

Degradação de Microcistina – LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de fotocatalise homogênea (UV/H2O2)

O objetivo do presente estudo foi avaliar a degradação de microcistina-LR no tratamento de água de abastecimento, em sistema convencional seguido de fotocatalise homogênea (UV/H2O2). As condições ótimas para o tratamento convencional foram determinadas em jar test com a dosagem (50 mg.L-1) de Sulfato de Alumínio, pH inicial (6.8) de coagulação e tempo de sedimentação de 15 minutos. Nestas condições as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração do método convencional da água mostraram-se eficientes na remoção de cor verdadeira (80%) e turbidez (97%), não sendo satisfatória a remoção da microcistina-LR. Contudo, houve remoção significativa deste micropoluentes pelo processo oxidativo avançado (UV/H2O2). Dos seis tratamentos realizados no reator fotocatalítico, apenas aquele de concentração de 1000 mM (UV/H2O2), após 15 minutos de oxidação, atingiu o valor máximo permitido pela Portaria de nº 005/2017 anexo XX para os padrões de potabilidade. Aos 60 minutos do processo, houve uma remoção de 83.3% da microcistina-LR para esta mesma dosagem de H2O2, que atingiu o valor final aproximado de 0.5 µg.L-1 de MC-LR. O método empregado para análise da oxidação da microcistina-LR por CLAE-EM, mostrou-se altamente sensível e rápido na detecção de fragmentos resultantes da oxidação de (UV/H2O2) identificando o aminoácido ADDA presente no analito a partir do fragmento m/z 135 e assim comprovando a eficácia do tratamento. Concluiu-se que a combinação de um tratamento convencional seguido de processo oxidativo avançado (POA) aplicados ao tratamento de água de reservatório eutrofizado, é uma solução eficaz e segura para obtenção de água potável.

Palavras-chave: Tratamento; Cianotoxina; Processo Oxidativo Avançado; Fotólise (UV/H2O2).

Degradation of Microcystin - LR in the treatment of supply water in conventional system followed homogeneous photocatalysis (UV/H2O2)

The objective of the present study was to evaluate the degradation of microcystin-LR in the treatment of water supply in conventional system followed by homogeneous photocatalysis (UV/H2O2). The optimal conditions for the conventional treatment were determined in jar test with the dosage (50 mg.L-1) of Aluminum Sulphate, initial pH (6.8) of coagulation and sedimentation time of 15 min. In these conditions, the coagulation, flocculation, sedimentation and filtration stages of the conventional water method were efficient in the removal of true color (80%) and turbidity (97%), not satisfactory to the removal of microcystin-LR. However, there was significant removal of this micropollutant by the advanced oxidative process. Of the six treatments performed in the photocatalytic reactor, only the one of 1000 mM concentration (UV/H2O2) reached the maximum value allowed No. 005/2017 Annex XX for potability standards after 15 minutes of oxidation. At 60 minutes of the process there was an 83.3% removal of the microcystin-LR for this same dosage of H2O2 that reached the approximate final value of 0.5 µg.L-1 of microcystin-LR. The method used to analyze the oxidation of microcystin-LR by HPLC-MS was highly sensitive and rapid in detecting fragments resulting from the oxidation of (UV/H2O2) by identifying the ADDA amino acid present in the analyte from the m/z 135 fragment and thus proving the effectiveness of the treatment. It is concluded that the combination of a conventional treatment followed by advanced oxidative process (AOP) applied to the treatment of water of a eutrophic reservoir is an effective and safe solution for obtaining potable water.


Keywords: Treatment; Cyanotoxin; Advanced Oxidative Process; Photolysis (UV/H2O2).


Topic: Engenharia Ambiental


Received: 06/08/2021


Approved: 27/08/2021


Reviewed anonymously in the process of blind peer.


Maria Virgínia da Conceição Albuquerque 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9675009734261818>
<http://orcid.org/0000-0001-5060-584X>
virginia.albuquerque@yahoo.com.br

Railson de Oliveira Ramos 
Universidade Federal da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8468008879909222>
<http://orcid.org/0000-0001-8525-9529>
[railson uepb@outlook.com](mailto:railson_uepb@outlook.com)

Amanda da Silva Barbosa Cartaxo 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9017442680465381>
<http://orcid.org/0000-0002-2514-6941>
amandauepb@gmail.com

Maria Célia Cavalcante de Paula e Silva 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9815863329845304>
<http://orcid.org/0000-0001-6391-0261>
[celia romulo@hotmail.com](mailto:celia_romulo@hotmail.com)

Roberta Milena Moura Rodrigues 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6661871220648146>
<http://orcid.org/0000-0002-1619-5637>
robertamilena_rm@gmail.com

Valderi Duarte Leite 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2319382787465258>
<http://orcid.org/0000-0001-5861-7407>
mangabeiraleite@gmail.com

Wilton Silva Lopes 
Universidade Estadual da Paraíba, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1493216651945826>
<http://orcid.org/0000-0002-0151-7664>
wiltonuepb@gmail.com



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2021.008.0025

Referencing this:

ALBUQUERQUE, M. V. C.; RAMOS, R. O.; CARTAXO, A. S. B.; SILVA, M. C. C. P.; RODRIGUES, R. M. M.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S.. Degradação de Microcistina – LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de fotocatalise homogênea (UV/H2O2). *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.12, n.8, p.274-286, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.008.0025>

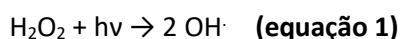
INTRODUÇÃO

O aumento do lançamento de nitrogênio e fósforo, provenientes de diversas atividades antrópicas nas bacias hídricas, tem modificado as características dos corpos d'água. Uma consequência maior do aporte desses nutrientes tem como principal efeito a proliferação excessiva de produtores primários, tais como cianobactérias, microalgas e macrófitas aquáticas, pela sua alta capacidade de assimilação de tais nutrientes. A alteração que ocorre nesse ambiente enriquecido é consequência do processo de eutrofização que interfere na qualidade da água dos mananciais, sendo preocupante aqueles destinados à abastecimento público.

