



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

LINDBERG GALDINO BARBOSA

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO
HETEROGÊNEO EM ÁGUAS EUTROFIZADAS NA REMOÇÃO DE
MICROCYSTIS AERUGINOSA**

Campina Grande-PB

2014

LINDBERG GALDINO BARBOSA

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO
HETEROGÊNEO EM ÁGUAS EUTROFIZADAS NA REMOÇÃO DE
MICROCYSTIS AERUGINOSA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB em cumprimento à exigência para obtenção do título em Químico Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

Campina Grande-PB

2014

É expressamente proibida 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 da dissertação.

B238a Barbosa, Lindberg Galdino.

Aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo em águas eutrofizadas na remoção de *Microcystis Aeruginosa* [manuscrito] / Lindberg Galdino Barbosa. - 2014.
42 p. : il.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite, Departamento de Química".

1. Tratamento de água. 2. Eliminação de contaminantes. 3. Fotocatálise heterogênea. 4. *Microcystis Aeruginosa*. I. Título.

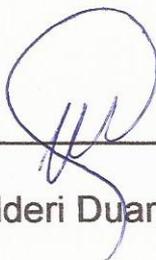
21. ed. CDD 628.166 2

LINDBERG GALDINO BARBOSA

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO
HETEROGÊNEO EM ÁGUAS EUTROFIZADAS NA REMOCAO DE
MICROCYSTIS AERUGINOSA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Química
Industrial da Universidade Estadual da
Paraíba – UEPB, em cumprimento à
exigência para obtenção do título em
Química Industrial

Aprovado em 18 / 12 / 2014



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite (orientador)



Prof.ª Dr.ª. Suzana Limeira de Castro



Prof.ª. Maria da Conceição da Nóbrega Machado

Campina Grande-PB
2014

Aos meus pais, pela dedicação, companheirismo e amizade, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, por sempre estar do meu lado, e permitir a realização e conclusão deste curso. Onde sem ele nada sou.

A minha família, em especial, aos meus amados pais, Gilvan Galdino Barbosa e Maria de Lourdes Santos Barbosa, por sempre me apoiarem e pelo amor que me foi dado durante toda a vida. A meus irmãos Lindiane e Lindvan por me ajudarem a enfrentar todos os meus desafios.
Amo muito vocês!

A minha esposa Marla e a meu filho Lucas, pelo incentivo, compreensão e carinho. Sempre me apoiando para nunca desistir dos meus sonhos. Obrigado por tudo meus amores.

Aos meus amigos, que estiveram presentes nessa minha trajetória e que fazem parte da minha vida, nos momentos de alegria, vitória e também de dificuldade. Vocês são a prova que conquistei verdadeiras amizades.

Ao Professor Valderi Duarte Leite, por sua dedicação, orientação, apoio, compreensão e, sobretudo, por acreditar em mim, no meu trabalho e na minha capacidade. Muito obrigado pela confiança.

A todos que fazem parte da UEPB, coordenadores, diretores e aos professores, pela paciência e ensinamentos transmitidos, pois não haveria sentido para a vida sem aprendizagem fornecida por pessoas como vocês. Em especial as Professoras Suzana Limeira de Castro e Maria da Conceição da Nóbrega Machado pela consideração e apoio dado para a realização desse trabalho.

A todos aqueles que aqui não mencionei, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

As aplicações de tecnologias inovadoras, simples, sustentáveis e de baixo custo, podem ser uma solução alternativa para o tratamento de água destinada ao consumo humano, na redução ou eliminação de contaminantes. Este trabalho teve como objetivo; avaliar o Processo Oxidativo Avançado (POA), através da fotocatalise heterogênea em água eutrofizada, na remoção de *Microcystis aeruginosa* com radiação UV artificial, utilizando Dióxido de Titânio (TiO₂) como catalisador; avaliar parâmetros físico-químicos e o desempenho de um reator tipo cilíndrico parabólico - PTR. As análises foram realizadas através de um reator do tipo PTR e fotocatalise com radiação artificial, em escala de bancada, em regime de batelada. Para realização dos ensaios foi utilizada água proveniente do sistema de abastecimento, na qual foi preparada com adição de células de *Microcystis aeruginosa*. Apresentando-se como fatores, tempo e pH. Cada fator teve dois níveis: tempo de 2 e 4h, e pH de 6,0 e 9,0. Foram 4 experimentos realizados em triplicata. Todos os tratamentos se mostraram eficientes, mas o tratamento 3, realizado com 2 horas e pH 9, foi o melhor, devido a eficiência na remoção de DQO, clorofila "a" e células de *Microcystis aeruginosa*. O estudo foi importante, uma vez que determinou o melhor tempo de exposição a radiação e melhor valor de pH. É importante realizar novos estudos que permitam definir melhor o uso de fotocatalise heterogênea em águas eutrofizadas na eliminação de contaminantes, para que esta não ofereça risco à saúde e suas concentrações não ultrapassem os limites (VMP) estabelecidos por lei.

Palavras-chave: água; eutrofização; *microcystis aeruginosa*; fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

The application of innovative technologies, simple, and inexpensive organic, can be an alternative solution for the treatment of water intended for human consumption, reduction or elimination of contaminants. This study aimed; Forward assess the oxidative process (AOP) by heterogeneous photocatalysis in eutrophic water, the removal of *Microcystis aeruginosa* artificial UV radiation, using Titanium Dioxide (TiO₂) as catalyst; assess physical-chemical parameters and the performance of a reactor type cylindrical parabolic - PTR. The analyzes were performed using a reactor PTR type and photocatalysis with artificial radiation in bench scale, batch system. For the tests was used water from the supply system, which was prepared with the addition of *Microcystis aeruginosa* cells. Presenting itself as factors, time and pH. Each factor had two levels: 2 time and 4h, and pH 6.0 and 9.0. There were 4 experiments performed in triplicate. All treatments were effective, but treatment 3 was performed with 2 hours, pH 9, was the best, because the efficiency of COD removal, chlorophyll "a" and *Microcystis aeruginosa* cells. The study was important, since it determined the best exposure time and better radiation pH. It is important to carry out further studies to better define the use of heterogeneous photocatalysis in eutrophic waters in removing contaminants, so it does not offer health risk and their concentrations do not exceed the limits (VMP) established by law.

Keywords: water; eutrophication; *Microcystis aeruginosa*; fotocatalise heterogeneous.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Imagens de algas na Lagoa da Tijuca rumo ao mar.....	12
Figura 2 - Manchas verdes na água provocadas pela proliferação de cianobactérias.....	15
Figura 3 - Esquema básico de Captação, Tratamento e Distribuição da Água.....	17
Figura 4 - Esquema da Partícula do Catalisador.....	21
Figura 5 - Esquema do reator PTR (Parabolic Trugh Reactor).....	24
Figura 6 - Cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i>	26
Figura 7 - Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.....	27
Figura 8 - Sistema experimental do Reator fotocatalítico com luz artificial.....	27
Figura 9 - Sequência da preparação da amostra.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros analisados nas amostras antes e após o tratamento.....	29
Tabela 2 - Valores médios de entrada e saída de DQO, turbidez e alcalinidade.....	31
Tabela 3 - Valores médios de entrada e saída de cor verdadeira, clorofila <i>a</i> e <i>Microcystis aeruginosa</i>	32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BV - Banda de Valência

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETA - Estação de Tratamento de Água

EXTRABES - Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário

MS – Ministério da Saúde

pH - Potencial Hidrogeniônico

POA - Processo Oxidativo Avançado

PTR - Reator Cilíndrico Parabólico

THM - Trihalometanos

UV – Ultravioleta

VMP – Valores Máximos Permissíveis

SUMÁRIO

RESUMO

1 INTRODUÇÃO.....	07
2 OBJETIVOS.....	09
2.1 Geral.....	09
2.2 Específicos.....	09
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
3.1 Água – Elemento de importância para a vida.....	10
3.2 Água Eutrofizada.....	11
3.2.1 Cianobactérias.....	13
3.2.2 Cianotoxinas.....	16
3.3 Captação, Tratamento e Distribuição da Água.....	16
3.4 Processos Oxidativos Avançados.....	18
3.5 Processo Fotocatalítico.....	20
3.6 Tipos de Catalisadores.....	21
3.7 Fotocatálise na Descontaminação de águas eutrofizadas.....	22
3.8 Tipos de Reatores.....	23
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Amostras.....	26
4.3 Desenvolvimento experimental	26
4.4 Análises.....	29
4.4.1 Análises físico-químicas.....	29
4.4.2 Análise quantitativa do fitoplâncton.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 Valores de DQO, Turbidez e Alcalinidade Total.....	31
5.2 Valores de cor verdadeira, clorofila <i>a</i> e <i>Microcystis aeruginosa</i>	32
6 CONCLUSÃO.....	33
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

1 INTRODUÇÃO

Devido a falta de preocupação e de conscientização com o descarte correto de detritos, a contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. A poluição dos efluentes gerada pelo descarte indevido de detritos nos lagos, rios e represas originam um desequilíbrio no ambiente aquático, como consequência surgem, grandes dificuldades em controlar e preservar a qualidade da água em reservatórios de águas superficiais para que ela seja adequada aos seus diversos fins. O desenvolvimento de processos de eutrofização, a salinização, a escassez hídrica, a mortalidade de peixes são alguns dos problemas que podem ser enumerados.

