

FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA (UV/H₂O₂) NA DEGRADAÇÃO DE MICROCISTINA – LR PRESENTES EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque¹
Amanda da Silva Barbosa Cartaxo²
Petra Rucielle Medeiros Marinho³
Valderi Duarte Leite⁴
Wilton Silva Lopes⁵

RESUMO

A utilização de Processos Oxidativos Avançado (POAs) têm apresentado grande eficiência no tratamento de águas eutrofizadas e conseqüentemente na degradação de microcistina-LR e na redução da toxicidade. A combinação entre a fotólise ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é um dos POAs mais adequados para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas, uma vez que esse processo ocorre de forma espontânea na natureza. Este estudo faz uma revisão sobre a utilização da fotocatalise homogênea (UV/ H₂O₂), na degradação de microcistina – LR presentes em águas destinadas a abastecimento público, avaliando seus conceitos, características, vantagens e desvantagens no tratamento de água. Neste estudo utilizou-se como metodologia, a revisão de literatura de cunho qualitativo descritivo, que possibilitou um aprofundamento sobre o tema proposto. Comparando a eficiência de remoção de microcistinas pelos processos oxidativos avançado foi constatado que o processo UV/ H₂O₂ foi capaz de degradar a microcistina-LR em poucos minutos, comprovando a eficácia do tratamento. 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. 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, como a hepatotoxina MC-LR.

Palavras-chave: Tecnologias avançadas, Tratamento de água, Cianotoxinas, *Microcystis aeruginosa*, MC-LR.

¹ Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, virginia.albuquerque@yahoo.com.br;

² Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, amandauepbio@gmail.com;

³ Graduanda em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade Estadual - UEPB, petrarmm@gmail.com;

⁴ Prof. Dr. do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, mangabeiraleite@gmail.com;

⁵ Professor orientador: Dr. do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, wiltonuepb@gmail.com.

INTRODUÇÃO

A eutrofização consiste no processo de enriquecimento das águas através da entrada de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, com consequente aumento da biomassa fitoplanctônica e de macrófitas (TUNDISI, 2003). O aumento da biomassa algal em consequência deste processo, ocasiona um fenômeno conhecido de floração, que favorece a modificação da diversidade de espécies, gosto e odor desagradáveis nas águas, aumento na presença de cianobactérias – organismos fotoautotróficos capazes de produzir de toxinas e comprometimento do uso dessa água pela sociedade (VON SPERLING, 2006; TUNDISI & TUNDISI, 2008; ANSARI et al., 2011; CARVALHO et al., 2013).

A espécie *Microcystis aeruginosa* é uma das cianobactérias formadoras de florações comumente encontradas em ecossistemas eutrofizados de água doce e recebe grande atenção das pesquisas pela sua ampla distribuição geográfica em todos os continentes. Esta espécie produz a cianotoxina microcistina–LR - tipo de hepatotoxina constituída por sete aminoácidos, que pode causar intoxicações agudas e crônicas, que dependendo da dose ingerida, possibilita a morte em algumas horas ou dias.

A utilização de Processos Oxidativos Avançado (POAs) têm apresentado grande eficiência no tratamento de águas eutrofizadas e consequentemente na degradação de microcistina-LR e na redução da toxicidade. A combinação entre a fotólise ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos POAs mais adequados para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas, uma vez que esse processo ocorre de forma espontânea na natureza (CATALKAYA; KARGI, 2007; TAMBOSI, 2005; ALSHAMSI et al., 2007). Assim como em outros tipos de processos oxidativos avançados, alguns fatores podem influenciar na eficiência do processo como pH, estrutura química, concentração dos contaminantes, concentração dos oxidantes, sequestradores de radicais livres, cor, turbidez, temperatura e a presença de oxidantes auxiliares.

Diante do exposto, este estudo faz uma revisão sobre a utilização da fotocatalise homogênea (UV/ H_2O_2), na degradação de microcistina – LR presentes em águas destinadas a abastecimento público, avaliando seus conceitos, características, vantagens e desvantagens no tratamento de água.