A maior preocupação no que se diz respeito às cianobactérias em corpos d'água, não são as florações em si, mas sim a capacidade que algumas espécies têm de produzir metabólitos secundários tóxicos – as cianotoxinas. A liberação dessas toxinas para o ambiente durante a senescência ou lise celular, acarreta em danos à saúde da população. Produzidas por diversas espécies de cianobactérias, as microcistinas são cianotoxinas que possuem habilidades para atravessar as membranas na ausência de um transporte ativo. No homem, sua entrada nos hepatócitos dá-se por meio dos transportadores de ácidos biliares, causando inibição das enzimas fosfatases 1 e 2A, com consequente hiperfosforilação das proteínas e desorganização do citoesqueleto. Esta desorganização leva à retração dos hepatócitos, o que, por sua vez, acarreta retração dos capilares e aumento dos espaços intercelulares, ao passo que o sangue passa a fluir por estes espaços formados, podendo provocar lesões teciduais e hemorragia hepática (PEGRAM et al., 2008; JI et al., 2011).

A remoção de microcistinas da água de abastecimento a partir do tratamento do tipo convencional (comumente empregado) em todo Brasil, é considerada efetiva quando estas toxinas se encontram na forma intracelular. No entanto, o mesmo tratamento não é satisfatório no caso da cianotoxina encontrar-se na forma dissolvida. A dificuldade de remoção de microcistinas dissolvidas pelos sistemas de tratamentos usualmente empregados, tem intensificado a busca por tecnologias operacional e economicamente viáveis para o efetivo cumprimento da legislação vigente, no que tange à concentração dessa cianotoxina em água de abastecimento (DI BERNARDO et al., 2010). Neste caso, os processos oxidativos avançados (POA's) constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como propícias, produzindo radicais livres de hidroxilas (OH[•]), os quais são tradicionalmente considerados como espécies ativas, responsáveis pela reação rápida de moléculas orgânicas. Tais radicais dão início à uma série de reações de degradação que podem resultar em espécies inoculas, tipicamente dióxido de carbono e água (SHARMA et al., 2012), ou seja, transformam os poluentes em fragmentos, possibilitando até a completa mineralização destes.

O processo de fotocátalise homogênea utilizando UV/H₂O₂ consiste na formação de radicais hidroxila obtidos através da fotólise do peróxido de hidrogênio pela radiação ultravioleta. A reação é caracterizada pela clivagem homolítica de uma molécula de peróxido de hidrogênio, através da ação da radiação UV de comprimentos de onda menores que 280 nm, com formação de dois radicais hidroxila, segundo a Equação 1:



O radical OH[•] é um forte agente oxidante, muito reativo e de reduzida seletividade, sendo eficiente na degradação de diferentes poluentes, dentre eles as microcistinas. O uso deste processo oferece algumas vantagens: o H₂O₂ é um oxidante comercialmente acessível pelo baixo custo, termicamente estável e pode ser armazenado no próprio local, desde que os devidos cuidados sejam respeitados. Como possui altíssima solubilidade em água, não existem problemas de transferência de massa associados aos gases como, por exemplo, no caso do ozônio, pois os produtos da oxidação são geralmente compostos oxigenados de baixo peso molecular, os quais são facilmente biodegradados ou, em alguns casos, os compostos orgânicos são reduzidos a dióxido de carbono e água (SOUZA et al., 2014).

Segundo Antonopoulou et al. (2014), a combinação de um processo oxidativo avançado (POA) com processos físico-químicos convencionais aplicados ao tratamento de água de um reservatório eutrofizado é uma solução eficaz e segura para obtenção da água potável. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a degradação de microcistina–LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂).

MATERIAIS E MÉTODOS

Cultivo de *Microcystis aeruginosa*

A cepa de *Microcystis aeruginosa* (Word Data Center Microorganisms 835), produtora de microcistina-LR, foi fornecida pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos – São Paulo. As células da cianobactéria foram cultivadas no Laboratório de Química Sanitária e Ambiental (LAQUISA) localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico – EXTRABES e incubadas em tubos de ensaio (20 mL) e frascos cônicos (500 mL) contendo meio líquido ASM-1 estéril (pH 8.0 ± 0.1), mantido sob condições controladas de aeração, temperatura (23 ± 1 °C), foto-período de 12 horas e intensidade luminosa aproximada de 1.200 Lux, com auxílio de lâmpadas tubulares fluorescentes de 40 W (MOREIRA et al., 2011). O crescimento celular foi monitorado com a contagem das células utilizando o microscópio invertido, seguindo o método de sedimentação de Uthermöhl (1958) até atingirem crescimento exponencial na ordem de 10⁶ cel.mL⁻¹, o qual se alcançou após 15 a 18 dias de cultivo.

Extração de microcistina – LR

Após o crescimento exponencial, o cultivo foi submetido ao ciclo de lise para a liberação da toxina microcistina-LR através, de um ciclo de congelamento e descongelamento três vezes consecutivos. Após a lise celular, realizou-se a quantificação de cianotoxina produzida por método de quantificação de microcistina –LR validado (ALBUQUERQUE, 2017) em CLAE-EM.

Preparação da água de Estudo (AE)

A água bruta (AB) utilizada para constituição da água de estudo (AE) com a qual se realizaram os experimentos, foi proveniente do Reservatório Saulo Maia, localizado no município de Areia – PB, Brasil. O

mesmo, é fonte de água de abastecimento da rede pública servindo Areia/PB e outras cidades circunvizinhas, este reservatório foi escolhido devido a sua condição eutrófica e ocorrência de frequentes florações de cianobactérias.

Inicialmente, foram preparados 12 L de água de estudo (AE). Para isto, utilizou-se 9.2 L da água bruta do reservatório Saulo Maia e 2.8 L do cultivo lisado de *Microcystis Aeruginosa* objetivando uma concentração final na água de estudo de 10 µg.L⁻¹ de microcistina-LR. Esta concentração foi escolhida porque representa uma situação extrema de florescimento de cianobactérias (CHOW et al., 1999; JURCZAK et al., 2005; BROOKE et al., 2006). No entanto, devido à concentração elevada de matéria orgânica da água bruta, houve efeito de matriz da amostra, obtendo uma concentração final de 3 µg.L⁻¹ de microcistina-LR. A matriz da amostra apresentou componentes que interferiram no desempenho da medição por CLAE-EM, comprometendo o resultado.

