pela Universidade Federal da Paraíba– UFPB

Endereço:Av. Jardim Cidade Universitária, Bancários - João Pessoa – PB, 58051-090

E-mail: ailson_uepb@outlook.com

Josivaldo Rodrigues Sátiro

Mestrando em Engenharia Civil com ênfase em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Pernambuco– UFPE

Endereço:Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife - PE, 50670-901

E-mail:josivaldosatiroo@gmail.com

Wilton Silva Lopes

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Professor Associado B do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Endereço: Av.Juvêncio Arruda, s/n - Universitário, Campina Grande - PB, 58109-790

E-mail: wiltonuepb@gmail.com

Valderi Duarte Leite

Doutor em Hidráulica e Saneamento pela USP, Professor Associado C do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

Endereço: Av.Juvêncio Arruda, s/n - Universitário, Campina Grande - PB, 58109-790
E-mail:mangabeiraleite@gmail.com

Beatriz Susana Ovruski de Ceballos

Doutora em Ciências Biológicas pela USP, Professora do Departamento de Ciências Biológicas - Centro de Ciências Biológicas e da Saúde da Universidade Estadual da Paraíba- UEPB

Endereço: Av.Juvêncio Arruda, s/n - Universitário, Campina Grande - PB, 58109-790
E-mail:bia.ceballos@gmail.com

RESUMO

presente estudo faz uma revisão da literatura sobre o tratamento convencional e avançado na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina – LR presentes em águas de reservatórios eutrofizados, avaliando a eficiência dos processos de fotocatalise homogênea e heterogênea considerando a possibilidade de sua aplicação em escala real nas ETAs do Estado Paraibano, pela sua efetividade e baixo custo. A metodologia empregada foi a análise de fontes bibliográficas, através da obtenção de dados e coleta de informações contidas em teses, dissertações e artigos de periódicos nacionais e internacionais. As principais vantagens das técnicas analisadas foram a elevada eficiência da degradação das cianobactérias, cianotoxinas e de compostos orgânicos recalcitrantes, assim como a simplicidade de aplicação. Dentre suas limitações citam-se a necessidade de construção de reatores em escala real e os custos com energia. Conclui-se que os processos oxidativos são economicamente viáveis e constituem práticas alternativas sustentáveis e seguras para o tratamento de água contaminadas com compostos tóxicos, entre eles a cianotoxina microcistina-LR, que por não ser completamente eliminada no tratamento convencional, podendo permanecer na água distribuída e causar danos no sistema nervoso e no fígado entre outros órgãos, originar tumores e até ser causa de morte.

Palavra-Chave: Processo oxidativo avançado, Microcistina-LR, Reservatório, Semiárido.

ABSTRACT

This study reviews the literature on conventional and advanced treatment for the removal of *Microcystis aeruginosa* and microcystin - LR present in eutrophic reservoir waters, evaluating the efficiency of homogeneous and heterogeneous photocatalysis processes considering the possibility of its application on a real scale in ETAs of the State of Paraíba, for their effectiveness and low cost. The methodology used was the analysis of bibliographic sources, through the collection of data and the collection of information contained in theses, dissertations and articles from national and international journals. The main advantages of the techniques analyzed were the high efficiency of the degradation of cyanobacteria, cyanotoxins and recalcitrant organic compounds, as well as the simplicity of application. Among its limitations are the need to build full-scale reactors and energy costs. It is concluded that oxidative processes are economically viable and constitute sustainable and safe alternative practices for the treatment of water contaminated with toxic compounds, including cyanotoxin microcystin-LR, which, because it is not completely eliminated in

conventional treatment, may remain in the distributed water and cause damage to the nervous system and liver among other organs, originate tumors and even cause death.

Keywords: Advanced oxidative process, Microcystin, Reservoir, Semi-arid.

1 INTRODUÇÃO

Construídos com o propósito de minimizar os impactos das secas, os reservatórios (ou “açudes” no dizer local), são ecossistemas aquáticos de extrema relevância na região semiárida nordestina. Essenciais para o abastecimento público, auxiliam na irrigação, na dessedentação animal e na aquicultura, atividades fundamentais do desenvolvimento econômico e social da região.

