



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

JOSIVALDO RODRIGUES SÁTIRO

**USO DE FILTRO DOMÉSTICO SEGUIDO DE REATOR FOTOCATALÍTICO
PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO**

**CAMPINA GRANDE
2019**

JOSIVALDO RODRIGUES SÁTIRO

**USO DE FILTRO DOMÉSTICO SEGUIDO DE REATOR FOTOCATALÍTICO
PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito obrigatório para obtenção do título de bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes

Coorientadora: Me. Maria Virgínia da Conceição Albuquerque

**CAMPINA GRANDE
2019**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S861u Sático, Josivaldo Rodrigues.
Uso de filtro doméstico seguido de reator fotocatalítico para tratamento de água de abastecimento público [manuscrito] / Josivaldo Rodrigues Sático. - 2019.
55 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
"Coorientação: Profa. Ma. Maria Virginia da Conceição Albuquerque, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Tratamento de água. 2. Potabilização. 3. Processo Oxidativo Avançado. 4. Eutrofização. 5. Filtro doméstico. I.
Título

21. ed. CDD 628.162

JOSIVALDO RODRIGUES SÁTIRO

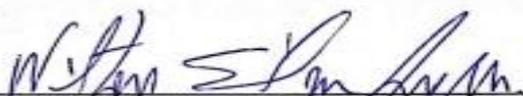
**USO DE FILTRO DOMÉSTICO SEGUIDO DE REATOR FOTOCATALÍTICO
PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito obrigatório para obtenção do título de bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Engenharia.

Aprovada em 29/05/2019.

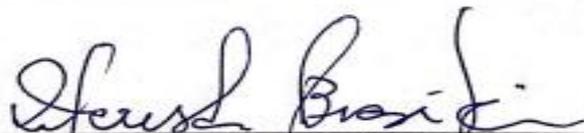
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Wilton Silva Lopes (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dra. Neyliane Costa de Souza
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dra. Weruska Brasileiro Ferreira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

À Deus, que cuidou de todos os meus passos e sonhos, sem Ele não teria conseguido carregar tantos fardos, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar, Ele que nunca desistiu de mim e sempre me impulsionou. Tornando assim, todos os meus sonhos possíveis.

Agradeço a Nossa Senhora por sempre estar intercedendo por mim, cuidando de todos os meus passos e objetivos. Certamente, Ela sempre esteve do meu lado.

À minha família, que sempre acreditou no meu potencial e me apoiou nos momentos mais difíceis. Busco ser uma pessoa melhor todos os dias por vocês.

À minha namorada, que esteve comigo, principalmente nessa fase final de vida acadêmica, sendo sempre aquela incentivadora para conclusão com excelência dessa etapa. Agradeço por todo carinho, apoio e amor.

Ao professor Wilton Silva Lopes, que sempre foi referência para mim de pessoa e pesquisador. Agradeço por toda contribuição e dedicação para me ajudar na formação acadêmica. Sempre indicando as melhores soluções no estágio supervisionado e nos 4 anos de pesquisa de Iniciação Científica.

Às componentes da banca examinadora Professora Weruska Brasileiro e Professora Neyliane Costa, onde sempre foram referência para mim. Se colocando à disposição para ajudar e auxiliar nas decisões de toda graduação. Agradeço toda disponibilidade e contribuição na minha vida pessoal e intelectual.

À Maria Virgínia Albuquerque, aluna da pós-graduação, amiga pessoal e coorientadora, que sempre foi meu braço direito para realização dos experimentos, dispondo de atenção e compreensão. A Amanda Barbosa, que também foi minha parceira de pesquisa, compartilhando resultados positivos e negativos, mas sempre acreditando que poderíamos alcançar algo melhor.

À todos que fazem parte da Extrabes, em especial os amigos do LAQUISA, Suelly Fernandes, Railson Oliveira, Catarina, Vanderley, Josivandro, pelo apoio, compreensão e ajuda constante durante toda a pesquisa.

Aos meus grandes amigos da graduação Camilla Soares, André Brito, Yuri Nóbrega e Renata Alves, que quero levar para toda vida. Compartilhamos momentos de alegria e tristeza. Agradeço por terem dividido os fardos comigo, ajudando e apoiando nos momentos difíceis que a graduação proporciona.

Aos meus amigos da caminhada da igreja, que sempre acreditaram no meu potencial e nunca me deixaram desistir. Essa vitória é de vocês também.

Ao CNPQ e a UEPB pelo subsidio da pesquisa.

“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor, mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o que deveríamos ser, não somos o que iremos ser... Mas Graças a Deus, não somos o que éramos.”

(Martin Luther King)

RESUMO

A presença de linhagens de cianobactérias produtoras de cianotoxinas tem efeitos negativos nos corpos hídricos em particular nos destinados ao abastecimento público devido ao efeito nocivo dessas substâncias à saúde humana e de animais, pois produzem substâncias tóxicas solúveis em água. Em geral as cianotoxinas não são removidas pelas tecnologias convencionais de potabilização de água. O objetivo desse estudo foi constatar a viabilidade do uso do filtro de barro seguido de um processo oxidativo avançado na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, observando o uso sustentável de baixo custo no tratamento caseiro como uma solução para populações que não têm acesso a água tratada. A pesquisa foi realizada em três etapas: coleta da água do açude Saulo Maia (município de Areia), preparação da água de estudo (AE) e aplicação do efluente no reator fotocatalítico com o processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂). Foram realizados seis ensaios, para cada efluente dos filtros domésticos, com diferentes dosagens de H₂O₂ (5, 25, 50, 100, 500, 1000 Mm) e tempos de detenção de 1; 2,5; 5; 15; 30; 45 e 60 minutos. Os resultados mostraram que a filtração utilizando o filtro de cerâmica foi eficiente para remoção de cor (100%) e turbidez (99%). Não foi eficaz a remoção de MC-LR nos filtros domésticos deixando um residual de 1,7 µg.L⁻¹, necessitando assim, de um processo completar para oxidação do poluente. Aplicando no reator o processo oxidativo avançado com a utilização de fotólise homogênea (H₂O₂ /UV). A melhor dosagem encontrada para a degradação de MC-LR, foi a de 1000 mM de H₂O₂ e tempo de oxidação de 60 minutos. Obtendo concentração de MC-LR de (de 0,6 µg.L⁻¹) e total ausência de células de *M.aeruginosa* a partir do tempo de 5 minutos para as dosagens de 25 a 1000 mM. Pode-se observar que os principais parâmetros preconizados pela Portaria de Consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde, estão em conformidade para potabilização da água de abastecimento público. O sistema operacional proposto, com filtração utilizando filtro doméstico de cerâmica seguido de aplicação do POA, em reator fotocatalítico aliado à UV/H₂O₂ se mostrou um tratamento eficiente para remoção de *M.aeruginosa* e microcistina-LR sendo eficaz para a potabilização e remediação de ambientes eutrofizados.

Palavra-chave: Processo Oxidativo Avançado. Tratamento de Água. Microcistina – LR. Filtro Doméstico. Potabilização.

ABSTRACT

The presence of cyanobacterial strains has negative effects on water bodies, particularly those destined for public supply, due to the harmful effect of these substances on human and animal health as they produce toxic, water-soluble substances. In general, cyanotoxins are not removed by conventional water purification technologies. The objective of this study was to verify the viability of the clay filter followed by an advanced oxidative process in the removal of cyanobacteria and cyanotoxins, observing the sustainable use of low cost in the home treatment as a solution for populations that do not have access to treated water. The research was carried out in three stages: water harvesting of Saulo Maia reservoir (Areia city), study water preparation (AE) and effluent application in the photocatalytic reactor with the advanced oxidative process (UV / H₂O₂). Six assays were performed for each domestic filter effluent with different dosages of H₂O₂ (5, 25, 50, 100, 500, 1000 Mm) and holding times of 1; 2.5; 5; 15; 30; 45 and 60 minutes. The results showed that the filtration using the ceramic filter was efficient for color removal (100%) and turbidity (99%). It was not effective to remove MC-LR in household filters leaving a residual of 1.7 µg.L⁻¹, thus requiring a complete process for oxidation of the pollutant. Applying in the reactor the advanced oxidative process with the use of homogeneous photolysis (H₂O₂ / UV). The best dosage found for degradation of MC-LR was 1000 mM H₂O₂ and oxidation time of 60 minutes. Obtaining MC-LR concentration of (from 0.6 µg.L⁻¹) and total absence of *M.aeruginosa* cells from the time of 5 minutes for dosages of 25 to 1000 mM. It can be observed that the main parameters recommended by Ordinance of Consolidation 05/2017 of the Ministry of Health, are in conformity for water purification of public supply. The proposed operational system, with filtration using domestic ceramic filter followed by application of POA, in a photocatalytic reactor allied to UV / H₂O₂ was an efficient treatment for the removal of *M. aeruginosa* and microcystin-LR being effective for the purification and remediation of environments eutrophic.

Keyword: Advanced Oxidative Process. Water treatment. Microcystin-LR. Domestic Filter. Purification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral da microcistina - LR.....	20
Figura 2: Estrutura química das neurotoxinas produzidas por cianobactérias	21
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de oxidação UV/H ₂ O ₂	30
Figura 4: Fluxograma das etapas desenvolvidas na pesquisa	32
Figura 5: Localização da Bacia Hidrográfica do reservatório Saulo Maia	33
Figura 6: Cultivo <i>Microcystis aeruginosa</i>	34
Figura 7: Filtro doméstico de cerâmica com velas de CAG e prata coloidal.....	36
Figura 8: Sistema Experimental	37
Figura 9: Dimensões do reator fotocatalítico.	38
Figura 10: Variação do pH em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/H ₂ O ₂)	43
Figura 11: Valores de Turbidez em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/H ₂ O ₂)	44
Figura 12: Variação do potencial redox em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/H ₂ O ₂)	45
Figura 13: Variação da concentração de microcistina-LR em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/H ₂ O ₂)	46
Figura 14: Valores obtidos para a concentração de Microcistina-LR após cada etapa do sistema operacional.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial redox de alguns oxidantes.....	26
Tabela 2: Classificação dos sistemas típicos de processos oxidativos avançados	27
Tabela 3: Vantagens e Desvantagens do processo de fotólise homogênea UV/ H ₂ O ₂ ..	31
Tabela 4: Parâmetros e métodos utilizados para caracterização da água	34
Tabela 5: Soluções do meio de cultura ASM-1	35
Tabela 6: Parâmetros de caracterização da água após o tratamento aplicado	39
Tabela 7: Caracterização da água de estudo	40
Tabela 8: Caracterização da água após passar pelo filtro doméstico	42
Tabela 9: Identificação em relação a presença e ausência de <i>M.aeruginosa</i> no efluente após o POA.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB – Água Bruta

ABNT – Associação Brasileira Normas Técnicas

AE – Água de Estudo

AEF – Água de estudo após a filtração

AER – Água de estudo após o reator fotocatalítico

CAG – Carvão Ativado Granular

CAGEPA – Companhia de Água e Esgoto da Paraíba

CLAE/EM- Cromatografia Líquida associada à Espectrometria de Massa

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

EXTRABES – Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários

FMA – Fragmentos de *Microcystis Aeruginosa*

LAQUISA – Laboratório de Química Sanitária e Ambiental

LPS – Lipopolissacarídeos

MC-LR – Microcistina – LR

MS – Ministério da Saúde

NBR – Normas Brasileiras

OMS - Organização Mundial da Saúde

PH – Potencial Hidrogeniônico

POA – Processo Oxidativo Avançado

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

UEPB – Universidade Estadual da Paraíba

UNICEF – Fundo das Nações Unidas para Infância

UV – Ultravioleta

VMP – Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos.....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	Eutrofização.....	17
3.2	Cianobactérias	18
3.3	Cianotoxinas	19
3.3.4	Ocorrência de mananciais eutrofizados na Paraíba	22
3.4	Uso do filtro doméstico como tecnologia social	23
3.5	Uso do processo oxidativo avançado (POA) para o tratamento de água.....	25
3.4.1	Fotocatálise homogênea	28
3.4.2	Sistema fotocatalítico UV/ H ₂ O ₂	29
4	METODOLOGIA	32
4.1	Coleta, armazenamento e caracterização da água bruta	33
4.2	Cultivo <i>Microcystis aeruginosa</i>	34
4.3	Extração da Microcistina-LR.....	35
4.4	Procedimento experimental	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Caracterização da água bruta e da água de estudo.....	40
5.2	Caracterização do efluente após a passagem no filtro doméstico	41
5.3	Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando UV/H ₂ O ₂	43
5.3.1	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	43
5.3.2	Cor aparente (uH) e Turbidez (uT).....	44
5.4.2	Potencial redox (mV).....	45
5.4.5	Microcistina-LR.....	46
5.4.5	<i>Microcystis aeruginosa</i>	47
6	CONCLUSÃO	50
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

Um dos mais relevantes problemas mundiais, é a ausência de água de qualidade, no Brasil perpassa pelas grandes secas que vêm afetando o país. Pela Constituição Federal de 1988, cabe aos governos estaduais a missão de gerir e administrar a captação e distribuição de água, embora o governo federal também precise atuar por intermédio do fornecimento de verbas públicas e obras interestaduais. Nesse sentido, alguns governos, por questões administrativas ou até políticas, podem apresentar algumas falhas, principalmente no que se refere ao planejamento e manejo dos recursos hídricos.