Parâmetros analíticos

As características físico-químicas da água bruta (AB), água de estudo (AE) e pós tratamento foram avaliadas de acordo com os métodos 4500-B (pH), 2550-A (temperatura), 2320-B (alcalinidade), 2340-C (dureza), 2130-B (turbidez), 5310-B (carbono orgânico total), 2120-C (cor aparente), 2120-C (cor verdadeira), 2510-B (condutividade) 10200-H (clorofila-a), 2510-B (potencial redox), obedecendo as recomendações do Standard Methods Examination (APHA, 2012). Para avaliação do carbono orgânico total (COT) utilizou-se o método TOC DIFF, em um analisador de carbono da marca Analytik Jena MC 3100. O peróxido residual foi identificado por método validado por Ramos et al., (2016) e a concentração da microcistina-LR e os subprodutos produzidos, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (CLAE-EM).

Sistema Experimental

O sistema experimental foi construído em escala piloto nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES), compreendendo as etapas do Tratamento Convencional e Processo Oxidativo Avançado (UV/H₂O₂).

Procedimento experimental

O procedimento experimental foi dividido em três etapas: a primeira etapa foi constituída por ensaios de bancada de coagulação, floculação e sedimentação com o uso de Jar Test. Esses ensaios foram desenvolvidos para avaliação preliminar das melhores dosagens do coagulante sulfato de alumínio e do pH de coagulação. Com a dosagem ótima de Sulfato de Alumínio (50 mg.L⁻¹) e pH inicial (6.8) de coagulação definido pelo diagrama de coagulação realizaram-se os ensaios que simularam o tratamento convencional da água. Foram adicionados 24 mL de Sulfato de Alumínio em 12 L da água de estudo (AE), que seguiu as etapas coagulação, floculação e sedimentação. O processo de filtração foi realizado em um filtro de areia,

confeccionado em tubo PVC apresentando 1 m de comprimento e 0.1 m de diâmetro interno (Figura 1).

O filtro foi monitorado em fluxo descendente e taxa de filtração de 143.25 m³.m⁻².d⁻¹, preenchido com meio filtrante composto por 40 cm de areia disposto, com granulométrica entre 0.42 e 0.6 mm e 10 cm de pedregulhos em coluna, objetivando manter a pressão necessária, para produzir melhores resultados em termos da qualidade da água filtrada.

Após o tratamento convencional, a água de estudo (AE) foi conduzida ao reator fotocatalítico (Figura 2) para realização dos ensaios de oxidação. O reator era constituído de um cano de PVC, um tubo de quartzo e uma lâmpada UVC. O tubo de quartzo foi acoplado no interior do reator por um orifício situado na extremidade superior, a lâmpada funcionou emitindo radiação através do tubo de quartzo. As dimensões do reator foram de 51 cm de altura e 7.5 cm de diâmetro. A lâmpada utilizada foi do tipo germicida, com 15 w de potência e comprimento de 48 cm (Figura 2).

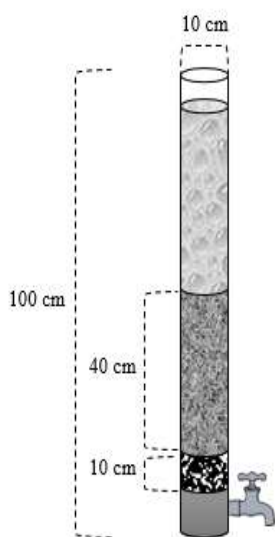


Figura 1: Filtro de areia.

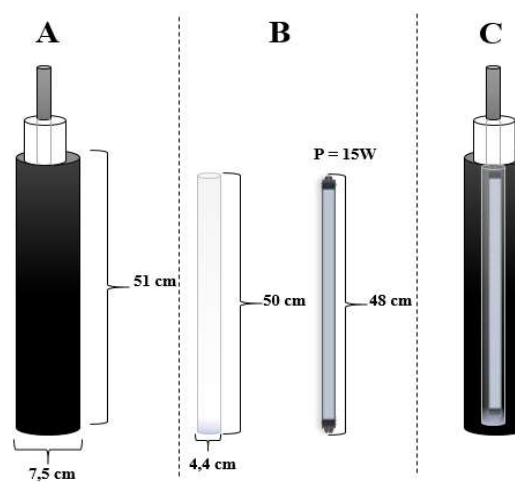


Figura 2: Estrutura do reator fotocatalítico. Em (A) Dimensões da estrutura externa do reator, (B) Dimensões do tubo de quartzo e lâmpada UV (C) reator com tubo de quartzo e lâmpada UV.

O reator operou em sistema de “fluxo contínuo”, em que a água de estudo (AE) era adicionada e conduzida por mecanismo de recirculação com auxílio de uma bomba de pulso. Foram realizados seis ensaios, aplicando-se dosagens de 5, 25, 50, 100, 500 e 1000 mM de H₂O₂ e tempos de oxidação de 0, 2.5, 5, 15, 30 45 e 60 minutos. A literatura descreve que o processo UV/H₂O₂ ocorre com maior taxa de conversão em pH básico (ALVAREZ et al., 2016), desta forma, o pH inicial para todos ensaios foi ajustado em 8, com adição de solução de NaOH 0.1 mol.L⁻¹. O efluente tratado foi recolhido por uma válvula superior e realizado o monitoramento dos parâmetros analíticos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da água bruta (AB) e água de estudo (AE) bem como os parâmetros monitorados durante o tratamento convencional da água estão apresentados na Tabela 1. Como observado, o pequeno acréscimo aos valores dos parâmetros de turbidez, cor aparente e verdadeira foi favorecido quando adicionado à água bruta (AB) o extrato de células lisadas de *Microcystis aeruginosa*, que apresentou uma

concentração bastante elevada de matéria orgânica, pigmentos e restos celulares da cianobactéria.

Tabela 1: Caracterização da água bruta e de estudo e parâmetros monitorados durante o tratamento convencional da água.