No entanto, nos longos períodos de estiagem, a evaporação e a constante interferência antrópicas exercem impactos que superam a capacidade suporte do ecossistema, alterando a qualidade dessas águas com consequências não totalmente conhecidas para a biota aquática e que limitam os usos que lhes foram originalmente destinados. Dentre esses impactos se destacam as descargas pontuais e difusas de esgotos domésticos e industriais não tratados, o escoamento de águas de áreas agrícolas que transportam fertilizantes e pesticidas e a própria piscicultura intensiva praticada nos açudes em tanques rede. Todas essas atividades aumentam os níveis de nutrientes nitrogenados e fosfatados, entre outros, causando a fertilização das águas superficiais e sua consequente eutrofização.

Um dos efeitos da eutrofização é a proliferação excessiva de produtores primários tais como cianobactérias, microalgas e plantas aquáticas. A maior expressão do fenômeno se observa quando as águas lânticas ficam cobertas por uma densa camada verde comumente denominada “floração” ou “bloom” (WU e XANG, 2012). Nas florações as cianobactérias atingem concentrações superiores à $10^5 - 10^7$ células.mL⁻¹, que junto com microalgas e bactérias diversas afetam a qualidade da água do manancial e as diferentes etapas do tratamento de potabilização.

Na potabilização da água eutrofizada, um dos problemas de destaque na Estação de Tratamento de Água (ETA) é a rápida colmatação (entupimento) dos filtros de areia, que devem ser lavados com maior frequência, bem como o gasto de maiores quantidades de coagulantes e de outros produtos químicos usados ao longo do tratamento, aumentando assim os custos (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). Todavia, o maior problema atual e que se intensificou com a seca prolongada no nordeste brasileiro é a produção de cianotoxinas por cepas toxigênicas de cianobactérias com efeitos graves no fígado (hepatotoxinas), no sistema nervoso (neurotoxinas) e na pele (dermatotoxinas). Dentre as cianobactérias toxigênicas, a *Microcystis aeruginosa* produtora de microcistinas com

efeitos hepatotóxicos foi a primeira espécie dominante observada nos reservatórios nordestinos. A molécula de microcistina apresenta 12 variantes e entre elas a mais frequente é mais potente é a microcistina-LR. Estas toxinas atingem os seres humanos e os animais a aquáticos, domésticos e selvagens quando ingeridas com a água ou pelo consumo do moluscos e pescados, entre outros, com toxinas acumuladas no seu organismo (CARMICHAEL, 1996).

No nordeste semiárido brasileiro são frequentes os reservatórios eutrofizados com florações de cianobactérias quase perenes (HUSZAR et al. 2000) e relatos de produção de cianotoxinas (CHELLAPPA et al., 2008; COSTA et al., 2009). Em 1996 uma situação dramática de intoxicações humanas com cianotoxinas ocorreu em uma clínica de hemodiálise em Caruaru-PE, com a morte de 60 pacientes que receberam por via intravenosa água contaminada com cianotoxinas, proveniente de um reservatório com florescimento de cianobactérias. Foi o primeiro caso mundial confirmado de morte de humanos por intoxicação com cianotoxinas (CARMICHAEL 1996; AZEVEDO 1998).

Os primeiros registros de florações de cianobactérias na Paraíba foram reportados no parque Solón de Lucena (BARBOSA et al., 2001), uma lagoa artificial, localizada na área urbana de João Pessoa, a capital paraibana. Em mananciais destinados ao abastecimento público, os primeiros registros de cianobactérias ocorreram no reservatório Argemiro Figueiredo (Acauã), no Médio Rio Paraíba, que apresentou florações de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (BARBOSA & WATANABE, 2000; MENDES & BARBOSA, 2004). Estudos ao longo dois anos (2007 – 2009) nesse reservatório mostraram frequentes florações de cianobactérias com maiores biomassa e produção de toxinas nos períodos secos. Das 16 florações observadas no período, 14 (87,5%) apresentaram microcistina LR (LINS et al., 2016).

