



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO: ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

MARCOS HENRIQUE SILVA ARAGÃO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DE
MICROCISTINA-LR PARA ÁGUA DESTINADA A ABASTECIMENTO
HUMANO**

CAMPINA GRANDE – PB
2014

APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR PARA ÁGUA DESTINADA A ABASTECIMENTO HUMANO

MARCOS HENRIQUE SILVA ARAGÃO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr.º Valderi Duarte Leite

CAMPINA GRANDE – PB
2014

A659a Aragão, Marcos Henrique Silva.

Aplicação do processo fenton na remoção de Microcistina-Lr para água destinada a abastecimento humano [manuscrito] / Marcos Henrique Silva Aragão. - 2014.
45 p. : il. color.

Digitado.

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

"Orientação: Prof. Dr. Valderi duarte Leite, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Cianobactéria. 2. Cianotoxina. 3. Tratamento de água. 4. Fenton. I. Título.

21. ed. CDD 363.739 4

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DE
MICROCISTINA-LR PARA ÁGUA DESTINADA A
ABASTECIMENTO HUMANO**

MARCOS HENRIQUE SILVA ARAGÃO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Aprovada em 11/14/2014



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite / UEPB
Orientador

Hélvia W. Casullo de Araújo
Prof. Dra. Hέλvia Waleska Casullo de Araújo / UEPB
Examinador

Neyliane Costa de Souza
Prof. Dra. Neyliane Costa de Souza / UEPB
Examinadora

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ana Paula Silva Aragão e Marcos Antonio da Silva, por todo o incentivo para que eu partisse em busca dos meus sonhos, pelo apoio em todos os momentos da minha graduação e por todo o suporte indispensável para que eu pudesse concluir com êxito esta empreitada.

Ao professor Valderi, pela sua orientação e pelo compartilhamento de valiosos conhecimentos que só a experiência de uma vida dedicada ao estudo e à pesquisa podem proporcionar.

Ao professor Wilton, por ter me acolhido no seu projeto e por toda atenção dispensada, mesmo à distância.

Ao meu amigo Aluízio, por toda a orientação, conselho, auxílio, paciência, sacrifício e dedicação para que eu pudesse concluir este trabalho.

À minha avó Ivonete, pela preocupação constante com o andamento da minha graduação, por todo o carinho e toda a ajuda sempre.

A todos os meus familiares que sempre torceram por mim, sempre tiveram orgulho de mim e sempre estiveram presentes com as melhores palavras possíveis de incentivo.

Ao meu grande amigo George, por toda a amizade, parceria e companheirismo, por ter trilhado este caminho junto comigo, presente em todos os momentos, e pelo apoio constante.

Aos meus colegas de sala, por tudo o que passamos juntos.

À professora Hέλvia e à professora Neyliane pelo aceite em compor a minha banca de defesa.

À Universidade Estadual da Paraíba, por ter me proporcionado a oportunidade de cursar a graduação e Engenharia Sanitária e Ambiental.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isto é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.”

Carl Sagan

APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR PARA ÁGUA DESTINADA A ABASTECIMENTO HUMANO

MARCOS HENRIQUE SILVA ARAGÃO

RESUMO

As microcistinas são o grupo de cianotoxinas mais persistente e mais amplamente distribuído em todo o mundo estão associados a um grande número de casos de intoxicações em humanos e animais. Elas apresentam elevada estabilidade na água, não sendo satisfatoriamente removidas através dos processos convencionais de tratamento da água, sendo necessária a implantação de etapas exclusivas para sua remoção. Este trabalho teve como objetivo avaliar em escala de bancada a remoção de microcistina-LR de água destinada ao abastecimento público através de oxidação com reagente de Fenton. A água de estudo foi preparada com adição de 20 mL de extrato de microcistina-LR (após congelamento/descongelamento por três vezes consecutivas da cultura pura de *Microcystis aeruginosa*) em 1 L de água bruta do reservatório de Acauã, que correspondeu a concentração de microcistina-LR em torno de $2,7 \mu\text{g.L}^{-1}$. Foi utilizada a concentração 15 mg.L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $5,50 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 para pH de oxidação variando entre 2 e 7 com tempo de oxidação entre 5 e 30 min. Após a oxidação, a turbidez foi reduzida, em percentuais variando entre 74% e 85% em pH igual a 2, e aumentou substancialmente nas demais faixas de pH, o que sugere uma eficiente formação de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, que é responsável pela formação dos radicais hidroxila. Em pH 6 e 7, houve remoção de até 96,3% de microcistina-LR e em pH entre 2 e 5 houve remoção completa de microcistina-LR em todos os tempos de oxidação, garantindo um efluente com concentração inferior ao valor máximo permitido que é de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ exigido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde.

Palavras-chave: Cianobactéria. Cianotoxina. Tratamento de água. Fenton.

APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR PARA ÁGUA DESTINADA A ABASTECIMENTO HUMANO

MARCOS HENRIQUE SILVA ARAGÃO

ABSTRACT

Microcystins are more persistent cyanotoxin group and more widely distributed around the world are associated with a large number of cases of poisoning in humans and animals. They have high stability in water, not being satisfactorily removed by conventional water treatment processes, requiring the deployment take steps to remove them. This work aimed to evaluate in bench scale removal of microcystin-LR water for public supply through oxidation with Fenton's reagent. The study water was prepared by adding 20 ml of microcystin-LR extract (after freeze/thaw three times in a row of a pure culture of *Microcystis aeruginosa*) in 1 L of raw water reservoir Acauã, which corresponded to the concentration of microcystin-LR around $2.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Was used in concentration of $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $5.50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ oxidation to pH ranging from 2 to 7 with oxidation time between 5 and 30 min. After oxidation, the turbidity was reduced in percentages ranging between 74% and 85% at pH 2 and pH increased significantly in other bands, which suggests an efficient formation of $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, which is responsible the formation of hydroxyl radicals. At pH 6 and 7, there were up to 96.3% removal of microcystin-LR and pH between 2 and 5 was complete removal of microcystin-LR in all oxidation times, ensuring an effluent concentration less than the maximum allowed value is $1 \text{ microg}\cdot\text{L}^{-1}$ required by the Ministry of Health Ordinance 2914/11.

Key words: Cyanobacteria. Cyanotoxins. Water Treatment. Fenton.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Valor máximo permitido para microcistina em água para consumo humano	23
TABELA 2:	Frequência de monitoramento de cianobactérias no manancial de abastecimento de água	23
TABELA 3:	Parâmetros analisados e seu respectivo método	32
TABELA 4:	Parâmetros da água de estudo	34

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Estrutura geral da microcistina	19
FIGURA 2 -	Estrutura da microcistina-LR	20
FIGURA 3 -	Foto aérea do Açude de Acauã	28
FIGURA 4 -	Cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> realizado na EXTRABES	29
FIGURA 5 -	Jar Test	30
FIGURA 6 -	Ensaio com Elisa	31
FIGURA 7 -	Fluxograma de coleta e análises das amostras de água bruta	32
FIGURA 8 -	Diagrama de oxidação Fenton para turbidez remanescente	34
FIGURA 9 -	Diagrama de oxidação Fenton para cor remanescente	35
FIGURA 10 -	Diagrama de oxidação Fenton para microcistina-LR remanescente	36

LISTA DE ABREVIATURAS

AB	Água Bruta
AE	Água de Estudo
DL ₅₀	Dose Letal de 50%
ELISA	Enzyme Linked Immunosorbent Assay
ETA	Estação de Tratamento de Água
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Precisão
MC	Microcistina
MC-LR	Microcistina-LR
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1.	Eutrofização	15
3.2.	Cianobactérias e cianotoxinas	17
3.3.	Processos de tratamento convencionais e avançados	23
3.4.	Processo oxidativo avançado – Fenton	26
4.	MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1.	Considerações gerais	28
4.2.	Cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i>	29
4.3.	Ensaio de oxidação	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.	CONCLUSÕES	38
7.	RECOMENDAÇÕES FUTURAS	39
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
9.	ANEXO 1	44

1. INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da população mundial, bem como a maior aglomeração de pessoas em centros urbanos e a intensificação das atividades agrícolas e industriais têm provocado o despejo de cargas cada vez maiores de contaminantes e poluentes que, por sua vez, têm afetado significativamente a qualidade dos mananciais, causando severos impactos ambientais e socioeconômicos no mundo todo.

Um dos principais impactos causados pelo aumento da poluição antrópica é a eutrofização dos corpos aquáticos, que provoca um desenfreado aumento na cadeia trófica de um manancial diretamente relacionado com a elevação da concentração de nutrientes primários como nitrogênio e fósforo, abundantes nos efluentes industriais e urbanos, mas tendo sua principal fonte nos fertilizantes agrícolas sintéticos, carregados pelas chuvas (HEISLER *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2010; MEREL *et al.*, 2013).