PARÂMETROS	AB	AE	AC	AD	AF
Médias					
pH	7.4	7.2	6.8	6.7	6
Alcalinidade Total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	60.8	52	36.6	41.8	36.8
Dureza Total (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	23	30	38	40	32
Turbidez (uT)	20.5	26.9	44.4	18.4	0.8
Cor aparente (uH)	41.6	50,0	55	45	25
Cor verdadeira (uH)	20	25	30	24	5
Clorofila (mg.L ⁻¹)	49.03	60.65	22.56	16.85	10.03
COT (mg.L ⁻¹)	3.06	9.9	4.15	3.42	2.88
Microcistina – LR (µg.L ⁻¹)	3	3.6	3.6	3.6	3.5

AB: água bruta. **AE:** água de estudo. **AC:** água coagulada. **AD:** água decantada. **AF:** água filtrada

A concentração do carbono orgânico total (COT) na água de estudo (AE) foi 3 (três) vezes maior que a água bruta (AB), fato resultante também da adição de células lisadas do cultivo. O valor do COT indica a concentração de matéria orgânica natural no ambiente aquático, sendo resultado da presença de compostos orgânicos que são derivados principalmente da decomposição de resíduos de vegetais e animais (SILLANPÄÄ et al., 2018).

A água bruta (AB) apresentou uma concentração de microcistina –LR 3 (três) vezes maior que o Valor Máximo Permitido (VMP) da Portaria de nº 005/2017 anexo XX, sendo, porém, um valor encontrado com frequência em ambientes lênticos eutrofizados, o que indica riscos sérios à saúde humana. Pôde-se constatar que devido ao efeito de matriz do parâmetro de seletividade pelo método analítico de identificação por CLAE-EM, a água de estudo (AE) não apresentou aumento significativo com a adição do cultivo lisado de células de *Microcystis aeruginosa*.

O valor médio de turbidez na água de estudo (AE) foi de 26.9 uT e, após os processos de coagulação, floculação e sedimentação, esse valor reduziu a 18.4 uT (AD). Nas condições de coagulação utilizadas, observou-se que a remoção de turbidez foi superior à da cor verdadeira, indicando, provavelmente, que a presença de algas ou outros componentes orgânicos, como o cultivo lisado, passíveis de conferir cor à água de estudo, foram os responsáveis por tal comportamento.

Após a passagem pelo filtro de areia, a turbidez remanescente apresentou o valor 0.8 uT, o que promoveu um percentual de remoção de 97% para a dosagem de 50 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio e pH de coagulação de 6.8. Sabe-se que a eficiência da etapa da filtração é avaliada pela redução da turvação da água. Convém que a turvação na saída dos filtros esteja entre 0,06 – 0,10 uT. Se o resultado for superior a 0,10 uT, normalmente deve-se à não eficácia das etapas anteriores, nomeadamente a coagulação, floculação e flotação. Contudo, nesta etapa de tratamento, não foi satisfatória a remoção da microcistina–LR.

Ensaio de Oxidação (UV/H₂O₂)

pH

A estabilidade do H₂O₂ varia em função do pH e da temperatura. Em altas temperaturas e meio alcalino há favorecimento da sua decomposição. No entanto, este composto foto reativo sofre interferência negativa na produção de OH[•] quando utilizado em excesso.

Neste estudo, houve variação significativa do pH em função do tempo avaliado (Figura 3). Após 30 minutos de oxidação, os ensaios utilizando as maiores dosagens (100, 500 e 1000 mM de H₂O₂) no reator fotocatalítico atingiram pH ácido. A dosagem de 1000 mM de H₂O₂ adicionada na água de estudo, apresentou maior eficiência de redução do pH em 60 minutos. Estes resultados são próximos aos observados por LI et al., 2009, que observaram alta taxa de degradação de microcistina-LR quando uma concentração de 3 mM de H₂O₂ foi utilizada. Os autores relatam que condições de pH neutro e ácido são mais apropriadas para a degradação da microcistina-LR.

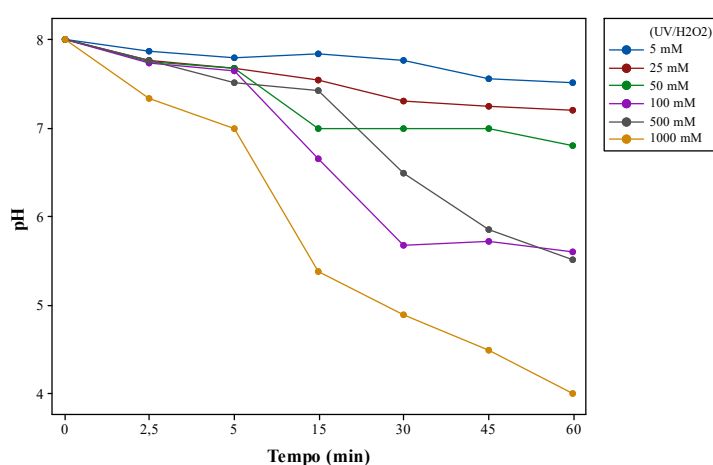


Figura 3: Variação do pH em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico.

Potencial redox

O potencial redox é um importante indicador para reações de oxidação, uma vez que ele indica a tendência de reação redox no meio. Na Figura 4, as reações da fotocatalise com peróxido de hidrogênio apresentaram o valor máximo de geração de radicais OH[•] aos 60 min de reação com dosagem de 1000 mM de H₂O₂.

Souza et al. (2010) descreve que, quanto maior o potencial redox no meio reacional, maior será a capacidade deste meio para oxidar a matéria orgânica. Nas reações conduzidas em meio básico, o aumento do potencial redox está associado ao decaimento do pH, e este fato foi observado neste estudo, uma vez que, o decréscimo do potencial redox ocorreu nos primeiros minutos avaliados nas dosagens de 25 e 50 mM de H₂O₂. Este fato deve ter sido ocasionado devido ao consumo das radicais hidroxilas nas reações de oxidação, diminuindo, assim, o potencial redox do meio. Alvarez et al. (2016) e Crittenden et al. (1999) relataram que este é um comportamento típico da reação UV/H₂O₂, uma vez que as rotas moleculares da fotólise de H₂O₂ e das oxidações realizadas pelos radicais OH[•] estão diretamente ligadas ao pH do meio reacional.