O avanço da eutrofização nos 20 maiores reservatórios Paraibanos tem mostrando que em 2006, 3% apresentaram florações de cianobactérias, em 2007 o percentual passou a 20%, em 2008 a 45% e a 62% em 2009 (VASCONCELOS et al., 2011). Com a grande seca iniciado em 2012, as florações por cianobactérias se generalizaram nos açudes da região nordeste. Para tanto, o processo convencional de tratamento de água usado em aproximadamente 99,8% das ETAs do país (coagulação química, floculação, sedimentação e filtração rápida seguida de cloração, e as vezes fluoração) não permite a remoção de microcistinas até o padrão de potabilidade da portaria de consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde anexo XX, sendo necessárias etapas adicionais ou uso de novas tecnologias que promovam a remoção das cianotoxinas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são sistemas reacionais que permitem a destruição das mais variadas moléculas orgânicas, incluídas as recalcitrantes. O radical pode ser

gerado a temperatura ambiente, recorrendo-se a processos homogêneos ou heterogêneos, com ou sem radiação. Nesses sistemas o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) participa como principal agente oxidante, permitindo a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de grande impacto ambiental.

Atualmente, foi intensificado o uso de uma variedade de POAs na degradação de variantes de cianotoxinas, como as microcistinas, obtendo-se excelentes resultados de degradação. Nesta perspectiva, o presente estudo faz uma revisão da literatura sobre o tratamento convencional e avançado na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina – LR presentes em águas de reservatórios destinados a abastecimento público paraibano, avaliando a eficiência dos processos de fotocatalise homogênea e heterogênea considerando a possibilidade de sua aplicação em escala real nas ETAs do Estado, pela sua efetividade e baixo custo.

1.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Ao longo das últimas duas décadas uma grande diversidade de POAs foram desenvolvidos com base na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação típica dos principais Processos Oxidativos Avançados.

	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneos	H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV Foto-Fenton O ₃ /H ₂ O ₂ /UV Feixe de elétrons	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton) O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻
Heterogêneos	TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ /H ₂ O/UV	Eletro-Fenton

Fonte: FIOREZE et al. (2014)

Segundo Antonopoulou et al. (2014), a combinação de um processo oxidativo avançado (POA) com processos físico-químicos convencionais aplicados ao tratamento de água de reservatórios, é uma solução tecnológica eficaz e segura para o tratamento de potabilização de águas destinadas ao consumo humano.

Estes processos se destacam por serem tratamentos alternativos que favorecem a degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Nesta degradação ocorre a oxidação da molécula orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico que, em seguida, forma o radical orgânico-peróxido pela adição de oxigênio. Logo, após sucessivas etapas, na presença de oxigênio molecular (O₂), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO₂) (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004).

1.2 PROCESSOS HOMOGÊNEOS

Os processos homogêneos, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Dentro destes processos se faz a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

Caracterizado por induzir a redução catalítica em soluções aquosas de H_2O_2 e de Fe^{3+} (íons férricos) a Fe^{2+} (íons ferrosos) conforme (equação 1), o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) é usado na degradação de cianotoxinas.



Neste processo também ocorre a decomposição direta de moléculas de H_2O_2 em radicais hidroxila como no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (equação 2).



A facilidade de integração com processos existentes de tratamento de água (como a coagulação, filtração e oxidação biológica) melhoram a qualidade organoléptica da água, possibilitando o tratamento *in situ*, o custo e manuseio dos reagentes (ferro e H_2O_2) propiciam que o processo Fenton seja rentável e praticamente viável aumentando a eficiência da mineralização e a transformação de poluentes orgânicos em produtos não-tóxico (BOKARE et al., 2014; BRITO, 2012; GAJDEK et al., 2001).

A desvantagem deste processo reside no fato dele não possuir uma ação prolongada, cessando tão logo quando todo o peróxido se tenha decomposto. Além disso, o processo requer um pH específico (ácido $\text{pH} < 3,0$) para que ele ocorra com eficiência, o que muitas vezes, é difícil de ser obtido em matrizes ambientais ou pode causar perturbações ainda mais graves que a própria contaminação em si (BOKARE et al., 2014).