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seu vapor controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'NEILL, 1985).

A deterioração da qualidade das águas superficiais causa impactos econômicos e sociais e, até alterações permanentes e irreversíveis em lagos, rios e represas. Os custos para sua recuperação e para o tratamento de águas eutrofizadas podem ser muito elevados (TUNDISI, 1999; TUNDISI-MATSUMURA, 2008). Tendo em vista todos esses problemas, a Organização da Nações Unidas (ONU) prevê que 2,7 bilhões de seres humanos (45% da população mundial) poderão ficar sem água para consumo no ano de 2025 (VIERA *al et.*, 2002).

Algumas das cianobactérias que surgem durante a eutrofização são consideradas potenciais produtoras de toxinas (cianotoxinas). Uma das espécies mais frequentes de cianobactérias nos mananciais de todo o mundo é *Microcystis aeruginosa*, que pode produzir microcistinas (cianotoxinas).

Nas Estações de Tratamento de Águas (ETAs), os tratamentos habituais (tratamento convencional de ciclo completo - coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) não são eficazes na remoção de todas as cianotoxinas, e muitas vezes, também não removem de forma adequada algas e cianobactérias (MOLICA, 1996).

Dessa forma, buscam-se intervenções nas ETAs que minimizem, na água tratada, os efeitos das toxinas e danos à saúde pública.

Para enfrentar estes problemas, nos últimos anos estão sendo implantados programas educacionais e legislativo, baseados em dados técnicos, voltados à proteção ambiental

(LEGRINI, 1993), a fim de minimizar o impacto ambiental. Fazendo com que haja a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) fixa valores para a classificação das águas doces por meio da resolução 357/05, e define seus usos. A classificação baseia-se na avaliação da qualidade das águas usando parâmetros específicos que permite separar os usos preponderantes de cada classe.

A portaria 518/2004-MS estabelece o padrão de qualidade da água para consumo humano, ou seja, da água potável, a qual define de forma clara e precisa os Valores Máximos Permissíveis (VMP) de numerosos parâmetros para a água potável. A legislação estabelece que em nenhuma situação as pessoas devem consumir água contaminada, sendo imprescindível a adoção de métodos de tratamento e desinfecção.

Dentre essas técnicas, os Processos Oxidativos Avançados (POA), através da fotocatalise heterogênea com radiação UV vêm se mostrando como um dos mais adequados para a degradação de poluentes aquosos (TESSARO apud SANZ *et al.*, 2003). Há grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxila (HO^\bullet), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E^\circ=2,8 \text{ V}$), radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e água. Onde neste processo um semicondutor é utilizado no processo de fotooxidação de poluentes orgânicos. Muitos semicondutores podem ser empregados como catalisadores, por exemplo, o TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , caulim, SiO_2 e Al_2O_3 . De todos já utilizados o TiO_2 tem sido o mais empregado, pois apresenta várias vantagens como o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação por luz solar (DANIEL, 2001).

Diante desse contexto, a aplicação de tecnologias inovadoras, simples, sustentáveis e de baixo custo pode ser uma solução alternativa para o tratamento das águas destinadas ao consumo humano, na redução ou eliminação da contaminação microbiana.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Testar e avaliar alguns parâmetros físico-químicos para a escolha do melhor método oxidativo, usando fotocatalise heterogênea em água eutrofizada, na remoção de cianobacterias, através da radiação UV artificial de um reator tipo cilíndrico parabólico – PTR.

2.2 Específicos

- Avaliar o Processo Oxidativo Avançado (POA), através de valores medidos de cor verdadeira, clorofila “a” e *Microcystis aeruginosa* ;
- Avaliar parâmetros físico-químicos tais como: DQO, turbidez e alcalinidade;
- Testar métodos oxidativos através de variação dos fatores, tempo (2 e 4hs) e pH (6 e 9).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Água – Elemento de importância para a vida

A **água** é uma substância química cujas moléculas são formadas por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio. É abundante no Universo, inclusive na Terra, onde cobre grande parte de sua superfície e é o maior constituinte dos fluídos dos seres vivos. Atualmente, todos os seres vivos existentes precisam da água para sua sobrevivência.

Segundo Heller e Padua (2006), a água é um alimento, embora não tenha valor energético, contribui para a edificação do organismo, pela presença de sais e gases dissolvidos, contribuindo para o equilíbrio osmótico celular e por ser um solvente universal.

Embora os oceanos cubram a maior parte da superfície terrestre, sua água é inadequada para o consumo humano por conta de sua salinidade. Somente uma pequena fração disponível sobre a superfície dos continentes que contém poucos sais dissolvidos, a água doce, está disponível para consumo direto. Contudo, sua distribuição não é uniforme, o que faz com que diversas regiões sofram de escassez hídrica. As atividades humanas, principalmente a agricultura, possuem grandes necessidades de retirada de água de seu leito natural, o que tem afetado negativamente sua distribuição sobre os continentes, bem como da água subterrânea.

A poluição hídrica compromete a qualidade da água, prejudicando a biodiversidade, bem como o abastecimento de água e a produção de alimentos. Além disso, uma parcela considerável da população mundial ainda não tem acesso à água potável, o que traz diversos problemas de saúde. A água é indispensável no modo de vida da humanidade, de forma que está fortemente ligada à cultura de todos os povos da Terra. Diante dos problemas advindos do mau uso dos recursos hídricos, surge uma nova consciência de que é necessário utilizar a água racionalmente.

O Brasil possui entre 12% a 16% de toda água doce do planeta, distribuída desigualmente (TUNDISI e MATSUMURA- TUNDISI, 2003). Se há abundância de água em muitas regiões, existe constante necessidade de água nas regiões industriais e nas metrópoles, colocando em risco o suprimento e ao mesmo tempo expondo a saúde pública a diferentes riscos (TUNDISI, 1999). A má distribuição dessas águas faz com que algumas regiões apresentem sérios problemas de escassez.

A maior parte da água doce do país encontra-se na região amazônica, a qual é habitada por pouco mais de 5% da população, enquanto que a seca assola o sertão e o semiárido nordestino onde vivem 28,94% da população (SETTI *et al.*, 2000).

A região nordeste do Brasil apresenta a junção de dois graves problemas: má distribuição e armazenamento de água e falta de saneamento básico, ou seja, carências de abastecimento de água potável encanada e de coleta e tratamento dos esgotos e resíduos sólidos. Em consequência, os escassos recursos hídricos disponíveis recebem descargas de esgotos, o qual facilita a disseminação de doenças infecciosas de veiculação hídrica.

Segundo Daniel (2001), as leis ambientais tem se tornado mais restritivas em todo o mundo, como consequência da conscientização da importância da saúde ambiental associada à saúde humana. Devido aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental, várias pesquisas foram e são realizadas visando o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de tratamento de resíduos, baseadas no requisito custo-benefício.

A Resolução CONAMA- 357/05 apresenta em seu Capítulo II, Seção I, artigo 4º, a distribuição dessas águas doces em quatro classes: Classes I, II e III, podem ser destinadas ao abastecimento humano após algum tipo de tratamento. Classe IV, podendo ser destinadas apenas para navegação e harmonia paisagística.

2.2 Água Eutrofizada

Uma água eutrofizada é rica em nutrientes e favorece a proliferação de algas e outras plantas aquáticas na superfície. Entre as consequências da eutrofização, pode-se citar problemas relacionados ao crescimento adensado das plantas com raízes, o que leva ao esgotamento do oxigênio nas águas mais profundas, à acumulação de sedimentos no fundo dos lagos e, conseqüentemente, a um “colapso” do equilíbrio ecológico do reservatório. A eutrofização de água é um processo de deterioração da mesma que leva a um desequilíbrio ecológico.

De acordo com Tundisi (2003), existem dois tipos de eutrofização, a natural, a qual resulta da descarga normal de nitrogênio e fósforo nos sistemas aquáticos. Já a eutrofização cultural é proveniente dos despejos de esgotos domésticos e industriais e da descarga de fertilizantes aplicados na agricultura. Daí, o processo de eutrofização destaca-se entre os

impactos ambientais negativos decorrentes da introdução de matéria orgânica nos corpos d'água.

Portanto, a eutrofização pode ser caracterizada como a aceleração do processo natural de produção biológica em rios, lagos e reservatórios, causada pelo aumento do nível de nutrientes como nitrogênio e fósforo.

Além da possibilidade de presença de toxinas em águas eutrofizadas, as algas podem ser consideradas como fonte de precursores da formação de subprodutos da desinfecção. Os processos de eutrofização podem ser acelerados pela irregularidade da distribuição das chuvas. Vários açudes passam anos sem ter suas águas renovadas e tem sido observado que quanto maior o tempo de residência da água, mais intensos são os processos de eutrofização.

Sabe-se que a eutrofização em corpos d'água traz inúmeras conseqüências negativas, ou seja, quanto maior a quantidade de nutrientes, maior é a perda da qualidade da água. E um dos maiores problemas relacionados com a qualidade das águas eutrofizadas está na proliferação de cianobactérias, as chamadas florações ou blooms. (AZEVEDO *et al*, 2002).