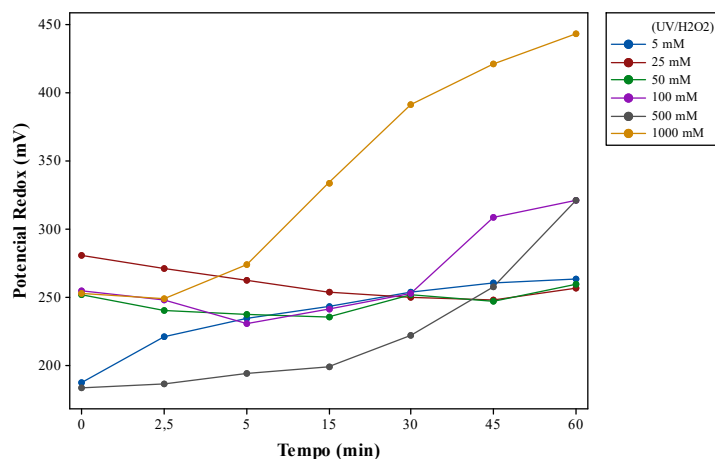


Figura 4: Variação do potencial redox em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico.

Microcistina-LR

Dos seis tratamentos realizados, apenas aquele com a adição de 1000 mM de H₂O₂ à água, após 15 minutos de oxidação (Figura 5) conseguiu atingir o valor de 1 µg.L⁻¹ exigido pela Portaria de nº 005/2017 anexos XX para os padrões de potabilidade, do Ministério de Saúde Brasileiro. Aos 60 minutos do processo oxidativo, a fotólise (UV/H₂O₂) promoveu uma remoção de 83.3% da microcistina, para esta mesma dosagem de H₂O₂ que apresentou o valor final de aproximadamente 0.5 µg.L⁻¹ de microcistina-LR.

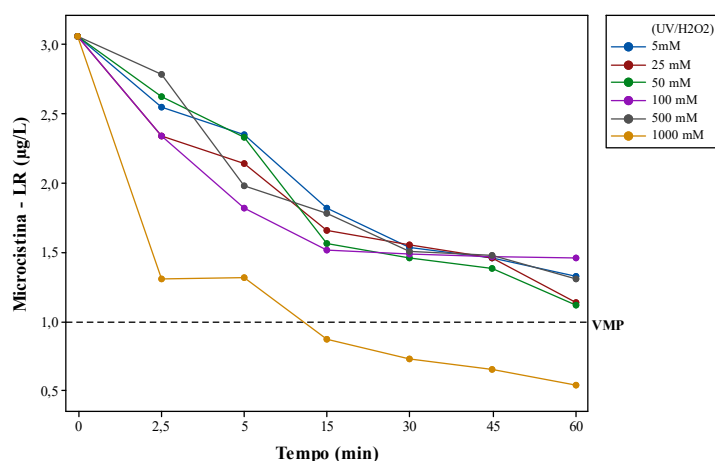


Figura 5: Variação de microcistina-LR em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico.

Em estudo similar, He et al. (2012) utilizaram uma concentração inicial de 1 mM de microcistina-LR e obtiveram uma remoção de 93.9%, sob influência de radiação UV de 80 mJ/cm² e uma concentração de H₂O₂ de 882 mM. Estes mesmos autores, em 2015, investigaram a degradação das variantes LR, RR, YR e LA de microcistina presentes em água por processos apenas UV, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈⁻² e UV/HSO₅, constatando que a fotólise direta (254 nm) limitou a degradação de microcistinas, enquanto que a adição de um oxidante melhorou significativamente a eficiência de degradação com uma ordem de UV/H₂O₂ > UV/S₂O₈⁻² > UV/HSO₅ para 3 µg.L⁻¹ de microcistina-LR e 1 mM de H₂O₂. A remoção de microcistina-LR por UV/H₂O₂ pareceu ser mais rápida. Ainda foi demonstrado neste estudo, que os aminoácidos variáveis na estrutura das microcistinas influenciaram não apenas a cinética de degradação, mas também sobre os mecanismos de reação preferíveis para a oxidação.

Consoante a isso, Freitas et al. (2013), avaliaram a eficácia da degradação de microcistina-LR por foto-Fenton solar, UV-A, foto-Fenton e UV-C/H₂O₂. A degradação de microcistina-LR foi monitorada por CLAE-EM e os parâmetros cinéticos foram calculados para todos os sistemas avaliados. Os resultados demonstraram que UV-C/H₂O₂ foi o método mais eficiente, mostrando uma redução de mais de 90% da microcistina-LR inicial após 5 min de reação. Enquanto, foto-Fenton solar/UV-A tiveram um decréscimo na taxa de 88 e 76% após o mesmo tempo, respectivamente.

Huo et al. (2015), investigaram o efeito do H₂O₂ sobre a integridade celular de *Microcystis aeruginosa*, e sobre a liberação e degradação de microcistinas expostas ao espectro de luz solar fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão. Mais de 99% das células *Microcystis aeruginosa* foram rompidas ou danificadas em 3 h para todos os tratamentos, e a liberação de microcistinas para a amostra foi estreitamente correlacionada com a perda da integridade da célula.

Peróxido Residual

As leituras de peróxido residual para as dosagens avaliadas, indicaram valores abaixo do limite de quantificação do método, que é 2.17 mg/L, equivalente a 0.016 mM (Figura 6). Svrcek et al. (2004), utilizando processo (UV/H₂O₂) avaliaram fatores como diferentes dosagens de H₂O₂, concentração de matéria orgânica e alcalinidade em água com microcistina-LR. A degradação de toxina foi superior a 90% em 30 minutos, o que originou uma elevada concentração de H₂O₂ residual, que não é desejável para água potável, sendo necessário um controle constante deste oxidante. Deve ser adicionada uma quantidade suficiente de H₂O₂, de forma que seja absorvida em aproximadamente 30% de radiação UV, com comprimentos de onda entre 200 e 300 nm.