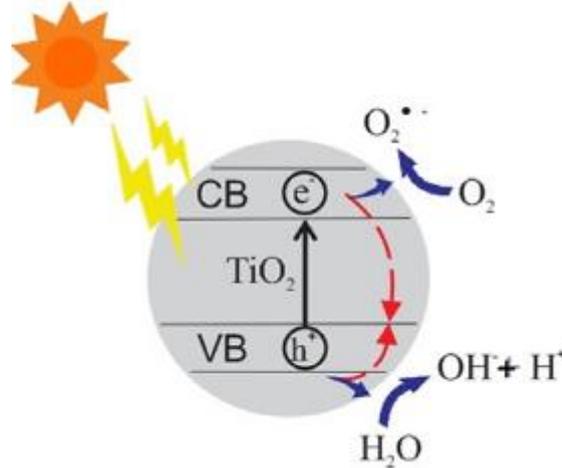
1.3 PROCESSOS HETEROGÊNEOS

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POAs heterogêneos, dentre os quais o dióxido de titânio tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência; possibilidade de ativação por luz solar; ser estável fotocataliticamente; insolúvel em água e ter possibilidade de reutilização (BRITO et al., 2012).

O princípio da fotocatalise heterogênea que envolve a ativação do semicondutor com uso de (TiO_2) pode ser através luz solar ou artificial. A adsorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução

com geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência (equação 3). (Figura 1). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equação 4), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (equação 5) (ZIOLLI E JARDIM, 1998).

Figura 1. Atuação do fotocatalizador (TiO_2) como semicondutor.



Fonte: BRITO et al., 2012



Este processo tem-se mostrado bastante promissor na degradação de cianotoxinas e a inativação de microrganismos patogênicos (SVRCEK e SMITH, 2004). Utilizando a fotocatalise com UV/ TiO_2 , mesmo quando a mineralização não é completa, o potencial tóxico das microcistinas é removido quase que por completo (LEE et al., 2004). Todavia, um dos grandes desafios é aperfeiçoar sistemas fotocatalíticos que utilizem luz solar (visível) como fonte de radiação (BANDALA et al., 2004).

Assim, tem intensificado o uso de uma variedade de POAs na degradação de variantes de cianotoxinas como as microcistinas no mundo inteiro, obtendo-se excelentes resultados de degradação dessas moléculas conforme Tabela 2.

Tabela 2: Utilização dos POAs na degradação de microcistinas.

Processo Oxidativo Avançado	Variantes	Referências
UV/ H ₂ O ₂	MC-LR, MC- RR e MC-YR	HE et al., 2015
Fotocatalise	MC-LR	PINHO et al., 2015
Fotocatalise (TiO ₂)	MC-LR	EL-SHEIKH et al., 2014
Foto-Fenton solar, UV-A/Foto-Fenton e UV-C/H ₂ O ₂	MC-LR	FREITAS et al., 2013
UV- H ₂ O ₂	MC-LR	ZONG et al., 2013
Fotocatalise (TiO ₂)	[D-Leu]-MC-LR	VILELA et al., 2012
UV-C/H ₂ O ₂	MC-LR	HE et al., 2012
Vis/FeY/H ₂ O ₂	MC-LR	FANG et al., 2011
Reagente Fenton	MC-LR	BURITI, 2011
UV- H ₂ O ₂	MC-LR	LI et al., 2009
Reagente Fenton	MC-RR	ZONG et al., 2009
Fotocatálise (TiO ₂)	MC-RR	ANTONIOU et al., 2008
Reagente Fenton e O ₃	MC-LR	BOBER et al., 2008
O ₃ , H ₂ O ₂ , O ₃ /Fe(II), Reagente Fenton	MC-LR e MC-RR	AL MOMANI et al., 2007
TiO ₂ e Fe (VI).	MC-LR	YUAN et al., 2006
UV- H ₂ O ₂	MC-RR	QIAO et al., 2005
Reagente Fenton	MC-LR	BANDALA et al., 2004
Reagente Fenton	MC-LR	YUAN, 2002
Reagente Fenton	MC-LR	GAJDEK et al., 2001
TiO ₂ - H ₂ O ₂	MC-LR	CORNISH et al., 2000

Fonte: SILVA, 2015.