Na Figura 1, observa-se uma mancha verde que vazava da Lagoa da Tijuca para o mar da Barra, em fevereiro de 2012, que foi provocada pela presença de cianobactérias, como a *Microcystis aeruginosa* e a *Aphanizomenon*, que podem produzir toxinas prejudiciais a saúde.

Figura 1: Nas imagens, as algas na Lagoa da Tijuca rumo ao mar - **Custódio Coimbra / O Globo**



Fonte: <http://oglobo.globo.com/rio/algas-chegam-ao-mar-da-barra-3902782>.

Métodos usados para combater a eutrofização das águas:

- Tratamentos químicos – á base de herbicidas e algicidas estes podem ser extremamente tóxicos para os outros seres vivos quando usado em concentrações elevadas.
- Dragagens dos sedimentos – remoção do fundo aquático, mas pode também aumentar a eutrofização ou ainda aumentar a turvação da água.
- Arejamento artificial – introdução de ar comprimido rico em oxigênio.
- Remoção das plantas.

2.2.1 Cianobactérias

As cianobactérias fazem parte do Reino Monera (um dos cinco Reinos existentes na Natureza, do qual fazem parte também as bactérias) e podem ser encontradas na forma unicelular, filamentosa ou formando colônias que são agregados de muitas células, como é o caso da espécie *Microcystis aeruginosa*. Elas existem há mais de 3 bilhões de anos e tiveram um papel fundamental ao longo do processo evolutivo. Se hoje temos uma atmosfera rica em oxigênio, o gás que respiramos, isto deve-se em grande parte às cianobactérias. As cianobactérias são organismos fotossintetizantes, ou seja, realizam um processo denominado fotossíntese, a partir do qual produzem seu próprio alimento. Neste processo, elas produzem também o gás oxigênio (O₂), que é lançado para a atmosfera.

Estão distribuídas em diferentes ambientes, nas águas limpas e eutróficas, em fontes terminais, e até geleiras (CHORUS & BARTRAM, 1999). Essas algas desenvolvem-se muito bem em ambientes com alta luminosidade, temperatura elevada da água (15-30°C), faixas de pH entre 6 e 9 e abundância de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, formando grandes massas superficiais de coloração verde intensa denominadas florações (REYNOLDS, 1984). Isto ocorre porque desenvolveram estruturas e sistemas enzimáticos específicos que lhes conferem capacidade ampla de adaptação a diferentes ambientes: como capacidade de fixação de nitrogênio atmosférico, ou assimilação das formas disponíveis de nitrogênio, mixotrofia em condições de baixa luminosidade, presença de aerótopos, presença de pigmentos acessórios (ficobiliproteínas), e toxinas alelopáticas (ESTEVES, 1998; CHORUS e BARTRAM, 1999). Mas os locais de maior ocorrência normalmente são ambientes de águas doces, mares e águas salobras (CARMICHAEL, 1994).

O aparecimento de florações na superfície aquática ocorre no mundo todo com incidência cada vez mais elevada (FALCONER *et al.*, 1994; DUY *et al.*, 2000), sendo

considerado um risco em potencial á saúde devido à natureza toxica de algumas dessas algas. Em geral, 50-75% das florações de cianobactérias podem produzir toxinas, sendo possível a ocorrência de mais de um tipo de toxina. Entretanto, no Brasil cerca de 80% das cepas de cianobactérias isoladas são toxigênicas (SOARES *et al*, 2004). Florações tóxicas e não tóxicas de uma espécie podem ser encontradas juntas (SKULBERG *et al.*,1995; CODD & BELL.,1996). É recomendável o cuidado especial quando as florações de cianobactérias ocorrem em áreas de reservatórios, mananciais, represas, lagos e outros corpos d'água utilizados para consumo humano e/ou animais, devido ao risco de intoxicação.

De acordo com Sant'Anna e Azevedo (2000), foi registrada a ocorrência de pelo menos 20 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas, incluídas em 14 gêneros, em diferentes ambientes aquáticos brasileiros. De acordo com essas autoras, a espécie *Microcystis aeruginosa* apresenta distribuição mais ampla no Brasil, enquanto que *Anabaena* é o gênero com maior número de espécies potencialmente tóxicas (*A. circinalis*, *A. fos-aquae*, *A. planctônica*, *A. solitária* e *A. spiroides*).

No Brasil, já houve alguns casos de intoxicação por cianotoxinas proveniente das florações de algas azuis (cianobactérias). Entre os casos de intoxicação conhecidos, destacam-se o do reservatório de Itaparica no estado da Bahia, onde ocorreu a morte de 88 pessoas, entre as 200 intoxicadas pelo consumo de água do reservatório, durante os meses de março e abril de 1988, e o mais conhecido, ocorrido em 1996, onde 123 pacientes renais crônicos, após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise em uma clinica de Caruaru, Pernambuco, apresentaram sintomas de hepatotoxicose. Destes, 54 vieram a falecer ate 5 meses após o inicio dos sintomas. A referida clinica, segundo a Secretaria de Saúde, recebia água sem um tratamento completo e usualmente era feita uma cloração no próprio caminhão tanque utilizado para transportar a água, em períodos de falha no abastecimento pela rede pública (AZEVEDO, 1998).

A figura 2, a seguir, apresenta várias cianobactérias; a seta vermelha apontando uma delas! Como são muito pequenas (medem em torno de 0,0005 centímetros!), só podemos vê-las com a ajuda de um microscópio.

Figura 2: Manchas verdes na água provocadas pela proliferação de cianobactérias.



Fonte:<http://www.cienciaviva.org.br/materia/cianobacterias>

Tendo como objetivo prever a proliferação de cianobactérias em mananciais com uso para abastecimento público, a Portaria 518/MS estabelece em seu capítulo 5, art. 19, inciso 1 que o —monitoramento de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, deve obedecer frequência mensal, quando o número de cianobactérias não deve exceder 10000 cél/mL, e semanal, quando o número de cianobactérias exceder este valor.

Visto que as florações de cianobactérias, causam problemas sérios a saúde de todos nos sistemas de abastecimento de água. A 518/MS determina também que as empresas de abastecimento de águas devem promover em suas ETAs o monitoramento e análise de cianobactérias e cianotoxinas na água que é fornecida à população.

A legislação também determina que durante o monitoramento nos reservatórios, sempre que o número de cianobactérias, no ponto de captação, exceda 20.000 células/mL (2 mm³/L de biovolume), será exigida a análise semanal de cianotoxinas e vetado o uso de algicidas no manancial ou de qualquer intervenção que provoque a quebra da célula, liberando as endotoxinas. Em função dessa toxicidade, a mesma portaria faz restrições quanto às concentrações de cianotoxinas na água tratada, estabelecendo o Valor Máximo Permitido (VMP) de microcistina em 1,0 µg/L. Foi aceitável a concentração de até 10 µg/L de microcistinas em até 3 (três) amostras, consecutivas ou não, nas análises realizadas nos últimos 12 (doze) meses.

2.2.2 Cianotoxinas

As cianotoxinas são produtos do metabolismo secundário das cianobactérias e constituem um grande grupo de toxinas naturais que apresentam estrutura química e propriedades toxicológicas diversas (SIVONEN e JONES, 1999). São, portanto, um grupo quimicamente heterogêneo. As cianobactérias produzem três tipos de toxinas: as dermatotoxinas (irritantes ao contato), as neurotoxinas e as hepatotoxinas.

As dermatotoxinas são lipopolissacarídeos existentes na membrana externa da parede celular da cianobactéria. A sua toxicidade é revelada pelo simples contato com a pele ou mucosas corporais, desenvolvendo-se uma reação alérgica (SIVONEN & JONES, 1999; CODD, 2000). De um modo geral, as dermatotoxinas são constantemente produzidas no interior das cianobactérias. Contudo, o seu grau de toxicidade não é tão elevado como o de outros lipopolissacarídeos, desaparecendo os sintomas se o contato for interrompido.

Já as neurotoxinas apresentam um elevado grau de toxicidade. A produção dessas toxinas já foi observada em espécies dos gêneros *Anabaena*, *Oscillatoria*, *Aphanizomenon* e *Lyngbya* (CARMICHAEL *et al.*, PARK *et al.*, 1993). As neurotoxinas são classificadas de forma estrutural como, alcalóides e tem como alvo o sistema neuromuscular. Seu modo de ação consiste basicamente em bloquear o impulso nervoso, causando a morte por insuficiência cardíaca e/ou respiratória (CARMICHAEL, 1994; LILLEHEIL *et al.*, 1997).

Dentre as hepatotoxinas encontram-se os peptídeos cíclicos que compreendem as microcistinas e as nodularinas, e um alcalóide, a cilindrospermopsina. São toxinas que causam a necrose do fígado e morte por hemorragia hepática. Devido à similaridade dos efeitos das microcistinas como das nodularinas, assume-se que ambas conferem o mesmo risco à saúde humana. (FITZGERALD *et al.*, 1999). Tanto as microcistinas como as nodularinas são solúveis em água e apresentam alta estabilidade química, o que traz importantes implicações sobre sua persistência no meio ambiente e exposição a humanos nos corpos d'água (CARVALHO, 2006). Além disso, há também os efeitos bioacumulativos.