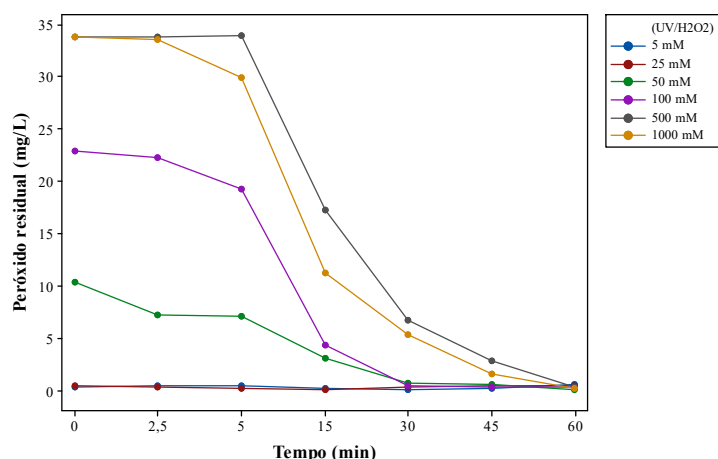


Figura 6: Variação do peróxido residual em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico

Carbono Orgânico Total e Cor

Com aumento da concentração de H₂O₂ adicionada no reator, a matéria orgânica remanescente foi reduzida gradativamente. O COT da água de estudo (AE) apresentou uma concentração inicial de 9.9 mg/L e após 60 minutos de degradação no reator, o tratamento T6 [1000mM (UV/H₂O₂)] reduziu a 0.98 mg.L⁻¹ ocasionando assim, uma remoção de 90.1% e para cor verdadeira 100% (Figura 7). Em resultados observados

por He et al. (2015), a presença de alcalinidade com concentração (89.6-117.8 mgCaCO₃.L⁻¹) e MO de ~ 9.5 mg.L⁻¹ – representada pelo COT, contribuíram para uma diminuição significativa na taxa de degradação de microcistina-LR.

Segundo Martín et al. (2001), o processo UV/H₂O₂ é eficiente na remoção de cor em águas contaminadas, sendo relacionado a sua remoção com a redução do COT. Isto realmente pôde ser observado, uma vez que quando houve a redução de cor também reduziu a concentração de COT, demonstrando ser um processo eficaz de degradação de compostos orgânicos.

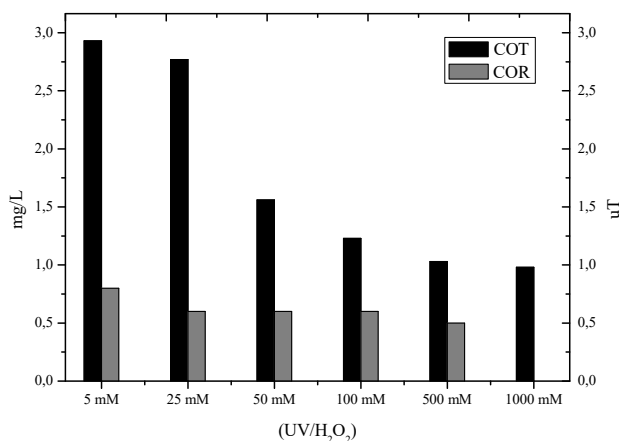


Figura 7: Concentração de Carbono Orgânico Total e Cor Verdadeira para as dosagens utilizadas no reator fotocatalítico.

Subprodutos formados após o processo da oxidação da Microcistina-LR

Variáveis como o tipo de oxidante, pH do meio, água matriz e dosagem de oxidante podem influenciar os tipos de intermediários de oxidação de MC-LR gerados, além do favorecimento para uma rota de reação em detrimento de outra. Neste ponto, a avaliação dos produtos de transformação ganha importância ao ampliar o entendimento da eficiência geral para a degradação de poluentes ambientais.

O espectro da fragmentação da molécula de microcistina – LR obtido no tratamento representado pela dosagem de 1000 mM de H₂O₂, promoveu a remoção de 83.3% da toxina estudada. Os fragmentos identificados para esta dosagem, apresentaram razões massa/carga (m/z) iguais a 69, 87, 135, 159, 213, 286, 374, 445, 553, 558, 682, 778, 866, 967 e 995 (Figura 8) e mostraram-se presentes em pequenas variações de intensidade relativa nos outros 5 tratamentos realizados.

De acordo com Wu et al. (2016) existem 3 áreas sujeitas a oxidação em microcistinas: a ligação dupla na metade MDHA; a ligação dupla conjugada na metade de ADDA (aminoácido único das microcistinas); e ainda a cadeia lateral que varia consoante os aminoácidos. Segundo esses autores, dentre esses aminoácidos variantes, apenas as cadeias da arginina e a tirosina são potencialmente vulneráveis à oxidação.

A microcistina-LR apresenta uma estrutura complexa e a alta eficiência de degradação pelo processo UV/H₂O₂ pode ser atribuída pela clivagem das ligações peptídicas (CHANG et al., 2015). Neste estudo, foram gerados cinco compostos com fórmulas químicas: C₄₉H₇₄N₁₀O₁₂, C₄₀H₆₃N₁₀O₁₁, C₂₉H₄₇N₉O₁₀, C₉H₁₄N₂O₄, C₆H₁₂N₄O, para a massa/carga de 995, 860, 681, 213 e 160 respectivamente. Foi verificado, ainda, que a maior

parte dos intermediários tinha a estrutura cíclica intacta e ao decorrer da degradação, os intermediários foram sendo linearizados e os peptídeos com massa molar mais baixas puderam ser identificados pela clivagem da porção MeAsp e L-Arg.

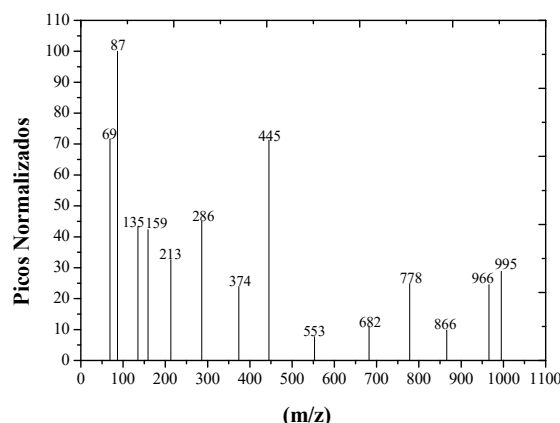


Figura 8: Espectro de fragmentação da microcistina-LR obtido do tratamento utilizando 1000 mM de H₂O₂/UV.