2 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste estudo foi a análise de fontes bibliográficas, através da obtenção de dados e coleta de informações contidas em teses, dissertações e artigos de periódicos nacionais e internacionais, por meio das fontes constituídas por recursos eletrônicos nas seguintes bases de dados: Literatura Latino Americana e do Caribe em Ciências da Saúde (LILACS), Web of Science, e na biblioteca eletrônica Scientific Electronic Library Online (SciELO). A partir do levantamento bibliográfico, foi realizada uma pesquisa fundamentada em diferentes autores e suas contribuições no estudo da remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina – LR por processos oxidativos avançados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A grande maioria dos estudos experimentais utilizando os POAs, ainda são realizados em sua maioria em escala laboratorial, com alguns poucos trabalhos em escala piloto. A eficiência de um determinado POA na degradação/destruição de contaminantes depende de diversos fatores como: parâmetros operacionais, composição química da água (presença de aditivos, sequestrantes), cinética da reação, mecanismos de degradação, geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila (·OH).

O emprego do reagente de Fenton pode ser extremamente benéfico, pois não há possibilidade da formação dos subprodutos halogenados (trihalometanos) oriundos da pré-oxidação com o cloro, prejudiciais à saúde (carcinogênicos) (DE JULIO, 2005). É importante considerar que a substituição do sulfato de alumínio (coagulante mais utilizado nas ETAs no Brasil) pelo sulfato ferroso pode trazer benefícios quando se leva em consideração o residual de alumínio, que pode causar sérios problemas de saúde humana. Assim, além de ser um dos sais de ferro mais barato no mercado, o sulfato ferroso não é associado a qualquer problema de saúde em seres humanos, atuando inclusive no combate à anemia.

BURITI (2012), avaliando em escala de bancada a remoção de microcistina-LR de água destinada ao abastecimento público, utilizou o reagente de Fenton nos processos de floculação, decantação e filtração seguidos de colunas de carvão ativado granular com distintos tempos de contato. Após a coagulação, floculação e sedimentação a concentração de microcistina-LR reduziu de $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $9,59 \mu\text{g.L}^{-1}$, nos tempos de 5, 10 e 15 minutos, apresentando percentuais de remoção de 30%, 48% e 48%, respectivamente. Após a filtração a concentração de microcistina-LR foi reduzida para um valor médio de $8,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalendo a um percentual de remoção de 20%, ficando claro as limitações da filtração em areia na remoção de microcistina-LR. Para tanto, o uso das colunas de CAG para a adsorção da microcistina-LR remanescente no tempo de 2h, foi fundamental a fim de atender ao Valor Máximo Permitido estabelecido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A alta velocidade em que ocorre a reação de Fenton, associada ao elevado potencial oxidativo dos radicais hidroxila gerados pela mesma fazem com que uma grande quantidade do contaminante alvo possa ser removido em poucos minutos. Deste modo, ARAGÃO (2014) aplicou o processo Fenton em escala de bancada com elevada eficácia no decaimento de microcistina-LR em água de abastecimento. Os resultados mostraram que a reação de Fenton ocorre com maior eficiência com valores de pH moderadamente ácido. Nessas condições ocorreram também, os maiores percentuais de remoção de cor e turbidez indicando que maior quantidade do ferro está na forma complexada como Fe (III) e, portanto, uma maior quantidade de radicais hidroxila está ali presentes. Isto faz com que este processo possa ser adequadamente aplicado em ETAs que operam sob estas condições.

Sabe-se que a fotocatalise heterogênea apresenta excelente potencial para o tratamento de água com cianobactérias e cianotoxinas (BRITO et al., 2012). CABRAL (2010), avaliou o desempenho de um filtro de areia e o processo de fotocatalise heterogênea usando TiO_2 e radiação UV na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas eutrofizadas do semiárido

paraibano. Utilizando um reator fotocatalítico do tipo PTR, em duas etapas: (1º) aplicou-se radiação artificial UV de até 256nm e (2º) radiação solar em regime de batelada com 2L da amostra, e o catalisador TiO_2 com 0,5%. As eficiências de remoção foram de 81% no filtro e de 89% no reator para a *Microcystis aeruginosa*, enquanto para microcistina houve redução de 8,8% no filtro e 70% no reator com 2 horas de duração e pH 9,0. O autor ainda recomenda reajuste de alguns parâmetros operacionais, como o tempo de exposição à luz solar e à radiação UV para a remoção de microcistina.

