

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LORAINE CRISTINA DO VALLE JACOBS

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DOS PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR MICROCISTINA-LR.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

CURITIBA

2010

TERMO DE APROVAÇÃO

Dedico este trabalho à Elcy que com sua força, coragem e perseverança sempre lutou comigo e por mim e me ajudou a construir o que sou hoje. Muito Obrigada! Amo você!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador, Prof. Patricio Peralta-Zamora pelos conselhos, as opiniões, paciência, dedicação, carinho e amizade que me fizeram crescer como pessoa e como profissional nestes dois anos de convivência.

À Deus, que sempre me deu forças nos momentos de dificuldade durante toda a vida, inclusive nesta etapa.

Agradeço também ao meu pai Carlos e a minha mãe zona “drasta” Elcy que me ensinaram a ter força, coragem e vontade de vencer. Sem o apoio e incentivo de vocês eu não teria conseguido chegar até aqui.

Aos meus avós Carlos e Glacy, por todo amor, carinho, preocupação e dedicação que me deram sempre forças para continuar qualquer desafio que a vida apresentasse.

Ao Fernando que sempre está ao meu lado, me ouvindo, me ajudando, tendo paciência nos momentos de dificuldade e me fazendo uma pessoa muito melhor e mais feliz a cada dia.

Aos meus tios Emerson e Hercília que sempre me incentivaram a crescer profissionalmente e a confiar na minha capacidade de vencer.

Aos meus tios Alberto e Danielle pelos puxões de orelha na hora certa e também por todo o apoio, carinho e incentivo nos momentos importantes e aos meus primos Valéria e Luís Alberto por todos os abraços, risadas, bagunças que muitas vezes me fizeram recarregar as baterias para recomeçar.

À minha tia “cuca” (Daisy) por todo amor, carinho, cuidado e bons conselhos.

À minha mãe Priscila por todo amor e a confiança que sempre teve em mim.

A todos os meus familiares (me desculpem por não citar todos aqui) que, de alguma forma, me apoiaram e torceram por mim sempre.

À Prof^a. Dr^a. Noemi Nagata pelos conselhos e todo o carinho que demonstrou por mim.

A todos os colegas do grupo TECNOTRATER: Terezinha, Sandra, Lutécia, Gilcélia, Marco, Marcus, Belisa, Danielle e Bruna pelo auxílio e companhia nas atividades de laboratório.

Ao professor Dr. Roberto Pontarolo, pela disponibilização de seu laboratório no Departamento de Farmácia para a realização das análises cromatográficas.

A Prof^a. Dra. Francinete Ramos Campos pela paciência e todo auxílio durante as análises de cromatografia.

Aos colegas do LabQAM: alunos do Grupo de Química Ambiental e aos alunos do Grupo de Química de Materiais.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, por aceitar participar e por todas as valiosas sugestões e correções em meu exame de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Marcio Fernando Bergamini, pelas correções e sugestões em meu projeto, meu relatório e também pelas sugestões, correções e participação na banca de meu exame de qualificação.

À Ana Carolina Wosiack e ao Instituto Ambiental do Paraná (IAP) pelo treinamento e disponibilização da leitora de placas para a realização dos testes ELISA.

A todos os meus amigos, alguns mais do que amigos quase irmãos, que espero ter por toda a vida: Terezinha, Paula, Gustavo, Fábio, Vinicius, Tatiane, Glaucia e Mylenna. Obrigada pelas muitas risadas e pelo ombro pra chorar nos momentos difíceis, pela paciência pra ouvir e pelos inúmeros momentos de alegria e diversão. Sem vocês meu sorriso não teria a mesma alegria e o caminho da vida seria muito chato.

À Mari Buzzato que não está mais entre nós, mas que sempre olhou por mim, deu conselhos maravilhosos e torceu pelo meu sucesso e felicidade.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-UFPR) pela possibilidade de realizar meu mestrado.

À UFPR pela formação gratuita e de qualidade.

À Petrobrás através do projeto Rio Verde pelo financiamento para compra de insumos e participação em congresso.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma torceram, ajudaram e participaram nesta etapa da minha vida.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	<i>ii</i>
DEDICATÓRIA	<i>iii</i>
AGRADECIMENTOS	<i>iv</i>
EPIGRAFE	<i>vi</i>
LISTA DE QUADROS	<i>vii</i>
LISTA DE TABELAS	<i>viii</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	<i>xiii</i>
RESUMO	<i>xiv</i>
ABSTRACT	<i>xv</i>
1. INTRODUÇÃO	<i>1</i>
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	<i>2</i>
2.1. EUTROFIZAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS	<i>2</i>
2.2. EFEITOS DO PROCESSO DE EUTROFIZAÇÃO	<i>4</i>
2.2.1. Cianotoxinas	<i>5</i>
2.3. TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS	<i>11</i>
2.3.1. Processos convencionais	<i>11</i>
2.3.1.1. <i>Processos Biológicos</i>	<i>11</i>
2.3.1.2. <i>Processos Físicos</i>	<i>12</i>
2.3.1.3. <i>Processos Químicos</i>	<i>13</i>
2.3.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	<i>15</i>
2.3.2.1. <i>Fotocatálise heterogênea</i>	<i>16</i>
2.3.2.2. <i>Processos Fotoeletroquímicos</i>	<i>20</i>
3. OBJETIVOS	<i>22</i>
3.1. OBJETIVO GERAL	<i>22</i>
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	<i>22</i>
4. PARTE EXPERIMENTAL	<i>23</i>
4.1. REAGENTES	<i>23</i>
4.2. TRATAMENTO FOTOELETROQUÍMICO	<i>23</i>
4.3. TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO	<i>25</i>
4.3.1. Experimentos de Bancada	<i>25</i>
4.3.2. Experimentos em reator contínuo	<i>26</i>
4.4. CONTROLE ANALÍTICO.....	<i>28</i>
4.4.1. Degradação fotoeletrocatalítica de corantes	<i>28</i>
4.4.1.1. <i>Espectroscopia eletrônica</i>	<i>28</i>

4.4.1.2. Controle da Concentração de Cloreto em Solução	28
4.4.1.3. Controle da Concentração de Cloro em Solução	28
4.4.2. Degradação fotocatalítica de Microcistina	28
4.4.2.1. Teste imunoenzimático (ELISA)	28
4.4.2.2. Cromatografia em fase líquida acoplada a detecção por espectrometria de massas (CLAE-EM)	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. CONTROLE ANALÍTICO	32
5.2. PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO	33
5.2.1. Degradação de corante modelo na presença de sulfato de sódio	33
5.2.2. Degradação de corante modelo na presença de cloreto de sódio	38
5.2.3. Degradação fotoeletroquímica de Microcistina-LR	44
5.3. DEGRADAÇÃO DE MICROCISTINA-LR POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO ..	46
5.3.1. Estudos de degradação em reator contínuo	70
6. ESTUDOS DE VIABILIDADE TÉCNICA.....	72
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

"Todo o futuro da nossa espécie, todo o governo das sociedades, toda a prosperidade moral e material das nações dependem da ciência, como a vida do homem depende do ar. Ora, a ciência é toda observação, toda exatidão, toda verificação experimental. Perceber os fenômenos, discernir as relações, comparar as analogias e as dessemelhanças, classificar as realidades, e induzir as leis, eis a ciência; eis, portanto, o alvo que a educação deve ter em mira. Espertar na inteligência nascente as faculdades cujo concurso se requer nesses processos de descobrir e assimilar a verdade."

Rui Barbosa.