Segundo relatório divulgado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e o Fundo das Nações Unidas para Infância (UNICEF), 748 milhões de pessoas não tinham acesso a uma fonte de água tratada em 2012 (WHO; UNICEF, 2014). No Brasil, 7 % da população não é atendida por redes ligadas a sistemas de abastecimento, sendo fontes alternativas (poços, nascentes, cisternas, carro pipa etc.) a solução para seu abastecimento (BRASIL; 2017).

Com o aumento da biomassa algal e a eutrofização dos corpos hídricos é gerada uma floração de microrganismos fotossintetizantes potencialmente tóxicos, capazes de produzir as cianotoxinas. Portanto, é necessário empregar tecnologias avançadas de oxidação, que são consideradas como alternativas para a remoção de tais compostos químicos orgânicos. O principal mecanismo é gerar oxidantes poderosos, como radicais hidroxila e radicais de sulfato (HUDDER et al., 2007; LEGRINI et al., 1993; ANTONIOU et al., 2010).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estipulou um limite máximo de 1 µg/L em relação a toxicidade certificada pelas cianotoxinas. Desse modo, passou a adotar tratamentos mais aprimorados que o convencional para o tratamento dos recursos hídricos com valores de toxina dissolvida acima do valor estabelecido. Ainda, a Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta a classificação dos corpos d'água, diretrizes ambientais e os tipos de usos, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, levando em consideração o número de células de cianobactérias como um parâmetro a ser avaliado (CONAMA, 2005).

Com o aumento da problematização da eutrofização dos corpos hídricos, evidencia a necessidade de alternativas mais simples e econômicas para aumentar a qualidade da água para abastecimento público. Como a utilização dos filtros domésticos de barro ou cerâmica, sendo assim, uma alternativa viável para o abastecimento público e para as famílias que não possuem água tratada. Os filtros possuem em seu interior velas porosas filtrantes que eliminam ou retiram significativamente microrganismos, a cor da água e partículas em suspensão que causam turbidez, entre outros componentes presentes nas águas brutas.

No Brasil, e em particular na região Nordeste, os filtros cerâmicos domésticos são utilizados em numerosas comunidades de zonas rurais, em especial naquelas onde não apresentam sistemas coletivos de abastecimento de água. Até mesmo em áreas urbanas desenvolvidas, numerosas famílias costumam filtrar a água tratada para retirar o cloro residual livre ou porque confiam na qualidade da água fornecida (GUSMÃO, 2008).

Estudos demonstram a eficiência do tratamento para remoção de cianobactérias por ciclo completo, adotado na maioria das Estações de Tratamento de Água que incluem a coagulação química, floculação, sedimentação e filtração rápida. Entretanto, diversos autores confirmam e ressaltam a possível lise de células de cianobactérias e consequente liberação de cianotoxinas, que só irá ser removida mediante tratamento específico (LIBÂNIO, 2010). A aplicação de tecnologias inovadoras pode ser solução alternativa para o tratamento das águas destinadas ao consumo humano, na redução ou eliminação da contaminação destes micropoluentes.

Dentre as novas tecnologias, se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais se baseiam na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO e SILVA, 2012). Os POA's podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos, a fim de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo assim o tempo requerido para o tratamento via processos biológicos tradicionais (DE MORAES e PERALTA-ZAMORA, 2005).

Os estudos em torno dos processos alternativos para tratamento de efluentes vêm crescendo no Brasil, segundo Texeira e Jardim (2004) esses processos são caracterizados por serem oxidantes fortes, transformando a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os

radicais hidroxila. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros.

Os processos oxidativos avançados (POAs) são sistemas reacionais que permitem a destruição, em temperatura ambiente, das mais variadas moléculas orgânicas, incluídos as recalcitrantes. Para remoção de cianobactérias e cianotoxinas é necessário utilizar um tratamento consolidado e unificado como a filtração nos filtros domésticos associado aos POAs que são processos mais utilizados na remoção de poluentes.

Um dos POAs mais empregados para remoção de microcistinas é o sistema fotocatalítico homogêneo UV/H₂O₂, que consiste na formação de radicais hidroxila através da fotólise do peróxido de hidrogênio utilizando radiação ultravioleta. O uso desse processo oferece vantagens tais como: o H₂O₂ é um oxidante comercial muito acessível, apresenta alta solubilidade em água, termicamente estável e pode ser armazenado no próprio local, desde que os devidos cuidados sejam respeitados. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Nesse sentido, o presente estudo analisou a viabilidade do uso do filtro doméstico seguido de processo oxidativo avançado para remoção de cianobactérias e cianotoxinas, com propósito de fornecer um tratamento caseiro como tecnologia social com uso sustentável e baixo custo sendo uma solução para as populações que não têm acesso a água tratada.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e da toxina microcistina-LR (MC-LR) de um sistema constituído por um filtro doméstico com velas de carvão ativado/prata coloidal seguido por reator fotocatalítico (UV/H₂O₂).

2.2 Específicos

- Avaliar a eficiência do elemento filtrante composto por carvão ativado e prata coloidal para remoção de partículas dissolvidas e em suspensão, como também na degradação de células de *M. aeruginosa* e da toxina MC-LR em água proveniente do reservatório Saulo Maia/Areia-PB inoculada com a toxina citada.
- Analisar o desempenho de um reator fotocatalítico na remoção de células de *M. aeruginosa* e MC-LR utilizando radiação UV/H₂O₂.
- Definir a melhor dosagem de H₂O₂ e o melhor tempo de aplicação de UV (15 w) para remoção da MC-LR.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A água para consumo humano deve atender a critérios rigorosos de qualidade não possuindo elementos nocivos à saúde, como substâncias tóxicas e organismos patogênicos, e nem possuir propriedades organolépticas, como cheiro, sabor e aparência desagradáveis. Sendo assim, uma água para abastecimento público e consumo humano deve atender os padrões de potabilidade definidos pela Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde 05/2017, anexo XX, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano (BRASIL, 2013).

O crescimento demográfico e a urbanização intensificaram as atividades antrópicas como a agricultura, a indústria, a mineração. O descarte de resíduos sólidos, esgoto sem tratamento ou inadequadamente tratados, efluentes industriais e agrícolas, produtos químicos como fertilizantes, são despejados diretamente nos corpos aquáticos alterando as características físico-químicas, biológicas e consequentemente seus usos (ESTEVES, 2011).

3.1 Eutrofização

O frequente uso dos ambientes aquáticos como receptores de rejeitos das atividades humanas seja doméstico ou industrial, tem levado a introdução de nutrientes na água, causando a transformação de ambientes oligotróficos em eutróficos. Esse processo chamado de eutrofização resulta no aumento da atividade primária dos corpos de água e se expressa principalmente através do crescimento excessivo de componentes fitoplanctônicos, tais como microalgas e cianobactérias, sendo comumente denominados de florações ou “blooms” (WU e WANG, 2012).

Florações de cianobactérias toxigênicas são mais frequentes em ambientes aquáticos lênticos continentais de clima tropical, onde as temperaturas elevadas estimulam seu desenvolvimento (CEBALLOS et al., 2006). O processo de eutrofização é uma das principais consequências da má gestão das bacias hidrográficas e de seus recursos hídricos, e a falta de acesso à água de boa qualidade favorece a disseminação de doenças de veiculação hídrica. São registradas por causa do uso da água de má qualidade mais de cinco milhões de mortes a cada ano no mundo (TUNDISI, 2003).

As florações de algas e cianobactérias exteriorizam-se como densas massas verdes nas camadas sub superficiais do espelho da água e causam sombreamento nas

camadas inferiores, que impede a entrada de luz na coluna de água e aumenta os processos de decomposição anaeróbia da matéria orgânica com a consequente depleção de oxigênio dissolvido que por sua vez causa mortandade de peixes e liberação de substâncias tóxicas (DIGNUM et al., 2005; WEIRICH et al., 2014).

Esse tipo de floração pode causar diversos efeitos negativos na água destinada a abastecimento público, podendo comprometer a qualidade de água a ser tratada e comprometendo o tratamento ao ocasionar problemas operacionais nas várias etapas do processo de tratamento (DI BERNADO e DANTAS, 2005). Em consequência, a falta de oxigenação na coluna de água causa a substituição e predominância dos organismos anaeróbios sobre os aeróbios passando, predominando neste caso os processos de fermentação e putrefação, com desprendimento de gases que causam mau cheiro e das substâncias tóxicas. (GOLUBIC et al., 2010; FERREIRA et al., 2011).

3.2 Cianobactérias

As cianobactérias são microrganismos procariontes com metabolismo autotrófico fotossintético oxigênico, ou seja, com liberação de oxigênio molecular. Suas origens remontam a aproximadamente 2,8 a 3 bilhões de anos atrás, com evidências fósseis denominadas estromatólitos (CALIJURI et al., 2006; MADIGAN et al., 2012). Estes microrganismos, possuem alta capacidade de adaptação, tornando-as colonizadoras de diversos ambientes, como solos e rochas, e até mesmo nos mais extremos, como as superfícies de neve em altas altitudes no Alasca (PINHO, 2014). Por sua vez, os ecossistemas aquáticos são os habitats de sua maior ocorrência, visto que a maioria das florações possuem crescimento ótimo em ambientes dulcícolas, com pH neutro a alcalino e temperatura entre 15 e 30 °C (SOARES et al., 2013).

Desde as últimas décadas do século passado são alvo de numerosos estudos, devido a graves problemas de saúde pública associada as suas florações com produção de cianotoxinas em corpos aquáticos destinados ao consumo humano (CHARMICHEL et al.; 2001; CORAL et al., 2014).

Nos reservatórios destinados a fornecer água para consumo humano essas alterações significam grande risco à saúde visto que nas florações de cianobactérias proliferam espécies produtoras de cianotoxinas que não são totalmente eliminadas através do sistema convencional de tratamento de água (DI BERNADO, DANTAS,

2005; LIBÂNIO, 2010). Os principais gêneros de cianobactérias que se destacam pela sua ampla distribuição, capacidade potencial de produzir toxinas e pelos efeitos que causam em outros organismos do ambiente aquático são as *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix*, *Cylindrospermopsis* e *Nodularia* (CEBALLOS; AZEVEDO; BENDATE, 2006).

3.3 Cianotoxinas

As cianotoxinas são metabólitos secundários das cianobactérias, em sua maioria endotoxinas potentes que são liberadas no meio ambiente com a morte celular e que causam danos na biota aquática variando desde intoxicação até a morte de animais e seres humanos (CODD et al., 2005; KARDINAAL et al., 2005; IBELINGS et al., 2007).

As cianotoxinas podem ser classificadas de acordo com sua estrutura química e com seu efeito toxicológico. Quimicamente elas podem apresentar peptídeos cíclicos, alcalóides e lipopolissacarídeos. A biotoxicidade podem ser: dermatotóxicos, neurotóxicos ou hepatotóxicos (CALIJURI et al., 2006; APELDOORN et al., 2007). As exotoxinas são proteínas (polipeptídios) específicas com elevada ação tóxica. Os dois tipos de toxinas podem ser fatais em doses elevadas (CHORUS, BARTHA, 1999; CODD et al., 2005; CALIJURI et al., 2006; IBELINGS; CHORUS 2007). Ainda não estão esclarecidas as causas que motivam sua biosínteses, mas sugere-se que seja para minimizar o efeito da herbívoros celular como acontece com os vegetais superiores. (CALIJURI et al., 2006).

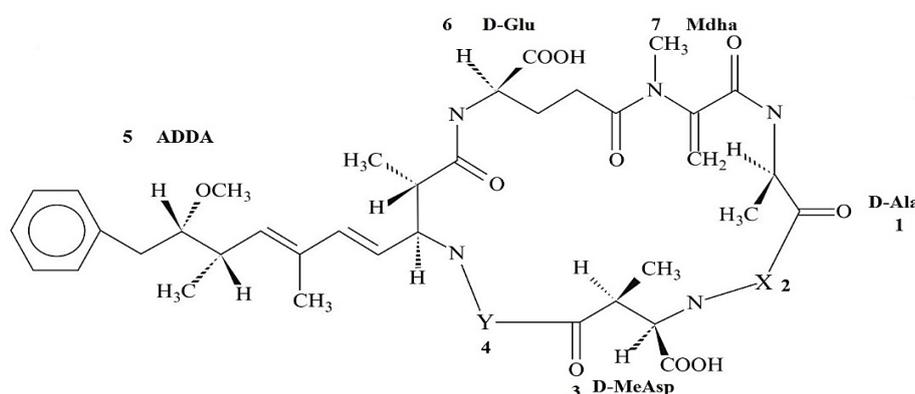
Essas substâncias tóxicas podem ser formadas em todos os estágios de desenvolvimento da célula, produzidas e armazenadas no interior das células de cianobactérias produtoras em crescimento ativo e somente liberadas a partir do rompimento dessas células (lise). Uma vez liberadas na água, a persistência das cianotoxinas no ambiente aquático pode durar dias ou até várias semanas, dependendo das condições ambientais, principalmente pH e temperatura da água (KOTAK et al., 1995; CHORUS, 2001).