Testando diferentes faixas de pH (2,0, 4,5, e 7,0) e diferentes concentrações do reagente Fenton (proporção de 1/3 de $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{2+}$), SILVA (2015) avaliou a eficiência do processo convencional, seguido de oxidação com o reagente Fenton na oxidação da microcistina. O reagente Fenton apresentou-se como ótimo oxidante e coagulante tendo em vista a elevada eficiência da oxidação da microcistina-LR no tratamento de água com elevada concentração $10,24 \mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração da microcistina-LR remanescente apresentou valores de $0,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ nas faixas de pH e nos tempos de oxidação 5,0; 12,5 e 20 minutos. Além disso, após sedimentação de 15 minutos, o reagente Fenton possibilitou a remoção significativa de turbidez $0,07 \text{ uT}$, cor verdadeira $2,61 \text{ uH}$, COD $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$. Logo o reagente Fenton se torna viável para ser aplicado em Estações de Tratamento de Água com concentrações elevadas de compostos orgânicos e microcistina-LR, possibilitando a obtenção de água potável.

Albuquerque (2017), avaliou a remoção de microcistina-LR em sistema convencional de tratamento de água seguido de fotocatalise homogênea ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) considerando a eficiência de um reator fotocatalítico de baixo custo na oxidação deste micropoluento. Foram realizados ensaios em Jar test variando as faixas de pH inicial (6,5 a 8,5) e as dosagens ($12,5$ a 75 mg.L^{-1}) do coagulante Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). (14-18) H_2O . Na segunda etapa foi realizado o tratamento convencional da água de estudo que seguiu os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Após o tratamento convencional, a água de estudo foi conduzida ao reator fotocatalítico, para execução dos ensaios de oxidação da MC-LR, que constituiu a terceira e última etapa do estudo. No reator fotocatalítico foram realizados 6 ensaios adicionando diferentes dosagens 5, 25, 50, 100, 500 e 1000 mM de H_2O_2 , e tempos de exposição de 0 a 60 min. A etapas de coagulação, floculação e sedimentação do método convencional mostraram-se eficientes na remoção de cor verdadeira (80%) e turbidez (97%) para dosagem de sulfato de alumínio de 50 mg.L^{-1} e pH de coagulação de 6,8. Dos seis tratamentos realizados no reator, apenas aquele de concentração de 1000 mM ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) atingiu o valor máximo permitido pela portaria de consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde anexo XX após 15 minutos de oxidação. Aos 60 minutos do processo houve uma remoção

de 83,3% da microcistina, para esta mesma dosagem de H_2O_2 que atingiu o valor aproximado de $0,5 \mu\text{g/L}^{-1}$ de MC-LR. O método empregado para análise da oxidação da microcistina-LR por CLAE – EM, mostrou-se altamente sensível e rápido na detecção de fragmentos resultantes da oxidação de (UV/H_2O_2) comprovando a eficácia do tratamento. A oxidação gerou 5 compostos com fórmulas químicas de $C_{49}H_{74}N_{10}O_{12}$, $C_{40}H_{63}N_{10}O_{11}$, $C_{29}H_{47}N_9O_{10}$, $C_9H_{14}N_2O_4$, $C_6H_{12}N_4O$, para a massa/carga de 995, 860, 681, 213 e 160 respectivamente.