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1.	CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL ..	6
QUADRO 2.	OCORRÊNCIA DE MICROCISTINA-LR EM ÁGUAS NATUAIS	6
QUADRO 3.	CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA ($\mu\text{g L}^{-1}$) ENCONTRADA EM ÁGUAS DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO E RESERVATÓRIOS NO ESTADO DO PARANÁ	8
QUADRO 4.	EFICIÊNCIA DE ALGUNS PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE MICROCISTINAS EM ÁGUAS CONTAMINADAS	14
QUADRO 5.	POTENCIAIS DE REDUÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES QUÍMICAS	16
QUADRO 6.	PRINCIPAIS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	16

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO UTILIZANDO-SE Na_2SO_4 COMO ELETRÓLITO	33
TABELA 2. PARÂMETROS CINÉTICOS ASSOCIADOS AO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO CORANTE MODELO, NA PRESENÇA DE SULFATO DE SÓDIO	36
TABELA 3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO UTILIZANDO-SE NaCl COMO ELETRÓLITO	38
TABELA 4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	47

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	CLASSIFICAÇÃO DO MEIO HÍDRICO EM FUNÇÃO DO GRAU DE TROFIA	3
FIGURA 2.	PRINCIPAIS FATORES QUE CONTRIBUEM PARA O PROCESSO DE EUTROFIZAÇÃO EM UM CORPO D'ÁGUA	4
FIGURA 3.	FLORAÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS	5
FIGURA 4.	OCORRÊNCIA MUNDIAL DE MICROCISTINA EM ÁGUAS NATURAIS.....	7
FIGURA 5.	(A) FLORAÇÃO DE MICROCISTIS AERUGINOSA E (B) IMAGEM MICROSCÓPICA	8
FIGURA 6.	ESTRUTURA GERAL DAS MICROCISTINAS	9
FIGURA 7.	ESTRUTURA DA MICROCISTINA-LR	9
FIGURA 8.	REPRESENTAÇÃO DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	18
FIGURA 9.	ENERGIA DE BAND GAP PARA ALGUNS SEMICONDUTORES	18
FIGURA 10.	REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO	21
FIGURA 11.	REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE TRABALHO NO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.....	23
FIGURA 12.	(A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO E (B) SISTEMA EM FUNCIONAMENTO	24
FIGURA 13.	REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE TRABALHO NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO.....	25
FIGURA 14.	(A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA FOTOCATALÍTICO E (B) SISTEMA EM FUNCIONAMENTO	26
FIGURA 15.	(A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA (B) FOTOGRAFIA DO REATOR FOTOCATALÍTICO CONTÍNUO E (C) DETALHE DO REATOR EM FUNCIONAMENTO	27
FIGURA 16.	ESQUEMA REPRESENTATIVO DO ENSAIO IMUNOENZIMÁTICO UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE MICROCISTINA	29
FIGURA 17.	CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE MICROCISTINA-LR POR (A) TESTE ELISA E (B) CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS	32
FIGURA 18.	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO (Na ₂ SO ₄)	34

FIGURA 19.	SEQÜÊNCIA DE ESPECTROS REGISTRADOS DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE SULFATO DE SÓDIO	35
FIGURA 20.	CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE SULFATO DE SÓDIO.....	37
FIGURA 21.	SEQÜÊNCIA DE ESPECTROS REGISTRADOS DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO, NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO	39
FIGURA 22.	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO (NaCl)	39
FIGURA 23.	CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO	41
FIGURA 24.	MONITORAMENTO DO TEOR DE CLORETO E HIPOCLORITO DURANTE A ELETRÓLISE DE UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 0,01 mol L ⁻¹	42
FIGURA 25.	MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL DAS AMOSTRAS DE CORANTE SUBMETIDAS À REAÇÃO COM HIPOCLORITO	42
FIGURA 26.	MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL DAS AMOSTRAS DE CORANTE SUBMETIDAS À REAÇÃO COM HIPOCLORITO (3,2 X 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	43
FIGURA 27.	REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAL ADOTADAS NESTE TRABALHO.....	44
FIGURA 28.	EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR DURANTE O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO E NAS REAÇÕES COM HIPOCLORITO E HIPOCLORITO/RADIAÇÃO UV	45
FIGURA 29.	MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA PRESENÇA DE TiO ₂ E ZNO.....	46
FIGURA 30.	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO ₂)	48
FIGURA 31.	REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (ZnO)	48

FIGURA 32.	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR DURANTE TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO ASSISTIDO POR (A) TiO ₂ E (B) ZnO (Radiação UV-C).....	49
FIGURA 33.	REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA (A) MICROCISTINA-LR E (B) 6(Z)-Adda MICROCISTINA-LR	50
FIGURA 34.	VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR DURANTE TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO ASSISTIDO POR (A) TiO ₂ E (B) ZnO (Radiação UV-A)	51
FIGURA 35.	(A) CROMATOGRAMA E (B) ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO POR CLAE-ESI/EM DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE MICROCISTINA-LR (1mg L ⁻¹ , Tr = 3,91 min.)	52
FIGURA 36.	CROMATOGRAMA OBTIDO POR CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA - LR SUBMETIDA A FOTÓLISE (UV-C)	53
FIGURA 37.	ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 36) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) Tr = 4min, (B) Tr = 4,1min e (C) Tr = 4,2min	54
FIGURA 38.	(A) CROMATOGRAMA E (B) ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO POR CLAE-ESI/EM DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À FOTÓLISE UV-A (1mg L ⁻¹ , Tr = 4,11 min)	55
FIGURA 39.	CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (ZnO) EM 1min DE REAÇÃO	56
FIGURA 40.	ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 39) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em Tr = 4 min e (B) em Tr = 1,8 min.....	57
FIGURA 41.	ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 40A) <i>m/z</i> 1017,3	58
FIGURA 42.	ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 40B) <i>m/z</i> 825,8.....	58
FIGURA 43.	CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA A DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (ZnO) EM 3 min DE REAÇÃO	59
FIGURA 44.	ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 43) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em Tr = 1,8 min e (B) em Tr = 4 min.....	60

FIGURA 45.	CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (ZnO) EM 5min DE REAÇÃO.....	61
FIGURA 46.	ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 45) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em Tr = 1,8 min e (B) em Tr = 4 min	62
FIGURA 47.	CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (TiO ₂) EM 1min DE REAÇÃO	63
FIGURA 48.	ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 47) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em Tr = 1,5 min e (B) em Tr = 4min	64
FIGURA 49.	ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 48A) <i>m/z</i> 804,2	65
FIGURA 50.	CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (TiO ₂) EM 3min DE REAÇÃO	65
FIGURA 51.	ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 50) NO TEMPO DE RETENÇÃO DE 4 min	66
FIGURA 52.	CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (TiO ₂) EM 5min DE REAÇÃO	67
FIGURA 53.	ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 52) NO TEMPO DE RETENÇÃO Tr = 1,8 min	67
FIGURA 54.	ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 53) <i>m/z</i> 1034,7	68
FIGURA 55.	VIAS REACIONAIS PROPOSTAS PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE MICROCISTINA-LR	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAFC - Agriculture and Agri-Food Canada.
ACD - Atmospheric Chemistry Department.
APHA – American Public Health Association.
AZUL QR-19 – Azul Remasol BTE.RN.
BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
CAG – Carvão Ativado Granular.
CAP – Carvão Ativado em Pó.
CLAE-EM – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Associada à Espectrometria de Massas.
DPD - N,N-Dietil p-fenilenodiamina.
ELISA – Enzime Linked Imunossorbent Assay.
FM – Fase Móvel.
FUNASA – Fundação Nacional de Saúde.
IAP – Instituto Ambiental do Paraná.
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
MSU – Michigan State University.
POAs – Processos Oxidativos Avançados.
SC – Semicondutor.
TECPAR – Instituto Tecnológico do Paraná.
UFES – Universidade Federal do Espírito Santo.
UNC – University of North Carolina.
UV-A – Radiação Ultravioleta (320 – 400nm).
UV-C – Radiação Ultravioleta (100 – 280nm).
WHO – World Health Organization.

RESUMO

Dentre os muitos efeitos deletérios provocados pelo processo de eutrofização de águas naturais, importante destaque deve ser dado ao surgimento de florações de cianobactérias e a conseqüente geração de cianotoxinas de potente efeito hepatotóxico (ex. Microcistina-LR). Em geral, rotinas convencionais para potabilização da água se mostram ineficientes para a remoção destes micropoluentes, o que tem estimulado o estudo de novas alternativas de tratamento.

O presente trabalho teve como principal objetivo verificar a potencialidade de dois processos oxidativos avançados, fotocátalise heterogênea e processo fotoeletroquímico, em relação à remediação de águas contaminadas por Microcistina-LR.

O processo fotoeletroquímico foi aplicado em escala de bancada, inicialmente utilizando-se corante Azul QR-19 como substrato modelo. Nesta etapa, a completa degradação do corante foi observada em tempos de reação da ordem de 1 min, quando na presença de cloreto de sódio. Em função dos resultados observados, admite-se que o processo de degradação seja mediado por espécies ativas de cloro, as quais, na presença de radiação ultravioleta, permitem a formação de espécies radiculares de maior poder oxidante (ex. radical cloro). A degradação de Microcistina-LR foi igualmente eficiente, alcançando remoções da ordem de 90% em tratamentos de 1 min.

Nos estudos envolvendo fotocátalise heterogênea foi constatada uma elevada eficiência de degradação dos dois sistemas estudados (TiO_2/UV e ZnO/UV), o que permitiu uma remoção praticamente completa de Microcistina-LR em tempos de reação de 5 min. Quando no modo contínuo, o processo fotocatalítico se mostrou igualmente eficiente, permitindo concentrações de Microcistina-LR residual inferiores à recomendada pela Organização Mundial da Saúde ($1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Em função da complexidade da molécula de Microcistina-LR e das não menos complexas vias reacionais da fotocátalise, a proposta de mecanismos de degradação se apresenta bastante difícil. Entretanto, a identificação de intermediários de reação permite sugerir que o processo de degradação seja iniciado por múltiplas hidroxilações das insaturações dos grupos Adda e Mdha, seguida de quebra de ligações mais lábeis (ex. ligação C8-C9 do grupo Adda) e, finalmente, da eliminação de resíduos peptídicos mais reativos, proposta esta que é sustentada por antecedentes da literatura.