Estes impactos são sentidos de forma mais intensa em países ou regiões mais pobres ou menos desenvolvidas, que normalmente já sofrem com a baixa disponibilidade de recursos hídricos e que além de não disporem de corpo técnico ou recursos suficientes, ainda contam muitas vezes com a negligência do poder público para a devida gestão da bacia hidrográfica e para a tomada de medidas preventivas ou mitigadoras da poluição causada nesses mananciais, o que faz com que a população abastecida por esta água acabe sendo exposta a estes contaminantes.

Os principais grupos de organismos beneficiados pelo aumento da concentração de nutrientes são as algas e cianobactérias, bem como plantas superiores, que se acumulam na superfície dos corpos aquáticos impedindo a passagem da luz para camadas mais baixas e, com isso, o declínio dos níveis de oxigênio dissolvido devido à não realização de fotossíntese pelas microalgas nas zonas inferiores. Isto, por sua vez, provoca a mortandade de organismos superiores, como os peixes, causando uma maior demanda de oxigênio para a sua degradação, provocando um declínio ainda mais acentuado na concentração de oxigênio dissolvido e na qualidade da água.

Outro grave problema associado à eutrofização dos corpos aquáticos é a proliferação excessiva de cianobactérias nocivas a seres humanos e animais, denominadas de “*blooms*” ou florações de cianobactérias. Este fenômeno se caracteriza pela reprodução desenfreada de espécies

potencialmente tóxicas devido à sua capacidade de produzir metabólitos que causam graves problemas à pele, ao fígado ou ao sistema nervoso, além de atuarem como promotores de tumores em humanos e animais (CARMICHAEL, 2001; AZEVEDO *et al.*, 2002; DE OLIVEIRA *et al.*, 2010; COUTO *et al.*, 2012).

As florações de cianobactérias ocorrem geralmente em reservatórios aquáticos com elevadas concentrações de nutrientes, preferencialmente com águas paradas ou calmas (ambientes lênticos) e com temperaturas mais elevadas, com forte incidência de insolação (MEREL *et al.*, 2013). Este fenômeno é favorecido na região do semiárido nordestino pelas altas temperaturas e pela alta incidência de insolação, o que favorece o crescimento desses microrganismos.

Dentre essas espécies produtoras de compostos tóxicos estão as cianobactérias, ou algas azuis. A espécie mais difundida no mundo todo e que também apresenta o maior potencial tóxico para os seres humanos é a *Microcystis aeruginosa* (SIVONEN, 1998).

A presença de grandes concentrações de cianobactérias nas estações de tratamento de água dificultam e comprometem o tratamento, no entanto, uma estação devidamente dimensionada tem a capacidade, através do tratamento convencional, de remover eficientemente as células de cianobactérias, no entanto, este mesmo tratamento é ineficaz na remoção das toxinas produzidas por elas e liberadas na água durante a lise celular, devido às suas elevadas estabilidade e persistência na água, necessitando de métodos mais específicos para a sua remoção ou destruição.

Dentre estes métodos, se destacam os processos oxidativos avançados (POAs), baseados na geração de radicais hidroxila (OH^{\bullet}), que apresentam alto potencial oxidativo e a capacidade de oxidar e inativar uma gama enorme de poluentes persistentes, através de compostos químicos de baixo custo e abundantes no mercado, como o sulfato ferroso e o peróxido de hidrogênio.

2. OBJETIVOS

4.3 Objetivo Geral

Avaliar a viabilidade da remoção da microcistina-LR em escala de bancada utilizando o processo oxidativo avançado – Fenton.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 Otimização de pH para remoção de microcistina-LR.

2.2.2 Otimização de tempo de oxidação para remoção de microcistina-LR.

2.2.3 Remover microcistina-LR com processo Fenton em escala de bancada em água potável.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Eutrofização

O processo de eutrofização se caracteriza pelo aumento da concentração de nutrientes como nitrogênio e fósforo na água, promovendo uma alteração no equilíbrio natural na qualidade da água, afetando os organismos que nela habitam (TUNDISI e MATSUMURA, 1992; WHO, 2003). Isto representa um problema primordial para a gestão da água em todo o mundo, uma vez que uma das principais consequências da eutrofização é o aparecimento de florações de cianobactérias (FALCONER, 1999; CARMICHAEL *et al.*, 2001; AZEVEDO *et al.*, 2002).

O surgimento de uma floração de cianobactérias depende da combinação de diversos fatores ambientais, como a concentração de nutrientes, temperatura da água, intensidade luminosa, salinidade, movimento da água, estagnação e alto período de residência. Outra contribuição importante para concentrar os sais minerais e nutrientes inorgânicos na água é a baixa precipitação anual e diária, característica de regiões com altas taxas de evaporação (NASELLI-FLORES, 1999; COSTA, 1999). Apesar de algumas espécies se adaptarem em ambientes com água corrente, as cianobactérias geralmente florescem em ambientes aquáticos lânticos, pelo fato destes conterem concentrações mais elevadas de nutrientes primários (nitrogênio, fósforo e carbono) (MEREL *et al.*, 2013).

Um dos principais impactos causados pela eutrofização e pelo consequente aparecimento de florações de cianobactérias sobre a qualidade de água é a produção de odores e sabores, bem como a sua interferência em certos processos de tratamento de água (YOO *et al.*, 1995). Desta forma as florações de cianobactérias vêm representando um grave problema para os recursos hídricos, pelo poder que as mesmas têm de alterar as propriedades físicas da água (cor, sabor e odor), como também por serem capazes de produzir metabólitos secundários, excretar e liberar compostos altamente tóxicos para muitos organismos, incluindo os seres humanos, tornando a água imprópria para uso e consumo (CHORUS, 2005).

De acordo com Oliveira *et al.*, (2010), as florações de cianobactérias nocivas estão relacionadas a um aumento vertiginoso de algumas espécies de microalgas, detectadas por

contagem de células, análise de clorofila-*a* e biomassa, associado a uma produção de efeitos deletérios ao ambiente, afetando diretamente a economia pesqueira, o turismo e a saúde humana.

No Brasil, florações tóxicas de cianobactérias foram relatadas num estuário, em lagoas costeiras (AZEVEDO *et al.*, 1994; PORFIRIO *et al.*, 1999; MAGALHÃES *et al.*, 2001) e em reservatórios (TEIXEIRA *et al.*, 1993, BOUVY *et al.*, 1999; COSTA, 2001; MOLICA *et al.*, 2002). As principais vias de intoxicação com as cianotoxinas são ingestão, inalação, contato dérmico e injeção, sendo a primeira a mais comum.

O primeiro e único evento confirmado *in loco* de casos de mortes humanas por intoxicações com cianotoxinas ocorreu em Caruaru-Pernambuco/Brasil em 1996, quando 56 de 131 pacientes de uma clínica de hemodiálises morreram depois de receber nas veias água contaminada com microcistina (CARMICHAEL *et al.*, 2001; AZEVEDO *et al.*, 2002; WHO, 2003). A contaminação através da hemodiálise, embora rara, a injeção intravenosa da toxina pode ter efeitos devastadores sobre a saúde humana (FUNARI e TESTAI, 2008).

Teixeira *et al.*, (1993) mostraram uma forte correlação entre florações de cianobactérias no reservatório de Itaparica (Bahia) e a morte de 88 pessoas, entre 200 intoxicados depois de beber a água do reservatório entre março e abril de 1988.

3.2 Cianobactérias e Cianotoxinas

As cianobactérias são microrganismo procariontes aeróbios fototróficos que realizam simbiose com outros organismos em diversos ambientes naturais. Elas desempenharam um papel decisivo na habitação de terra com a formação da atmosfera aeróbica, mas atualmente, elas representam um risco significativo para a saúde humana, dos animais e do ecossistema (CARMICHAEL, 1994). Estes microrganismos pertencem a um grande grupo de bactérias que ocorrem no mundo todo com a capacidade de se acumular na superfície dos reservatórios de água como "*blooms*" (WHO, 2003).

Estes *blooms*, também chamados de florações, representam um processo de produção significativa de biomassa ao longo de um curto período de tempo que ocasiona a diminuição da diversidade das espécies de fitoplâncton, podendo gerar muitas vezes a predominância de uma única espécie. O desenvolvimento de cianobactérias depende primordialmente de três fatores específicos, que são: temperatura mais elevada da água variando entre 15°C e 30°C, intensidade e qualidade da luz, necessária para a realização da fotossíntese, e o estado trófico do reservatório, pois as cianobactérias necessitam de grandes disponibilidades de nutrientes essenciais como nitrogênio e fósforo para sua proliferação, além de um pH entre 6 e 9 (WHO, 2003; MEREL *et al.*, 2013).