O gênero *Microcystis*, foi descrito por Kützing em 1833, é cosmopolita, colonial e abrange 25 espécies tipicamente planctônicas. As principais características morfológicas são colônias formadas por células arredondadas, arranjadas irregularmente

em um fino envelope mucilaginoso, com divisão celular em três planos perpendiculares (KOMÁRER; HAUER, 2014).

Caracterizada por ser um heptapeptídeo cíclico, a microcistina apresenta uma estrutura química constituída por três D-aminoácidos: β -eritro- β -metil-ácido aspártico, alanina e γ -ácido glutâmico (D- β MeAsp, D-Ala e D-Glu) na porção invariável da molécula, dois L-aminoácidos variáveis e dois aminoácidos raros (Mdha e Adda). O Mdha é o N-metildehidroalanina e o Adda, responsável pelo caráter tóxico da molécula é o 3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8, trimetildeca-4,6-ácido dienóico (CHORUS; BARTRAM, 1999; MEREL *et al.*, 2010; HO *et al.*, 2011). A estrutura geral da microcistina-LR está apresentada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura geral da microcistina – LR



Fonte: METCALF *et al.*, 2012.

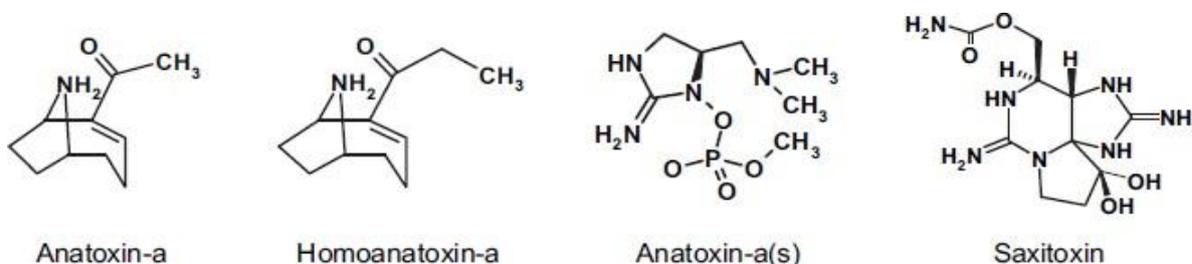
Ao longo dos últimos 15 anos, os avanços da biologia molecular têm permitido aprofundar os conhecimentos de base genética, dos mecanismos de regulação e produção das cianotoxinas, sobretudo da microcistina. O cluster de genes *mcy* responsável pela síntese de microcistinas foi o primeiro a ser totalmente sequenciado em três estirpes filogeneticamente distantes, *Microcystis aeruginosa*, *Planktothrix agardhii* e *Anabaena sp.* Apresenta um tamanho de cerca de 55 kpb e é um dos maiores clusters de genes bacterianos descritos até agora na literatura. Este cluster apresenta nove genes no gênero *Planktothrix* e dez nos gêneros *Microcystis* e *Anabaena* (SALVADOR, 2014).

Linhagens de *Microcystis* tóxicas associadas a florações são frequentes em todo o mundo e as microcistinas são peptídeos tóxicos mas também produzem cianopeptídeos como *aeruginosinas*, *microgininas*, *anabaenopeptinas*, *cianopeptolinas*, *microviridinas* e *ciclâmidas*; ainda há dois casos na literatura que relatam a produção de

neurotoxina em *Microcystis*: o primeiro refere-se à ocorrência da neurotoxina anatoxina-a e o segundo de uma linhagem de *M. aeruginosa* que sintetizava duas toxinas – a hepatotoxina [L-ser7] microcistina-RR e a neurotoxina saxitoxina (goniautoxinas 1, 2, 3 e 4) - (PEARSON *et al.*, 2010; DITTMANN *et al.*, 2012; JACINAVICIUS, 2015).

De acordo com sua ação farmacológica as cianotoxinas são classificadas em neurotoxinas, hepatotoxinas e dermatotoxinas. As neurotoxinas são toxinas que apresentam ação específica no sistema nervoso e os principais gêneros associados a sua produção incluem: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Trichodesmium*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*. São conhecidas pelo menos quatro neurotoxinas produzidas por esses gêneros: anatoxina-a, homoanatoxina-a, anatoxina- a(s), e saxitoxinas, cujas estruturas químicas (GUERRA, 2012) como mostra a Figura 2.

Figura 2: Estrutura química das principais neurotoxinas produzidas por cianobactérias



Fonte: ARAÓZ *et al.* (2010)

As hepatotoxinas conforme o nome sugere, são toxinas que atingem células do fígado (hepatócitos) e promovem a desorganização de componentes do citoesqueleto que se retraem e perdem o contato entre si. Com a perda de sua arquitetura, os espaços entre as células acabam sendo preenchidos pelo sangue dos capilares e o fígado acaba desenvolvendo lesões internas. As hepatotoxinas já caracterizadas são as cilindrospermopsinas, nodularinas e as microcistinas as quais são geralmente produzidas pelos gêneros *Anabaena*, *Microcystis*, *Nodularia*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Cylindrospermopsis* e *Plankthotrix* (RUNNEGAR *et al.*, 1981; ERIKSSON *et al.*, 1990; FALCONER, HUMPAGUE, 2005).

Segundo Guerra (2012) as dermatotoxinas são toxinas identificadas como lipopolissacarídeos (LPS) tóxicos geralmente encontrados na membrana externa da

parede celular das cianobactérias, sendo potencialmente produzida por todas por todas as espécies. O contato com essa toxina ocasiona irritação cutânea e na mucosa.

As microcistinas possuem habilidade limitada em atravessar membranas na ausência de um transporte ativo, sua entrada nos hepatócitos se dá por meio dos transportadores de ácidos biliares, causando inibição das enzimas fosfatases 1 e 2A, com conseqüente hiperfosforilação das proteínas e desorganização do citoesqueleto. Esta desorganização leva a retratação dos hepatócitos, o que, por sua vez, acarreta na retratação dos capilares e aumento dos espaços intercelulares, ao passo que o sangue passa a fluir por estes espaços formados, o que é capaz de provocar lesões teciduais e hemorragia hepática (PEGRAM et al., 2008; JI et al., 2011).

As microcistinas foram incluídas como parâmetros de monitoramento desde a Portaria 1469/2000, desde então (inclusive a atual Portaria 05/2017) foi estabelecido como valor máximo permitido, 1,0 µg/L de MC-LR. Estruturalmente, as microcistinas são descritas como heptapeptídeos monocíclicos compostos por sete aminoácidos, incluindo um aminoácido incomum (3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10- fenil - 4 ,6-ácido dienólicos ADDA) de importante poder hepatotóxico que é essencial para a expressão de sua atividade biológica (LEAL e SOARES, 2004) e que ocupa também uma importante posição na degradação da mesma (HARADA et al., 2004; HO et al., 2011; MEREL et al., 2010).

Outro aspecto relacionado à contaminação de plantas com microcistinas está associado à sua capacidade de bioacumulação nestes organismos, e possível biomagnificação na cadeia trófica. Deste modo, plantas irrigadas com água contaminada se tornam uma preocupação em relação à saúde pública, revelando outra fonte de exposição às toxinas (BITTENCOURT-OLIVEIRA et al., 2014).

3.3.4 Ocorrência de mananciais eutrofizados na Paraíba

Os primeiros registros de florações de cianobactérias na Paraíba foram reportados no parque Solón de Lucena (BARBOSA et al., 2001), uma lagoa natural urbana localizada na capital. Dos reservatórios destinados ao abastecimento, os primeiros registros de cianobactérias ocorreram no reservatório Acauã, na região do Médio Rio Paraíba, apresentando de florações de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (BARBOSA & WATANABE, 2000; MENDES & BARBOSA, 2004).

Macedo et al. (2009) reportaram a ocorrência de cianobactérias potencialmente tóxicas em 18 reservatórios de abastecimento público do Estado, o que compreende mais de 83% do volume total de água de abastecimento, sendo em 12 destas verificadas florações de *Microcystis aeruginosa*, *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Plankthotrix agardii*.

Estas florações dominaram a comunidade fitoplanctônica em 16 reservatórios do estado entre 2006 e 2009, principalmente nos períodos de baixas precipitações pluviométricas, representando 73,1% do total de indivíduos fitoplanctônicos desse período e 54,8% do número total de cianobactérias nos períodos de cheias. Nos períodos de secas mais extremas em 55% dos reservatórios foi detectada microcistina e destes apenas 15% apresentaram valores inferiores de 1 µg/L, que é o Valor Máximo Permitido pela portaria consolidada 05/2017 (VASCONCELOS, 2011).

Estudos realizados por Marques et al. (2017) apresenta que um dos fatores que influenciam no processo de eutrofização do reservatório Saulo Maia município de Areia/PB, está relacionado aos empreendimentos urbanos e condomínios horizontais, que além de aumentar as atividades antrópicas em torno do manancial, esses empreendimentos usam o recurso hídrico público de forma privada (atividades domésticas e de lazer), sem a gestão do recurso pelo órgão superior responsável.

3.4 Uso do filtro doméstico como tecnologia social

A filtração lenta passou a estar presente nas residências do Brasil a partir do século XX nos filtros de barro, os quais possuíam, dentro de si, uma estrutura feita de caulim e filito (minerais), que ao serem misturados com água e colocados em uma forma, tomava uma estrutura porosa capaz de reter sólidos da água. Essa estrutura foi denominada de vela (BELLINGIERI, 2004).

Clasen (2004) fez uma pesquisa geral de casos de diarreia em vários lugares da Bolívia por falta de água tratada e destacou a microfiltração em cerâmica como uma alternativa promissora para o combate da enfermidade. No início do século XX, o Brasil ainda apresentava frequente surtos e epidemias de doenças infecciosas, com suas cidades e população crescendo com insuficiência de serviços de água tratada e encanada. Faltava um equipamento que pudesse, nas residências, filtrar água de modo eficiente produzindo água de boa qualidade para consumo.

O padrão de potabilidade da água para consumo humano é obtido por meio de diferentes formas de tratamento da água. O maior desafio é escolher o sistema apropriado para cada situação específica. Segundo Brito (2007) os processos mais baratos de tratamento de água, são os métodos simples, como fervura da água, filtração com areia ou com filtro doméstico, exposição da água ao sol e adição de água sanitária a água.

As primeiras velas apresentavam forma de disco e construídas em cerâmica porosa, colada com breu e cera. Passaram-se décadas até se desenvolver as velas atuais que apresentam, por fora, uma camada de cerâmica porosa que evoluíram para as velas contendo no seu interior uma porção de carvão ativado e, posteriormente carvão ativado e uma camada de prata coloidal, metal bactericida usado para otimizar a purificação da água (BELLINGIERI, 2017).

A vantagem do filtro de cerâmica é que não necessita de instalação hidráulica nem elétrica e que mantém a água sempre fresca porque a parede do recipiente é porosa, permitindo que moléculas mais quentes de água de dentro do filtro passem para o lado externo e ao evaporar resfriam, ocorrendo troca calor de dentro e fora do filtro, esfriando a água armazenada (DIAS, 2008).

Tendo em vista que o fornecimento seguro de água potável é essencial para garantir a saúde da população, Clasen et al. (2004) relata que a Organização Mundial da Saúde (OMS) tem patrocinado pesquisas baseadas em intervenções simples e de baixo custo para famílias e comunidades que sejam capazes de melhorar a qualidade microbiológica da água armazenada nas casas, reduzindo desta maneira os riscos de doenças diarreicas e morte.

Entretanto, a atual crise hídrica e elétrica trouxe de volta para alguns lares um item que já dominou as cozinhas em décadas passadas, mas que, a partir dos anos 90, começou a perder espaço no mercado e passou a ser considerado até mesmo “ultrapassado”. As vendas cresceram 19% logo no primeiro semestre de 2015, os fabricantes projetam um faturamento de R\$ 30 milhões em 2015, ante uma receita de R\$ 26 milhões no ano passado. Entre as principais vantagens e diferenciais do filtro de barro, está o baixo custo de manutenção e a capacidade de refrescar a água de modo natural, sem gasto de energia elétrica. O tradicional filtro São João, o mais vendido até hoje pela Stéfani, recebeu a classificação P1 do Inmetro, a melhor concedida aos purificadores que retêm as menores partículas (ALVARENGA, 2015).

Desde sua criação, o padrão na estrutura do filtro cerâmico não mudou muito, sempre seguindo a mesma base. Sendo assim, para sobreviver no mercado, empresas como a Cerâmica Stéfani, líder absoluta de mercado, apostaram na modernização de sua linha de produção e geração de novas variações nos modelos do filtro tradicional, buscando preencher as novas necessidades dos consumidores, como por exemplo, através da inserção de novos materiais junto à cerâmica (BELLINGIERI, 2006).