Palavras chave: processo fotoeletroquímico, fotocátalise heterogênea, Microcistina-LR, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

Among several deleterious effects caused by the eutrophication of natural waters, great emphasis should be given to the appearance of cyanobacterial blooms and the consequent generation of potent hepatotoxic cyanotoxins (ex: Microcystin-LR). Usually, conventional water treatment routines shown to be inefficient for the removal of these micropollutants, a fact that has stimulated the study of new treatment alternatives.

This study aimed to verify the potentiality of two advanced oxidative processes (AOP's), heterogeneous photocatalysis and photoelectrochemical process, toward the remediation of water contaminated with microcystin-LR.

The photoelectrochemical process was applied to bench scale, initially using the Blue QR-19 dye as a model substrate. In this step, the complete degradation of the dye was observed in reaction times of about 1 min in the presence of sodium chloride. According to the observed results, it is possible to assume that the degradation process is mediated by active chlorine species, which, in the presence of ultraviolet radiation, allowing the formation of radical species of higher oxidation power (ex: chlorine radical). The degradation of microcystin-LR was also efficient, achieving removals of around 90% in treatments of 1 min.

In studies involving heterogeneous photocatalysis was observed a high degradation efficiency of the two studied systems (TiO_2/UV and ZnO/UV), which allowed an almost complete removal of microcystin-LR in reaction times of 5 min. When in continuous mode, the photocatalytic process was similarly efficient, allowing residual concentrations of microcystin-LR lower than the limit recommended by the WHO ($1 \mu\text{g L}^{-1}$).

On account of the complexity of the microcystin-LR molecule and the no less complex photocatalytic reactions, the proposition of a degradation mechanism appears quite difficult. However, the identification of reaction intermediates suggest that the degradation process is initiated by multiple hydroxylations of unsaturated Adda and Mdha groups, followed by breaking of labile bonds (ex: C8-C9 bond of the Adda group), and finally, the elimination of more reactive peptide residues, a proposal which is supported by previous literature.

Keywords: photoelectrochemical process, heterogeneous photocatalysis, Microcystin-LR, advanced oxidative processes.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e industrial que caracteriza as últimas décadas tem propiciado um significativo aumento na geração de resíduos urbanos e industriais, os quais, tratados ou dispostos de maneira inadequada, propiciam o surgimento de efeitos deletérios em diversos compartimentos ambientais. O processo de eutrofização, por exemplo, ocorre devido ao aumento da concentração de certos nutrientes em águas doces e costeiras, tipicamente nitrogênio e fósforo, os quais são considerados fatores limitantes para o crescimento de microorganismos em corpos aquáticos. Este processo pode ocorrer de maneira natural, em função do aporte de nutrientes por parte do intemperismo de rochas que fazem parte da geologia do local. Entretanto, o fenômeno é significativamente exacerbado por ações antrópicas, normalmente envolvendo o descarte de resíduos inadequadamente tratados (Santos e Bracaense, 2008).

Normalmente, o processo de eutrofização se acompanha de importante crescimento de macrófitas (algas e cianobactérias), as quais formam uma densa camada de células na superfície de rios, lagos e reservatórios (florações ou *blooms*). Além de dificultar a captação e o tratamento da água, a presença de cianobactérias atenta severamente contra a qualidade da água, em função da geração de uma grande variedade de toxinas (cianotoxinas), algumas de reconhecido efeito neuro e hepatotóxico.

De maneira geral, as rotinas convencionais utilizadas para potabilização da água se apresentam ineficientes para a remoção destes micropoluentes, fato que tem estimulado o desenvolvimento de novas alternativas de tratamento. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado a processos de adsorção fundamentados no uso de carvão ativado, processos de oxidação química envolvendo agentes como cloro e ozônio e, mais recentemente, processos oxidativos avançados. Nestes últimos, a ação do radical hidroxila costuma promover a completa degradação dos poluentes, muitas vezes com elevadas taxas de mineralização (Kim e Choi, 2002).

O presente trabalho objetiva estudar a potencialidade de processos oxidativos avançados, principalmente fotocatalise heterogênea e sistemas foto-eletriquímicos, em relação à remediação de águas contaminadas por Microcistina-LR. Dentre as principais etapas do trabalho é possível destacar o estabelecimento de metodologias para quantificação de microcistina, a investigação do efeito dos principais parâmetros experimentais na eficiência de degradação dos processos em estudo e a investigação de mecanismos de degradação por CLAE-EM.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EUTROFIZAÇÃO DE ÁGUAS NATURAIS

As águas naturais são utilizadas com diversos objetivos em todo o mundo, dentre os quais se destacam a geração de energia, o abastecimento de água, a agricultura e a navegação (Moraes *et. al.*, 2002). Dentro deste contexto, a contaminação dos recursos hídricos está associada à emissão de grandes volumes de resíduos domésticos e industriais, os quais, inadequadamente tratados, provocam efeitos deletérios de diversa natureza.

No Brasil, a degradação da qualidade da água vem criando situações insustentáveis nas principais regiões metropolitanas, sendo os efluentes domésticos a principal fonte poluidora dos ecossistemas aquáticos. Segundo pesquisas publicadas pelo IBGE (2000), 47,8% dos municípios brasileiros ainda não dispõem de coleta de esgoto, e naqueles onde existe uma rede de esgotamento sanitário (52,2%), somente 20,2% possuem um sistema de coleta e tratamento enquanto que os outros 32% apenas realizam o serviço de coleta. Nos demais, o esgoto é despejado *in natura* nos rios, no solo e no mar, comprometendo a qualidade da água e propiciando a eutrofização (Freitas, 2008).

A eutrofização é um processo biológico natural que ocorre geralmente em água doce (rios, lagos e reservatórios) com pH entre 6 e 9 e com temperaturas entre 15°C e 30°C. O processo está intimamente relacionado com o aumento da concentração de nutrientes limitantes (principalmente nitrogênio e fósforo) normalmente causado pela descarga de efluentes agrícolas, urbanos ou industriais (Santos e Bracaense, 2008). Devido a certas espécies de algas serem capazes de captar nitrogênio da atmosfera, o controle deste nutriente em água não seria eficiente para o controle da eutrofização. E, devido a isto, considera-se o fósforo nutriente limitante para o processo de eutrofização, sendo então considerado prioridade de controle (Von Sperling, 1996).

Levando-se em consideração a concentração de nutrientes limitantes na água, os ecossistemas aquáticos podem ser classificados em: oligotróficos (baixa concentração), mesotróficos (média concentração), eutróficos (alta concentração) e hipereutróficos (altíssima concentração) (Figura 1) (Baptista *et. al.*, 2002).

Em função da origem dos nutrientes, o processo de eutrofização pode ser classificado como natural ou artificial (antropogênico). Quando o processo acontece sem atuação humana, ele é lento, pois os principais agentes são as chuvas e as águas de escoamento superficial (Baptista *et. al.*, 2002). Além disto, em processos naturais, decorrentes de nutrientes gerados pela própria biota, este processo é controlado pelo zooplâncton, peixes e animais invertebrados, que consomem os nutrientes presentes na água.