2.3 Captação, Tratamento e Distribuição da Água

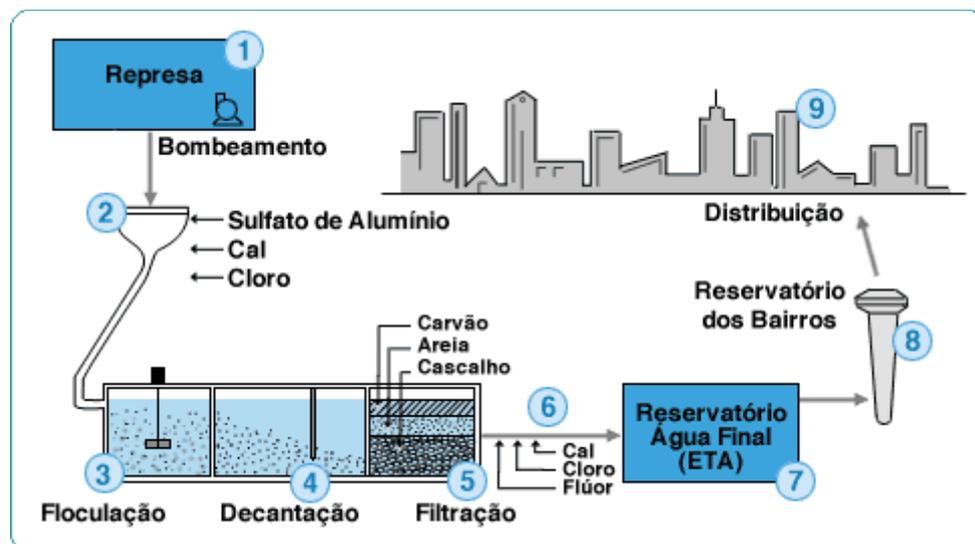
O sistema de abastecimento de água caracteriza-se pela retirada da água da natureza, adequação de sua quantidade, tratamento, distribuição e fornecimento às populações em quantidade e qualidade compatível com as necessidades (BRASIL, 2006).

A seleção da fonte abastecedora de água é processo importante na construção de um sistema de abastecimento. Deve-se, por isso, procurar um manancial com vazão capaz de proporcionar um perfeito abastecimento à comunidade, além de ser de grande importância a localização da fonte, a topografia da região e a presença de possíveis focos de contaminação. Onde a captação pode ser superficial ou subterrânea.

Logo, para promover o abastecimento de água, faz-se necessária a potabilização das águas naturais. Este processo consiste na adequação da água bruta aos padrões de potabilidade vigentes estabelecidos pela Portaria nº 518 de 25 de Março de 2004. De modo geral, o tratamento de água ocorre através da remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, micro-organismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana presentes nas águas. (BOTERO, 2009).

O processo convencional de água emprega a sedimentação com uso de coagulantes e é compreendido pelas seguintes operações unitárias: Coagulação, Floculação, Decantação, e Filtração para a Clarificação da água, seguida da Correção do pH, Desinfecção e Fluoretação (BOTERO, 2009). A Figura 3 mostra um esquema básico de Captação, Tratamento e Distribuição da Água.

Figura 3: Esquema básico de Captação, Tratamento e Distribuição da Água.



Fonte: <http://www.vanialima.blog.br/2014/08/tratamento-de-aguaenem.html>

Para realizar o tratamento completo da água, a mesma deve passar por diversos procedimentos nos quais eventuais falhas podem ocorrer, resultando em custos operacionais.

Assim, o tratamento de água é dividido nas seguintes maneiras: Antes do tratamento: comprometimento dos mananciais, necessidade de busca de mananciais mais distantes exigindo maior consumo de energia, infraestrutura para adução, bombeamento, entre outros; Durante o tratamento: consumo de produtos químicos, controle operacional, perda de água, consumo de energia elétrica e geração de resíduos; Após o tratamento: qualidade da água tratada, análise de resíduos gerados e seu destino final. O controle de qualidade em cada etapa possibilita à estação de tratamento de água (ETA) atender aos critérios de qualidade e legislações pertinentes. (ACHON, 2008).

Na escolha de uma técnica de tratamento de água adequado, deve-se atentar para os organismos patogênicos e as substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas que podem ser prejudiciais à saúde humana. É exigido que a água seja esteticamente agradável sendo necessário reduzir sua cor, turbidez, odor e sabor, para que atenda aos requisitos exigidos pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

Devido à alta toxicidade das cianotoxinas, são desenvolvidos processos e técnicas para a remoção das cianobactérias e das toxinas da água. Entre elas, numerosos trabalhos utilizam irradiação UV, uso do solo na retenção de microcistina (filtração em margem), ozonização, oxidação e adsorção por carvão ativado. No entanto, custo, eficiência e complexidade são fatores limitantes à implantação em sistemas de tratamento de água (CAVALCANTE-SILVA et al, 2004). Vale ressaltar que os métodos preventivos no que diz respeito às cianobactérias são muito importantes e devem ser priorizados.

De acordo com Yoo et al. (1995), os métodos de prevenção com relação às cianobactérias incluem o gerenciamento da bacia, para minimizar o aporte de nutrientes (nitrogênio e fósforo) às águas do manancial destinadas ao abastecimento.

2.4 Processos Oxidativos Avançados

A desinfecção da água pode ser realizada com agentes físicos e/ou químicos. A desinfecção química utiliza principalmente cloro gasoso, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dióxido de cloro, ozônio, iodo e outros oxidantes. Os processos físicos de desinfecção utilizam calor, radiação solar, radiação ultravioleta e radiação ionizante (raios gama), com a qual se obtém a esterilização do esgoto e da água (DANIEL, 2001).

O princípio dos Processos Oxidativos Avançados (POA) consiste na geração de radicais livres hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agentes altamente oxidantes, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O (SURI, 1993). Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidante ($E^\circ = 2,06 \text{ V}$), que permite a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempo relativamente curto (ALBERTINI & REZENDE, 2005).

Os processos de oxidação avançados são opções promissoras para remover poluentes persistentes na água e efluentes, quando processos convencionais não são eficientes.

Os POA são caracterizados por sua capacidade de oxidação total ou parcial, resultando neste último caso, em um decréscimo do material orgânico e/ou aumento da biodegradabilidade (TESSARO apud SANZ *et al.*, 2003).

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio(O_3) e peróxido de hidrogênio(H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio(TiO_2) e óxido de zinco(ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA ET alii, 1997). Os processos que contem a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos.

Atualmente, o avanço científico permitiu o aperfeiçoamento e a aplicação dos (POA), que são técnicas que se aplicam eficazmente no tratamento de compostos recalcitrantes, ou seja, são capazes de eliminar compostos resistentes aos tratamentos primário e secundário, podendo ser aplicadas a compostos inorgânicos ou orgânicos. A maior vantagem desses processos é a real destruição do poluente tratado, transformando-os em produtos inertes (CO_2 , H_2O e ácidos minerais), fato que não ocorre com os processos convencionais de tratamento que promovem apenas transferência de fase do poluente (PASCOAL, 2007 apud ZAIDI *et al.*, 1995).

Os POA apresentam uma serie de vantagens, podendo-se citar:

- A mineralização do poluente e não somente a transferência de fase.
- Usados para compostos refratários e outros tratamentos.
- Transformação dos produtos refratários em compostos biodegradáveis.
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamento)
- Possuem forte poder oxidante, com cinética de reações elevada.
- Geralmente, não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final.

- Quando usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos.
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada.
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo.
- Possibilitam tratamento in situ.

2.5 Processo Fotocatalítico

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes aborda a aplicação do processo à descontaminação ambiental.

De maneira geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), no caso o TiO_2 , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do "band gap" (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron) do semicondutor para provocar a transição eletrônica. Dessa forma, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOLLI & JARDIM, 1998). No entanto esse processo envolve reação redox induzida pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores).

Para ocorrer o processo fotocatalítico no filme de TiO_2 , este deve ser excitado com uma energia superior a 3,2 eV que é a energia do "band gap" entre as bandas de valência e condução. As lacunas são agentes altamente oxidantes, devido a sua alta reatividade ($E_0 = 2,9$ V/NH), dessa forma, apresentam potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Por sua vez, esses radicais podem, conseqüentemente, oxidar contaminantes orgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; HIDAHA *et al.*, 1995).

As vantagens em se utilizar reações heterogêneas são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons tais como H_2O_2 , possibilidade de reuso do fotocatalisador, e possibilidade de uso da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI *et al.*, 1993).

A eficiência dos processos de oxirredução está relacionada com o processo de recombinação e-/H+, pois quanto menor a recombinação maior a eficiência do condutor, e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador. Na Figura 4, pode-se observar o que ocorre na superfície do catalisador dióxido de titânio durante o processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 4: Esquema da Partícula do Catalisador.