De acordo com Gusmão (2013) existem dois tipos de filtros utilizados nas residências: os filtros por gravidade e os filtros de pressão. Os filtros por gravidade, que incluem os filtros de cerâmica são constituídos por um reservatório cilíndrico superior, onde é instalado o elemento filtrante (que funciona de forma contínua) e um reservatório cilíndrico inferior, onde fica armazenada a água filtrada. Os tamanhos encontrados no mercado variam de 4 a 16 litros de capacidade, não devendo ser menores, pois, como utilizam a gravidade para filtração da água, é a própria carga hidráulica da água que exerce pressão sob a superfície do elemento filtrante (DIAS, 2008).

Já os filtros de pressão são aqueles conectados diretamente à canalização de água da residência e têm carcaça externa feita de material plástico. São bem menores, por utilizar a pressão da rede de água residencial. Sendo assim, podem ter praticamente o tamanho do elemento filtrante.

A NBR 16098 (ABNT, 2012) trata dos equipamentos para melhoria da qualidade da água para consumo humano. Refere-se aos requisitos e métodos de ensaio, de acordo com a legislação em vigor para consumo humano, neste caso a Portaria do MS Nº 2914 (ABNT, 2011). Aplica-se aos equipamentos por pressão e gravidade. Esta norma especifica os requisitos para os aparelhos domésticos destinados a melhorar as características químicas, físicas e microbiológicas da água para consumo humano.

3.5 Uso do processo oxidativo avançado (POA) para o tratamento de água

A degradação de poluentes por Processos Oxidativos Avançados envolve a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) visando oxidar completamente e destruir diferentes tipos de poluentes orgânicos transformando principalmente em H_2O , CO_2 e minerais (VERLICCHI et al., 2015). Os POAs geralmente usam uma combinação de agentes oxidantes (H_2O_2 ou O_3), irradiação (UV ou ultrassom) e catalisadores (íons metálicos ou fotocatalisadores) com o objetivo de gerar estes radicais. Esses processos são de grande

interesse devido ao seu alto poder de oxidação. Os POAs podem ser empregados em combinação com processos biológicos de tratamento e/ou como pós-tratamento do efluente.

A eficiência dos processos oxidativos avançados pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares (RODRIGUES, 2007). A Tabela 1 apresenta as principais espécies e seus potenciais de oxidação.

Tabela 1: Potencial redox de alguns oxidantes

ESPÉCIE	E° (V, 25°C)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (OH)	2,80
Oxigênio Atômico (O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical Hidroperoxila (HO ₂ •)	1,70
Permanganato de Potássio (KmnO ₄)	1,68
Ácido Hipodromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,57
Ácido Hipocloroso (HCLO)	1,49
Ácido Hipoiodoso (HOI)	1,45
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: (ALVES, 2009)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais efetivos e sustentáveis a longo prazo. Pois geralmente utilizam um forte agente oxidante (O₃, H₂O₂) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO₂) na presença ou não de fonte de irradiação, para gerar radicais hidroxilas (OH•), altamente reativos, capazes de

mineralizar substâncias orgânicas refratárias, presentes nos efluentes industriais (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

São tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos não tratáveis por meio de técnicas convencionais devido a sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

A oxidação de um composto orgânico ocorre via três mecanismos gerais, a saber: remoção de hidrogênio, transferência de elétrons e adição de radical a uma ligação insaturada (BRITO & SILVA, 2012; WILL et al., 2004). Os radicais hidroxilas reagem com as moléculas orgânicas e abstraem um átomo de hidrogênio ou se adicionam às ligações duplas.

Estes processos classificam-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, em que o radical hidroxila é gerado com ou sem irradiação. Os processos com a presença de catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos e aceleram a velocidade da reação até atingir um equilíbrio químico sem sofrerem alteração química (NOGUEIRA, 2007), e os sistemas homogêneos que faz o uso de oxidantes químicos, como ferro, ozônio, peróxido de hidrogênio. A Tabela 2 apresenta a classificação dos sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Tabela 2: Classificação dos sistemas típicos de processos oxidativos avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com radiação	Sem Radiação	Com Radiação	Sem Radiação
H ₂ O ₂ /UV	O ₃	Feixe de elétrons	Eletrofenton
O ₃ /UV	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ (Fenton)	TiO ₂ /O ₂ /UV	Processos eletroquímicos
Foto – Fenton	O ₃ / H ₂ O ₂	TiO ₂ /H ₂ O/UV	
(H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV)	O ₃ /OH ⁻		
(O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)			

Fonte: FIOREZE et al., 2014

Estas técnicas avançadas para o tratamento de poluentes, apresentam inúmeras vantagens (CHIRON et al., 2000; ANTONOPOULOU, et al., 2014), dentre elas:

- Apresentam-se como principais aplicações no tratamento de água e efluentes, remediação de solos e água subterrâneas, desinfecção e remoção de odores;
- No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, o dispêndio na etapa de oxidação pode ser consideravelmente reduzido através de uma combinação com outras etapas de tratamento como, por exemplo, o biológico e/ou coagulação/floculação/sedimentação;
- Apresentam rápidas velocidades de reação, além da oxidação não seletiva, o que permite que vários contaminantes sejam tratados ao mesmo tempo pelo mesmo reagente;
- Caracterizam-se ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma sequência de reações químicas.

Segundo Maranaka (2006), a maior desvantagem dos POAs é determinada pela limitação econômica, especialmente devido ao alto custo dos agentes oxidantes e da fonte de radiação UV (custo de manutenção e consumo de energia elétrica).

3.4.1 Fotocatálise homogênea

Na fotocatalise homogênea, o catalisador encontra-se na mesma fase dos compostos a serem degradados. Consiste num sistema onde o catalisador é suspenso no efluente a ser tratado. Este deve ser, portanto, um sistema em batelada, geralmente aplicado para efluentes líquidos (LACEY, 2008). Segundo Mattos et al., (2003) o peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis encontrados no mercado, superior ao cloro e dióxido de cloro, por exemplo. Quanto irradiado libera o radical hidroxila, com reatividade inferior apenas ao flúor.

É um reagente transparente, possui aparência de água e odor característico. Miscível em água em todas as proporções e não é inflamável. A temperatura ambiente ele é estável se adequadamente armazenados, porém perdas de até 1% podem ocorrer decorrentes do armazenamento (TERAN, 2014).

Segundo Jardim e Texeira (2004) nesse tipo de sistema a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos: Fotólise direta com ultravioleta (UV) e a geração do radical hidroxila.

- Fotólise direta com ultravioleta (UV): a única fonte capaz de produzir a

destruição do poluente é a luz. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila, tem, geralmente, uma eficiência mais baixa. Assim, a maioria dos estudos é feita para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $(\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV})$.

- Geração de radical hidroxila: tem um alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devida à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação. Além disso, radicais hidroxilas também podem ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma.

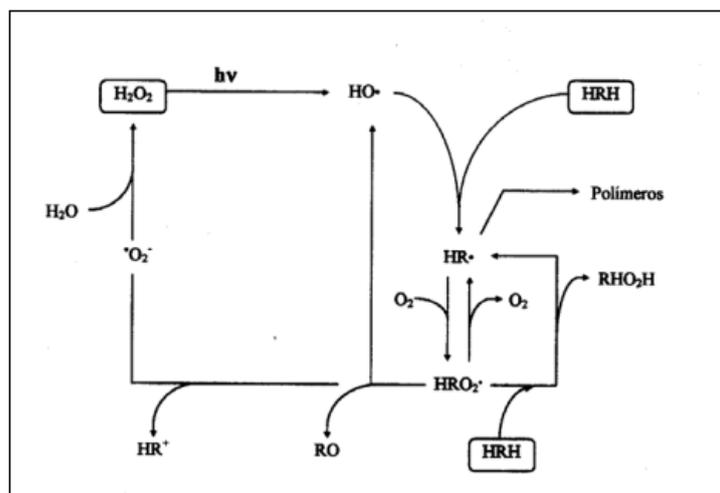
3.4.2 Sistema fotocatalítico UV/ H_2O_2

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação UV é um processo que pode ocorrer naturalmente, constituindo em uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O H_2O_2 pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300 nm (representado como $h\nu$) ocasionando a quebra da ligação O-O da molécula de H_2O_2 gerando radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que agem na degradação de espécies orgânicas (HERNANDEZ et al., 2002).

Hassemer (2006) apresenta que a velocidade de oxidação do poluente é limitada pela velocidade de formação de radicais hidroxila, por conseguinte, a chave para promover a eficiência do processo é otimizar as condições no sentido da aceleração da fotólise do peróxido de hidrogênio. Assim, a concentração do oxidante e o pH, são parâmetros críticos que interferem na cinética e na eficiência da degradação.

A sequência de reações envolvidas num processo de oxidação com base no sistema fotoquímico UV/ H_2O_2 , está esquematizada na Figura 3.

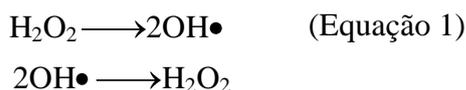
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de oxidação UV/H₂O₂



Fonte: (GUISSE, 2003)

Geralmente lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (com pico de emissão em 254 nm), são utilizadas como fonte de radiação ultravioleta para sistemas fotoassistidos. Estas lâmpadas não representam a melhor escolha para um processo UV/H₂O₂, porque têm máxima absorção UV pelo H₂O₂ a 220 nm (EPA, 1998). Quando este agente oxidante é exposto a esse comprimento de onda se decompõe em radical hidroxil com rendimento quântico igual a um, ou seja, para todo fóton absorvido um radical hidroxila é formado (DANTAS, 2005). Sendo assim o emprego de elevadas concentrações de H₂O₂ é inerente à utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio.

Segundo Teixeira e Jardim (2004) o mecanismo comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois OH• para cada molécula de H₂O₂, mas é bom lembrar que também existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em H₂O₂ como mostra a equação (1) enumere as equações.



Por ser uma tecnologia livre de formação de lodos ou outros resíduos, permitindo a redução de COT e DQO em níveis e em tempos de reação adequados. Os produtos da oxidação são geralmente compostos oxigenados de baixo peso molecular que são facilmente biodegradados, em alguns casos, os compostos orgânicos são reduzidos a dióxido de carbono e água. Por utilizar uma metodologia simples, tem sido

referenciada como um dos POAs que emerge mais competitivo e com maior eficiência para o tratamento micropoluentes (GUISSE, 2003).

Para esse processo de UV/H₂O₂ existem algumas considerações econômicas. Onde os custos dos processos variam com a natureza e com a concentração do contaminante no efluente. Os gastos financeiros geram estão em torno:

- a) A dose de UV [kwh/1000L]
- b) Custo elétrico [\$/1000L]
- c) Custo operacional [\$/1000L] (elétrico + hidráulico)
- d) Custo capital (função do tamanho do sistema, o qual depende da potência da lâmpada para destruir o substrato)

Para Nagel-Hassemer (2012), em comparação com outros POAs, tais como Fenton, ozônio, UV/O₃, UV/TiO₂, etc., a fotólise de peróxido de hidrogênio apresenta algumas vantagens como a completa miscibilidade com água, estabilidade e disponibilidade comercial. Além disso, o peróxido de hidrogênio não apresenta problemas de transferência de fase e os custos de investimento são baixos. Podemos observar melhor as vantagens e desvantagens na seguinte Tabela 3.