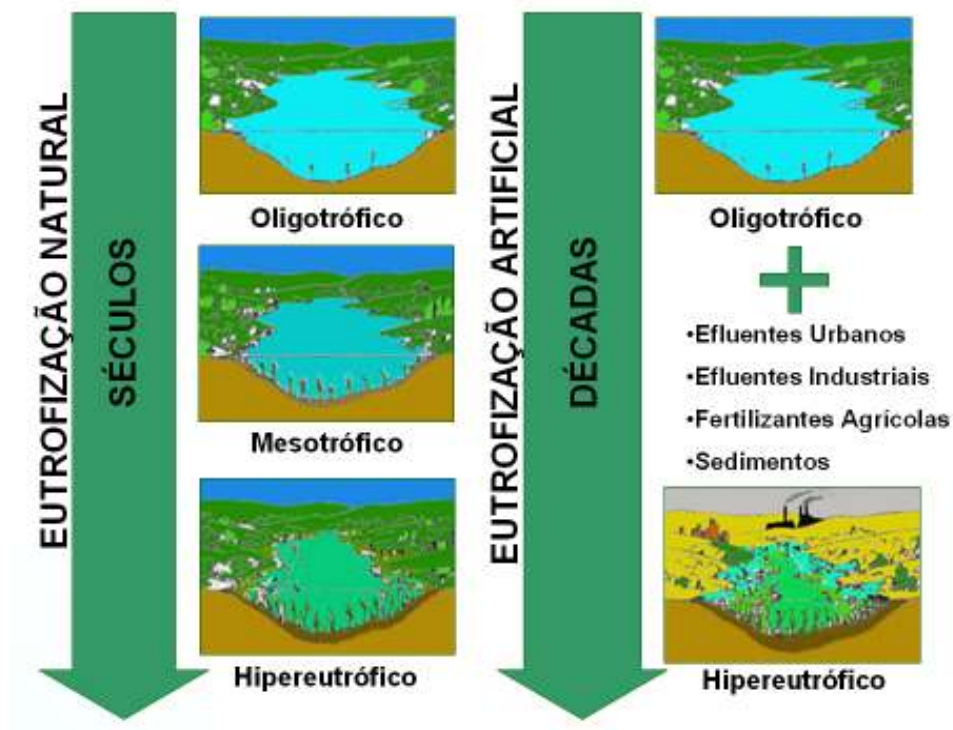


FIGURA 1. CLASSIFICAÇÃO DO MEIO HÍDRICO EM FUNÇÃO DO GRAU DE TROFIA
(Fonte: Adaptado UFES)

Na presença de contribuições antrópicas, como o descarte de esgoto domiciliar e de resíduos industriais e a ocorrência de escoamentos superficiais contendo resíduos de pesticidas ou fertilizantes agrícolas contendo N e P (Goulart, 2010), o processo ocorre com maior velocidade. Se esta quantidade de nutrientes excede a capacidade de controle natural, o processo de eutrofização pode se tornar descontrolado, o que irremediavelmente leva à proliferação de grandes quantidades de algas e cianobactérias, causando sérios problemas para o ambiente (Tundisi e Tundisi, 2005; Mwaura *et.al.*, 2004). Um esquema que ilustra os fatores que contribuem para o processo de eutrofização em um corpo d'água é apresentado na Figura 2.

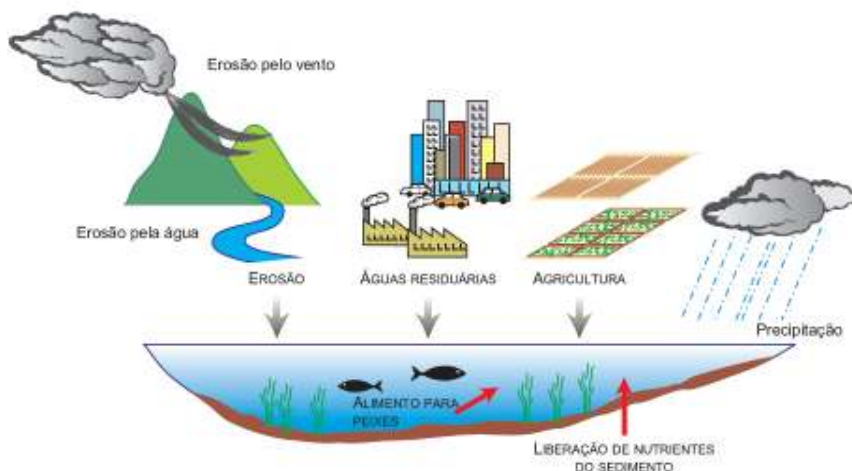


FIGURA 2. PRINCIPAIS FATORES QUE CONTRIBUEM PARA O PROCESSO DE EUTROFIZAÇÃO EM UM CORPO D'ÁGUA (Fonte: Tundisi e Tundisi, 2005).

2.2. EFEITOS DO PROCESSO DE EUTROFIZAÇÃO

Em ambientes ricos em nutrientes o processo de proliferação de cianobactérias e algas ocorre de maneira exacerbada, ocasionando o surgimento de florações de grandes proporções (*blooms*, Figura 3). Esta proliferação é uma consequência do processo de fotossíntese, por intermédio do qual as plantas produzem matéria orgânica e biomassa, utilizando os nutrientes (nitrogênio, fósforo e outros) do solo e da água. Com o surgimento excessivo de algas e cianobactérias, vários problemas são observados na qualidade das águas, dentre eles (ACD, 2004):

- Diminuição da diversidade biológica e do desenvolvimento de plantas aquáticas em profundidade, pois o desenvolvimento intensivo de algas se espalha por toda a superfície da água, o que impede a penetração da luz nas camadas inferiores.
- Condições anaeróbias no fundo do corpo d'água e no corpo d'água como um todo. O aumento da produtividade do corpo d'água causa uma elevação da concentração de bactérias heterotróficas (que se alimentam da matéria orgânica das algas e de outros microrganismos mortos), consumindo oxigênio dissolvido. No fundo do corpo d'água predominam condições anaeróbias, devido à sedimentação da matéria orgânica e à reduzida penetração do oxigênio a estas profundidades, bem como à ausência de fotossíntese (ausência de luz);
- Liberação de toxinas para o meio aquático. Algumas espécies de fitoplâncton do grupo das cianobactérias produzem toxinas. Estas toxinas podem causar a morte de outras espécies aquáticas, bem como a contaminação das águas de consumo humano. Algumas destas toxinas causam, apenas, pequenos desarranjos gástricos, mas em

alguns casos, como nas toxinas neurotóxicas e hepatotóxicas, os danos ao organismo humano podem ser maiores, levando até mesmo à morte.

- Danos na qualidade visual da água, odor, sabor e gastos maiores com o tratamento para consumo (Chorus e Bartram, 1999).



FIGURA 3. FLORAÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS (Fonte: UNC, 2008)

Embora existam vários gêneros de algas nos ambientes aquáticos, apenas alguns merecem destaque quando se leva em consideração o impacto provocado em reservatórios de água potável. Sendo estes: Chlorophytas (Algas Verdes), Cryptophytas (Criptomonadas), Dinophytas (Dinoflagelados), Euglenophytas (Euglenóides), Bacillariophytas (Diatomáceas) e Chrysophytas (Algas Amarelo- Esverdeadas) (AAFC, 2002).

2.2.1. Cianotoxinas

A presença de algumas cianobactérias leva a produção de substâncias com alto poder de toxicidade e com potencial de originar sérias complicações ou até mesmo levar à morte (Quadro 1). Estas substâncias são denominadas cianotoxinas (AAFC,2002) e podem causar, como já relatado na literatura, efeitos hepatotóxicos e neurotóxicos em organismos vivos (Xiaoyu *et.al.*, 2003).

QUADRO 1. CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL

(Fonte: Carmichael e Li, 2006)

CIANOTOXINA	CIANOBACTÉRIA PRODUTORA
NEUROTOXINAS	
Anatoxina-a, Homo-Anatoxina-a	Anabaena, Aphanizomenon, Oscillatoria
Saxitoxina	Anabaena, Aphanizomenon, Cilindrospermopsis, Lyngbya
HEPATOTOXINAS	
Cilindrospermopsina	Aphanizomenon, Cilindrospermopsis, Raphidiopsis, Umezakia
Microcistina	Anabaena, Aphanocapsa, Hapalosiphon, Microcistins, Nostoc, Oscillatoria, Planktothrix
Nodularina	Nodularia

O primeiro bloom tóxico foi reportado há 125 anos no sul da Austrália (Zurawell, *et.al.*, 2005). Desde então, vários episódios de florações tóxicas vem sendo observados em todo o mundo. O Quadro 2 mostra alguns casos de florações tóxicas com liberação de Microcistina-LR em altas concentrações.

QUADRO 2. OCORRÊNCIA DE MICROCISTINA-LR EM ÁGUAS NATUAIS.

Localização	Amostragem	Microcistina-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Coréia	1992-1995	0,6 -171	Park, <i>et.al.</i> , 1998
Estambul	2000-2003	0,06 -24,2	Albay, <i>et.al.</i> , 2005
Madrid	2002 – 2003	0 - 55	Carrasco, <i>et.al.</i> , 2006
Bangladesh	2002	0 - 1390	Welker, <i>et.al.</i> , 2005
Arábia Saudita	2006	4,6 - 5,7	Mohamed, 2008

Estudos relativamente recentes demonstram que a ocorrência de Microcistina-LR corresponde a um problema mundial (Figura 4), principalmente em regiões de clima tropical (Zurawell, *et.al.*, 2005).