Zong et al. (2012) observaram os subprodutos formados após a oxidação de microcistina-LR exposta a também a UV/H₂O₂, e obtiveram sete tipos de microcistina-LR-OBPs, com as fórmulas químicas de C₄₉H₇₄N₁₀O₁₃, C₄₉H₇₆N₁₀O₁₄, C₄₉H₇₈N₁₀O₁₆, C₄₉H₇₆N₁₀O₁₅, C₃₇H₅₈N₁₀O₁₂, C₃₃H₅₄N₁₀O₁₂ e C₃₄H₅₄N₁₀O₁₂. O anel aromático e o dieno conjugado em Adda e a ligação C-C em Mdha foram os principais locais-alvo de oxidação. Enquanto, CHANG et al. (2015) identificaram os fragmentos de íons m/z 70,135,160, estes são caracterizados como [MeAsp + H]⁺ e/ou [L-Arg + H]⁺ por estarem relacionado à decomposição do grupo.

Verificando as vias de remoção e degradação da microcistina-LR por fotólise UV-B e processo UV-B/H₂O₂, Moon et al. (2017) constataram que processo UV/H₂O₂ foi mais eficiente que a fotólise UV-B para remoção de microcistina-LR. Oito subprodutos foram identificados na fotólise UV-B: (414.3, 417.3, 709.6, 428.9, 608.6, 847.5, 807.4 e 823.6), e onze subprodutos foram identificados no processo UV-B/H₂O₂: (707.4, 414.7, 429.3, 445.3, 608.6, 1052.0, 313.4, 823.6, 357.3, 245.2 e 805.7). A maioria dos subprodutos apresentou valores menores do que a própria microcistina-LR, durante ambos os processos, exceto para o valor de 1052.0 durante a fotólise UV-B. A clivagem de ligação e rearranjo de elétrons intramoleculares por par de elétrons no átomo de nitrogênio foram as principais reações durante as fotólises.

Concentrações de 60, 150, 240 e 300 mM de H₂O₂ associadas a uma lâmpada UV-C de mercúrio de baixa pressão (253.7 nm) nos tempos 20, 40, 80 e 120 minutos, respectivamente, foram utilizadas por Wang et al. (2015), que permitiram à avaliação dos efeitos combinados da radiação UV-C e do H₂O₂ sobre as estruturas fisiológicas e morfológicas de *Microcystis aeruginosa*, bem como sua toxicidade. A radiação UV-C atuou diretamente sobre os componentes da membrana intracelular. O H₂O₂ induziu um forte efeito oxidativo sobre os lipídios da membrana, promovendo a sua degradação. Foi comprovada, portanto, a eficiência na remoção de microcistina-LR extracelular e intracelular, demonstrando que este tratamento é um método adequado para o controle da floração de cianobactérias em relação à remoção e eficiência de tratamento para potabilização da água.

CONCLUSÕES

Os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração mostraram-se eficientes, com remoção em 80% de cor verdadeira e 97% de turbidez para dosagem de 50 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio e pH de coagulação de 6.8. Contudo, não promoveu a remoção de microcistina – LR. A dosagem de peróxido de hidrogênio influenciou o processo de oxidação, tendo-se obtido melhores eficiências de remoção em uma determinada concentração de oxidante. Com uma aplicação de 1000 mM de H₂O₂ em 60 min de irradiação UV em um reator cilíndrico, o processo UV/H₂O₂ apresentou eficiência de 83.3% de degradação de microcistina – LR, evidenciando a degradação da toxina em estudo.

O método empregado para análise da oxidação da microcistina-LR utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas mostrou-se uma técnica altamente sensível e rápida na detecção de fragmentos resultantes da oxidação de (UV/H₂O₂) comprovando a eficácia do tratamento.

Os resultados demonstram que a combinação do tratamento convencional aliado a fotólise de H₂O₂/UV é eficaz na redução da concentração de microcistina-LR para níveis compatíveis com legislação corrente. No entanto, ressalta-se que a oxidação da molécula de MC-LR promoveu a formação secundária de diversos compostos, devido aos fragmentos de molécula ainda presentes, que possuem igual, maior ou não toxicidade do composto original. Dessa forma, é de fundamental importância a realização de testes de toxicidade nas amostras de água potável antes de sua distribuição pela rede. Estes testes deverão ser incorporados no controle de qualidade da ETA, assim como atualmente são parâmetros de controle pH, turbidez, cor aparente e coliformes totais.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. V. D. C.. **Avaliação da degradação de Microcistina-LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido por Processo Oxidativo Avançado (POA)**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa, 2017.

ALVAREZ, B. L.; VILLEGAS-GUZMAN, P.. Degradation of a Toxic Mixture of the Pesticides Carbofuran and Iprodione by UV/H₂O₂: Evaluation of Parameters and Implications of the Degradation Pathways on the Synergistic Effects, **Water Air Soil Pollut**, p.227-215, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11270-016-2903-2>

ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, D.; LAMBROPOULOU, I.; KONSTANTINO, A.. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water research**, n.53, p.215-234, 2014. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.028>

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017**. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília: MS, 2017.

BROOKE, S.; NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B.; KLASS, G.. Decrease in toxicity of microcystins LA and LR in drinking water by ozonation. **Toxicon**, n.48, p.1054–1059, 2006. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.toxicon.2006.08.010>

CHANG, J.; CHEN, Z. L.; WANG, Z.; KANG, J.; CHEN, Q.; YUAN, L.; SHEN, J. M.. Oxidation of microcystin-LR in water by ozone combined with UV radiation: The removal and degradation pathway. **Chemical Engineering Journal**, n.276, p.97-105, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.070>

CHOW, C. W. K.; DRIKAS, M.; HOUSE, J.; BURCH, M. D.; VELZEBOER, R. M. A.. The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v.33, p.3253–3262, 1999. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00051-2](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00051-2)

CRITTENDEN, C. J.; SHUMIN, M. H.; HAND, D. W.. A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor, **Water Reserch**, v.33, p.2315-2328, 1999. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00448-5](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00448-5)

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A. D. B.. **Florações de algas e de cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento**. 2 ed. São Carlos: LDiBe, 2010.