METODOLOGIA

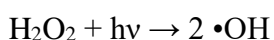
Neste estudo utilizou-se como metodologia, a revisão de literatura de cunho qualitativo descritivo, que possibilitou um aprofundamento sobre o tema proposto. Pautando-se em publicações contidas em livros, jornais e revistas nacionais e internacionais, direcionados a área científica e acadêmica, sendo realizada uma busca bibliográfica por meio das fontes constituídas nas seguintes bases de dados: Web of Science, Scopus e na biblioteca eletrônica Scientific Electronic Library Online (SciELO). As palavras chaves utilizadas para esta busca, foram: “microcistina – LR”, “processo oxidativo avançado” e “UV/H₂O₂”, publicadas no período de 2000 a 2019.

A coleta das referências que foram aplicadas neste trabalho de Revisão da Literatura, aconteceu no decorrer dos meses de julho a setembro de 2019. Após identificados os documentos, estes foram analisados e os que atenderam aos objetivos do estudo, e estiveram sido publicados nos últimos 20 anos, foram utilizados.

DESENVOLVIMENTO

Segundo ANDREOZZI et al. (2000) e ANDREOZZI et al. (2003), unindo-se o mecanismo de degradação por fotólise com radiação UV ao mecanismo químico oxidativo com H₂O₂, o tratamento híbrido H₂O₂/UV fornece, em geral, uma degradação maior do que a obtida com a aplicação dos processos separadamente.

O peróxido de hidrogênio, por ser um oxidante enérgico, a reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical hidroxila (E°=+2,80 V) é mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular (E°= +1,78V). Assim, o emprego do peróxido de hidrogênio combinado com a radiação ultravioleta (UV) (reação indireta) gera o radical hidroxila que é um agente químico com maior poder de oxidação (eq. 1).



1

A fotólise do peróxido de hidrogênio é capaz de gerar radical hidroxila que pode ser sequestrado pelos compostos orgânicos para ocorrer à oxidação e recombinar com outras espécies de radical hidroxila, formando peróxido de hidrogênio ou iniciando uma reação de degradação em cadeia (ARAÚJO et al., 2006), como mostra as equações abaixo.



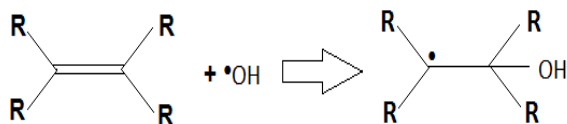
As reações descritas acima se referem ao comportamento dos radicais hidroxila, onde a equação (8), demonstra a quebra de uma molécula de H_2O_2 , gerando dois radicais hidroxila na reação de fotólise, mas existe uma forte possibilidade de ocorrer a recombinação desses radicais formando peróxido de hidrogênio novamente. Já as equações (9) a (11) descrevem o consumo de $\text{OH}\cdot$ e a diminuição da velocidade da reação de oxidação dos poluentes (TAMBOSI et al., 2005).

É importante destacar que a taxa de adição de H_2O_2 pode influenciar na mineralização, pois possui uma variação da sua estabilidade de acordo com as características do meio, como pH, temperatura e a presença de espécies reativas. O pH com valores baixos entre 2 e 5 e também entre 3 e 5 são preferidos para o processo de tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, por não apresentar efeitos de capturadores de radicais, especialmente os íons como carbonatos e bicarbonatos (GOGATE e PRANDIT, 2004).

Os radicais orgânicos são formados a partir da oxidação de compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, causada pelos radicais hidroxil (Equação 12) (NOGUEIRA et al., 2007; MARTINS, 2011). Posteriormente, o radical peróxido é formado através da adição de oxigênio molecular (Equação 13), intermediário que inicia reações térmicas em cadeia levando à degradação à CO_2 , água e sais orgânicos (BRITO & SILVA, 2012). Este tipo de reação ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos.