No Brasil, a caracterização de cepas de cianobactérias vem sendo realizada, principalmente com o objetivo de avaliar a sua toxicidade por meio de bioensaios. De todas as cepas estudadas nos estados do Paraná, Rio de Janeiro, São Paulo, Pará, Rio Grande do Sul, Bahia e Distrito Federal, cerca de 80% apresentaram toxicidade, 10% correspondendo a neurotoxinas e 90% a hepatotoxinas. Das florações relatadas entre 1991 e 2001, observa-se uma maior produção de Microcistina-LR, principalmente de *Microcystis Aeruginosa* (Figura 5). Entretanto, outras cianotoxinas têm sido relatadas com frequência, dentre as quais destacam cilindrospemopsina e saxitoxina (FUNASA, 2003).

No Paraná, concentrações elevadas de Microcistina foram detectadas em alguns reservatórios e estações de tratamento de água entre outubro de 2001 e março de 2004 sendo encontrados valores superiores a 10 mg L^{-1} em um dos pontos monitorados, conforme antecedentes apresentados no Quadro 3 (Fernandes *et.al.*, 2005):

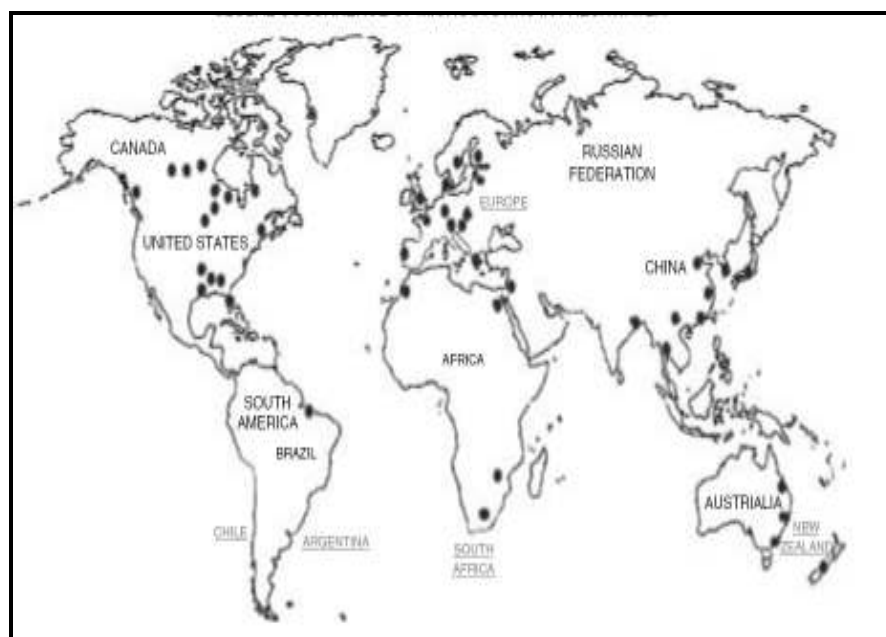


FIGURA 4. OCORRÊNCIA MUNDIAL DE MICROCISTINA EM ÁGUAS NATURAIS
(Fonte: Zurawell *et.al.*, 2005).

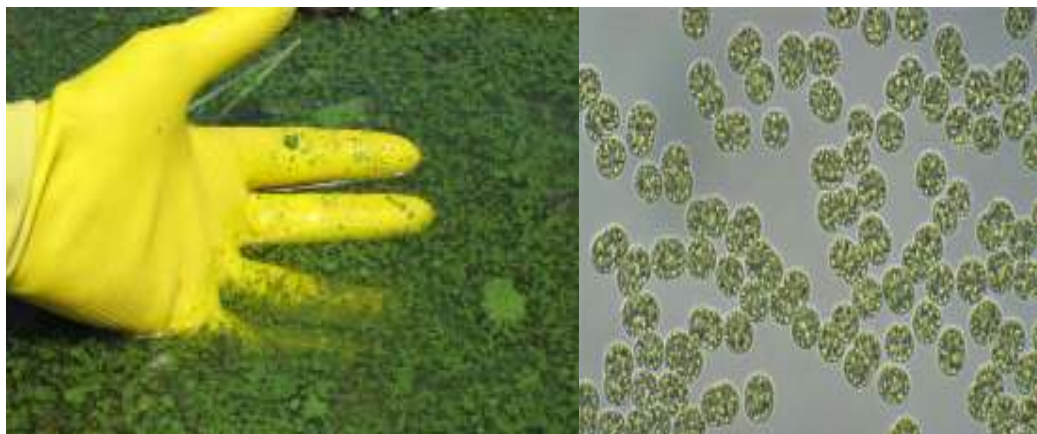


FIGURA 5. (A) FLORAÇÃO DE MICROCISTIS AERUGINOSA E (B) IMAGEM MICROSCÓPICA. (Fonte: (A) MSU (B) Diêp Luc Chlorophyll)

QUADRO 3. CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA ($\mu\text{g L}^{-1}$) ENCONTRADA EM ÁGUAS DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO E RESERVATÓRIOS NO ESTADO DO PARANÁ (Fonte: Fernandes *et.al.*, 2005).

Local/Amostragem	Out/01	Mai/02	Ag/03	Set/03	Fev/04	Mar/04
Represa do Iraí	> 10.000	2094	2146	ND	87,1	226
Estação de Tratamento do Iraí (In-Natura)	1,1	ND	ND	7,9	5,8	ND
Estação de Tratamento do Iraí (Tratada)	0,1	ND	0,04	0,1	0,1	0,07
Estação de Tratamento do Iguaçu (Tratada)	0,11	ND	0,05	0,05	0,06	0,08
Estação de Tratamento do Tarumã (Tratada)	0,06	ND	0,05	0,08	0,03	0,06

As intoxicações mais comuns envolvendo cianotoxinas ocorrem pela contaminação por hepatotoxinas, com ação lenta, podendo levar à morte num intervalo de horas ou poucos dias. As hepatotoxinas peptídicas já caracterizadas correspondem a heptapeptídeos cíclicos conhecidos como Microcistinas e pentapeptídeos designados como Nodularinas.

Carmichael e colaboradores (1988) propuseram a nomenclatura das Microcistinas (Figura 6), levando em consideração as variações qualitativas observadas em seus dois

L-aminoácidos. Destas variações surgem as Microcistinas denominadas Microcistina-LR (leucina-arginina, Figura 7); Microcistina-RR (arginina-arginina) e Microcistina-YA (tirosina-alanina).

De todas as cianotoxinas conhecidas, os peptídeos cíclicos, grupo das Microcistinas e Nodularinas, são os mais preocupantes com relação à saúde humana, devido ao risco hepatotóxico associado à exposição por longo prazo a pequenas concentrações destas toxinas. Em doses elevadas estas toxinas podem levar a morte por insuficiência ou hemorragia hepática (Chorus e Bartram, 1999).

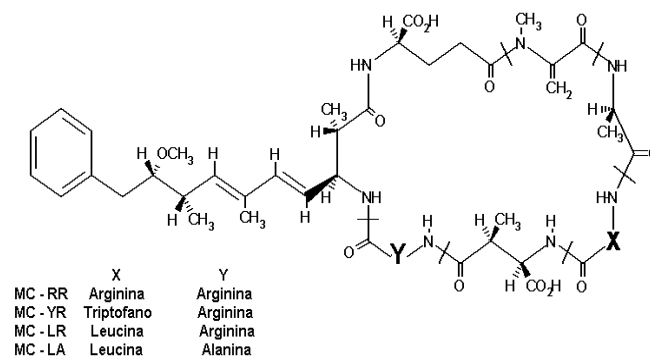


FIGURA 6. ESTRUTURA GERAL DAS MICROCISTINAS
(Adaptado de: Cyanobacteria platform, 2010).

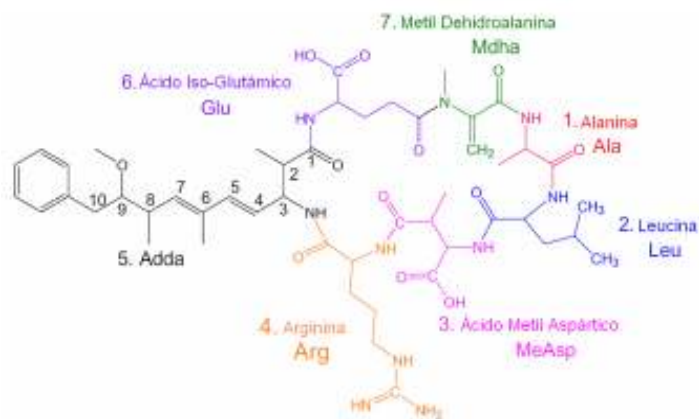


FIGURA 7. ESTRUTURA DA MICROCISTINA-LR
(Fonte: Antoniou *et.al.*, 2008).