Avaliando a eficiência de filtração lenta associada ao processo oxidativo avançado na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e da toxina microcistina-LR (MC-LR), Cartaxo (2018) comparou a eficácia de distintos sistemas de filtros domésticos com diferentes elementos filtrantes: o F1- com velas compostas de camadas sucessivas de Caulim, apresentando parede microporosa com poros de $1,0 \mu\text{m}$ e o F2- com velas compostas de camadas sucessivas de Caulim, Filito, Prata coloidal, Carbono ativado, apresentando parede microporosa com poros de $0,5 \mu\text{m}$, seguido por reator fotocatalítico (UV/H_2O_2). O estudo foi conduzido em três etapas sequencias: I: coleta de água bruta (AB) no reservatório Saulo Maia, acrescido do cultivo de células lisadas de *M. aeruginosa* II: Realização das filtrações da AE pelo sistema F1 e pelo F2; III: aplicação, nos efluentes após a filtração em reator fotocatalítico por de processo oxidativo avançado, utilizando a fotocatalise homogênea - UV/H_2O_2 . Foram realizados 6 ensaios, com diferentes dosagens de H_2O_2 (5, 25, 50, 100, 500, 1000 Mm) e tempos de oxidação de 1, 2,5, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. Os resultados mostraram que a filtração, em ambos os filtros (F1 e F2) foi eficiente na remoção de cor (100%), turbidez (99%) e fosfato (40%). As águas filtradas provenientes de F2 apresentaram redução de 68% de células de *M. aeruginosa* e de 46% nos de F1. Não foi satisfatória a remoção de MC-LR durante a filtração pelos dois tipos de velas. Aplicando-se POA (UV/H_2O_2), a melhor dosagem de H_2O_2 no AEF1 foi 500 mM para o tempo de oxidação de 60 minutos, condições que permitiram atingir a menor concentração de MC-LR nesse efluente (de $0,98 \mu\text{g.L}^{-1}$) pós tratamento oxidativo. No entanto, nessas condições, os valores de turbidez foram superiores ao valor máximo permitido pela portaria de consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde anexo XX de $1,0 \text{ uT}$, enquanto que para os efluente AEF2 a menor concentração de MC-LR (de $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$) foi obtida com a dosagem de 1.000 mM de H_2O_2 e tempo de oxidação de 60 minutos. O sistema de tratamento proposto, de filtração por filtros domésticos seguidos da aplicação de POA (UV/H_2O_2) mostra-se altamente eficientes na eliminação de *M. aeruginosa* e da toxina MC-LR, independentemente do tipo do meio filtrante utilizado.

4 CONCLUSÃO

No semiárido nordestino a disponibilidade de água em quantidade e qualidade é estratégica para o desenvolvimento social e econômico. Entretanto, devido às condições naturais de clima e aos impactos antrópicos, os reservatórios atingem rapidamente níveis elevados de eutrofização, com as consequentes dificuldades de potabilização da água e os perigos adicionais de intoxicações massivas com cianotoxinas. Nessa realidade, intensificada nos últimos quatro anos pela seca prolongada, é imprescindível o desenvolvimento e aplicação de tecnologias que possam com eficiência e segurança tratar essas águas e garantir sua qualidade. Devem também ser tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis de modo que o tratamento de água não seja mais um impacto ao ambiente.

Na região nordeste a Engenharia Sanitária e Ambiental pode oferecer com evidente interesse e excelentes resultados experimentais variadas técnicas e métodos de tratamento de águas eutrofizadas e/ou poluídas com orgânicos recalcitrantes, que tem como alvo específico a degradação eficiente desses compostos para atingir os limites estabelecidos pela legislação brasileira. Testes dirigidos a transferir os processos da escala de bancada para suas aplicações em escala real são viáveis e de custo relativamente baixos.

O uso de alguma das variantes de POAs na degradação de diversas cianobactérias e cianotoxinas, têm comprovado excelentes resultados na degradação dessas moléculas. Comparando os métodos convencionais e os processos oxidativos, observa-se que estes são métodos economicamente viáveis e podem ser utilizados como práticas alternativas sustentáveis no tratamento de água.