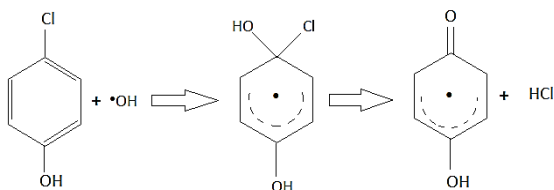


A adição eletrolítica ocorre em compostos orgânicos que contêm ligações π , sendo que o resultado dessas reações são os radicais orgânicos. (NOGUEIRA et al., 2007; MARTINS, 2011). Essas reações ocorrem geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (Equação 14).



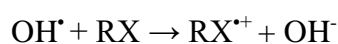
14

Os íons cloretos podem ser formados quando ocorre a rápida descloração de clorofenóis (Equação 15).



15

As reações de transferência eletrônica ocorrem em hidrocarboneto clorado. A transferência de elétrons é normalmente encontrada em reações entre radicais de íons hidroxila e inorgânicos (Equação 16) (NOGUEIRA et al., 2007; BRITO, 2012).



16

O processo UV/ H_2O_2 pode ser aplicado no tratamento e purificação das águas de abastecimento e águas residuárias, sendo utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes e também para eliminar a coloração persistente de efluentes pós tratamento biológicos, permitindo a degradação de uma série de contaminantes.

Dentre os contaminantes estudados utilizados neste processo podem-se citar: pesticidas e herbicidas, contaminantes farmacêuticos, aditivos para gasolina como o MTBE (methyl tertiary butyl ether), corantes têxteis, cianotoxinas entre outros. As principais vantagens e desvantagens desse sistema estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Vantagens e desvantagens do processo fotocatalítico UV/H₂O₂.

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

Fonte: SOUZA, 2014.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparando a eficiência de remoção de microcistinas pelos processos H₂O₂/UV e TiO₂/UV/ H₂O₂, CORNISH et al. 2000, constataram que o processo H₂O₂/UV foi capaz de degradar a microcistina-LR embora a uma taxa muito mais lenta do que a encontrada para TiO₂ /UV/ H₂O₂. Os resultados indicaram que apenas 18% de mineralização ocorreu com o sistema TiO₂ /UV/ H₂O₂. Em concentrações mais elevadas, verificou-se que o H₂O₂ concorre com a MC-LR para locais de superfície no catalisador.

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.

Investigando 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, HUO et al., 2015 observaram que 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.

Albuquerque (2017), realizou a remoção de microcistina-LR em sistema convencional de tratamento de água seguido de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂) considerando a eficiência de um reator fotocatalítico de baixo custo na oxidação deste micropolvente. O experimento foi realizado em escala piloto e seguiu três etapas sequenciais. Na primeira etapa foi definida a melhor condição de coagulação através de diagramas de coagulação em função cor aparente remanescente. Foram realizados ensaios em Jar test variando as faixas de pH inicial (6,5 a 8,5) e as dosagens (12,5 a 75 mg.L⁻¹) do coagulante Sulfato de Alumínio (Al₂(SO₄)₃). (14-18) H₂O. Na segunda etapa foi realizado o tratamento convencional da água de estudo que seguiu os processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Após o tratamento convencional, a água de estudo foi conduzida ao reator fotocatalítico, para execução dos ensaios de oxidação da MC-LR, que constituiu a terceira e última etapa do estudo. No reator fotocatalítico foram realizados 6 ensaios adicionando diferentes dosagens 5, 25, 50, 100, 500 e 1000 mM de H₂O₂, e tempos de exposição de 0 a 60 min. As etapas de coagulação, floculação e sedimentação do método convencional mostraram-se eficientes na remoção de cor verdadeira (80%) e turbidez (97%) para dosagem de sulfato de alumínio de 50 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 6,8. Dos seis tratamentos realizados no reator, apenas aquele de concentração de 1000 mM (UV/H₂O₂) atingiu o valor máximo permitido pela Portaria de Consolidação 5º, anexo XX de 2017 do Ministério de Saúde Brasileiro, após 15 minutos de oxidação. Aos 60 minutos do processo houve uma remoção de 83,3% da microcistina, para esta mesma dosagem de H₂O₂