A predominância de um determinado gênero e espécie de cianobactéria em uma floração é aparentemente influenciada por diferenças regionais na química da água e pelas condições climáticas. Por exemplo, florações do gênero *Cylindrospermopsis* são encontradas em águas tropicais, mas não foram encontradas em climas temperados. Da mesma forma, florações de *Microcystis* e *Anabaena* ocorrem amplamente nas regiões temperadas do mundo (AWWA, 1995; ANTONIOU *et al.*, 2008). A *Microcystis aeruginosa*, uma das espécies mais comuns de cianobactéria, é capaz de produzir várias variantes de microcistina, que causam hepatotoxicidade aguda, danos ao fígado, podendo até provocar o surgimento de tumores (JOCHIMSEN *et al.*, 1998; AZEVEDO *et al.*, 2002; COUTO *et al.*, 2012).

Algumas espécies de cianobactérias têm a capacidade de produzir toxinas, que são classificadas, dependendo da estrutura química ou da maneira que agem no organismo. As cianotoxinas podem ser agrupadas em três categorias: hepatotoxinas, neurotoxinas e

dermatotoxinas (PEARSON, 1990). Tanto as hepatotoxinas como as neurotoxinas são produzidas por cianobactérias comumente encontradas em corpos d'água superficiais, portanto, representam significativa importância para o abastecimento de água (POURIA *et al.*, 1998; WHO, 2003; FIGUEIREDO *et al.*, 2004).

As cianotoxinas são produzidas no interior das células das cianobactérias principalmente durante a fase exponencial de crescimento e a liberação das mesmas na água ocorre durante a senescência e a morte das células, porém, outros fatores também podem contribuir para isso, como alelopatia ou limitação de nutrientes. As toxinas de cianobactérias podem estar ou ligadas à membrana celular como também livres dentro das células (PEARSON *et al.*, 1990; WHO, 2003).

As cianobactérias apresentam maior potencial toxicológico em áreas e durante períodos de climas mais quentes, apesar da temperatura ideal variar de país para país. O período mais comum para o surgimento de florações geralmente é no final do verão ou no início do outono e ocorrem geralmente em corpos de água eutróficos ou hipereutróficos (WHO, 2003).

Florações de cianobactérias em água doce, normalmente, consistem tanto de espécies produtoras quanto não produtoras de toxina (BAKER e HUMPAGE, 1994). Os principais gêneros de cianobactérias produtoras de toxina incluem *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Microcystis*, *Planktothrix*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis* (CHORUS e BARTRAN, 1999).

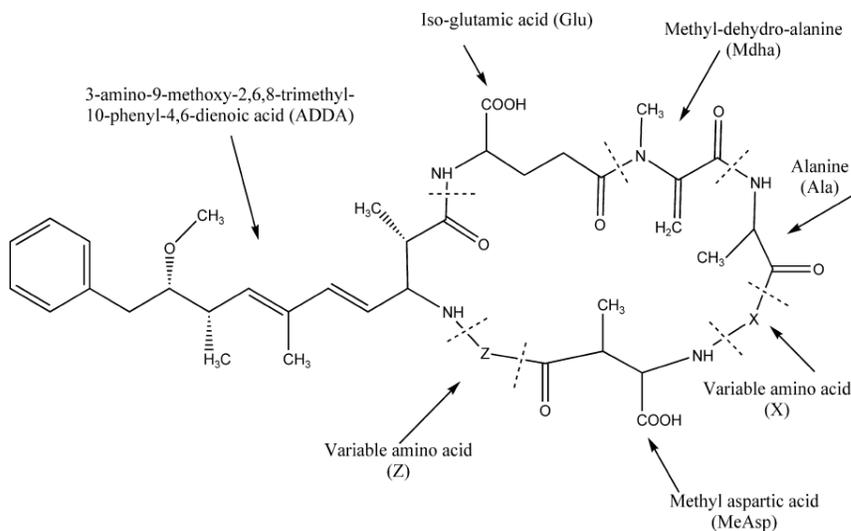
Em geral, entre 50% e 75% das florações isoladas podem produzir toxinas, muitas vezes, com mais de uma toxina estando presente. Florações tóxicas e não-tóxicas da mesma espécie podem ser encontradas juntas (SKULBERG *et al.*, 1993; AWWA, 1995; CODD e BELL, 1996). A toxicidade global de uma floração pode ser incerta, podem ocorrer variações na concentração de toxinas ao longo de um curto período de tempo e espaço dentro de um corpo aquático passando por uma floração (HRUDEY *et al.*, 1994).

Devido à sua estrutura peptídica cíclica, as microcistinas são extremamente estáveis e resistentes à hidrólise e à oxidação em pH próximo da neutralidade. Mesmo após a fervura, as microcistinas e nodularinas mantêm sua toxicidade. Em temperatura elevada (40°C) e condições de pH alto ou baixo, foram observadas hidrólises lentas, sendo necessárias aproximadamente 10 semanas em pH 1 e mais 12 semanas em pH 9 para a degradação de cerca de 90% da concentração total das microcistinas (HARADA *et al.*, 1996). Biodegradação e fotólise são meios pelos quais

microcistina-LR liberada pode naturalmente ser degradada em água (KENEFFICK *et al.*, 1993; TSUJI *et al.*, 1994).

As microcistinas (MCs), como mostrado na Figura 1, são heptapeptídeos monocíclicos formados por sete aminoácidos (cinco D-aminoácidos e dois L-aminoácidos), sendo uma D-alanina na posição 1, dois L-aminoácidos variáveis nas posições 2 e 4, um ácido D-glutâmico γ -ligado na posição 6, e 3 aminoácidos incomuns: ácido D-eritro- β -metilaspártico (MeAsp) β -ligada na posição 3; ácido (2S, 3S, 8S, 9S)3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenildeca-4,6-dienóico (Adda) na posição 5; e N-metil desidroalanina (MDha) na posição 7 (DAWSON, 1998; FIGUEIREDO *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Figura 1 - estrutura geral da microcistina.

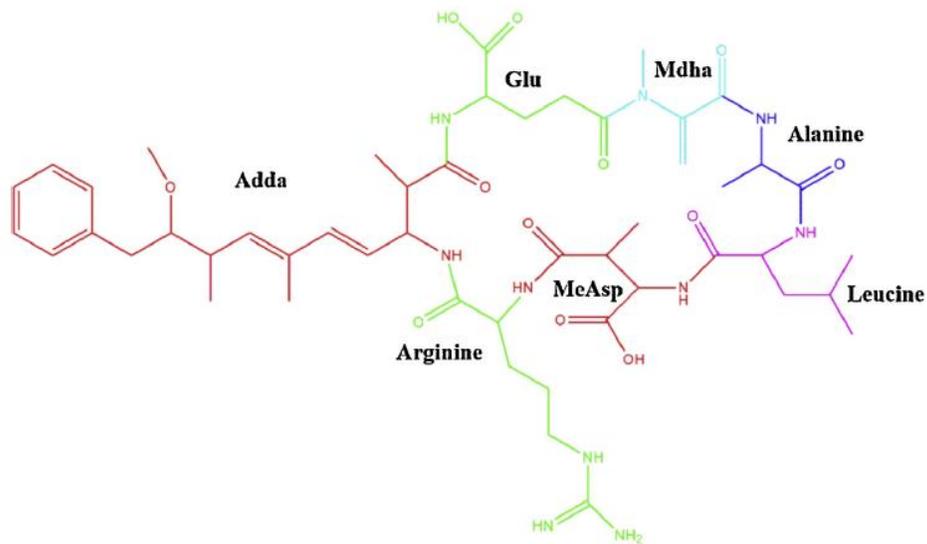


Fonte: Sharma *et al.*, (2012).

O grupo das microcistinas inclui mais de 80 moléculas (HOEGGER *et al.*, 2005). As diferentes variantes de MCs são formados principalmente por causa das variações dos ácidos α -aminas encontradas apenas nas posições 2 e 4; por exemplo, na MC-LR, LR significa leucina (L) e arginina (R) Um dos aspectos mais relevantes das MCs é o único aminoácido C₂₀ (3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-phenyldeca-4,6-dienóico) abreviado como Adda (Figura 2), que embora ele sozinho não seja tóxico, a estereoquímica e a hidrofobicidade da sua cadeia desempenham um

papel fundamental na atividade biológica de MC-LR. (ANTONIOU *et al.*, 2008;). A porção Adda vem sendo relatada como a principal responsável pela toxicidade da microcistina e a alteração da sua estrutura é um passo fundamental para a redução da toxicidade das toxinas que a possuem. (DAWSON, 1998; ANDERSEN *et al.*, 2014)

Figura 2 - estrutura da microcistina-LR.