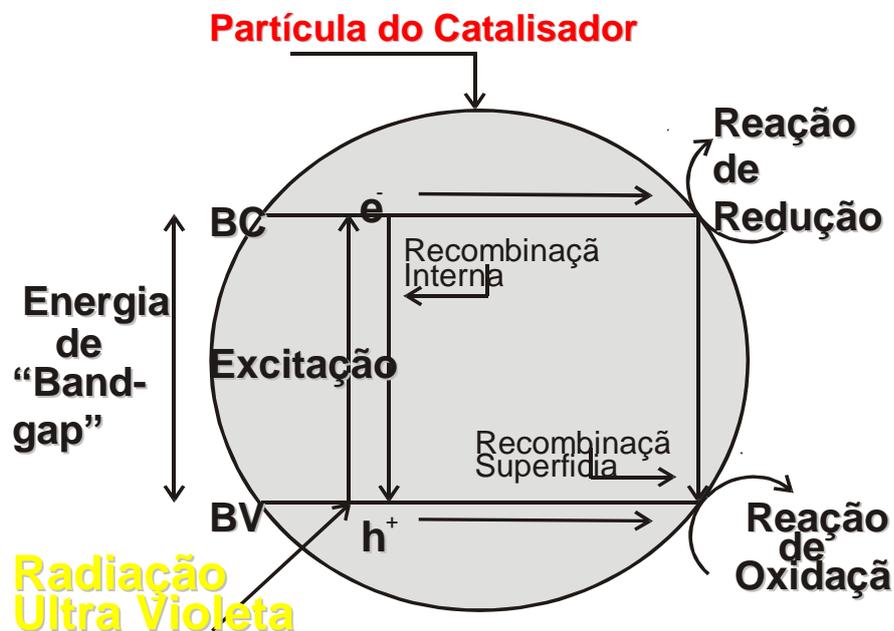


Figura 4: Esquema da Partícula do Catalisador Fonte: (HOFFMAN *et al.*, 1995)

2.6 Tipos de Catalisadores

Alguns semicondutores como TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnS , podem ser utilizados na fotocatalise heterogênea, no entanto o dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em

uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA, ALBERICI & JARDIM, 1997).

A energia necessária para ativar o TiO_2 é cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre. Em aplicações práticas, o TiO_2 pode ser usado em suspensão ou, ainda, fixo sobre um suporte estacionário. Esse último procedimento torna a fotodegradação mais prática, pois elimina as etapas de filtração, necessária quando o mesmo é utilizado em suspensão (HIDAKA *et al.*, 1996; MACEDO apud VINODIGOPAL *et al.*, 1994).

Dos vários semicondutores utilizados no processo de fotocatalise heterogênea, o TiO_2 é o mais amplamente estudado e aplicado. O TiO_2 apresenta diversas vantagens, é econômico, estável, atóxico, fotocatalisador eficiente e sem poluição secundária (QIN *et al.*, 2008). De acordo com Daniel (2001) outras vantagens são: sua insolubilidade em água, sua estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de ser imobilizado sob suportes sólidos e sua fácil ativação por luz solar. Como semicondutor fotocatalítico na forma de pó ou como filme imobilizado, apresenta vantagens e desvantagens. Em suspensão, a resistência à transferência de massa entre o substrato e o fotocatalisador é menor quando comparado com o TiO_2 , pois o catalisador encontra-se suspenso na solução (SAUER, 2006). No entanto, em altas concentrações pode conferir alta turbidez, que pode impedir a passagem de luz para a mistura aquosa. Ainda, após o tratamento, é necessário separar o fotocatalisador do substrato.

2.7 Fotocatálise na descontaminação de águas eutrofizadas

Além da possibilidade de presença de toxinas em águas eutrofizadas, as algas podem ser consideradas como fonte de precursores da formação de subprodutos da desinfecção. Hoehn *et al.* (1990) *apud* Krasner (1989) observaram que as algas, seja sua biomassa ou produtos extracelulares, reagem com cloro produzindo trihalometanos (THM). Esses pesquisadores constataram que os produtos extracelulares produzem maiores concentrações de THM que a biomassa algal. Foi observado ainda que a formação de precursores ocorria em maior quantidade durante o final da fase de crescimento exponencial das algas.

Graham (2000), verificaram que as variações sazonais da concentração de THM na água tratada de um manancial de superfície acompanhavam as variações nas concentrações de clorofila *a*. Ensaios com culturas de uma espécie de cianobactéria e de uma diatomácea mostraram que a cloração da água com a cultura da cianobactéria produziu concentrações de THM dez vezes superiores às da cultura da diatomácea. A formação de THM resultante da cloração do material celular em ambas as culturas foi o dobro da formação resultante do material extracelular.

Plummer e Edzwald (1998), em ensaios com água em que foram adicionadas células de uma espécie de alga verde, verificaram que a aplicação de ozônio aumentou a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), o potencial de formação de THM e, em menor escala, o de formação de ácidos haloacéticos. Os autores salientaram que o aumento da concentração de COD e de precursores de subprodutos podem provocar o aumento da demanda de coagulante nos processos de tratamento.

Jack, Sellers e Bukavacs (2002) em experimentos com águas de rios tributários de uma mesma bacia hidrográfica verificaram que o potencial de formação de THM aumentava proporcionalmente com a concentração de clorofila *a*. Foi observado que um aumento na concentração de clorofila *a* de 5 µg/l a 25 µg/l causou um aumento no potencial de formação de 40% a 50%.

A máxima remoção de cianobactérias antes da desinfecção final com cloro, portanto, é um procedimento que deve ser buscado. Mesmo a utilização de pequenas dosagens de oxidante no início do processo de tratamento pode ser uma medida justificável, desde que os inconvenientes da oxidação da água bruta sejam suplantados pelas vantagens que possam ser obtidas pela melhoria na eficiência da remoção de cianobactérias. Nesse aspecto, a tecnologia de tratamento por dupla filtração oferece um recurso valioso, já que possibilita a aplicação do oxidante após a filtração ascendente, onde parte do material orgânico já foi removido.

2.8 Tipos de Reatores

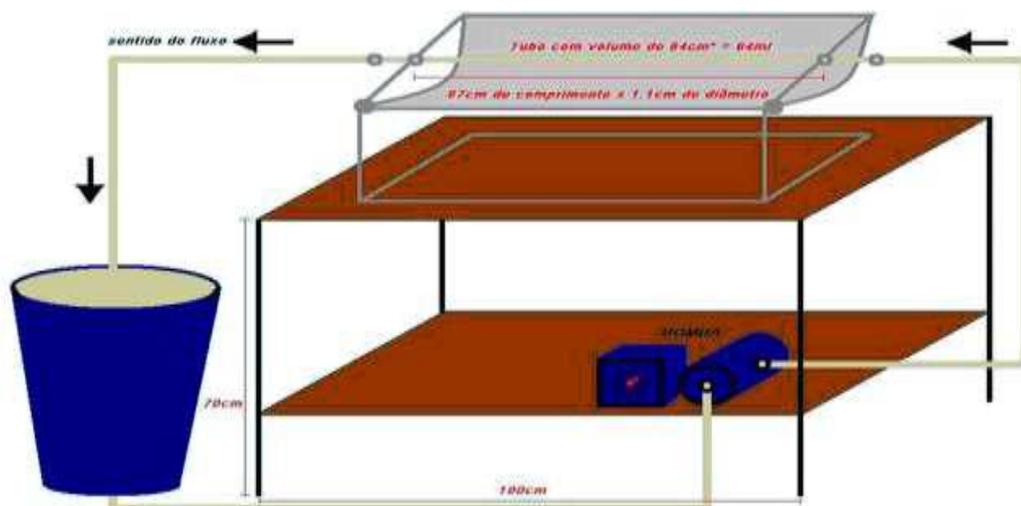
Na literatura encontra-se uma grande variedade de reatores fotoquímicos que tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. A maioria dos experimentos em laboratório são com reatores tipo batelada completamente misturados, entretanto existem também reatores na forma de espiral em torno da fonte luminosa (MATTHEW, 1987), reatores cilíndricos empacotados (BORGARELLO *et ali*, 1986) reatores de leito fixo, entre outros. Os reatores

mais frequentemente utilizados são: Reatores com calhas parabólicas (PTR); Reatores parabólicos concentradores compostos; outros reatores tubulares com ou sem refletores; e os reatores com filmes finos (TFFBR) (MOREIRA, 2006).

Os reatores solares são do tipo filme fino sobre leito fixo, onde sua fonte luminosa é o sol, ele têm a vantagem de reduzir o custo do processo, já que o sol é uma fonte de energia livre, além do que esses sistemas são fáceis de serem construídos, mantidos e operados (ACHER,1985).

O sistema é operado em um reator fotocatalítico do tipo cilíndrico parabólico - PTR (Parabolic Trugh Reactor) que possui: 0,70m de comprimento, 0,23m de altura, uma lâmina de alumínio em formato de parábola, onde sobre essa parábola passa um tubo de vidro (pirex), que no interior do mesmo circula o efluente a ser tratado. Este tubo mede 67cm de comprimento e 1,1cm de diâmetro, volume de aproximadamente 64 ml. (Figura 5)

Figura 5: Esquema do reator PTR (Parabolic Trugh Reactor)



Fonte: Própria

4 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido nas dependências da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES), na cidade de Campina Grande, cidade localizada na zona do Agreste do Estado da Paraíba, distando 120 km da cidade de João Pessoa capital do estado da Paraíba no Nordeste do Brasil.

As análises foram realizadas em escala de bancada, em regime de batelada. Para realização dos ensaios foi utilizada água proveniente do sistema de abastecimento, na qual era adicionada células de *Microcystis aeruginosa*.