que atingiu o valor aproximado de $0,5 \mu\text{g/L}^{-1}$ de MC-LR. O método empregado para análise da oxidação da microcistina-LR por CLAE – EM, mostrou-se altamente sensível e rápido na detecção de fragmentos resultantes da oxidação de (UV/H₂O₂) comprovando a eficácia do tratamento.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A remoção de cianobactérias e cianotoxinas da água de abastecimento a partir do tratamento do tipo convencional (comumente empregado) 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. 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 inóculas, tipicamente dióxido de carbono e água, ou seja, transformam os poluentes em fragmentos, possibilitando até a completa mineralização destes.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, M. V. C. Avaliação da degradação de microcistina – LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido por Processo Oxidativo Avançado (POA). 2017. 126f. **Dissertação** (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2017.

ALSHAMSI, F. A. et al. Comparative efficiencies of the degradation of crystal violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 283-287, 2007.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., et al. The oxidation of metol (n-methyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis, **Water Research**, v. 34, n. 2, pp. 463-472, 2000.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., et al. “Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and UV/H₂O₂ system”, **Water Research**, v. 37, n. 5, pg 993-1004, 2003.

ANSARI, A. A.; GILL, S. S.; LANZA, G. R. & RAST, W. Eutrophication: causes, consequences and control, Springer, Índia, 2011.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.3, p.36-47, 2012.

CARVALHO, M. C.; AGUJARO, L. F.; PIRES, D. A. & PICOLI, C. Manual de cianobactérias planctônicas: Legislação, orientações para o monitoramento e aspectos ambientais, CETESB, São Paulo, 2013.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. **Journal Hazardous Materials**, v. 39, n. 2, p. 244-253, 2007.

CORNISH, B.J.P.A.; LAWTON, L.A.; Robertson, P.K.J. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.25, p.59-67, 2000.

FREITAS, A.M; SIRTORI A.C; LENZC, A.C & ZAMORA, P.G.P . Microcystin-LR degradation by solar photo-Fenton, UV-A/photo-Fenton and UV-C/H₂O₂: a comparative study. **Photochemical & Photobiological Sciences**, 2013.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., “A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods”. **Advances in Environmental Research**, v.8, pp. 553-597, 2004.

HE, X.; PELAEZ, M.; WESTRICK, J.A.; O’SHEA, K.E.; HISKIA, A.; TRIANTIS, T.; KALOUDIS, T.; STEFAN, M.I.; DE 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.

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**, **49**(9), 5502–5510, 2015.

MARTINS, L. M. Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso. 2011. 109f. **Dissertação** (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – TROPEN, Universidade Federal do Piauí, 2011

MINISTÉRIO DA SAUDE DO BRASIL. (2018). Portaria de consolidação, nº 5 anexo XX, de 28 de setembro de 2017. Dispõe Sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Brasília: Diário Oficial da União.

SOUZA, I. D; FAZA, L.P; JUSTO, R. M. POA Processos Oxidativos Avançados. Universidade federal de Juiz de fora. 2014.

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

TAMBOSI, J. L. Remediação de efluentes da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica. 2005. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

TUNDISI, J.G. A crise da água: eutrofização e suas consequências. In. TUNDISI, J.G. Água no século XXI: enfrentando a escassez. Rima, IIE, São Carlos. 247p. 2003.

TUNDISI, J. G. & TUNDISI, M. T. 2008. Limnologia, Oficina de Textos, São Paulo.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3. ed.,DESA-UFGM, Belo Horizonte.2006.