O primeiro caso brasileiro confirmado de mortes humanas causadas por cianotoxinas ocorreu no início de 1996, quando 130 pacientes renais crônicos passaram a apresentar um quadro clínico compatível com uma grave hepatocitose, após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise em uma clínica da cidade de Caruaru (PE). Inicialmente, acreditava-se na existência de grandes quantidades de fontes microbióticas e xenobióticas na água utilizada para a hemodiálise, o que teria causado o falecimento de 49 pacientes. No entanto, ao realizar estudos no sangue e no tecido hepático das vítimas foi encontrada Microcistina-LR em concentrações de até $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Kuiper-Goodman *et.al.*, 1999, Yuan, *et.al.*, 2006), indicando que a letalidade ocorreu pela intoxicação com Microcistina-LR.

O mecanismo de intoxicação por hepatotoxinas se dá através da inibição das Proteínas Fosfatase 1 e 2A, responsáveis por processos como divisão e crescimento celular, metabolismo, controle hormonal, metabolismo de produção de glicogênio, coordenação do ciclo celular e expressão genética (MacKintosh, *et.al.*, 1990; Dawson e Holmes, 1999). Quando ocorre este bloqueio, as células perdem o controle normal e reagem de forma inadequada aos sinais do organismo causando câncer, diabetes ou problemas imunológicos (Fernandes, 2008). A inibição das proteínas se dá em duas fases: a primeira se caracteriza pela ligação rápida e não covalente entre as Cys 273 e 226 da PP1 e PP2A com a molécula de Microcistina, enquanto que a segunda envolve a ligação covalente entre o resíduo N-metildehidroalanina (Mdha) da Microcistina e as Cisteínas da PP1 e PP2A. Nesta etapa os níveis básicos de fosforilação dos hepatócitos, responsáveis por sintetizar proteínas no fígado, são elevados, causando os danos citados anteriormente (MacKintosh, *et.al.*, 1990; Fernandes, 2008; Dawson e Holmes, 1999).

Com base em estudos realizados em camundongos por Fawell *et.al.* (1994) e Falconer *et.al.* (1994), foi estabelecido como valor diário aceitável para o consumo de Microcistina-LR $0,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso corpóreo (Chorus e Bartram, 1999, Ibelings e Chorus, 2007). A partir desta determinação foi estipulado um valor de referência (VR) para a concentração máxima tolerável de Microcistina-LR em água potável e alimentos. Este valor é calculado através da massa corpórea de um indivíduo (MC – padronizado para 60 kg) que consome um volume (VC) de 2L de água por dia, sendo este consumo o correspondente a 80% do contato com Microcistina-LR e outros 20% considerados através do contato por alimentos. Desta forma para água o parâmetro é calculado da seguinte forma (Ibelings e Chorus, 2007):

$$\mathbf{VR = 0.04 \times MC \times 0,8 / VC}$$

Estes cálculos levam ao valor limite de Microcistina-LR em água potável de $1\mu\text{g L}^{-1}$, o qual foi adotado pela OMS e incorporado no adendo das Normas para Qualidade da Água Tratada publicado em 1998 (WHO, 1998). Este valor também é adotado no Brasil, através da portaria MS nº 518/2004 (Brasil, 2004).

2.3. TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

2.3.1. Processos convencionais

Com a ocorrência de florações, as empresas responsáveis pelo abastecimento de água recorrem à tratamentos convencionais, fundamentados em processos de coagulação, floculação/sedimentação, filtração e cloração. Em geral, estes processos se mostram eficientes para a remoção de material particulado, células intactas de cianobactérias e demais microalgas, mas incapazes de remover com a eficácia necessária os resíduos extracelulares produzidos, como as cianotoxinas (Chow *et.al.*, 1999, Hoeger *et.al.*, 2004, Muller *et.al.*, 2009).

O uso de algicidas, como sulfato de cobre, é outro procedimento muito utilizado em empresas de abastecimento de água. No entanto, este processo pode ocasionar o aumento da concentração de toxinas na água, visto que induz a liberação destas pelas cianobactérias (Chorus e Bartram, 1999). Em função desta constatação o MS, através da portaria nº 518 (Art. 19, Par.2º), veda o uso de algicidas e quaisquer outros produtos que causem lise celular em mananciais que excedam a densidade de $20.000\text{ células mL}^{-1}$ (Brasil, 2004). Buscando alternativas com melhor desempenho são sugeridos, dentro das alternativas convencionais, os processos físicos, químicos e biológicos.

2.3.1.1. Processos Biológicos

Embora as Microcistinas sejam resistentes a muitas peptidases de eucariontes e bactérias, elas são suscetíveis à degradação por algumas bactérias encontradas naturalmente em rios e reservatórios. Cousins *et.al.* (1996), por exemplo, relata a degradação de Microcistina-LR ($10\mu\text{g L}^{-1}$) em tempos de aproximadamente 1 semana, utilizando um consórcio bacteriano aeróbio. Infelizmente, a mineralização do substrato é inferior a 9%, mesmo para tratamentos de até 2 semanas.

Diversos trabalhos relatam a eficiente degradação de Microcistinas por cepas bacterianas específicas (Ho *et.al.*, 2007; Tsuji *et.al.*, 2006). Normalmente, o tempo necessário para a completa degradação do substrato é da ordem de 2 semanas, tempos em que a mineralização é bastante reduzida. Adicionalmente, um dos grandes inconvenientes do processo está representado pela necessidade de isolamento do(s) microorganismo(s), o que torna o processo bastante oneroso.

2.3.1.2. Processos Físicos

De maneira geral, tratamentos físicos fundamentados em sistemas de filtração convencional não permitem elevada eficiência na remoção de Microcistina, mesmo utilizando-se sistemas de múltiplas filtrações (Lawton *et.al.*, 1998). Além disto, a cianotoxina retida no filtro, que corresponde a aproximadamente 50% da carga inicial, permanece inalterada, podendo ser rediluída caso ocorra a saturação do meio filtrante.

A utilização de carvão ativado vem sendo uma alternativa crescente nas estações de tratamento de água, principalmente em razão da freqüência com que episódios de contaminação são detectados e da já comentada ineficiência dos sistemas convencionais de tratamento. A sua ampla utilização é decorrente da relativamente fácil implementação, não requerendo grandes adaptações ou a construções de novas instalações nas plantas de tratamento, no caso de ocorrência de eventos sazonais de florações e geração de cianotoxinas (Müller *et.al.*, 2009).

Em geral, o tratamento pode fazer uso de carvão ativado em pó (CAP) ou granular (CAG). Embora de maior custo, o CAG é utilizado preferencialmente, em função da sua maior eficiência e confiabilidade na remoção de compostos orgânicos solúveis em água (Chorus e Bartram, 1999).

Embora a capacidade de remoção de cianotoxinas seja dependente das características do processo (ex. tempo de contato) e da fase sorbente (ex. porosidade), eficiências de remoção entre 60 e 80% podem ser obtidas com concentrações de CAP entre 20 e 50 mg L⁻¹, o que implica na necessidade de grandes quantidades de carvão. O CAG, de maior eficiência na eliminação de Microcistinas, permite taxas de remoção da ordem de 90% apresentando, entretanto, um tempo de vida útil relativamente curto, o que também encarece o tratamento em grande escala (Chorus e Bartram, 1999).

Estudos de remediação envolvendo o uso de carvão ativado costumam relatar taxas de remoção da ordem de 80% (Lambert, *et.al.*, 1996), o que, em alguns casos, não permite que a água se torne própria para consumo. Adicionalmente, a natureza não-destrutiva do processo obriga à implementação de processos auxiliares, orientados a degradar os substratos transferidos para a fase solida. Trata-se de mais um fator que encarece o tratamento e que dificulta a implementação de sistemas operando em grande escala.

A grande evolução verificada na tecnologia de membranas tem permitido a proposta de processos de micro, ultra e nanofiltração, viáveis para aplicação em pequena e media escala. Em geral, o processo permite uma eficiente remoção de células e endotoxinas (eficiência superior a 98%, Chow *et.al.*, 1997), sem evidências de lise celular durante o processo (Silva, 2008).

A remoção de toxinas solúveis, entretanto, pode ser menos eficiente, principalmente em processos de ultra e microfiltração. De acordo com relatos de Hart e Stott 1993 (Citado em: Chorus e Bartram, 1999), envolvendo estudos de remediação de águas contaminadas com elevadas concentrações de Microcistina (5 a 30 mg L^{-1}), remoções máximas da ordem de 1 mg L^{-1} podem ser conseguidas por processos de nano filtração.