Fonte: Andersen *et al.*, (2014)

As microcistinas apresentam potencial risco hepatotóxico, neurotóxico, e até cancerígeno. Por isso representam uma séria ameaça para o turismo, para a agricultura, bem como à saúde humana e animal (SINGH *et al.*, 2012).

O tipo mais comum de intoxicação envolvendo cianobactérias é o causado por hepatotoxinas, que apresentam uma ação mais lenta que as neurotoxinas e mais rápida que a cilindrospermopsina, causando a morte entre poucas horas e poucos dias, em decorrência de hemorragia intra-hepática e choque hipovolêmico. Os sinais observados pós-ingestão dessas hepatotoxinas são prostração, anorexia, vômitos, dor abdominal e diarreia (SCHWARTZ, 1984; CARMICHAEL, 1994) A DL_{50} intraperitoneal (i.p.) para camundongos é de 25-150 μg de microcistina-LR por kg de peso (MIURA *et al.*, 1996; FAWELL *et al.*, 1996).

De acordo com Figueiredo *et al.*, (2004) diversos casos de bioacumulação de cianotoxinas nos organismos de plantas e animais, muitos dos quais fazem parte da alimentação humana, como peixes e mariscos, o que representa uma importante via de exposição a estes contaminantes. Os principais sinais apresentados pelos animais afetados pela ingestão de hepatotoxinas são: fraqueza, relutância em se movimentar, anorexia, palidez das extremidades e das membranas mucosas e, às vezes, desarranjo mental (CARMICHAEL *et al.*, 2001).

A remoção de MC em água potável tem sido avaliada utilizando a maior parte das estratégias de tratamento mais usados. Enquanto que o cloro em concentrações relativamente elevadas verificou-se ser eficaz para degradar microcistina, em geral, foi demonstrado que os métodos de tratamento de água convencional não são suficientes (GAJDEK *et al.*, 2001; LAWTON *et al.*, 2003).

Métodos avançados de tratamento, tais como a ozonização e de filtração de carvão ativado mostraram ser mais eficazes (HIMBERG *et al.*, 1989). No entanto, muitos outros métodos de tratamento avançado provaram ter apenas eficácia limitada para a degradação ou a modificação química da microcistina (LAWTON e ROBERTSON, 1999).

Antoniou *et al.*, (2008) afirmam que a prevenção de florações de cianobactérias representa a chave para o controle das florações de cianobactérias tóxicas evitando, assim, todos os riscos a elas associados. Roegner *et al.*, (2013) alertam que o aumento da vigilância para possíveis ocorrências de intoxicações em animais causadas pela MC podem melhorar a compreensão geral do risco que ela representa à saúde e também proporcionar áreas de estudo de estratégias de intervenção para reduzir o risco.

A Organização Mundial de Saúde estabeleceu um valor de 1 µg de microcistina por litro de água potável (WHO, 1999; FEWER *et al.*, 2008; FIGUEIREDO *et al.*, 2014). A Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde recomenda os valores máximos aceitáveis de 1,0 µgL⁻¹ de microcistina e de 3,0 µgL⁻¹ de equivalentes de saxitoxinas (Tabela 1).

Tabela 1: Valor máximo permitido para microcistina em água para consumo humano

PARÂMETRO	VMP	REFERÊNCIA
Microcistina	1,0 µg.L ⁻¹	Art. 37, Anexo VIII
Saxitoxinas	3,0 equivalente STX.L ⁻¹	Art. 37, Anexo VIII

Fonte: Brasil, (2011)

A referida portaria recomenda também que seja realizado monitoramento no ponto de captação da ETA antes de qualquer tratamento prévio, e que a frequência desse monitoramento deve ser de acordo com a Tabela 2. A portaria estabelece ainda que seja realizada análise semanal de clorofila-*a* no manancial, como indicador alternativo de potencial aumento da densidade de cianobactérias e veda ainda o uso de algicidas como forma de controle do crescimento de cianobactérias no manancial de abastecimento devido ao risco de lise celular das cianobactérias e consequente liberação de toxinas (BRASIL, 2011).

Tabela 2: Frequência de monitoramento de cianobactérias no manancial de abastecimento de água.

CONDIÇÃO	MONITORAMENTO	REFERÊNCIA
< 10.000 cel.mL ⁻¹	Mensal	Anexo XI
> 20.000 cel.mL ⁻¹	Semanal	Art. 40, § 4º

Fonte: Brasil, (2011)

3.3 Processos de Tratamento Convencionais e Avançados

Após muitos avanços conseguidos no tratamento convencional de água potável referentes à remoção de turbidez, dureza, cor e vários outros fatores indesejáveis à uma água para abastecimento público, a grande problemática atual consiste nos compostos que não podem ser removidos pelos processos convencionais, causando sérios inconvenientes como sabor e odor desagradáveis na água e até mesmo riscos à saúde humana e de animais.

A principal via de exposição humana às MCs é justamente através da ingestão de água potável contaminada pela presença de cianobactérias tóxicas. As MCs sintetizadas no interior das células das cianobactérias são liberadas na água após a lise celular. Portanto, elas podem ser encontradas nas estações de tratamento de água tanto no interior das células quanto dissolvidas em água (SHARMA *et al.*, 2012). As microcistinas, são uma das cianotoxinas mais comuns e mais investigadas, apresentam um sério problema para o abastecimento de água por serem recalcitrantes, considerando o tratamento de água convencional, uma vez que são quimicamente estáveis em água. Portanto, existe uma necessidade de tecnologias de tratamento de água alternativas para remover microcistina (PANTELIC *et al.*, 2012).

Um aspecto importante na avaliação de processos de tratamento de água é a eficiência da remoção de toxinas de cianobactérias, tanto ligadas às células como dissolvidas na água. Cianotoxinas podem ser liberadas durante os processos de tratamento de água, como resultado de fatores mecânicos e químicos (SCHMIDT *et al.*, 2002). A remoção ou a degradação de cianotoxinas também podem ocorrer naturalmente, pela ação de bactérias ou luz solar (SHEPARD *et al.*, 1998).

Os principais métodos de tratamento de água para a degradação e remoção de MCs da água potável são: adsorção por carvão ativado, filtração por membrana, coagulação, floculação, biodegradação e aplicação de oxidantes tais como o cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio, e permanganato (ZHANG *et al.*, 2012; SHARMA *et al.*, 2012).

Sharma *et al.*, (2012) alertam que a cloração, bem como o uso de processos usando outros oxidantes/desinfetantes na água potável pode apresentar desvantagens, pois o cloro pode reagir

com a matéria orgânica presente na água, formando subprodutos como trihalometanos e ácidos haloacéticos, que são compostos tóxicos e podem ser cancerígenos.

As demais alternativas à cloração, como permanganato, filtração por membrana, e desinfecção UV não apresentam risco de formação de subprodutos tóxicos, porém apresentam alto custo de operação e manutenção e exigência de elevado conhecimento técnico, o que dificulta a sua aplicação na maioria das estações de tratamento. O cloro pode também conferir sabor e odor desagradáveis à água, causando insatisfação nos consumidores e a sua volatilidade pode reduzir a efetividade da desinfecção com o tempo, o que pode comprometer a qualidade da água ou exigir a aplicação de recloração em determinados pontos da rede de abastecimento.

Outra alternativa eficiente para remoção de microcistina é o carvão ativado, porém, é necessário uma grande quantidade deste, elevando o custo do tratamento. Além do mais, existe também uma adsorção competitiva da matéria orgânica natural, reduzindo a remoção do contaminante alvo (ZHANG *et al.*, 2012).

Roegner *et al.*, (2013) afirmam que nenhuma estratégia de remoção sozinha é capaz de remover consistentemente MCs da água a condições de qualidade favoráveis e que uma remoção eficaz necessita de uma combinação de tratamentos com o devido conhecimento prévio das características da bacia hidrográfica local, da infraestrutura, dos recursos disponíveis e também da utilização final que a água tratada terá. Segundo Antonopoulou *et al.*, (2014), a combinação de um processo oxidativo avançado (POA) com processos físico-químicos convencionais aplicados ao tratamento de água de um reservatório possibilita uma solução tecnológica eficaz e segura para o tratamento de água potável.