Tabela 3: Vantagens e Desvantagens do processo de fotólise homogênea UV/ H₂O₂

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Solubilidade do H ₂ O ₂ em água	Custo do processo
Geração de radicais OH por molécula de H ₂ O ₂ fotolisada	H ₂ O ₂ funciona como “capturador” de radicais de hidroxilas
Estabilidade química	Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação do radicais hidroxilas
Procedimento de operação simples	
Inexistência de problemas de transferência de massa	Baixo coeficiente de absorvidade do H ₂ O ₂ , em 254 nm

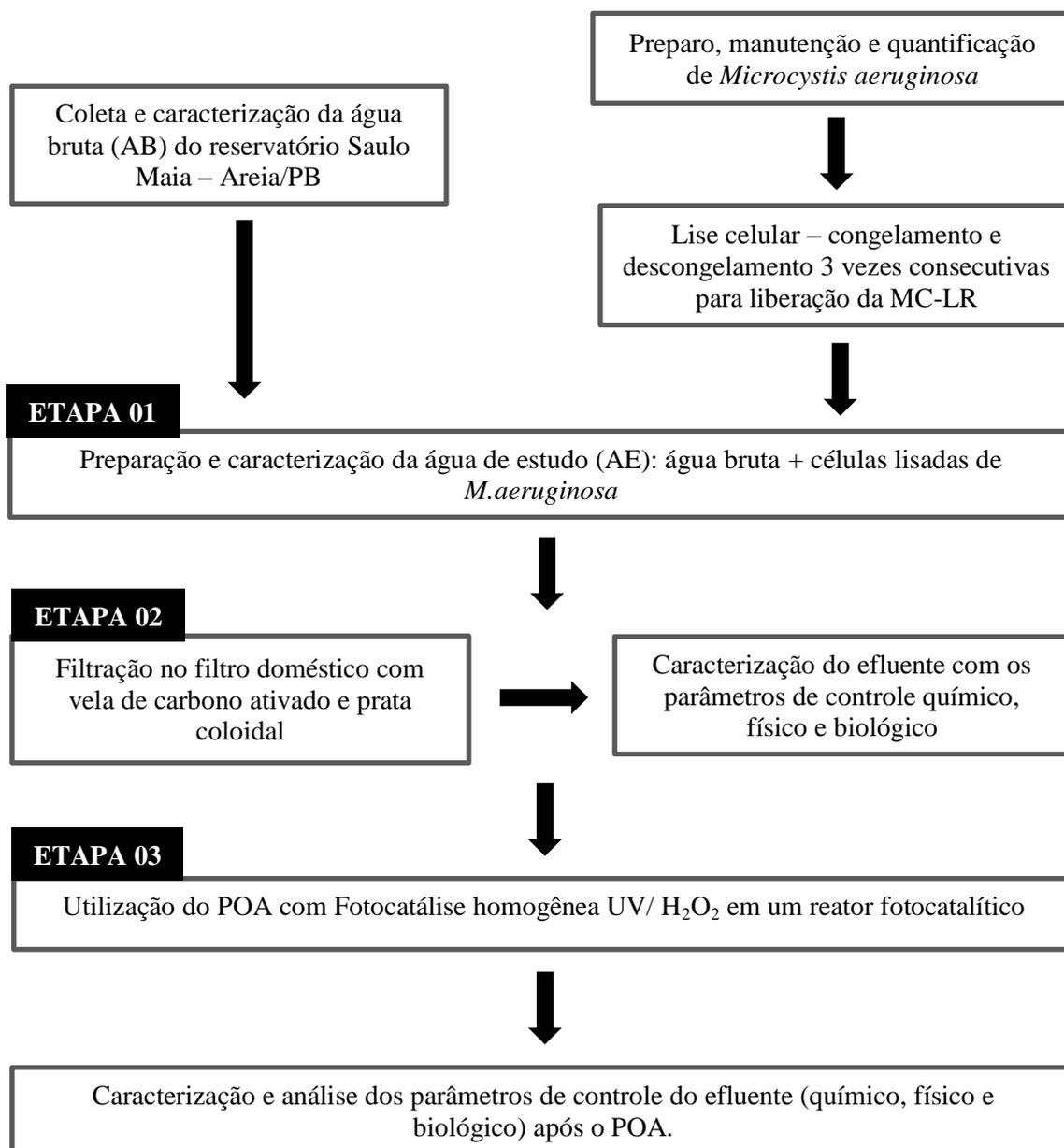
Fonte: SOUZA, 2014.

4 METODOLOGIA

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Química e de Sanitária Ambiental (LAQUISA), localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, área essa pertencente à Companhia de Água e Esgoto do estado da Paraíba (CAGEPA) que foi concedida como centro de pesquisa a Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), situado no bairro do Tambor, município de Campina Grande – Paraíba, Brasil.

O desenvolvimento experimental seguiu as seguintes etapas:

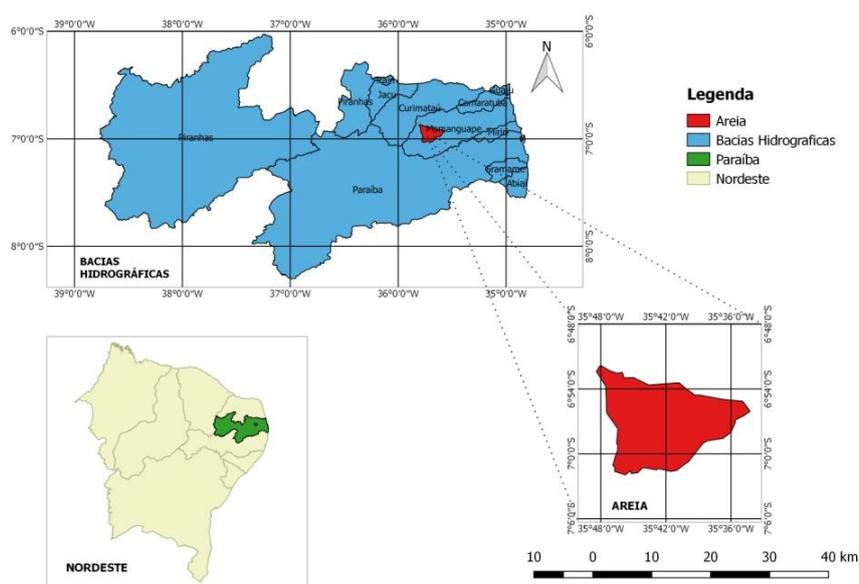
Figura 4: Fluxograma das etapas desenvolvidas na pesquisa



4.1 Coleta, armazenamento e caracterização da água bruta

A água bruta (AB) utilizada para constituição da água de estudo (AE) com a qual se realizaram os experimentos foi proveniente do Reservatório Saulo Maia, localizado no município de Areia – Paraíba. O reservatório está localizado na Bacia hidrográfica de Mamanguape no município de Areia (Figura 5), integra o bioma dos Brejos de Altitude do Planalto da Borborema, apresenta o clima tropical chuvoso, quente e úmido com chuvas de outono-inverno.

Figura 5: Localização da Bacia Hidrográfica do reservatório Saulo Maia



Fonte: Adaptação Autor, 2017

“As Koppen”, com precipitação média anual de 1.200mm e temperaturas médias anuais de 21° C, o relevo apresenta vales profundos e estreitos dissecados, está localizado na microrregião do brejo paraibano, entre as coordenadas geográficas 6°51’47” e 7°02’04”S, e 35°34’13” e 35°48’28”W, numa área de 269,4Km², sua população é de aproximadamente 23.829 habitantes e sua densidade demográfica é de 88,42 hab./Km² (CPRM, 2005 e IBGE, 2015).

Os parâmetros monitorados e os métodos utilizados nas análises de caracterização da água bruta, água de estudo e água após a passagem no filtro doméstico descritos na Tabela 4.

Tabela 4 Parâmetros e métodos utilizados para caracterização da água

PARÂMETRO	MÉTODO*
pH	Eletrométrico 4500 B*
Turbidez (uT)	Nefelométrico 2130 B*
Cor aparente (uH)	Espectrofotométrico 2120 B*
Dureza (mgCacO ₃ .L ⁻¹)	Titulação 2340 C*
Alcalinidade (mgCacO ₃ .L ⁻¹)	Titulação 2320 B**
Sólidos Dissolvidos Totais (mg.L ⁻¹)	Gravimétrico 2540 C*
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	Eletrométrico 2510 B*
Carbono Orgânico Total (COT) (mg.L ⁻¹)	TOC DIFF
Quantificação células de <i>M. aeruginosa</i> (células.ml ⁻¹)	Uthermöhl (1958)
Quantificação da toxina MC- LR (µg.L ⁻¹)	CLAE/EM

*APHA, AWWA; WEF (2012)

4.2 Cultivo *Microcystis aeruginosa*

A cepa da cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, foi fornecido pelo Prof. Dr. Armando Augusto Henriques Vieira, da Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Botânica, a partir do isolamento de células coletadas no Reservatório do Rio Tietê/São Paulo.

Na sala de cultivo de algas do Laboratório de Química e de Sanitária Ambiental (LAQUISA). A espécie de *Microcystis aeruginosa* foi produzida com meio ASM-1 estéril, que forneceu nutrientes necessários ao crescimento dos microrganismos, sob aeração, condições controladas de temperatura de 25 ±1 °C e fotoperíodo de 12 horas com uma intensidade de luz de 1200 LUX, estes fornecidos por lâmpadas fluorescentes de 40 W (Figura 6).

Figura 6: Cultivo *Microcystis aeruginosa*



Fonte: Autor, 2019

A densidade celular foi mensurada através da contagem de células utilizando microscópio invertido e aplicando-se o método de sedimentação de UTHERMÖHL (1958). Os repiques foram executados a cada 15 dias, quando o cultivo apresentava o crescimento exponencial, na ordem de 10^6 cel.mL⁻¹. O cultivo da cepa tóxica da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* foi baseado no método Estático ou Batch caracterizado pela transferência de células que ainda não atingiram a fase de crescimento estacionário.

A esterilização da vidraria e do meio de cultura utilizado seguiu as etapas: (1) imersão da vidraria em solução de ácido clorídrico (5%) durante 24 horas; (2) autoclavagem à 120 °C e pressão de 1 atm durante 20 minutos e (3) radiação UV durante 30 minutos do meio, respectivamente. O repique foi realizado em câmara de fluxo laminar com o meio ASM-1 e toda vidraria já esterilizada. As soluções que compõem o meio de cultura ASM-1 são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Soluções do meio de cultura ASM-1

SOLUÇÕES ESTOQUE	NUTRIENTES	QUANTIDADE (g)
SOLUÇÃO A	NaNO ₃	8,50
	MgSO ₄ + 7H ₂ O	2,450
	MgCl ₂ + 6H ₂ O	2,050
	CaCl ₂ + 2H ₂ O	1,450
SOLUÇÃO B	KH ₂ PO ₄	8,70
	Na ₂ HPO ₄ + 12H ₂ O	17,80
SOLUÇÃO C	H ₃ BO ₃	28,40
	MnCl ₂ + 4H ₂ O	13,90
	FeCl ₂ + 6H ₂ O	10,80
	ZnCl ₂	3,350
	CoCl ₂ + 6H ₂ O	0,190
	CuCl ₂ + 2H ₂ O	0,0140
SOLUÇÃO D	EDTA titriplex	18,60

Fonte: Modificado de GORHAM et al., (1964) e ZAGATTO & ARAGÃO (1992).

4.3 Extração da Microcistina-LR

Após a cultura atingir a fase exponencial, com densidade celular na ordem de 10^6 cel.mL⁻¹, a MC-LR foi extraída pelo método de congelamento/descongelamento do cultivo por três vezes consecutivas, de modo que ocorresse a lise celular e subsequente a

liberação das toxinas intracelulares para o meio de cultura (BROOKE et al., 2006; WANG et al., 2007).

Entretanto, antes do procedimento de congelamento/descongelamento foi realizada a contagem de *Microcystis aeruginosa*. É importante verificar a densidade celular, pois o número de células está diretamente relacionado à concentração de microcistina intracelular. BRAUN e BACHOFEN (2004) relatam que a liberação das microcistinas de *Microcystis aeruginosa* obedece a um ritmo circadiano (período de aproximadamente 24 horas) e que as concentrações intracelulares das microcistinas por quota celular aumentam progressivamente em relação ao aumento da densidade populacional.

4.4 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi realizado em escala de bancada. Constituído por um filtro doméstico, apresentando um recipiente superior de plástico com volume de 10 litros e a base inferior de cerâmica que recebe o líquido após a filtração (Figura 7). As velas do filtro são compostas por caulim, filito, prata coloidal, carvão ativado, aço inox, PVC, Hot Melt, apresentando parede microporosa com poros de 0,5 μm e taxa de filtração de 0,83 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{dia}$.

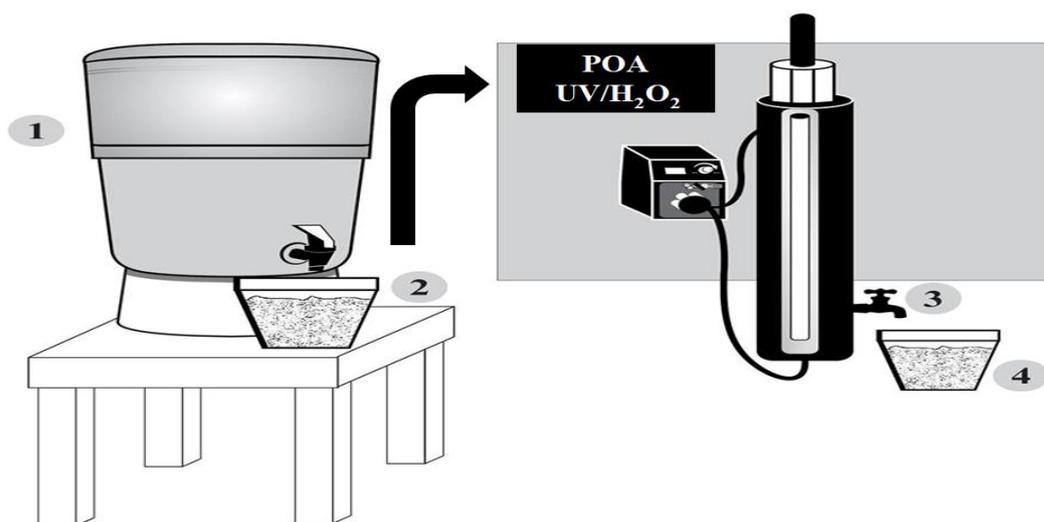
Figura 7: Filtro doméstico de cerâmica com velas de CAG e prata coloidal



Fonte: Cerâmica Stefani, 2017

Para obter uma água com melhores condições para o consumo humano, o sistema segue por um reator fotocatalítico (para o Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂) para ter uma garantia da eficiência do tratamento. O reator esteve formado por um tubo de PVC com válvulas de manobras, um tubo de quartzo e uma lâmpada UV, conforme Figura 8.