2.3.1.3. Processos Químicos

De acordo com relatos recentemente publicados por Rodriguez e colaboradores (2007), o uso de cloro (3 mg L^{-1}) permite a completa remoção de Microcistina-LR em elevadas concentrações (1 mg L^{-1}), em 120 min de tratamento. No entanto, estudos similares realizados por Merel e colaboradores (2009), demonstram que, apesar da não detecção de Microcistina-LR, inúmeros produtos de degradação clorados acumulam no processo, destacando monoclóro-Microcistina, monoclóro-dihidroxi-Microcistina, dicloro-dihidroxi-Microcistina e tricloro-dihidroxi-Microcistina.

Em situações reais de tratamento de água, em que a presença de matéria orgânica de outra natureza é freqüente, o uso de cloro envolve riscos adicionais, representados pela formação de trihalometanos, como triclorometano (clorofórmio), bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano, os quais têm elevado potencial carcinogênico (Meyer, 1994). Em função desta constatação, a portaria do MS nº518/2004 estabelece em $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a concentração máxima de trihalometanos permitida em água para fins de potabilização (Brasil, 2004).

Grande parte deste problema é uma função do elevado poder residual apresentado pelo cloro. Desta forma, tanto o monitoramento da concentração de cloro residual, como a sua remoção, deve ser considerada prioritária (Merel *et al.*, 2009).

Em reações oxidativas envolvendo permanganato de potássio (1 mg L^{-1}) foi possível observar remoções de Microcistina-LR da ordem de 95%, em 30 min de tratamento (Rodriguez *et al.*, 2007). No entanto, o uso deste oxidante pode ocasionar a lise celular, o que irremediavelmente favorece a liberação da toxina na água (Chorus e Bartram, 1999). Adicionalmente, águas contaminadas com elevadas concentrações de cianotoxinas demandam o uso de elevadas concentrações deste oxidante, usualmente muito acima do permitido para estações de tratamento e abastecimento de água (Rodriguez *et al.*, 2007).

Sendo citado como uma das melhores alternativas para o tratamento de águas contaminadas com Microcistina-LR (Rodriguez *et al.*, 2007), o processo de ozonização é capaz de alcançar degradações completas em tempos de reação relativamente curtos (90 s, Monami *et al.*, 2008; Mondaro *et al.*, 2006; Brooke *et al.*, 2006; Machado, 2008).

No entanto, altas concentrações de matéria orgânica dissolvida podem demandar o uso de grandes quantidades de ozônio, o que encarece bastante o processo. Desta forma, admite-se que o processo se torna mais eficiente quando precedido de outras etapas, como floculação ou filtração (Momani *et.al.*, 2008; Machado, 2008, Chorus e Bartram, 1999).

A estabilidade do ozônio depende de diversos fatores, dentre eles o pH. Em meio básico a decomposição do ozônio é acelerada pela presença de íons hidroxila, o que leva à formação de radical hidroxila (Almeida *et.al.*, 2004). Sendo assim, em meio ácido a ozonização envolve oxidação direta (oxidação química), enquanto que em meio alcalino a sua atuação é indireta, o que o caracteriza um processo oxidativo avançado.

A reação direta ocorre em compostos contendo insaturações (-C=C-), densidade de carga negativa (N, P, O e S) e grupamentos funcionais específicos (OH, CH₃, OCH₃), permitindo, na maioria dos casos, a obtenção de discretas taxas de mineralização do substrato tratado (Almeida *et.al.*, 2004; Peralta-Zamora *et.al.*, 1999). Desta forma, o acúmulo de produtos de degradação é freqüente e alguns podem apresentar toxicidade maior do que a do composto de partida, como observado em estudos envolvendo corantes têxteis (Silva, 2006; Peralta-Zamora *et.al.*, 1999).

Por sua vez, a reação mediada por radical hidroxila se caracteriza por não ser seletiva, podendo induzir a degradação de praticamente qualquer composto orgânico, com velocidade superior a qualquer outro agente oxidante (Almeida *et.al.*, 2004).

Um resumo que mostra a eficiência de remoção de Microcistina através dos principais processos físicos e químicos propostos para a remediação de água contaminada é apresentado no Quadro 4.

QUADRO 4. EFICIÊNCIA DE ALGUNS PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE MICROCISTINAS EM ÁGUAS CONTAMINADAS (Fonte: Chorus e Bartram, 1999).

Técnica de Tratamento	Eficiência de Tratamento (%)	
	Intracelular	Extracelular
Adsorção em carvão ativado em pó e granular	Desprezível	>80
Carvão ativado granular com crescimento Biológico	Desprezível	>90
Ozonização (após clarificação)	x	>98
Cloração (após filtração)	x	>80
Permanganato de potássio	x	>95
Membranas	>90	Dependente do tipo de membrana

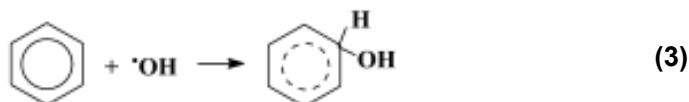
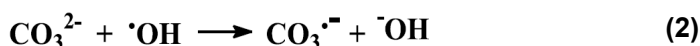
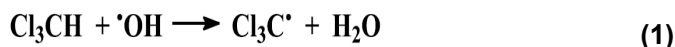
Em função dos inconvenientes apresentados pelos sistemas convencionais de tratamento relatados anteriormente, diversas técnicas avançadas de oxidação vêm sendo estudadas nos últimos anos, com resultados bastante promissores. Estes processos envolvem a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), sendo denominados de processos oxidativos avançados (POAs).

2.3.2. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Processos oxidativos avançados são, por definição, diferentes sistemas reacionais em que o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) participa como principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) (Quadro 5), que deve ser produzido *in situ* e que permite a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (Cordeiro *et.al.*, 2004, Andreozzi *et.al.*, 1999). Em geral, uma grande gama de compostos orgânicos pode ser completamente degradada por processos avançados, com constates de velocidade de mineralização da ordem de 10^6 a $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Kim e Choi, 2002).

Nos processos avançados os radicais hidroxila podem ser gerados a temperatura ambiente (Raupp e Junio, 1993; Hoffman *et.al.*, 1995; Hager e Bauer, 1999), recorrendo-se a processos homogêneos e heterogêneos, assistidos ou não por radiação (Munter, 2001). Os processos heterogêneos costumam envolver o uso de catalisadores sólidos, enquanto que os processos homogêneos envolvem o uso de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio (Quadro 6).

Os radicais hidroxila são altamente reativos frente à maioria das moléculas orgânicas e inúmeras espécies inorgânicas. Reações de abstração de hidrogênio (Eq. 1), transferência de elétrons (Eq. 2), ou ainda adição radicalar (Eq. 3), promovem a oxidação de substratos mediante a formação de radicais livres que reagem facilmente com o oxigênio dissolvido, formando espécies instáveis que fragmentam até alcançar, eventualmente, a sua completa mineralização. Desta maneira, os compostos orgânicos podem ser oxidados tendo-se como produtos finais do processo apenas dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos (Morais, 2005, Kunz *et.al.*, 2001).



QUADRO 5. POTENCIAIS DE REDUÇÃO DE ALGUMAS ESPÉCIES QUÍMICAS(Fonte: Doménech *et.al.*, 2001)

ESPÉCIE	E ⁰ (V, 25°C) Referência EPH
F	3,06
•OH	2,8
O (Oxigênio Atômico)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
KMnO ₄	1,67
Cl ₂	1,36

QUADRO 6. PRINCIPAIS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.

Processos	Irradiados	Não Irradiados
Homogêneos	<ul style="list-style-type: none"> • UV/H₂O₂ • Foto-Fenton • Ozônio/UV • Ozônio/UV/H₂O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Fenton • Ozônio/H₂O₂
Heterogêneos	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálise Heterogênea • Processos fotoeletroquímicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Processos eletro-Fenton

2.3.2.1. Fotocatálise heterogênea

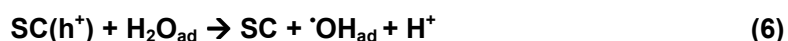
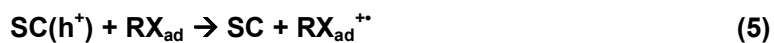
Dentro do contexto dos POAs, a fotocatalise heterogênea pode ser considerada uma técnica de caráter universal, a partir da qual grande parte dos conceitos envolvidos nos processos oxidativos avançados foram elucidados. Além disto, a literatura recente relacionada com a aplicação destes processos é bastante abundante, principalmente envolvendo estudos de descontaminação ambiental (Malato *et.al.*, 2008; Nogueira e Jardim, 1998).

Desde a sua primeira aplicação no tratamento de contaminantes ambientais (bifenilas policloradas) em 1976 (Blanco-Gálvez *et.al.*, 2001), a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada com sucesso na degradação de inúmeros poluentes de relevância ambiental, com destaque para aplicações que envolvem a degradação de substratos resistentes frente a outros processos de degradação.