A eficiência de remoção de cianobactérias e cianotoxinas pelos processos oxidativos convencionais é altamente dependente dos produtos químicos utilizados, variando suas concentrações durante o tratamento de água de acordo com quantidade de cianotoxinas entrando no sistema de tratamento. Os parâmetros físicos da água, tais como o pH ou parâmetros operacionais e o tempo de contato influenciam na eficiência do processo (JURCZAK *et al.*, 2005).

Figueiredo *et al.*, (2004) afirmam que cuidados devem ser tomados para evitar a lise celular e a conseqüente liberação de MC para a água. Caso a liberação ocorra, outros métodos, como a

adsorção por carvão ativado e ozonização devem ser incorporados ao processo para garantir a eliminação eficaz de microcistinas dissolvidas na água potável.

As tecnologias avançadas de oxidação apresentam maior eficiência na degradação e desintoxicação de cianotoxinas do que os tratamentos convencionais na remoção de MCs (PANTELIC *et al.*, 2012).

Sharma *et al.*, (2012) afirmam que uma das principais causas disso é a sua capacidade de gerar radicais hidroxila, que reagem rapidamente com todos os tipos de microcistinas com velocidades de reação elevadas, diminuindo o tempo de contato e, conseqüentemente, os requisitos de volume e área das estações de tratamento de água. No entanto, alertam para a importância da presença de componentes orgânicos e inorgânicos que podem competir seletivamente pelos radicais oxidativos, inibindo a degradação do contaminante alvo e dificultando a sua completa mineralização.

Os POAs são cada vez mais considerados como alternativas às tecnologias convencionais de tratamento de água porque degradam compostos orgânicos perigosos transferindo-os de uma fase à outra transformando-os em subprodutos menos tóxicos, possibilitando até a completa mineralização desses subprodutos (SHARMA *et al.*, 2012; FOTIOU *et al.*, 2014).

Os POAs se baseiam na geração de intermediários altamente reativos que iniciam uma sequência de reações que possibilitam a destruição e a remoção de poluentes orgânicos persistentes. As vantagens dos POAs incluem rápidas velocidades de reação além da oxidação não seletiva, o que permite que vários contaminantes sejam tratados ao mesmo tempo pelo mesmo reagente. Além disso, eles oferecem variadas maneiras possíveis para a produção de radicais OH[•] além de outros radicais, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos de um determinado tratamento (CHIRON *et al.*, 2000; ANTONOPOULOU, *et al.*, 2014)

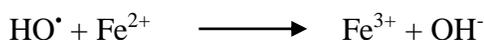
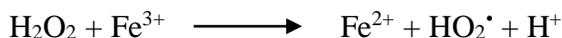
3.4 Processo Oxidativo Avançado - Fenton.

O processo Fenton foi descoberto pelo engenheiro químico Henry John Horstman Fenton (1854-1929). Nele, ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido gerando radicais hidroxila (OH^\bullet), que tem potencial de oxidação de 2,8 V (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; CHOI, 2014).

O radical hidroxila reage fortemente com a grande maioria das substâncias orgânicas através da abstração de hidrogênio ou da adição eletrofílica de ligações duplas. O radical peroxila pode também ser formado através da reação entre os radicais livres com o oxigênio molecular, dando início a uma sequência de reações de degradação oxidativa, que podem levar à completa mineralização do contaminante. O radical HO_2^\bullet livre e sua forma conjugada O_2^\bullet também contribuem para a degradação dos compostos contaminantes, porém estes radicais apresentam reatividades muito menores do que radicais os hidroxilas livres (CHIRON *et al.*, 2000).

Os íons ferrosos (Fe^{2+}) atuam como catalisadores decompondo o peróxido de hidrogênio, em meio ácido, gerando o radical hidroxila, extremamente reativo, capaz de oxidar efetivamente grande parte do contaminante presente na solução em um período de tempo de apenas alguns minutos (Souza *et al.*, 2010).

A reação do H_2O_2 com o ferro ocorre da seguinte maneira:



Teixeira e Jardim, (2004) destacam que a reação de Fenton é altamente dependente do pH e que apenas em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o OH^\bullet .

As principais vantagens dos processos de oxidação de Fenton, e que os tornaram tão populares, são: (1) Os radicais oxidantes são gerados a pressão e temperatura ambiente, dispensando a utilização de instalações de reatores complexos, (2) a simplicidade do processo, bem como a sua flexibilidade permitem fácil implementação como um sistema individual ou híbrido, além de facilitar sua integração com outros processos já existentes no tratamento de água, como a coagulação, filtração e oxidação biológica. (3) A velocidade elevada com que ocorre a reação entre o ferro e o H_2O_2 provoca a ativação do H_2O_2 e a subsequente geração de OH^\bullet , gerando o menor tempo de reação entre todos os POAs.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Considerações Gerais

Esta pesquisa foi realizada na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES). A água utilizada neste estudo foi proveniente do Açude Argemiro de Figueiredo (Acauã) e coletada na entrada da Estação de Tratamento de Água de Itatuba sem tratamento prévio. O açude Argemiro de Figueiredo está localizado entre os municípios de Itatuba, Natuba e Aroeiras – Paraíba, sendo responsável pelo abastecimento de aproximadamente 60.000 pessoas, abastecendo as ETAs de Itatuba, com ponto de captação no Rio Paraibinha e as ETAs de Gado Bravo e Ingá, localizadas no Rio Paraíba (Figura 3).

FIGURA 3 – Foto aérea do Açude de Acauã.

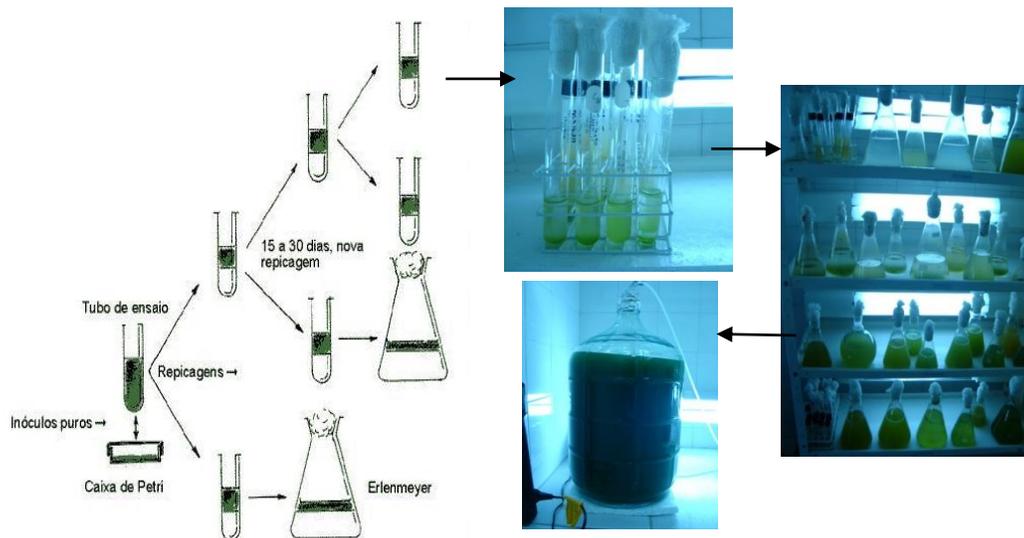


O transporte da água até o local das análises foi feito em bombonas plásticas escuras de 50 litros e ao chegar no laboratório foi armazenada em caixa d'água de 2.000 litros. Para cada coleta de água foram realizadas análises físico-químicas para caracterizar a qualidade da água e verificar no decorrer das análises possíveis variações.

4.2 Cultivo de *Microcystis aeruginosa*

O cultivo foi realizado em sala de cultura com temperatura controlada (24°C) e fotoperíodo de 12 horas (Figura 4). O meio de cultura utilizado foi o ASM-1, que foi preparado com 13 sais orgânicos e inorgânicos e contém os nutrientes necessários para o desenvolvimento da biomassa. Este foi preparado e esterilizado em autoclave no mesmo dia que se fez o repique da cultura. Ao atingir a fase exponencial de crescimento, que é verificada através de contagem de células, o cultivo foi submetido ao processo para extração da toxina.

FIGURA 4 - Cultivo de *Microcystis aeruginosa* realizado na EXTRABES.



4.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de oxidação foram realizados em escala de bancada utilizando Jar Test da marca *Poli Control* com seis jarras de capacidade de 2 litros cada, como é mostrado na figura 5. O Jar Test é um equipamento que simula as operações de coagulação, floculação e sedimentação que normalmente ocorrem em uma ETA que realiza ciclo completo. A partir desses ensaios foi possível construir os diagramas visando determinar os melhores percentuais de remoção dos parâmetros cor, turbidez e microcistina-LR.