Figura 8: Sistema Experimental



Legenda: 1. Filtro Doméstico. 2. Recipiente de água 3. Reator fotocatalítico 4. Recipiente de água

Fonte: Barbosa, 2018.

Etapa III – Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando UV/ H₂O₂

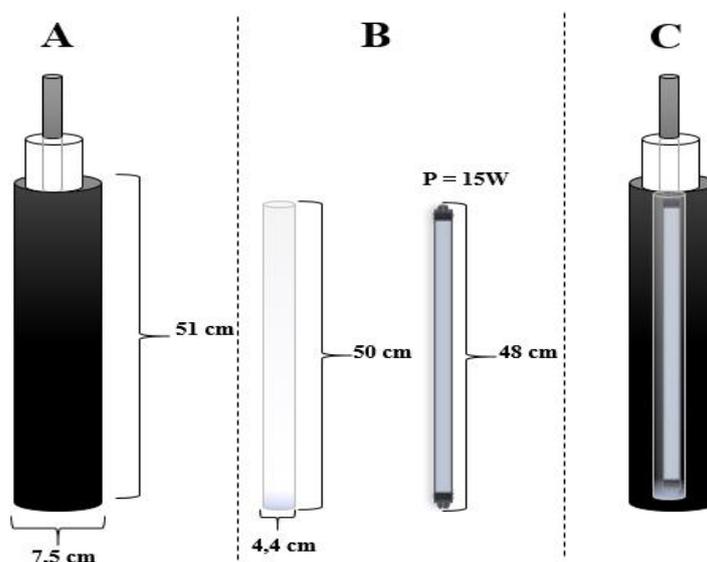
Logo após o efluente passar no filtro doméstico, foi direcionado para o reator fotocatalítico para os ensaios de degradação. O reator era composto por um tubo de quartzo acoplado no interior com um orifício situado na extremidade superior. Como mostra na Figura 9, a lâmpada UV é do tipo germicida, com comprimento de 48 cm e 15 w de potência.

Descrição das características do reator fotocatalítico:

- As dimensões do reator apresentadas na Figura 9 (A) 51 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro.

- Tubo de quartzo onde foi acoplada a lâmpada UV, com 50 cm de altura e 4,4 cm de diâmetro como mostra na figura 9 (B).
- Para inserir o a lâmpada germicida no tubo de quartzo foi necessário uma abertura circular de 4,5 cm de diâmetro como exemplificada na Figura 9 (C).

Figura 9: Dimensões do reator fotocatalítico.



Legenda: (A) dimensões da estrutura externa do reator, (B) dimensões do tubo de quartzo e dimensões da lâmpada UV (C) tubo completo.

Fonte: Albuquerque, 2017

A água foi inserida no reator, com um volume de 1.300 ml onde ocorreu a recirculação do efluente por meio de uma bomba de pulso. A forma de operação do reator era no regime de batelada. Ao ser introduzido no reator, o efluente começa a receber a radiação UV com as dosagens determinadas de H_2O_2 de 5, 25, 50, 100, 500 e 1000 mM. A fotocatalise homogênea UV/ H_2O_2 ocorreu com os tempos de oxidação de 1, 2,5, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. Após atender as dosagens e tempos preconizados a água foi retirada de forma manual através de uma válvula, onde posteriormente foram avaliados os parâmetros físicos, químicos e biológicos como apresenta a Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de caracterização da água após o tratamento aplicado

PARÂMETRO	MÉTODO*
pH	Eletrométrico 4500 B*
Cor aparente (uH)	Espectrofotométrico 2120 B*
Turbidez (uT)	Nefelométrico 2130 B*
Temperatura (°C)	Eletrométrico 4500 B*
Potencial Redox (mV)	Eletrométrico 2510 B*
Quantificação células de <i>M. aeruginosa</i> (células.ml ⁻¹)	Uthermöhl (1958)
Quantificação da toxina MC- LR (µg.L ⁻¹)	CLAE-EM

*APHA, AWWA; WEF (2012)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização de tecnologias de baixo custo e alto poder de degradação, como os POAs, é de grande importância para a potabilização de águas, com eficiência na rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental. Sendo utilizados geralmente para remoção de impurezas dissolvidas que geralmente são encontrados em pequenas e grandes proporções. Este tópico apresenta os resultados obtidos, com os melhores parâmetros encontrados para o tratamento da água em estudo.

5.1 Caracterização da água bruta e da água de estudo

A Tabela 7 explicita os resultados das análises de caracterização para água bruta e a água de estudo caracterizadas para realização dos ensaios, demonstrando os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos encontrados.

Tabela 7: Caracterização da água de estudo

PARÂMETROS	ÁGUA BRUTA	ÁGUA DE ESTUDO
pH	7,7	7,59
Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	72,8	64,6
Dureza Total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	52,00	58,00
Turbidez (uT)	23,5	36,3
Cor aparente (uH)	50,00	75,00
Sólidos Dissolvidos Totais SDT (mg.L ⁻¹)	185,59	202,74
Carbono Orgânico Total (COT) (mg.L ⁻¹)	9,37	11,48
Condutividade Elétrica (μS.cm ⁻¹)	377,1	302,6
Salinidade (NaCl) %	0,6	0,6
MC-LR (μg.L ⁻¹)	1,3	2,2
		6286
		+
Densidade de <i>M. aeruginosa</i> (células.mL ⁻¹)	6286	10% do extrado bruto de <i>M. aeruginosa</i>

Após a preparação da água de estudo, o pH apresentou-se levemente alcalino. Já os valores de cor aparente (75uH) e turbidez (36,3 uT) se apresentam maiores do que o VMP estabelecido pela Portaria Consolidada do MS 05/2017 anexo XX, respectivamente. A concentração de MC-LR, deve-se pela presença de cianobactérias como por exemplo *Microcystis aeruginosa* no reservatório Saulo Maia, que foram concentrações relativamente altas de MC-LR foi de $1,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ para uma densidade de *M. aeruginosa* de 6286 cél.mL^{-1} . Já o valor de MC-LR da água de estudo encontrado foi de $2,2 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo um valor normalmente identificado em corpos aquáticos lênticos eutrofizados.

Para a água de estudo, houve uma adição de 10% do extrato de *M. aeruginosa*, não sendo viável a realização da contagem de células, pois o extrato adicionado encontrava-se lisado. Por este motivo, a contagem de remoção de células para o efluente após a passagem no filtro doméstico foi realizada com a base no valor obtido para a água bruta.

Os acréscimos mais significativos dos parâmetros na AE foram turbidez, cor aparente, SDT e COT, que foram favorecidos após a adição do extrato de células lisadas de *M. aeruginosa*. Em que após a realização de lise celular esse tipo de meio encontra-se com uma elevada carga de matéria orgânica, pigmentos, restos celulares de cianobactérias e nutrientes como fósforo utilizado para sua nutrição.

5.2 Caracterização do efluente após a passagem no filtro doméstico

Estudos publicados no livro *The Drinking Water Book* de Colin Ingram (2006) afirmar que o filtro doméstico, com câmara de filtração de cerâmica microporosa é bastante eficiente na retenção de cloro, pesticidas, ferro, alumínio, chumbo e parasitas causadores de diarreias e dor abdominal.

Após a filtração da água de estudo (AE) no filtro doméstico com velas de carbono ativado, foram observadas as mudanças nas características físicas, químicas e biológicas do efluente, conforme Tabela 8. Chamando atenção em especial, para os valores de cor aparente e turbidez, como também uma relevante retenção de células de *M.aeruginosa*.

Tabela 8: Caracterização da água após passar pelo filtro doméstico

PARÂMETROS	ÁGUA DE ESTUDO	ÁGUA APÓS FILTRAÇÃO
pH	7,59	8,2
Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	64,6	90
Dureza Total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	58	56
Turbidez (uT)	36,3	0,29
Cor aparente (uH)	75	0
Sólidos Dissolvidos Totais SDT (mg.L ⁻¹)	202,74	206
Carbono Orgânico Total (COT) (mg.L ⁻¹)	11,48	9,4
Condutividade Elétrica (µS.cm ⁻¹)	302,6	30
Salinidade (NaCl) %	0,6	0,6
MC-LR (µg. L ⁻¹)	2,2	1,7
Densidade de <i>M. aeruginosa</i> (células.mL ⁻¹)	6286 + 10% do extrato	2036

Após a passagem pelo filtro doméstico ocorreu uma remoção de 100% de cor aparente. Já para turbidez, a remoção chegou a 99,2% sendo o valor residual de 0,29 uT. Com os valores obtidos após a filtração, observou-se a eficiência dos elementos filtrantes como alternativa viável para remoção de cor aparente e turbidez, devido a sua parede microporosa que retém as partículas em suspensão. Apesar da boa eficiência para remoção de cor e turbidez, notou-se que os resultados encontrados para concentração de MC-LR ainda estão acima do VMP preconizado pela portaria do Ministério da Saúde para águas de abastecimento público.

A água após filtrada, apresentou uma remoção de *M. aeruginosa* de 68% com um valor residual de 2036 células.mL⁻¹. Afirmando que as velas compostas por carbono ativado e prata residual, possuem uma eficiência relevante para retenção celular. Apesar da boa eficiência de remoção, é necessário a realização de um tratamento complementar para degradação e desinfecção dos microrganismos, tendo em vista que água para consumo humano deve ser ausente de microrganismos.

Em trabalho semelhante Terin (2017) utilizou filtros lentos domiciliares como uma alternativa tecnológica de cunho social. O fluxo utilizado foi intermitente onde obteve remoções de 95,96% de cor aparente e 81,41% de turbidez, constatando a

eficiência de remoção desses parâmetros para enquadramento no que preconiza a Portaria Consolidada 05/2017 do MS, anexo XX.

5.3 Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando UV/H₂O₂

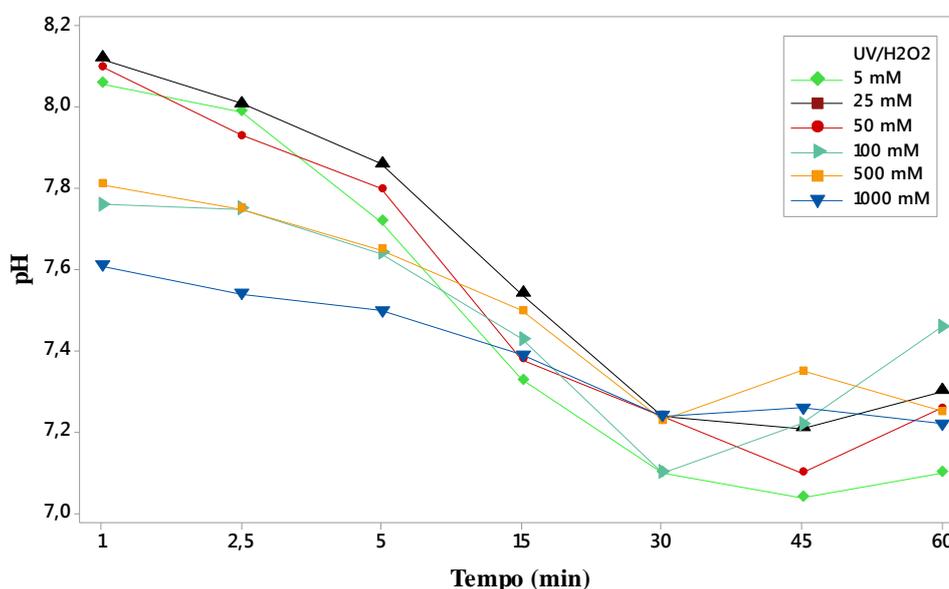
Ao obter valores maiores do exigido pela portaria, foi realizado um tratamento avançado com fotocatalise homogênea utilizando o UV/H₂O₂, com o objetivo de obter a degradação da microcistina-LR, variando assim o tempo e as concentrações de peróxido de hidrogênio.

No reator, foram realizados 6 ensaios, aplicando-se dosagens de 5, 25, 50, 100, 500 e 1000 mM de H₂O₂ e tempo de oxidação de 1, 2,5, 5, 15, 30, 45 e 60 min. Os parâmetros monitorados após o tratamento da água foram: pH, potencial redox, cor aparente, turbidez e concentração de microcistina- LR.

5.3.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Em relação ao tempo avaliado houve uma variação significativa do pH. Os ensaios no reator fotocatalítico que utilizaram maiores dosagens (100, 500 e 1000 mM de H₂O₂) após 30 min de oxidação, obtiveram pH mais próximo da neutralidade (Figura 10), como relata Li et al., 2009 as condições de pH neutro e ácido foram mais apropriadas para degradação da MC-LR.