Os ensaios foram realizados, utilizando-se um reator do tipo PTR e fotocatalise com luz artificial para determinar a influência do pH e do tempo para remoção de células viáveis de *Microcystis aeruginosa*

4.1 Materiais

- Reator fotocatalítico tipo cilíndrico parabólico - PTR (Parabolic Trugh Reactor) com luz artificial
- Lâmpadas fluorescentes germicidas tubulares do tipo FL T8 de 15W
- Reservatório para a amostra em estudo
- Regulador de tensão (Variac)
- Bomba centrífuga
- Câmera de madeira
- Balão de aquecimento
- Balões volumétricos
- Pipetas
- Dessecador
- Estufa
- Balança analítica
- Erlenmeyer
- Bureta
- pH-metro

4.2 Amostras

A água que serviu de base para realização dos experimentos com fotocatalise heterogênea foi do próprio sistema de abastecimento público (água da torneira), na qual houve a adição de células de cianobactérias da espécie *Microcystis aeruginosa*.

Os inóculos para cultura foram fornecidos pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos. Para a realização do cultivo foram considerados fatores físicos, como luz, temperatura e aeração; fatores de nutrição, macronutrientes e micronutrientes, fatores químicos, principalmente o pH (TAVARES E ROCHA, 2003). A Figura 6 mostra o Cultivo de *Microcystis aeruginosa*

Figura 6: Cultivo de *Microcystis aeruginosa*



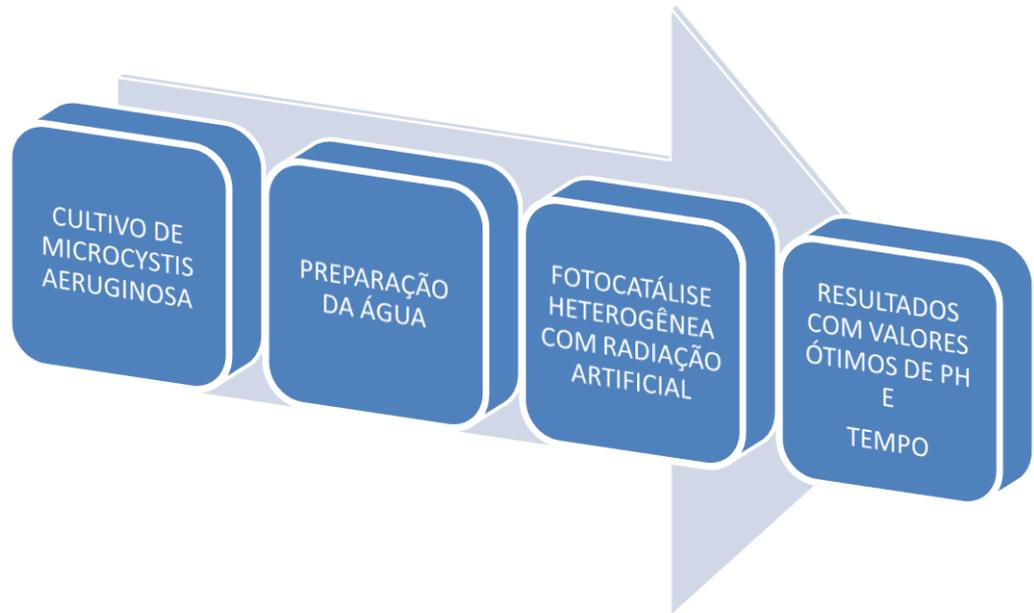
Fonte: Própria

Foi utilizado o TiO_2 fornecido pelo LABSYNTH, com 98,5% de pureza e com perda por secagem de 0,5%. A porcentagem usada foi de 0,5% na forma de suspensão na solução.

4.3 Desenvolvimento experimental

As análises estudadas tem como objetivo avaliar o tempo de exposição a radiação e o pH inicial da amostra, fatores esses que podem influenciar na remoção da matéria orgânica durante o processo fotocatalítico. A Figura 7 apresenta o Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.

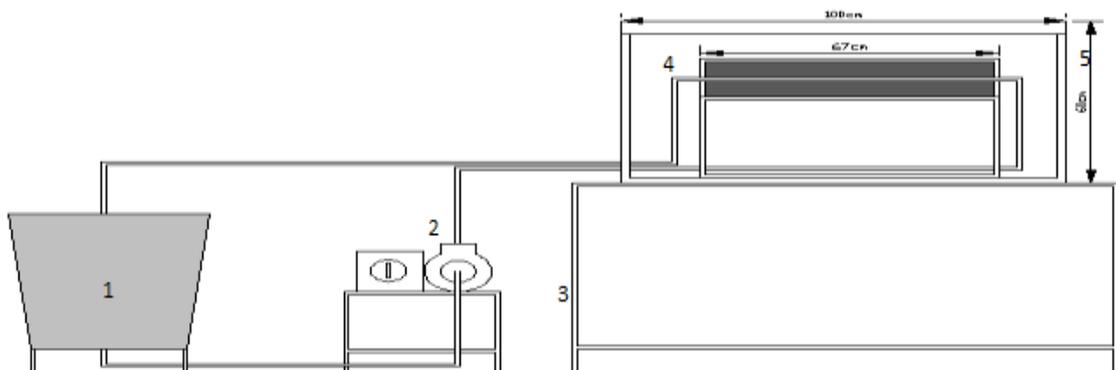
Figura 7. Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.



Fonte: Própria

O sistema experimental (Figura 8) constou do reator fotocatalítico (tipo cilíndrico parabólico - PTR (Parabolic Trugh Reactor), uma bomba centrífuga, um tanque de decantação, um regulador de tensão (VARIAC), uma câmara de madeira de 0,65 m de altura, 1m de comprimento e 0,60 m de largura, na qual ficavam acopladas nove lâmpadas fluorescentes germicidas tubulares do tipo FL T8 de 15 W cada, que emitem radiação UV com pico de 254 nm. A distância entre as lâmpadas e o reator foi de 35 cm.

Figura 8. Sistema experimental : 1- reservatório, 2-Variac, 3-bomba centrífuga, 4- câmara de madeira, 5-reator fotocatalítico

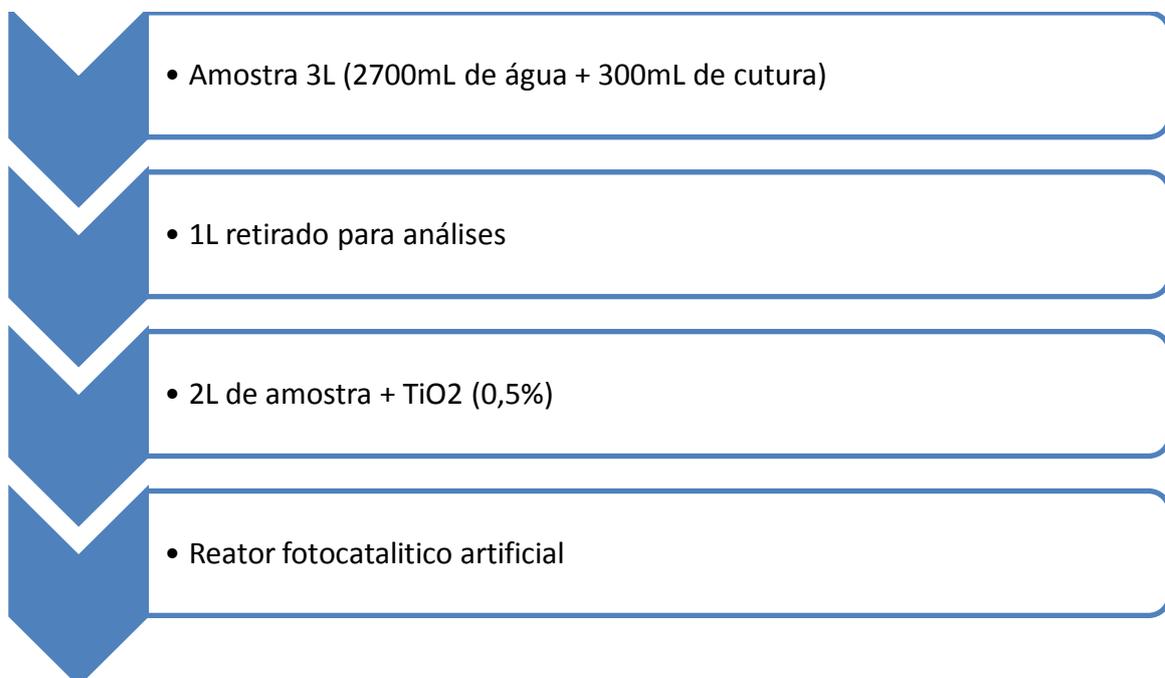


Fonte: Própria

O sistema operou em batelada e com 2 L de amostra, com células de *M. aeruginosa*, recirculou durante tempo pré-estabelecido em cada batelada, de 2h e 4h. . No início e término de cada batelada foram feitas análises físicas, químicas e análises biológicas (contagem de *M. aeruginosa*). A vazão foi de 1,94 L/min, a velocidade de recirculação foi de 0,375 m/s e a amostra recirculou pelo reator 66 vezes/hora. Foi utilizado dióxido de titânio com concentração de 0,5%. Intensidades de radiação de 5,75 mW/cm². Esses valores foram definidos de acordo com estudos anteriores realizados por Brito (2009), que determinou as maiores eficiência de remoção de cor, clorofila *a*, DQO e outros parâmetros para essa concentração de catalisador (0,5%)

Inicialmente foram utilizados 3L de amostra, que continham 300mL da cultura de *M. aeruginosa*. Desta, retirou-se 1L para análises e adicionou-se o catalisador TiO₂ (0,5%) aos 2L restantes, que foram submetidos à fotocatalise com luz artificial. A preparação das amostras durante a etapa I é apresentada na Figura 9.