- FREITAS, A. M.; SIRTORI, C.; LENZ, C. A.; ZAMORA, P. G. P.. Microcystin-LR degradation by solar photo-Fenton, UV-A/photo-Fenton and UV-C/H₂O₂: a comparative study. **Photochem Photobiol Sci**, p.696-702, 2013. DOI: <http://doi.org/10.1039/c2pp25233c>
- HE, X.; LA CRUZ, A. A.; HISKIA, A.; KALOUDIS, T.; O'SHEA, K.; DIONYSIOU, D. D.. Destruction of cyanotoxin microcystins by UV-254 nm based direct photolysis and advanced oxidation processes (AOPs): Influence of variable amino acids on the degradation kinetics and reaction mechanisms. **Water Research**, v.74, p.227-238, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.011>
- HE, X.; PELAEZ, M.; WESTRICK, J. A.; O'SHEA, K. E.; HISKIA, A.; TRIANTIS, T.; KALOUDIS, T.; STEFAN, M. I.; LA CRUZ, A. A.; DIONYSIOU, D. D.. Efficient removal of microcystin-LR by UV-C/H₂O₂ in synthetic and natural water samples. **Water research**, v.46, p.1501-1510, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.009>
- HUO, X.; CHANG, D.-W.; TSENG, J.-H.; BURCH, M. D.; LIN, T.-F.. Exposure of *Microcystis aeruginosa* to Hydrogen Peroxide under Light: Kinetic Modeling of Cell Rupture and Simultaneous Microcystin Degradation. **Environmental Science & Technology**, v.49, n.9, p.5502-5510, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.est.5b00170>
- JI, Y.; LU, G.; CHEN, G.; HUANG, B.; ZHANG, X.; SHEN, K.; WU, S.. Microcystin-LR Induces Apoptosis via NF-κB/iNOS Pathway in INS-1 Cells. **International Journal of Molecular Sciences**, v.12, n.7, p.4722-4734, 2011. DOI: <http://doi.org/10.3390/ijms12074722>
- JURCZAK, T.; TARCZYNSKA, M.; IZYDORCZYK, K.; MANKIEWICZ, J.; ZALEWSKI, M.; MERILUOTO, J.. Elimination of microcystins by water treatment processes: examples from Sulejow Reservoir, Poland. **Water Research**, v.39, p.2394-2406, 2005. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.031>
- LI, L.; GAO, N. Y.; DENG, Y.; YAO, J. J.; ZHANG, K. J.; LI, H. J.; YIN D. D.; OU, H. S.; GUO, J. W.. Experimental and model comparisons of H₂O₂ assisted UV photodegradation of Microcystin-LR in simulated drinking water. **Journal of Zhejiang University Science**, v.10, p.1660-1669, 2009. DOI: <http://doi.org/10.1631/jzus.A0820642>
- MARTÍN, C. A.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E.. Water decolorization using UV radiation and hydrogen peroxide: a kinetic study. **Water Science and Technology**, v.44, n.5, p.53-60, 2001.
- MOON, T. K.; KIM, M. K.; KIM, J.; CHOI, K. D.; ZOH, K.-D.. Degradation mechanisms of Microcystin-LR during UV-B photolysis and UV/H₂O₂ processes: Byproducts and pathways. **Chemosphere**, v.185, p.1039-1047, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.104>
- MOREIRA, I. C.; BIANCHINI JUNIOR, I.; VIEIRA, A. A. H.. Decomposition of dissolved organic matter released by an isolate of *Microcystis aeruginosa* and morphological profile of the associated bacterial community. **Brazilian Journal of Biology**, v.71, p.57-63, 2011. DOI: <http://doi.org/10.1590/S1519-69842011000100009>
- PEGRAM, R. A.; HUMPAGE, A. R.; NEILAN, B. A.; RUNNEGAR, M. T.; NICHOLS, T.; THACKER, R. W.; PFLUGMACHER, S.; ETHERIDGE, S. M.; LOVE, A. H.. Cyanotoxins Workgroup Report. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, n.619, p.317-381, 2008. DOI: http://doi.org/10.1007/978-0-387-75865-7_15
- SHARMA, V. K.; TRIANTIS, T. M.; ANTONIOU, M. G.; HE, X.; PELAEZ, M.; HAN, C.; DIONYSIOU, D. D.. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review. **Separation and Purification Technology**, v.91, p.3-17, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.018>
- SILLANPÄÄ, M.; CHAKER-NCIBI, M.; MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. **Chemosphere**, n.190, p.54-71, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>
- SVRCEK, C.; SMITH, D. W.. Cyanobacterial toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. **Journal of Environmental Science**, v.3, p.155-185, 2004. DOI: <http://doi.org/10.1139/s04-010>
- SOUZA, I. D.; FAZA, L. P.; JUSTO, R. M.. **POA Processos Oxidativos Avançados**. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.
- SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S.. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmacêutica. **Revista Processos Químicos**, v.4, n.7, p.59-67, 2010. DOI: <http://doi.org/10.19142/rpq.v4i7.108>
- UTHERMÖHL, H.. On the perfecting of quantitative phytoplankton method. **Int. Ass. Theor. Appl. Limnol Commun.**, v.9, 1958.
- WANG, B.; WANG, X.; HU, Y.; CHANG, M.; BI, W.; HU, B.. The combined effects of UV-C radiation and H₂O₂ on *Microcystis aeruginosa*, a bloom-forming cyanobacterium. **Chemosphere**, v.141, p.1-10, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.020>
- WU, Q. A. C.; WEI, Y. B.; LIU, C. A.; LIA, C.; YU, L. A.; ZHAO, S. D.; LI, G. A.. Microcystin-LR exposure induces developmental neurotoxicity in zebrafish embryo. **Environmental Pollution**, v.213, p.793-800, 2016. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.048>
- ZONG, W., SUN, F., SUN, X.. Oxidation by-products formation of microcystin-LR exposed to UV/H₂O₂: Toward the generative mechanism and biological toxicity. **Water Research**, n.47, p.1-9, 2012. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.037>