Figura 10: Variação do pH em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/ H₂O₂)

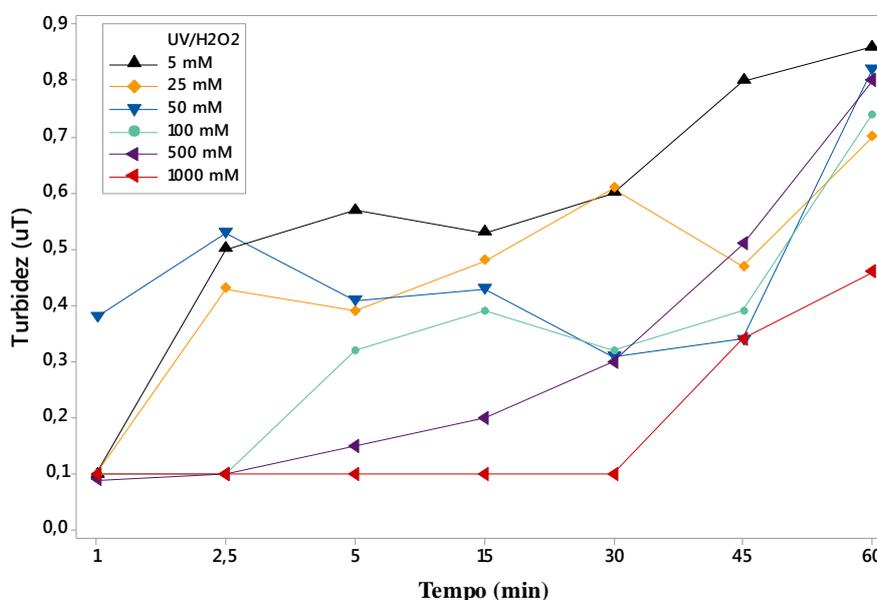


5.3.2 Cor aparente (uH) e Turbidez (uT)

Os valores de cor aparente foram monitorados nas diferentes dosagens e tempos. Sendo um parâmetro fundamental para o monitoramento de águas para consumo humano, pois está relacionada a quantidade de material coloidal em suspensão. A Portaria de Consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde estabelece o valor de cor até 5uH após tratamento. Portanto, os valores obtidos após o POA (UV/ H₂O₂) foram valores próximos de 100% para remoção de cor aparente, concluindo assim, que não houve alteração do valor encontrado após a filtração e o valor após a fotólise homogênea.

A turbidez das águas naturais é causada pela presença de diferentes materiais em suspensão e em estado coloidal, dentre eles, partículas de areia fina, silte, argila, microrganismos, matéria orgânica e inorgânica. Em muitas águas superficiais a presença de partículas é originada por erosão durante o período chuvoso (VASYUKOVA et al., 2012), essas impurezas são nocivas à saúde humana aderidas em suspensão ou em estado coloidal que criam turbidez, podem ser responsáveis por doenças de transmissão hídrica. A Figura 11 apresenta os valores encontrados após o tratamento oxidativo.

Figura 11: Valores de Turbidez em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/H₂O₂)



Observou-se que ocorreu um aumento mais acentuado nos tempos de 30 a 60 minutos. Sendo mais enfático na maioria das dosagens de H₂O₂ exceto na dosagem de

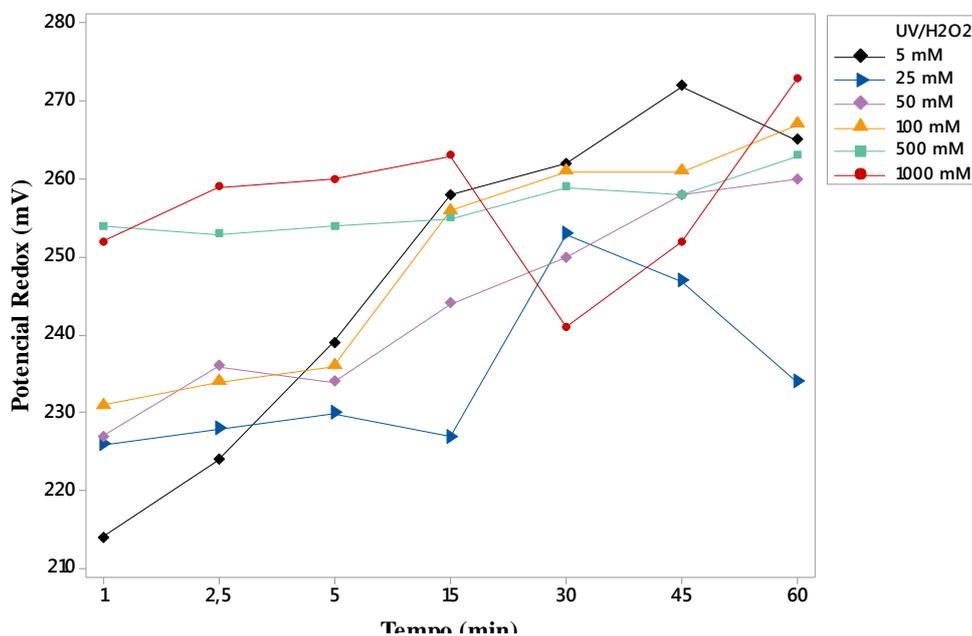
1000 mM. Um dos fatores que pode ter influenciado essas alterações, pode estar relacionado a quantidade de células remanescentes, onde, após sofrerem oxidação eleva-se a turbidez do efluente. Contudo, os valores encontrados se enquadraram no que preconiza a Portaria de Consolidação 05/2017, anexo XX, que estabelece o valor de turbidez igual ou inferior a 1uT, após tratamento.

5.4.2 Potencial redox (mV)

Avaliar o potencial redox como um indicador para reações de oxidação é relevante, pois sugere a tendência de reação redox do meio. Onde, quanto maior o potencial redox no meio, maior a capacidade de oxidação da matéria orgânica. Esse fator redox serve como indicador da tendência de uma espécie química adquirir elétrons.

Para o efluente após o processo oxidativo, houve um decréscimo do potencial redox entre o tempo de 15 a 30 minutos, retornando a crescer atingindo seu valor máximo. Como observa-se na Figura 12, a geração de radicais OH^\bullet com as reações de fotólise de peróxido de hidrogênio encontraram valores máximos no tempo de 60 min para a dosagem de 1000 mM de H_2O_2 . Segundo Barbosa (2018) isso pode ser associado ao consumo dos radicais hidroxilas nas reações de oxidação, diminuindo o potencial redox do meio.

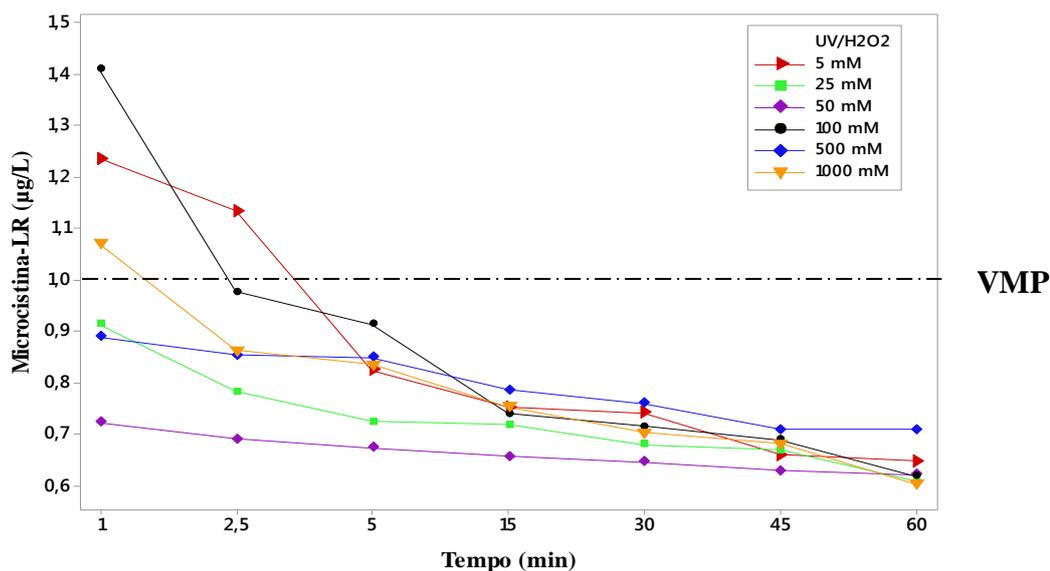
Figura 12: Variação do potencial redox em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/ H_2O_2)



5.4.5 Microcistina-LR

A degradação da MC-LR por meio de um reator fotocatalítico acompanhado pela radiação ultravioleta (UV/H₂O₂), apresentou-se eficaz. Obtendo valores menores do que preconiza a Portaria de Consolidação 05/2017, anexo XX. Como mostra a Figura 13 a seguir:

Figura 13: Variação da concentração de microcistina-LR em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico (UV/H₂O₂)



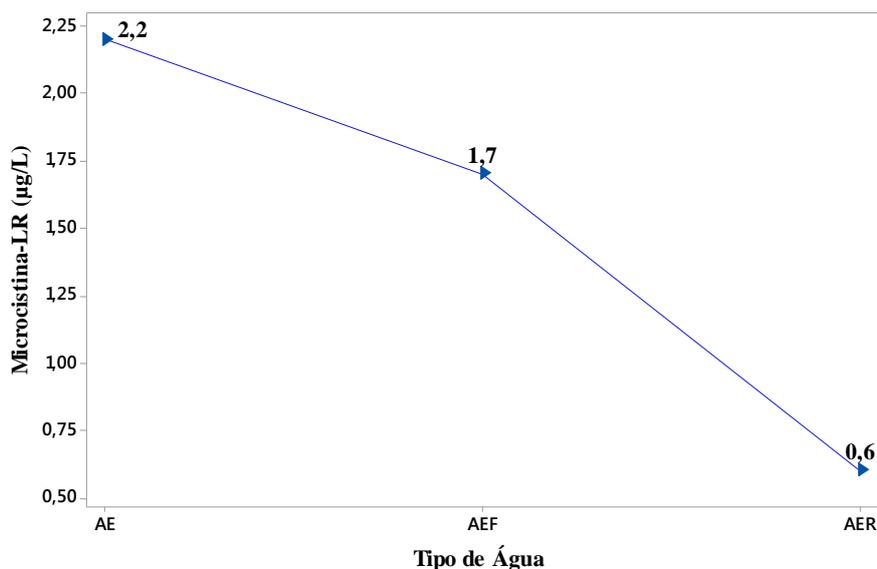
Legenda: VMP - Valor máximo permitido

O efluente posterior ao reator fotocatalítico, apresentou uma eficiência de remoção de MC-LR de 65% apresentando com um residual de 0,60 µg.L⁻¹, abaixo do exigido pela Portaria do Ministério da Saúde. Para isso, o melhor tempo para ocorrer essa oxidação foi de 60 minutos com uma dosagem de 1000 mM de H₂O₂.

É importante salientar, que após 5 minutos de oxidação, dos seis tratamentos realizados com as diferentes dosagens, todos apresentaram a concentração de MC-LR abaixo do estabelecido pela portaria que é 1 µg.L⁻¹ de Microcistina-LR. (Figura 13).

Na Figura 14, pôde-se analisar o comportamento da degradação de MC-LR na água de estudo (AE), água após a filtração (AEF) e por fim, a água após passar pelo o reator fotocatalítico (AER) apresentando o valor obtido com a melhor dosagem (1000 mM de H₂O₂) e o melhor tempo de 60 min.

Figura 14: Valores obtidos para a concentração de Microcistina-LR após cada etapa do sistema operacional



Portanto, ao analisar o valor da concentração da microcistina-LR após cada etapa do processo, observou-se que a remoção em comparativo com o valor inicial da concentração na água bruta foi de 73% de MC-LR do efluente em seguida a passagem do reator.

Em estudo similar Albuquerque (2017) estudou a remoção de MC-LR em sistema convencional de tratamento de água com filtração direta seguido de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂). No reator fotocatalítico foram realizados 6 ensaios, onde após 15 minutos de oxidação já conseguiu atingir o valor de 1 µg.L⁻¹. No estudo, também foram utilizadas as dosagens de H₂O₂ de 5 a 1000 mM e tempos de oxidação de 0 a 60 minutos. Para a concentração de 1000 mM de H₂O₂ aos 60 minutos do processo, houve uma remoção de 83,3% da MC-LR, apresentando um decréscimo da concentração de MC-LR de 3,6 µg.L⁻¹ para 0,5 µg.L⁻¹.

5.4.5 *Microcystis aeruginosa*

A Tabela 9 a seguir, mostra os valores encontrados para os fragmentos de *M.aeruginosa*, levando em consideração a ausência ou presença após o reator fotocatalítico, com a variação da dosagem de H₂O₂ e os tempos de 0 a 60 minutos.

Tabela 9: Identificação em relação a presença e ausência de *M.aeruginosa* no efluente após o POA

REMOÇÃO DE <i>M. AERUGINOSA</i>						
Tempo (min)	5 mM	25 mM	50 mM	100 mM	500 mM	1000 mM
0	FMA	FMA	FMA	FMA	FMA	FMA
2,5	FMA	FMA	FMA	FMA	FMA	FMA
5	FMA	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
15	FMA	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
30	FMA	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
45	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
60	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente

Legenda: FMA - Fragmentos de *Microcystis Aeruginosa*

Em relação ao valor inicial encontrado de células na água bruta, após a retirada no reservatório Saulo Maia, antes do tratamento complementar com o POA a remoção foi de 68%. Para os valores encontrados após a fotocatalise com H₂O₂/UV, observa-se a permanência de fragmentos celulares, após o tempo de 5 minutos para as dosagens de 25 a 1000 mM verifica-se a ausência desses fragmentos. Ainda assim, a obtenção dos melhores valores totalmente ausentes para *M.aeruginosa* foi identificado para os tempos de 45 e 60 minutos, sendo ausentes para todas as dosagens para o referido tempo.