FIGURA 5 – Jar test.

Em cada jarro do *Jar Test* adicionam-se 2 litros da água de estudo - AE (água bruta de Acauã + microcistina-LR) e adiciona sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) seguido do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nas concentrações de 15 mg.L^{-1} e $5,50 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente, procedimento que é realizado com os reagentes em tubos de ensaio separados. O ajuste do pH é feito com solução (1N) de ácido sulfúrico ou de hidróxido de sódio 1 N.

A água de estudo foi preparada com 20 mL de extrato de MC-LR obtida no laboratório para cada 1 L de água bruta. Esse volume de extrato de MC-LR adicionado a 1 litro de água bruta corresponde à concentração final aproximada de $2,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC-LR.

Para os testes de oxidação foram utilizadas a melhor dosagem do reagente Fenton e a melhor razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ determinadas por Buriti, (2012), que é de 15 mg.L^{-1} do sulfato ferroso e $5,50 \text{ mg.L}^{-1}$ do peróxido de hidrogênio. Essa etapa busca definir o melhor pH de oxidação utilizando o processo Fenton e posteriormente o melhor tempo de oxidação. A água de estudo foi oxidada em diferentes condições de pH correspondentes aos valores de 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 unidades de pH. Posteriormente, foi definido o melhor tempo de oxidação. No final desses procedimentos realizou-se a coleta de uma amostra de cada jarra para se realizar as análises de controle com quantificação dos “parâmetros de controle” previamente escolhidos. A concentração de microcistina foi testada com uso de KIT ELISA (figura 6).

FIGURA 6 - Ensaio com Elisa

Os parâmetros de qualidade analisados foram temperatura, pH, turbidez, cor aparente. A tabela 3 apresenta os parâmetros avaliados e a metodologia utilizada durante os experimentos.

Tabela 3: Parâmetros analisados e seu respectivo método.

PARÂMETRO	MÉTODO
pH	Eletrométrico 4500 B
Temperatura	Termômetro 2550 B. 2
Turbidez	Nefelométrico 2130 B
Cor aparente	Espectrofotométrico 2121 C

Fonte: APHA, 2005.

O fluxograma das atividades realizadas para executar os trabalhos experimentais é apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma de coleta e análises das amostras de água bruta.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

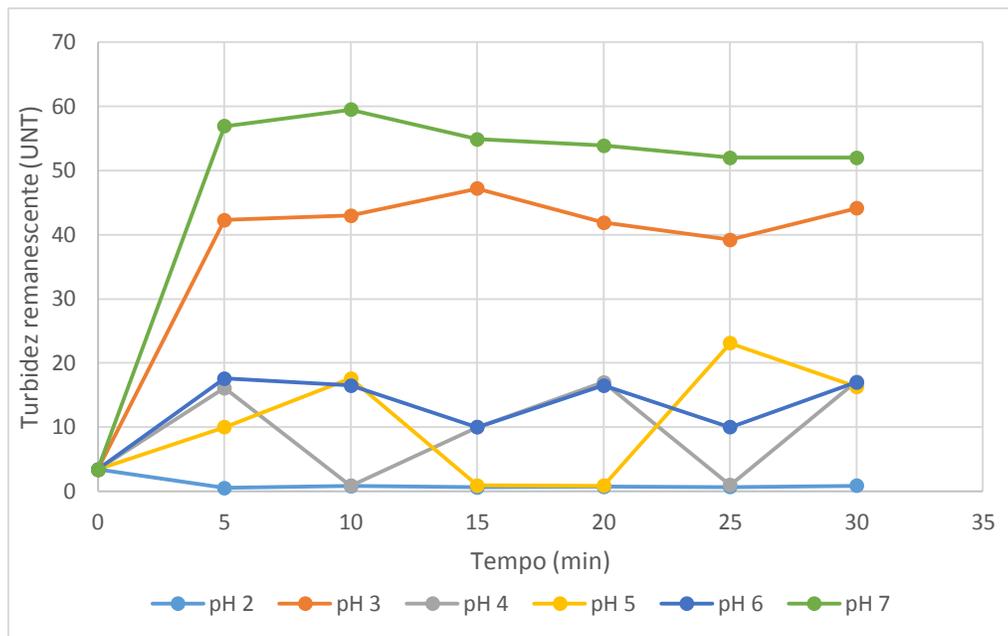
Durante o período de testes de laboratório, a água bruta coletada na entrada da ETA apresentava as seguintes características (Tabela 4): pH = 7,4; cor aparente = 93 UH (Unidade Hazen); turbidez = 3,74 UNT (Unidade Nefelométrica de Turbidez). A dosagem do reagente Fenton e a razão molar aplicada nos experimentos foi de 15 mg.L⁻¹ do sulfato ferroso e 5,50 mg.L⁻¹ do peróxido de hidrogênio. Estas dosagens foram determinada em estudo realizado por Buriti, (2012) como a melhor razão molar entre o H₂O₂ e o Fe²⁺.

Tabela 4: Parâmetros da água de estudo.

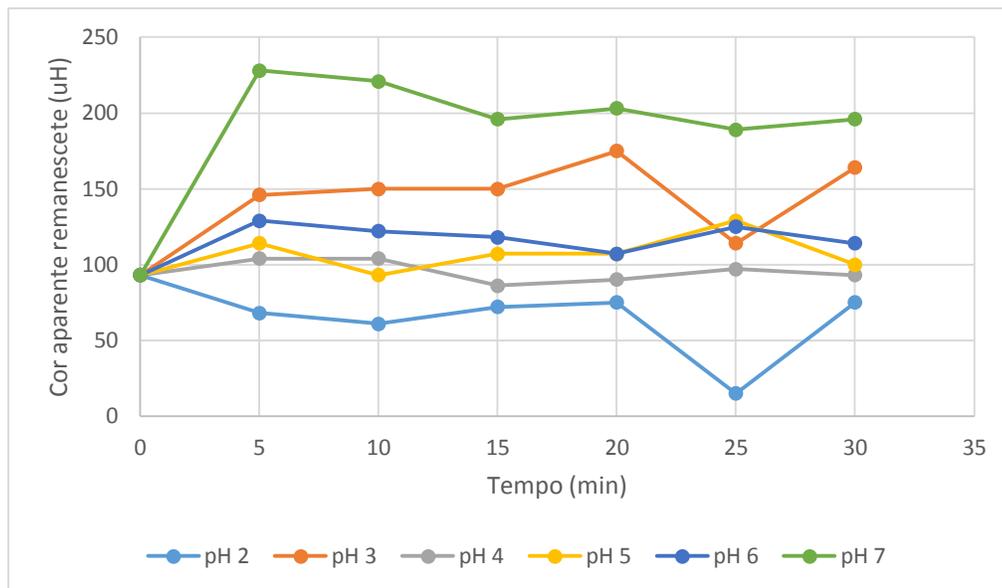
PARÂMETRO	Valor
pH	7,4
Turbidez	3,4 UNT
Cor aparente	93 uH
Microcistina-LR	2,7 µg.L ⁻¹

Os melhores resultados de remoção de turbidez e cor aparente foram obtidos através de oxidação com pH igual a 2, com destaque para o tempo de oxidação de 25 min onde foram obtidas remoções de turbidez e cor de 80,6 e 83,9% respectivamente. Para valores mais elevados de pH, observa-se que houve um aumento substancial na turbidez como mostrado na Figura 8. Devido ao fato de não terem sido realizadas as etapas de coagulação, floculação e sedimentação, a elevação da turbidez serve como indicativo parcial de que a reação ocorreu com mais eficácia e, portanto, uma maior quantidade do ferro encontra-se na sua forma complexada, que contribui para a elevação da turbidez.

Figura 8 - Diagrama de oxidação Fenton para turbidez remanescente.