Vale ressaltar que, em alguns casos, os produtos de degradação das moléculas orgânicas através de POAs podem manter alguma toxicidade ou podem ser produzidas moléculas menores mais tóxicas que a original, sendo importante a realização de testes de toxicidade nas amostras de água potável antes de sua distribuição pela rede. Estes testes deverão ser incorporados no controle de qualidade da ETA, assim como atualmente são parâmetros de controle pH, turbidez, cor e coliformes totais e *Escherichia coli*. Existem laboratórios das universidades paraibanas, entre elas, a UEPB, que realizam esses testes de maneira simples, segura e econômica, que não irão onerar o custo do produto final, a água potável.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M.V.C (2017) Avaliação da degradação de Microcistina-LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido por processo oxidativo avançado (POA), Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).
- ANTONOPOULOU, M. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water research*, v.53, p.215-234, 2014.
- ARAGÃO, M.H.S. Aplicação do processo fenton na remoção de microcistina-Lr para água destinada a abastecimento humano. TCC. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande/PB.p.45. 2014.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v.55, n. 1, p. 35-43, 2004.
- BANDALA, E.R.; MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ, E.; DIONYSIOU, D.D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. *Toxicon*, v.43, p.829-832, 2004.
- BARBOSA, J. E. L.; WATANABE, T.; MOREDJO, A.; ABÍLIO, F.J.P. A hipereutrofização e suas implicações na biocenose de um ecossistema aquático urbano de João Pessoa-PB, Brasil. *Revista Nordestina de Biologia*, v. 15, n. 1, p. 1-13, 2001.
- BARBOSA, J. E. L.; WATANABE, T. 2000. O fitoplâncton como discriminador ambiental no diagnóstico das bacias hidrográficas envolvidas no projeto de transposição do Rio São Francisco para o Nordeste Setentrional. In: V simpósio de Ecossistemas Brasileiros: conservação, 2000, Vitória - ES: Universidade Federal do Espírito Santo, v. 4. p. 449-456.
- BANDALA, E.R.; MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ, E.; DIONYSIOU, D.D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. *Toxicon*, v.43, p.829-832, 2004.
- BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review Of iron-free Fenton-like Systems for activating H₂O₂ in Advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v.275, p.121-135, 2014.
- BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v.3, p.36-47, 2012.
- BURITI, J.S. Remoção de Microcistina-LR de água utilizando coagulação com Reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.97. 2012.
- CABRAL, S.M. Avaliação da remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas eutrofizadas utilizando fotocatalise heterogênea. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.97. 2012.

CARMICHAEL, W.W. Liver failure and human deaths at a haemodialysis centre in Brazil: microcystins as a major contributing factor. Harmful algal news: 11. IOC UNESCO, Paris. 1996.

CARTAXO, A. S. B (2018). Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas superficiais com uso de filtro doméstico seguido de processo oxidativo avançado (uv/h₂O₂), Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

CHELLAPPA, N.T, CHELLAPPA, S.L, CHELLAPPA S. Harmful phytoplankton blooms and fish mortality in a eutrophicated reservoir of Northeast Brazil. Braz Arch Biol Technol 51:833–841. 2008.

COSTA, I.A.S; CUNHA, S.R.S; PANOSSO R.F, ARAÚJO, M.F.F; MELO, J.L.S; ESKINAZI-SANT'ANNA. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semiárido do Rio Grande do Norte. Oecol Bras 13:382–401. 2009.

DE JULIO, M. Efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com o reagente de fenton, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 276 p. 2005.

DI BERNARDO, L. & DANTAS, A.D. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Paulo: Rima. p.784. 2007

DRIKAS, M.; DIXON, M.; MORRAM, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pretreatment. Water Research, v. 43, n. 20, p. 5151-5159. 2009.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E.P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v.18, p.79-91, 2014.

GAJDEK, P.; LECHOWSKI, Z.; BOCHNIA, T.; KEÏPCZYŃSKI, M. Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation. Toxicon, v.39, p.1575-1578, 2001.

LAPOLLI, F.R.; CORAL, L.A.; RECIO, M.A.L. Cianobactérias em mananciais de abastecimento – problemática e métodos de remoção. Revista Dae, São Paulo, n. 185, p.09-17, jan. 2011.

LEE, D. K.; KIM, S. C.; CHO, I. C; KIM, S. J.; KIM, S. W. Photocatalytic oxidation of MCLR with TiO₂-coated activated carbon. Chemical Engineering Journal, v. 102, n.1, p. 93-98, 2004.

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

MINISTÉRIO DA SAUDE DO BRASIL. (2018). Portaria de consolidação, nº anexo XX, de 28 de setembro de 2017. Dispõe Sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Brasília: Diário Oficial da União.

SILVA, A. G. Avaliação do pH de oxidação do processo fenton na remoção de microcistina-LR de água de abastecimento. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Campina Grande. 2015.105p.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. Química Nova. v. 21, n.3, p.319-325, 19.