Li et al. (2009) relataram a degradação de MC-LR em água utilizando POA de H₂O₂/UV. Para MC-LR, a taxa de degradação aumentou com um aumento na concentração de H₂O₂ sem inibir os efeitos a uma alta dose de H₂O₂ (3 mM) ou a uma alta intensidade de luz UV (153 mJ.cm²). Afirmaram também que a alta taxa de degradação foi observada para baixas concentrações de MC-LR.

Freitas (2008) utilizou o processo UV/H₂O₂ em água deionizada, inoculada com 50 µg.L⁻¹ de MC-LR pura e obteve eficiência de remoção de 100% após 15 minutos no reator fotocatalítico do tipo borossilicato de bancada para uma concentração de 75 mgL⁻¹ de H₂O₂.

Pesquisa desenvolvida por Acero et al. (2008), conclui que as taxas de degradação MC-LR para UV/H₂O₂ foram similares para condições neutras ou ligeiramente básicas. Por exemplo, quando o cloro é usado com uma condição relativamente ácida é preferida, devido à maior reatividade do ácido hipocloroso do que o íon hipoclorito. Onde para sistemas fotocatalíticos, o pH ótimo determinado foi em torno de 3,5, pois quando forte, as forças de atração eletrostática poderiam ser

desenvolvidas entre o catalisador carregado positivamente e a toxina carregada negativamente.

6 CONCLUSÃO

- O filtro doméstico com velas de carbono ativado e prata coloidal, além de ser um elemento filtrante de baixo custo, apresentou-se eficiente para remoção de cor (100%) e turbidez (99%) fornecendo águas filtradas com uma qualidade superior que a água bruta encontrada no reservatório Saulo Maia, sendo assim adequada para o abastecimento público e consumo humano segundo os valores estabelecidos pela Portaria de Consolidação nº 5 de 03/10 de 2017, anexo XX.
- Para remoção de microcistina-LR, o elemento filtrante não se mostrou eficiente. Obtendo o valor residual de $1,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ após a filtração, ou seja, acima do valor máximo permitido pela Portaria de Consolidação nº 5 de 03/10 de 2017, anexo XX, que estabelece para microcistinas de $1,0 \mu\text{g/L}$.
- O melhor resultado obtido para remoção da cianotoxina (microcistina-LR) foi com a dosagem de 1000 mM de H_2O_2 com um tempo de oxidação de 60 minutos, encontrando uma concentração de MC-LR de $0,60 \mu\text{g.L}^{-1}$. Bem como, a partir dos 5 minutos para as dosagens de 25 a 1000 mM houve uma degradação completa dos fragmentos de *M.aeruginosa*. Concretizando assim, a eficiência do tratamento no reator fotocatalítico, com a utilização da fotólise homogênea com (UV/ H_2O_2).
- Com a necessidade do fornecimento seguro de água potável, o filtro doméstico com velas composta de caulim, prata coloidal e carbono ativado, apresentaram-se essencial para viabilizar água potável garantindo a saúde da população. Em tempo, esse tipo de filtro doméstico de cerâmica quando utilizado seguido da aplicação do POA em reator fotocatalítico, é uma metodologia altamente eficaz para a potabilização e remediação de ambientes eutrofizados, com elevada cor e matéria orgânica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACERO, J.L., RODRIGUEZ, E., MAJADO, M.E., SORDO, A., MERILUOTO, J., 2008. Oxidation of microcystin-LR with chlorine and permanganate during drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 57 (6), 371 e 380.

ALBUQUERQUE, M. V. (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).

ALVARENGA, D. Crise hídrica faz crescer procura por tradicionais filtros de barro. Disponível em: < <http://g1.globo.com/economia/crise-da-agua/noticia/2015/04/crise-hidricafaz-crescer-procura-por-tradicionais-filtros-de-barro.html>>. Acessado em: 10 de março de 2019.

APELDOORN, M.E.V.; EGMOND, H.P.V.; SPEIJERS, G.J.A. Toxins of cyanobacteria. *Molecular Nutrition & Food Research*, v.51, p.7-60, 2007.

APHA, AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington, DC. American Public Health Association; American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 2012.

BARBOSA, A. S. (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).

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.

BECKER V.; HUSZAR, V.L.M.; CROSSETTI, L.O. Responses of phytoplankton functional groups to the mixing regime in a deep subtropical reservoir. *Hydrobiologia*, 628: 137–151. 2009.

BELLINGIERI, J.C.; Água de beber: a filtração doméstica e a difusão do filtro de água em São Paulo; *Anais do Um seu Paulista*. São Paulo. N. Sér. v.12.p. 161-191. jan./dez. 2004.

BRASIL, C.P. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. 2004. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da UnB, Brasília, DF, 2004

BRASIL; MINISTÉRIO DAS CIDADES; SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL - SNSA. Sistema nacional de informações sobre

saneamento: diagnóstico dos serviços de água e esgotos - 2013. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2014. 181 p.

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.

CALIJURI, M. C.C.; ALVES, M.S.A.; DOS SANTOS, A.C.A. Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais. Ed. Rima. 109 p. 2006.

CARMICHAEL, W.W.; AZEVEDO, S.M.F.O.; AN, J.S.; MOLICA, R.J.R.; JOCHIMSEN, E.M.; LAU, S.; RINEHART, K.L.; SHAW, G.R.; EAGLESHAM, G.K. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. Environmental Health Perspectives, v. 109, n. 7, p. 663-668, 2001.

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

CHIRON, S. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art, WaterRes. 34(2), 366-377,2000.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring an management. Chorus, E. & Bartram, J. (Eds.) World Helath Organisation, E&FN Spoon London & New York. 1999.

CLASEN, T. F.; BROWN, J.; COLLIN, S.; SUNTURA, O.; CAIRNCROSS, S.; Reducing Diarrhea Through the use of household based ceramic Water Filters: A Randomized, Controlled Trial in Rural Bolivia; the American Society of Tropical Medicine and Hygiene; 70(6), 2004, pp. 651-657.

CODD, G.A.; AZEVEDO, S.M.F.O.; BAGCHI, S.N.; BURCH, M.D.; CARMICHAEL, W.W.; HARDING, W.R.; KAYA, K.; UTKILEN, H.C. South and Central America: Toxic cyanobacteria. In: Codd, G.A. *et al.* (ed.) Cyanonet: a global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management. Paris: IHP Unesco, p.115-126, 2005.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União, n.53, p. 58-63, 2005.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. Journal of Hazardous Materials, v.123, n.1-3, p 181-186, 2005.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. ed 2ª. São Carlos: Rima, p. 792, 2005.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A.D.B. Florações de algas e cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento, São Carlos: LDIBE, 2010.

DIAS, T. A tradição e o frescor da cerâmica. Revista e portal meio filtrante, ano VI, edição n. 30, Janeiro/Fevereiro 2008.

DIGNUM, M.; MATTHIJS, H.C.P.; PEL, R.; LAANBROEK, H.J.; MUR, L.R. Nutrient limitation of freshwater cyanobacteria, In: HUISMAN, J.; MATTHIJS, H.C.P.

ESTEVES, F.A. Fundamentos de limnologia. 3. Ed. Rio de Janeiro. Interciência, 2011. FARRERAS, J. G. , CURCÓ, D. Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos, Em Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, Blesa, M., ed. ; Red CYTED VIII-G, cap. 9, 2001.

FLORES, R.G. (2008) Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

FREITAS, Adriane Martins. Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com toxinas produzidas por cianobactérias. UFC. 2008.

GOLUBIC, S.; ABED, R. M. M.; PALINSKA, K.; PAUILLAC, S.; CHINAIN, M.; LAURENT, D. Marine toxic cyanobacteria: Diversity, environmental responses and hazards. Toxicon, v. 56, p. 836-841, 2010.

GUERRA, A.B; TONUCCI, M.C; CEBALLOS, B.S.O; GUIMARÃES, H.R.C; LOPES, W.S ; AQUINO,S.F. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. Engenharia Sanitária e Ambiental. v20, p. 603-612, 2015.

GUISE, L. M. T. - Estudo da Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis por Radiação Ultravioleta. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal (2003).

GUSMÃO, P.T.R. Manual de Orientações: Filtro Doméstico. Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE (2008). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento da água. Campinas: Átomo, 3ed. 2010.

MACEDO, D R G. 1968. Detecção e Quantificação de Microcistina na água e em peixes de reservatórios de abastecimento do Estado da Paraíba. Desenvolvimento e Meio Ambiente - Universidade Federal da Paraíba, 1968. [Dissertação de mestrado].

MARQUES, A.L.; SILVA, J.B.; Análise da área de preservação permanente no entorno dos reservatórios artificiais de água do município de Areia-PB, I Work Internacional Sobre Água no Semiárido Brasileiro – Campina Grande, PB -2017.

MENDES, J.S.; BARBOSA, J.E.L. 2004.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.

MENG; JIANFENG, W. U.; JIANHUA, J. I. N.; XINMING, L. I. U.; Preparation and Application of new porous environmental ceramics filter medium; Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed. Sepm 2005. Vol. 20 n. 3

METCALF, J.S.; CODD, G.A. Cyanotoxins. In Freshwater Benthic Environments. In: WHITTON, B.A. (Org.) Ecology of Cyanobacteria II: Their Diversity in Space and Time, New York: Springer, p.1-13, 2012.

NAGEL-HASSEMER, Maria E.; CORAL, Lucila A.; LAPOLLI, Flávio R. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis, Quim. Nova, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NOGUEIRA, R.F.P. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. Química Nova, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

OLLER, I.M.S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. Science of the Total Environment, v.409, p.4141-4166, 2011.

PASCHOALINO, F. C. S., Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol . UNICAMP. Campinas, SP,2013.

PINHO, L.X. Photocatalytic Degradation of Cyanobacteria and Cyanotixins using suspended and Immobilized TiO₂. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica). Universidade do Porto. Cidade do Porto, 2014.

RODRIGUES, A. Índice do Fenol. Águas Livres. n.134 p.4 abril de 2004. Disponível em: < www.epal.pt>. Acesso em: 3 de janeiro de 2013.

SANTOS, J.P.O. (2017) Avaliação da qualidade da água e do sedimento em reservatórios de abastecimento público na bacia do rio Mamanguape, Paraíba, Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Agrônoma, Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

SILVA, D. A. Avaliação espaço-temporal da distribuição de fósforo na água e nos sedimentos de fundo das sub-bacias dos rios Cuiabá e São Lourenço e em algumas baias do Pantanal Matogrossense. 109 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara. 2014.

SOARES, M.C.S.; ROCHA, M.I.A.; MARINHO, M.M.; AZEVEDO, S.M.F.O.; HUSZAR, V.L.M. Changes in species composition during annual cyanobacterial

dominance in a tropical reservoir: physical factors, nutrients and grazing effects. *Aquat.Micro. Ecol.*, 57: 137-149. 2009.

TAVARES, M.B.; TANGERINO, E.P.; Remoção de algas e cianobactérias pela tecnologia de filtração lenta com inovações, 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – Belo Horizonte, MG – 2007.

TEIXEIRA, C.P. E JARDIM, W.F. Caderno Temático volume 03 – Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas; Unicamp, Instituto de Química; Laboratório de Química Ambiental, 2004.

TERIN, U.C. (2017) Desempenho de coagulantes naturais, adsorvente alternativo e filtros lentos domiciliares no tratamento de águas com *Microcystis aeruginosa* e microcistina: alternativa tecnológica para comunidades isoladas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Carlos (USP).

TUNDISI, J.G. Água no século 21: enfrentando a escassez. RIMA/IIIE, 2003

VASCONCELOS, J.F.; BARBOSA, J.E.L.; DINIZ, C.R.; CEBALLOS, B.S.O. Cianobactérias em reservatórios do Estado da Paraíba: ocorrência, toxicidade e fatores reguladores. *Boletim da Sociedade Brasileira de Limnologia*, n.2, v.39, p.1-20, 2011.

WHO; UNICEF. Progress on drinking water and sanitation - 2014 update. Geneva: WHO, 2014. 78 p

WU, F.F.; XANG, X. Eutrophication Evaluation Based on Set Pair Analysis of Baiyangdian Lake, North China. *Procedia Environmental Sciences*, v. 13, p. 1030-1036, 2012.

YOO, R.S.; CARMICHAEL, W.W.; HOEHN, R.C. HRUDEY, S.E. Cyanobacterial (bluegreen algal) toxins: a resource guide. AWWA Research Foundation and the American Water Works Association, 229 p., 1995.

ZAGATTO, P. A. & ARAGÃO, M. A. 1992. Implantação de métodos para avaliação de algas tóxicas, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), São Paulo.