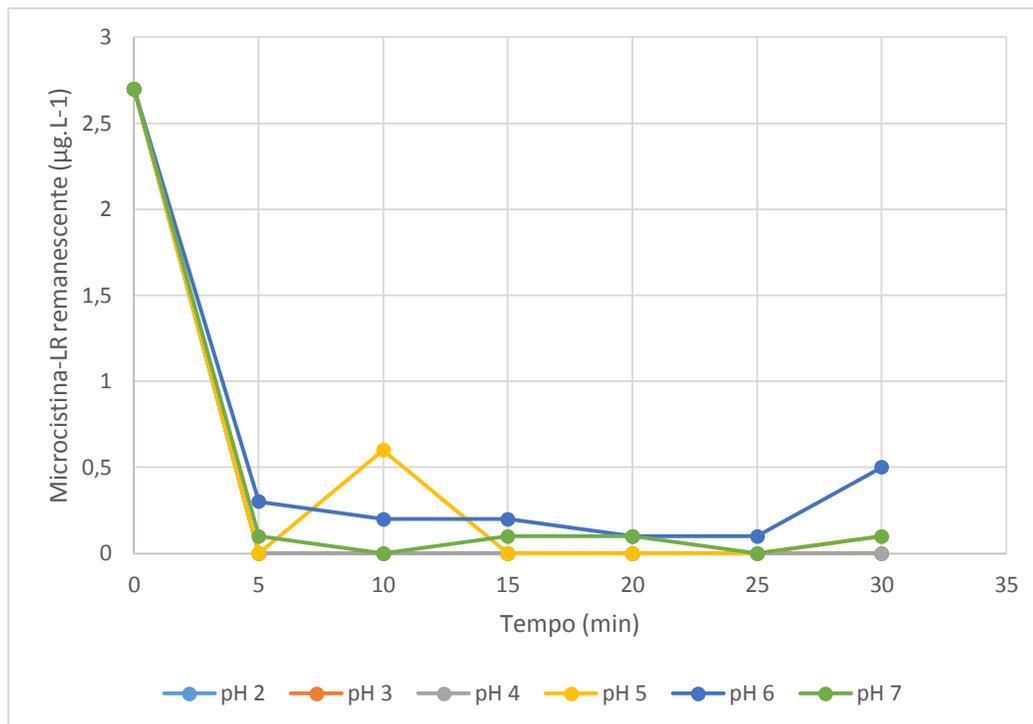


Para o parâmetro cor aparente, o comportamento foi semelhante ao da turbidez e também é possível observar uma redução no pH 2 e uma tendência à elevação nos valores mais elevados de pH (Figura 9). Isto se deve ao fato de que a reação de Fenton acontece de forma mais eficiente em valores de pH moderadamente ácido, fazendo com que uma maior parte do ferro se encontre na sua forma complexada, que contribui para a elevação da cor aparente. Zhong *et al.*, (2008) afirmam que em pH fortemente ácido, a elevada concentração de íons H^+ inibe a formação de radicais hidroxila (OH^*), o que faz, portanto, que uma menor quantidade do ferro reaja com o peróxido de hidrogênio e uma maior quantidade dele encontre-se na sua forma reduzida.

Figura 9 - Diagrama de oxidação Fenton para cor aparente remanescente.

A concentração de microcistina-LR apresentou valores iguais a 0 em todos os tempos de oxidação analisados (5, 10, 15, 20, 25, e 30 min) ou apresentaram valores de concentração remanescente abaixo do nível de detecção do método (Figura 10) nos valores de pH 2, 3, 4 e 5. Mesmo nos valores de pH próximos à neutralidade, houve uma redução significativa da concentração de MC-LR, apresentando eficiências de remoção de até 96,3% no tempo de oxidação de apenas 5 minutos. Estes resultados evidenciam o potencial de oxidação apresentada pelo processo de Fenton, devido ao elevado potencial reativo do radical hidroxila, mas também pelo fato de o H_2O_2 também atuar como um agente oxidante, porém, com um potencial oxidativo menor que o do radical hidroxila livre, o que faz com que, mesmo fora das condições ideais para a realização da reação, ocorra uma elevada remoção do contaminante alvo.

Figura 10 - Diagrama de oxidação para concentração remanescente de microcistina-LR.



Estes resultados estão de acordo com Zhong *et al.*, (2008), que analisaram a influência do pH na oxidação de microcistina-RR através do reagente de Fenton e verificaram uma maior formação de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em valores de pH moderadamente ácidos, favorecendo a formação de radicais hidroxila, e conseqüentemente elevando as taxas de decaimento do contaminante alvo. Porém, esta forma complexada de ferro provoca a elevação dos valores de cor aparente e turbidez na água. Em pH mais ácido, a transformação de Fe^{2+} para Fe^{3+} é inibida pela maior presença de íons de hidrogênio, desta forma, reduzindo a geração de radicais hidroxila.

Um dos prováveis motivos para a completa remoção em todos os tempos de oxidação em variadas faixas de pH é a baixa concentração inicial de microcistina-LR na água de estudo, de $2,7 \mu\text{g.L}^{-1}$, comparando com outros trabalhos semelhantes (BANDALA *et al.*, 2004; BURITI, 2012; ZHONG *et al.*, 2008) que trabalharam com concentrações iniciais cerca de 10 vezes superiores. Outro motivo que pode ser destacado, é a elevada taxa de decaimento do contaminante alvo devido ao reduzido tempo de reação do processo Fenton.

Um dos motivos que explicam as falhas na detecção de microcistina-LR é a limitação do método ELISA, usado para determinar a concentração da toxina. Outros métodos são mais indicados para a determinação de resultados mais precisos, como o de Cromatografia Líquida de Alta Precisão (HPLC).

Os elevados valores de turbidez remanescente na faixa de pH variando entre 3 e 5 não representam em si um inconveniente ao tratamento de água, pois as medições foram realizadas antes de uma etapa de sedimentação. Além do mais, a elevação da turbidez significa que houve eficiência na formação de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, responsável pela formação dos radicais hidroxila, que por sua vez são responsáveis pela oxidação e inativação da MC-LR.

7. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e as análises realizadas, o estudo permitiu as seguintes conclusões:

A presença de cianobactéria na água de abastecimento causa impactos diretos na saúde humana, portanto, o desenvolvimento e a utilização de tecnologias de tratamento de águas que possibilitam a sua remoção é de grande importância para proteção da saúde da população.

A aplicação do processo Fenton em escala de bancada apresentou elevada eficácia no decaimento da concentração de microcistina-LR na água. Mesmo em condições de pH desfavoráveis à realização da reação, houveram eficiências de remoção superiores a 90%. Isto se deve ao fato de o peróxido de hidrogênio também atuar como um agente oxidante, no entanto, com um potencial oxidativo inferior ao dos radicais hidroxila livres.

A alta velocidade em que ocorre a reação de Fenton, associada ao elevado potencial oxidativo dos radicais hidroxila gerados pela mesma fazem com que uma grande quantidade do contaminante alvo possa ser removido em poucos minutos.

Foi possível observar através dos resultados que a reação de Fenton ocorre de forma mais eficiente em valores de pH moderadamente ácido, onde apresentou os maiores percentuais de remoção e também valores de cor e turbidez mais elevados, o que indicam que uma maior quantidade do ferro encontra-se na sua forma complexada como Fe (III) e que, portanto, uma maior quantidade de radicais hidroxila. Isto faz com que o processo de Fenton possa ser adequadamente aplicados a uma grande quantidade de ETAs que operam sob estas condições.

7. RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Devido à elevada velocidade da reação de Fenton aliada ao elevado potencial de oxidação dos radicais hidroxila livres, que removeram toda a microcistina-LR da água em poucos minutos, recomenda-se que estudos futuros sejam realizados avaliando tempos de oxidação ainda menores do que 5 minutos e que concentrações maiores de microcistina-LR sejam utilizadas.

Pelo fato de o método ELISA não apresentar uma elevada precisão para a análise de substâncias como as cianotoxinas, recomenda-se que sejam utilizados métodos mais acurados para uma determinação mais precisa da eficiência de remoção de microcistina-LR utilizando o processo Fenton. Um método adequado é o de Cromatografia Líquida de Alta Precisão (HPLC).

Recomenda-se também que sejam identificados os subprodutos gerados pela oxidação da microcistina-LR pela reação de Fenton, e que seja avaliada a possibilidade de que eles também sejam tão ou mais tóxicos que a própria toxina. Devem ser analisados ainda os residuais de peróxido, visto que estes atuam também como agentes oxidantes e podem causar inconvenientes como a corrosão da tubulação ou dos equipamentos hidráulicos presentes na ETA ou na rede de distribuição.