Figura 9. Sequência da preparação da amostra.



Fonte: Própria

Foram realizados 4 experimentos, em triplicatas, totalizando 12 experimentos, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , o qual apresentou dois fatores: tempo de cada batelada (2 e 4s) e pH (6 e 9). Ficando estabelecido os Tratamentos(T), da seguinte forma; (T1) com tempo de 2hs e pH 6, (T2) tempo de 4hs e pH 6, (T3) tempo de 2hs pH 9 e (T4) tempo de 4hs e pH 9. Para obtenção dos valores de pH houve ajuste com a utilização de soluções de NaOH e HSO₄ a 0,1%.

4.4 Análises

4.4.1 Análises físico - químicas

Os parâmetros foram determinados de acordo com as especificações descritas em Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA – 1998), com exceção da clorofila *a*, que foi obtida através do método de extração a quente com metanol (JONES, 1979).

Tabela 1 Parâmetros analisados nas amostras antes e após o tratamento

Parâmetros	Métodos
Cor	Espectrofotométrico
Clorofila a	Extração com metanol, a quente
pH	Potenciométrico
DQO	Titulométrico de Refluxação fechada
Alcalinidade total	Titulométrico (H ₂ SO ₄ – 0,02M)
Turbidez	Nefelométrico

De acordo com a Portaria 518/04 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), a água potável deve estar em conformidade com o padrão de aceitação para consumo humano. O mesmo estabelece um valor máximo permitido para cor, de 15uH⁴, turbidez um valor de no máximo 5 NTU⁵, Clorofila a de 10 µg/L e Densidade de cianobactérias 20.000 cel/mL ou 2 mm³/L.

4.4.2 Análise quantitativa do fitoplâncton.

A contagem do fitoplâncton foi realizada em microscópio triocular invertido coleman NIB -100, com aumento de até 400X pelo método da sedimentação de Utermöhl (1958). Usando-se transectos horizontais e verticais, tantos quantos forem necessários para que sejam contados, no mínimo, 100 indivíduos da espécie mais freqüente, de modo que o erro seja inferior a 20% e o coeficiente de confiança acima de 95%.

O tempo de sedimentação foi de três horas para cada centímetro de altura da câmara (MARGALEF, 1983). Os resultados foram expressos em densidade (org./ml) e calculados de acordo com a fórmula descrita por Ross (1979).

$$\text{Organismos/ml} = (n/sc) \cdot (1/h) \cdot (F)$$

Onde: n= número de indivíduos efetivamente contados;

s= área do campo em mm²

c= número de campos contados;

h= altura da câmara de sedimentação em mm;

F= fator de correção para mililitro (10mm³/1 ml)

Em relação a unidade de contagem, as algas são classificadas em unicelulares, coloniais e filamentosas. Para estudos populacionais, a unidade de contagem é o organismo. Em situações em que os organismos são unicelulares, o organismo é a célula de contagem, enquanto que para aqueles multicelulares, a colônia ou filamento representa a unidade de contagem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Valores de DQO, Turbidez e Alcalinidade Total

Na tabela 2 verificamos os resultados medidos na entrada e saída, da Demanda Química de Oxigênio (DQO), turbidez e alcalinidade, e suas respectivas porcentagens de remoção.

Tabela 2. Valores médios de entrada e saída de DQO, turbidez e alcalinidade

Tratamento	DQO (mg/L)			Turbidez (UTN)			Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)	
	ENTRADA	SAIDA	%	ENTRADA	SAIDA	%	ENTRADA	SAIDA
T1 (t2hs e pH6)	57	32	43,8	60	35	41,7	43	44
T2 (t4hs e pH6)	55	31	44,0	64	25	61,0	43	40
T3 (t2hs e pH9)	95	26	72,6	56	21	62,5	105	89
T4 (t4hs e pH9)	74	35	52,7	52	19	63,5	106	85

Observa-se que em todos os tratamentos houve boa eficiência de remoção de DQO e de turbidez. O melhor resultado de remoção de DQO ocorreu com o tratamento T3 (menor tempo de exposição à radiação e maior pH) o qual removeu 72,6%, enquanto que o tratamento T1 (menor tempo e menor pH) apresentou a menor eficiência (43,8%). A remoção de turbidez foi considerada melhor no T4 com 63,5%, quando se utilizou maior tempo e maior valor de pH.

Não houve resultados significativos com a alcalinidade. Podendo influenciar no processo, os íons CO₃²⁻ e HCO₃³⁻ que podem ser adsorvidos na superfície do TiO₂, e competir com a matéria orgânica pelos radicais hidroxilas e consumi-los. Dessa forma se compromete a eficiência do processo uma vez que esses radicais são os oxidantes envolvidos e não apresentaram grandes variações (BEKBÖLET *et al.*, 1996).

5.2 Valores de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*

Na tabela 3 abaixo verificamos os resultados medidos na entrada e saída, de cor verdadeira, clorofila “a” e *Microcystis aeruginosa*, e suas respectivas porcentagens de remoção.

Tabela 3. Valores médios de entrada e saída de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*

Tratamento	Cor (uH)			Clorofila <i>a</i> (mg/L)			M. aeruginosa (cel/mL)		
	ENTRADA	SAIDA	%	ENTRADA	SAIDA	%	ENTRADA	SAIDA	%
T1	47	15	68,1	250	79	68,4	85.157	15.931	81,3
T2	67	13	80,6	244	116	52,5	826.044	30.227	96,3
T3	50	15	70,0	224	51	77,2	40.824	894	97,8
T4	43	12	62,1	240	60	75,0	72.613	19.302	73,4

Analisando-se os resultados de forma geral nota-se que o processo foi eficiente na remoção de cor, onde a maior eficiência ocorreu com o tratamento T2(t4hs e pH6) com 80,6%. O resultado indica que para maior tempo de exposição à radiação UV e pH=6 há maior eficiência na remoção de cor. A cor de uma água é consequência de substâncias dissolvidas. A alteração da cor na água pode ocorrer por contaminação mineral ou vegetal, sendo que as substâncias dissolvidas refletem o que se chama de cor verdadeira.

Com relação a clorofila *a* e as células de *Microcystis*, a maior remoção ocorreram no tratamento T3 (t2hs e pH9), onde a remoção foi 77,2 % para clorofila *a* e 97,8 % para *M. aeruginosa*. A clorofila *a* é um pigmento fotossintético presente nas algas e cianobactérias, que pode ser considerada como uma medida indireta da concentração de células de *M.aeruginosa*.

Observa-se que todos os tratamentos atingiram os VMP estabelecidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde para a densidade de células de cianobactérias, com exceção do tratamento T2 que teve resultado superior.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os estudos realizados neste trabalho, o processo fotocatalítico heterogêneo com luz artificial utilizando TiO_2 como catalisador, demonstra ser uma técnica promissora, haja vista que os resultados foram eficientes na remoção dos parâmetros em estudo (DQO, cor verdadeira, clorofila *a*, células de *M. aeruginosa* e turbidez). Destacando-se o tratamento T3, com menor tempo (2 hs) e maior pH (9,0), pela maior eficiência de remoção de DQO, clorofila *a* e *M. aeruginosa*.

Observa-se que todos os tratamentos atingiram os VMP estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde para a densidade de células de cianobactérias, com exceção do tratamento T2, que teve um resultado acima do permissível.

Este trabalho foi importante, uma vez que determinou o melhor tempo de exposição à radiação (2h) e o melhor valor de pH (9,0) para o processo. Podendo ser explorados em trabalhos posteriores.

Sugere-se a continuidade dos estudos para verificar a influencia dos parâmetros operacionais do processo, para que se possa obter uma máxima utilização da fotocatalise em água eutrofizada. Podendo ser uma alternativa quando os tratamentos convencionais não sejam eficazes na remoção de todas as cianobactérias. Acredita-se que a grande problemática para a implantação de processo fotocatalíticos para o tratamento em estudo seja o desenvolvimento e otimização de reatores em escala industrial, onde uma interface com a engenharia faz-se necessário.

REFERÊNCIAS

ALBERTINI, L. A. S. L. C. ; REZENDE, M. O. O.; **Tratamento de resíduos químicos: guia prático para solução dos resíduos químicos em instituições de ensino superior**. Vol. 1. 2005, São Carlos.

ACHER, A.J. **Sunlight photooxidation of organic pollutants in wastewater**. Water Sci. Technol., v.17, p. 623-632, 1985.

ACHON, C. L. **Ecoeficiência de Sistemas de Tratamento de Água a Luz dos Conceito da ISO 14.001**. dissertação de doutorado USP – 2008.

APHA, AWWA. WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 15ed. Washington, DC. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Pollution control Federation, 1998.

AZEVEDO, S. M. F.O. **Toxinas de cianobactérias: causas e conseqüências para a Saúde Pública**. Medicina On Line, v.1, Ano 1, n.3 . jun/ago/set. 1998.

AZEVEDO, SFO et al. **Intoxicação humana por microcistinas durante o tratamento de diálise renal em Caruaru – Brazil**. Toxicology 2002.

BEKBÖLET, M.; LINDNER.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor(TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂- photocatalyst. **Solar energy**, v. 56, 1996.

BORGARELLO, E., SPERPONE, N., BARBENI, M., MINERO, C., PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. **Putting photocatalysis to word**. Chim. Ind, v.68 , n.10, p. 53-58, 1986.

BOTERO, W. G. **Caracterização de lodo gerado em estações de Tratamento de água: Perspectivas de Aplicação Agrícola**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 2018-2022, 2009.

BRASIL. **Portaria n° 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde**. Estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água

para consumo humano e seu padrão de portabilidade, e das outras providências. In: Diário Oficial da União, n.59, p.166-176, Seção I. 26 de março 2004.

_____. Ministério da Saúde/FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano.** – Brasília: 2003.

_____. Ministério da Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano.** Brasília: Ministério da Saúde, 2006, 212p.

_____. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 308.** Brasília, 2002.

_____. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Censo, 2000.

CARMICHAEL, W.W.; FALCONER, I.R. Diseases related to freshwater blue-green algal toxins, and control measures. In: I.R. Falconer, Editor, **Algal Toxins in Seafood and Drinking Water**, Academic Press, London, p. 187-209, 1993.

CARMICHAEL, W.W. The toxins of cyanobacteria. **Scientific American**. New York v. 270, n.1, p 78-86, 1994.

CARVALHO, L. R de. Cianotoxinas. . In: SANT'ANNA, C. L. et al. **Identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras.** Rio de Janeiro: Interciência. 2006.

CAVALCANTE-SILVA, E.; HEREMAN, T. C., BUCH, B., GOUVÊA-BARROS, S., ARTHUR, V., BITTENCOURT-OLIVEIRA, M. C. , ARRUDA-NETO, J. D. T. **Controle populacional de cianobactérias tóxicas através de radiação gama integrada a agentes físicos exógenos.** In: IX Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. 2004

CHORUS, I.; BARTRAM, J. **Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management**. E e FN Spon on behalf of WHO, London, 416 pp., 1999.

CODD, G.A.; BELL, S.G. The occurrence and fate of the blue-green algal toxins in freshwaters. **National Rivers Authority R and D report 29**, London: Her Majesty's Stationery Office, 1996.

CODD, G.A. Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritization of eutrophication control. **Ecological Engineering**, v.16, p. 51-60, 2000.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. In.; Métodos alternativos de desinfecção da água. PROSAB. São Paulo: Rima, 2001.

DUY, T.N.; LAM; MOORHEAD, G.B.; CONELL, D.W. Toxicology and risk assessment of freshwater cyanobacterial (blue-green algal) toxins in water. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 163, p. 113-186, 2000.

ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FALCONER, I.R.; BURCH, M.D.; STEFFENSEN, D.A.; CHOICE, M. & COVERDALE, O.R. Toxicity of the blue-green algae (Cyanobacterium) *Microcystis aeruginosa* in drinking water to growing pigs, as an animal model for human injury and risk assessment. **Environmental Toxicology and Water Quality**. Inter. 1994.

FITZGERALD, D. J.; CUNLIFE, D. A.; BURCH, M. D. Development of health alerts for cyanobacteria and related toxins in drinking water in south of Australia. **Environmental Toxicology**, Hoboken, v.14, n.1, p. 203-209, feb, 1999.

GRAHAM, L.E; WILCOX L. W. **Algae. Upper Saddle River**, NJ:Prentice Hall. 1998.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

HIDAKA, H.; ASAI, Y.; ZHAO, J.; NOHARA, K.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. **Photoelectrochemical decomposition of surfactants on a TiO₂/TOC particulate film electrode assembly.** Journal of Physical Chemistry, Ithaca, v.99, p.8244-8248, 1995.

HIDAKA, H.; NAGAOKA, H.; NOHARA, K.; SHIMURA, T.; HORIKOSHI, S.; ZHAO, J.; SERPONE, N. **A mechanistic study of the photoelectrochemical oxidation of organic compounds on a TiO₂/TCO particulate film electrode assembly.** Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, Lausanne, v.98, n.1-2, p.73-78, 1996.

KRASNER, S. W. et al. **The occurrence of disinfection byproducts in US drinking water.** Journal AWWA., EUA, v.81, n.8, p.41-53, 1989.

LEGRINI, O; OLIVEIROS, E. & BRAUN, A.M. (1993). **Photochemical process for water treatment,** Chemical Reviews 93, 671-698.

LILLEHEIL, G.; ANDERSEN, R.A.; SKULBERG, O.M.; ALEXANDER, J. Effects of a homoanatoxin-containing extract from *Oscillatoria Formosa* (Cyanophyceae/Cyanobacteria) on neuromuscular transmission. **Toxicon**, v 35, p.1275-1289, 1997.

MATTHEWS. R.W. **Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase.** Sol. Energy, v.38, p. 405-413, 1987.

MOLICA, R.J.R. **Efeitos da intensidade luminosa no crescimento e produção de microcistinas em duas cepas de *Microcystis aeruginosa* (Cyanophyceae).** Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências da Saúde. Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Vegetal. Universidade Federal do Rio de Janeiro.1996.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. **Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments.** Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, v.49, n.1-2, p. 14-24, Jan./Apr. 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**, Quím. Nova. vol.21, n.1, pp. 69-72 1998.

O'NEILL, P. **Environmental Chemistry**. 1. Ed. Londres: George Allen & Unwin Ltd, 232 p., 1985.

PASCOAL, S.A.; LIMA, C.A.P.; SOUSA, J.T.; LIMA, G.G.C.; VIEIRA, F.F. **Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume**. Química Nova, Vol. 30, N°5, 1082-1087, 2007. In: ZAIDI, A. H.; CRITTENDEN, J. C.; HAND, D. W.; PERRAL, D. L.; *Proceedings of the 1995 American Solar Energy Society Annual Conference*, Minnesota, EUA, 1995.

QIN, Hao-Li; GU, Guo-Bang; LIU, Song. Preparation of nitrogen-doped titania using sol-gel technique and its photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v.112, p. 346-352, 2008.

REYNOLDS, C.S. 1984. **The ecology of freshwater phytoplankton**. Cambridge Univ. Press, 367 p, 1984.

SANT' ANNA. C. L.; AZEVEDO, M. T. P. Contribuicao to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**, v. 71, p. 359-385, 2000.

SAUER, T. **Tratamento de Efluentes de Curtume através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica seguidas por Adsorção em Carvão Ativado**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico. UFSC- SC, 2006.

SETTI, A. A. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica; Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas. 2.ed. 2000.

SIVONEN, K. e JONES, G. **Cyanobacterial toxins**. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (ed.). *Toxic cyanobacteria in water*. London: E e FN Spon. p. 41-112. 1999.

SKLUBERG, O.M.; CARMICHAEL, W.W.; CODD, G.A.; SKULBERG, R. Taxonomy of toxic Cyanophyceae (cyanobacteria). In: FALCONER, I.R. **Algal toxins in sea food and drinking water**. London: Academic Press, p. 145-164, 1993.

SOARES, R.M.; MAGALHAES, V.F.; AZEVEDO, S. M. Accumulation and depuration of microcystins (cyanobacteria hepatotoxins) in *Tilapia rendalli* (Cichlidae) under laboratory conditions. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v70, n.1, p.1-10, 2004.

SURI, R. P. S. et al. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminant in water**. Water Environmental. Research, v.65, 1993.

TAVARES, L.H. S. e ROCHA, O. **Produção de Plâncton (Fitoplâncton e Zooplâncton) para Alimentação de Organismos Aquáticos**. São Carlos: Rima, 2003.

TESSARO, E. P. **Avaliação de Processos Oxidativos para o tratamento ambientalmente adequado de fluidos de corte**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2008. p. 32-35. In: SANZ, J.; LOMBRANA, J. I.; DE LUIS, A. M.; ORTUETA, M.; VERONA, F.; Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry*: p. 45-50, 2003.

TUNDISI, J.G. **Limnologia no século XXI: perspectivas e desafios**. *International Institute of Ecology*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE LIMNOLOGIA, 7., 1999, Florianópolis. *Resumos...* Florianópolis: UFSC. p.24. 1999.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos/SP: RIMA, 2003.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. Represas Artificiais. In:_____. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008, 631p.

VIERA, J. M. S. **Toxicidade de cianobactérias e concentração de microcistinas em uma represa de abastecimento público da região amazônica do Brasil**. Tese. São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Ciências Biomédicas, 2002. 177p

VINODGOPAL, K.; STANFORD, U.; GRAY, K. A; KAMAT, P. V. Electrochemically assisted photocatalysis. 2. **The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO₂ particulate films.** Journal of Physical Chemistry, Ithaca, v.98, n.27, p.6797-6803, jul. 1994

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova** [online] v.21, n.3, p. 319-325, 1998.