Foi possível observar através dos resultados que o processo Fenton provoca uma elevação substancial dos parâmetros cor aparente e turbidez, portanto, novos experimento devem ser realizados e devem incluir as etapas de coagulação, floculação e sedimentação e filtração, com o intuito de avaliar se esta elevação pode comprometer a qualidade final da água ou se estes parâmetros podem ser reduzidos a parâmetros aceitáveis e que atendam a legislação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSEN, J. et al. Revealing the degradation intermediates and pathways of visiblelight-induced NF-TiO₂ photocatalysis of microcystin-LR, **Applied Catalysis B: Environmental** 154–155 259–266, 2014.
- ANTONIOU, M.G. et al. Unveiling new degradation intermediates/pathways from the photocatalytic degradation of microcystin-LR, **Environ. Sci. Technol.**, 42, 8877–8883, 2008.
- AZEVEDO, S.M.F.O. et al. First report of microcystins from a Brazilian isolates of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **J. Appl. Phycol.**, 6:261-265, 1994.
- AZEVEDO, S.M.F.O. et al. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil, **Toxicology**, 181: 441-446, 2002.
- BANDALA, E.R. et al. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes, **Toxicon**, 43 829–832, 2004.
- BAUER, R. et al. The foto-fenton reaction and the TiO₂/ UV process for wastewater treatment: novel developments, **Catal. Today** 53(1), 131–144, 1999.
- BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro do Ministério da Saúde**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União; Poder executivo, Brasília, DF, 14 dez. 2011, Seção 1, p.39-46, 2011.
- BURITI, J.S. **Remoção de Microcistina-LR de água utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p. 97. 2012.
- CARMICHAEL, W.W. A review: cyanobacteria secondary metabolites — the cyanotoxins, **Journal of applied bacteriology**, 72:445-459, 1994.
- CARMICHAEL, W.W. et al. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins, **Environ. Health Perspect.** 109 (7), 663–668, 2001.
- CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art, **WaterRes.** 34(2), 366-377, 2000.
- CHOI, A. D. B. W. Review of Iron-Free Fenton-Like Systems for Activating H₂O₂ in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Hazardous Materials.** p. 1-64, 2014.

- CHORUS, I. **Current approaches to cyanotoxin risk assessment, risk management and regulations in different countries.** pp 117. Federal Environment Agency (Umweltbundesamt), Berlin, 2005.
- COUTO, R.S.P. et al. Application of Clay Minerals and Polymeric Resins to Remove Dissolved Microcystin-LR from Water, **Int. J. Environ. Res.**, 7(2):435-442, 2012.
- DAWSON R.M. Review article-the toxicology of microcystins, **Toxicon**. 1998; 36:953–962, 1998.
- FALCONER, I.R. **An overview of problems caused by toxic blue-green algae (cyanobacteria) in drinking and recreational water: Environmental Toxicology**, v. 14, p. 5–12, 1999.
- FEWER, D.P. et al. **Natural occurrence of microcystin synthetase deletion mutants capable of producing microcystins in strains of the genus Anabaena (Cyanobacteria)**, Microbiology 154, pp. 1007–1014, 2008.
- GAJDEK, P.; LECHOWSKI, Z.; BOCHNIA, T.; KEÏPCZYNÂSKI, M. Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation. **Toxicon**, v. 39, p. 1575-1578, 2001.
- HEISLER, J.P. et al Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. *Harmful Algae* 8, 3–13, 2008.
- HORÁKOVÁ, M. et al. The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds, **Surf. Coat. Technol.**, vol. 241, pp. 154–158, 2014.
- HUANG, W. J.; CHENG, B. L.; CHENG, Y. L. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p.115–122, 2007.
- IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N.J.; EL-DIN, M.G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes; A Review. **Ozone Science e Engineering**, v. 28, p. 353-414, 2006.
- JOCHIMSEN, E.M. et al. Liver failure and death following exposure to microcrystal toxins at a hemodiálisis center in Brasil. **The New England Journal of Medicine**, 36: p.373-378. 1998.
- JURCZAK, T.; TARCZYNSKA, M.; IZYDORCZYK, K. Elimination of microcystins by water treatment process – examples from Sulejow Reservoir, Poland, **Water Research**; 39:2394-2406, 2005.
- MAGALHÃES, V.F.; SOARES, R.M.; AZEVEDO, S.M.F.O. Microcystin contamination in fish from the Jacarepaguá (RJ, Brazil): ecological implication and human health risk **Toxicon**, 39, pp. 1077–1085, 2001.
- MEREL S. et al. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins, **Environment International**, 59 , pp. 303-327, 2013.

NASELLI-FLORES, Luigi. **Limnological studies on Sicilian reservoirs: an ecosystemic, comparative approach.** In: Tundisi JG, Straškraba M (eds) *Theoretical Ecology of Reservoirs and its Applications*. Backhuys Publishers, Leiden, pp 283–311, 1999.

OLIVEIRA, M.M. et al. Toxinas de cianobactérias e microalgas marinhas: um desafio para a ecotoxicologia aquática, **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, Campos dos Goytacazes/RJ, v. 4 n. 1, p. 57-80, jan./jun, 2010.

PANTELIĆ, D. et al. Cyanotoxins: Characteristics, Production and Degradation Routes in Drinking Water Treatment with Reference to the Situation in Serbia, **Chemosphere**, 1, 421-441, 2013.

PORFIRIO, Z. et al. **Hepatosplenomegaly caused by na extract of Cyanobacterium Microcystis aeruginosa bloom collected in the Manguaba Lagoon, Alagoas-Brazil.** *Revista de Microbiologia*, 30(3): 278-285, 1999.

POURIA, S. et al. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil, **Lancet**, 352, 21, 1998.

ROEGNER, A. et al. Microcystins in potable surface waters: toxic effects and removal strategies, **Journal of Applied Toxicology**, Volume 34, Issue 5, pages 441–457, 2014.

SHARMA, V. et al. **Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review.** *Separation and Purification Technology*, 10.1016/j.seppur.2012.02.018, 3-17, 2012.

SIVONEN, Kaarina. Toxins Produced By Cyanobacteria. In: Miraglia, M., VAN EGMOND, H.; BRERA, C.; GILBERT, J. (Eds.), *Mycotoxins and Phycotoxins - Development in Chemistry, Toxicology and Food Safety*, USA, pp. 547–568, 1998.

TEIXEIRA M.G.L.C. et al. **Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica, Bahia, Brazil**, *Bull Pan Am Health Organ* 27: 244-253, 1993.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)**, Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004.

TUNDISI J.G.; MATSUMURA T. Eutrophication of lakes and reservoirs: a comparative analysis, case studies, perspectives, Cordeiro-Marino (Ed.) *Algae and Environment: A general Approach*, pp. 1-33. **Brazilian Phycological Society**, 1992.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) **Toxic Cyanobacteria in Water. A guide to their public health consequences, monitoring and management.** I. Chorus and J. Bartram, eds. Taylor and Francis. New York and London. pp 416, 1999.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) **Guidelines for safe recreational water environments.** Volume 1: Coastal and fresh waters. World Health Organization. Geneva. pp 219, 2003.

YOO, R.S.; CARMICHAEL, W.W.; HOEHN, R.C.; HRUDEY, S.E. **Cyanobacterial (blue-green algae) toxins: a resource guide.** AWWA Research Foundation and American Water Works Association, USA, 1995.

ZHONG, Y.; JIN, X.; QIAO, R.; QI, X.; ZHUANG, Y. **Destruction of microcystin-RR by Fenton oxidation,** Journal of Hazardous Materials 167 1114–1118, 2009.

1. ANEXO 1

Anexo 1: Resultados dos ensaios de oxidação

pH 2			
Tempo (min)	Turbidez (UNT)	Cor aparente (uH)	Microcistina-LR ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
5	0,51	68	0,0
10	0,81	61	0,0
15	0,62	72	0,0
20	0,70	75	0,0
25	0,66	15	0,0
30	0,88	75	0,0
pH 3			
Tempo (min)	Turbidez (UNT)	Cor aparente (uH)	Microcistina-LR ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
5	42,3	146	0,0
10	43,0	150	0,0
15	47,2	150	0,0
20	41,9	175	0,0
25	39,2	114	0,0
30	44,1	164	0,0
pH 4			
Tempo (min)	Turbidez (UNT)	Cor aparente (uH)	Microcistina-LR ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
5	16,1	104	0,0
10	0,88	104	0,0
15	10,0	86	0,0
20	17,0	90	0,0
25	0,97	97	0,0
30	17,1	93	0,0
pH 5			
Tempo (min)	Turbidez (UNT)	Cor aparente (uH)	Microcistina-LR ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
5	10	114	0,0
10	17,6	93	0,6
15	0,89	107	0,0
20	0,86	107	0,0
25	23,1	129	0,0
30	16,3	100	0,1

pH 6			
Tempo (min)	Turbidez (UNT)	Cor aparente (uH)	Microcistina-LR ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
5	17,6	129	0,3
10	16,5	122	0,2
15	10,0	118	0,2
20	16,5	107	0,1
25	10,0	125	0,1
30	17,0	114	0,5
pH 7			
Tempo (min)	Turbidez (UNT)	Cor aparente (uH)	Microcistina-LR ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
5	56,9	228	0,1
10	59,5	221	0,0
15	54,9	196	0,1
20	53,9	203	0,1
25	52	189	0,0
30	52	196	0,1