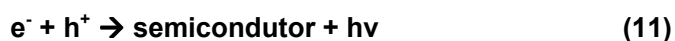
A fotocatalise heterogênea (resumidamente ilustrada na Figura 8) ocorre com a absorção de um fóton pela partícula do semicondutor, tendo este fóton energia igual ou

superior à do bandgap do semiconductor utilizado. Este processo leva à formação de um par elétron-lacuna (h^+/e^-), através da promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (Grela *et.al.*, 2001) (Eq. 4).

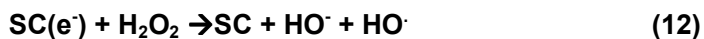
As espécies geradas neste processo podem participar de reações redox com inúmeras espécies químicas, pois a lacuna produzida na banda de valência é fortemente oxidante e o elétron na banda de condução é moderadamente redutor. Em sistemas aquosos, os constituintes mais importantes são a água, o oxigênio molecular e outras espécies dissolvidas, eventualmente contaminantes a serem removidos do sistema. As lacunas podem reagir diretamente com o poluente adsorvido (RX_{ad}) no semiconductor (Eq. 5), no entanto, normalmente a reação processa-se em meio aquoso, favorecendo a oxidação das moléculas de água (Eq. 6) ou grupos hidroxila superficiais (Eq. 7) pela lacuna fotogerada. Conseqüentemente, formam-se radicais hidroxila ($\bullet OH$) na superfície do catalisador (Grela *et.al.*, 2001).



Adicionalmente, os elétrons na banda de condução, livres ou presos na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar radical superóxido (Eq. 8), o qual, subsequentemente, gera H_2O_2 (Eq. 9 e 10), o que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (Eq. 11) (Grela *et.al.*, 2001):



O peróxido de hidrogênio também funciona como receptor de elétrons, e sua adição ao processo torna-se mais vantajoso que o borbulhamento de oxigênio, uma vez que evita o arraste de compostos voláteis, tornando o processo mais eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (Eq. 12) (Legrini *et.al.*, 1993).



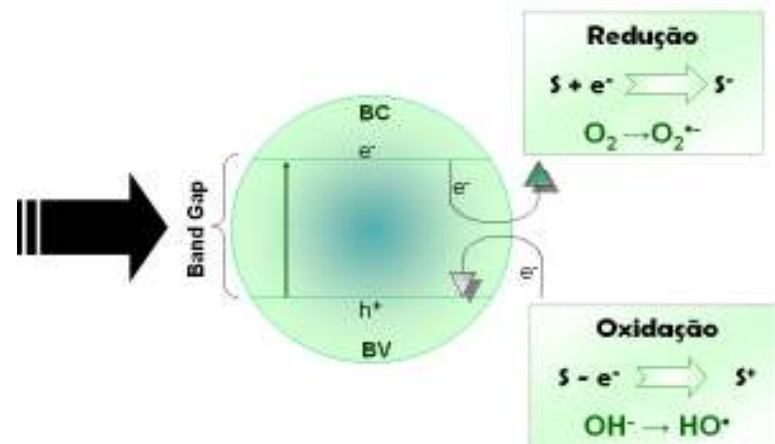


FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

(Fonte: Adaptado de Ziolli e Jardim, 1998).

Neste processo, vários semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores, com destaque para TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 (Nogueira e Jardim, 1998; Giraldo *et.al.*, 2001). No entanto, para uso efetivo, além de possuir baixo valor de band-gap (Fig. 9), o semicondutor precisa atender a alguns requisitos, dentre os que destacam (Gouvêa, 2000):

1. Ser fotoativo
2. Ser de baixo custo
3. Utilizar fótons da região do visível ou UV próximo.
4. Ser fotoestável (sofrer pouca fotocorrosão)
5. Ser biologicamente e quimicamente inerte.

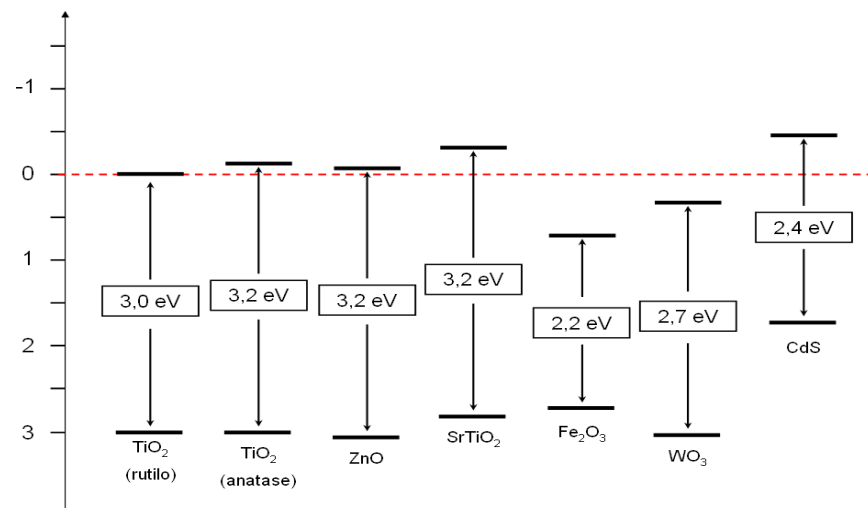


FIGURA 9. ENERGIA DE BAND GAP PARA ALGUNS SEMICONDUTORES

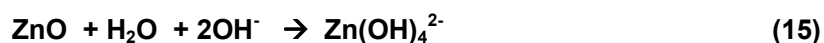
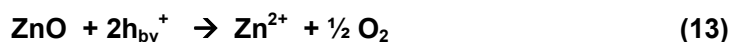
(Fonte: Adaptado de Gouvêa, 2000)

Por possuir todas as características antes mencionadas, o dióxido de titânio é o fotocatalisador mais utilizado em estudos de descontaminação ambiental (Nogueira e Jardim, 1998), normalmente propiciando a completa mineralização de uma série de poluentes, em uma extensa faixa de pH (Nogueira e Jardim, 1998; Hermann *et.al.*, 1993). O TiO₂ apresenta três formas alotrópicas, anatase, rutilo e bruquita, sendo as duas primeiras mais comuns. O TiO₂ comercializado pela Degussa (P25), contendo 75% de anatase e 25% de rutilo, provavelmente seja o fotocatalisador mais utilizado, em função de sua elevada fotoatividade (Martin *et.al.*, 1994), grande área superficial (da ordem de 50 m² g⁻¹) e complexa microestrutura cristalina, característica esta última que promove uma melhor separação de cargas, inibindo o processo de recombinação.

De maneira geral, o processo de recombinação do par elétron/lacuna é um fator limitante que influencia de maneira significativa a eficiência da fotocatalise. Neste sentido, estudos têm sido desenvolvidos na tentativa de reduzir as reações de recombinação, normalmente introduzindo pequenas quantidades de metais na estrutura cristalina ou na superfície de semicondutor (Nogueira e Jardim, 1998).

Normalmente, o processo de fotocatalise com TiO₂ é mais eficiente em meio ácido (3 < pH < 5). Isso pode ser explicado uma vez que o pH afeta as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a degradar, fazendo com que a velocidade de degradação seja alterada e podendo levar até mesmo à floculação do semicondutor (Hoffman *et.al.*, 1995; Blesa, 2001).

O óxido de zinco (forma cristalina de wurzita e área superficial entre 4 - 7 m² g⁻¹) é um fotocatalisador menos utilizado em estudos de degradação (Rehman, *et.al.*, 2009), embora, em alguns casos, apresente maior eficiência de degradação do que o TiO₂. No entanto, este semicondutor é mais reativo, podendo sofrer fotocorrosão (Eq. 13) ou dissolução em meio fortemente ácido (Eq. 14) ou básico (Eq. 15).



A degradação de Microcistina-LR por processos de fotocatalise heterogênea foi relatada na literatura a partir de 1998. Entretanto, de maneira escassa (28 artigos entre 1997 e 2010, Fonte: ISI Web of Knowledge, Palavras Chave: Microcystin e photocatalysis).

Em estudo desenvolvido por Lawton e colaboradores (2003), por exemplo, a utilização de TiO₂ em suspensão permitiu a obtenção de resultados promissores,

representados por remoção praticamente completa de várias Microcistinas (100-200 mg L⁻¹) em tempos de reação da ordem de 10 a 30 min.

Estudos envolvendo o uso de formas imobilizadas de TiO₂ (filmes e membranas) têm sido também realizados (Choi *et.al.*, 2007; Antoniou *et.al.*, 2008), nos quais se relata completa degradação de Microcistinas, em tempos de reação da ordem de 1 a 3 h.

Até onde pudemos investigar, não existem relatos na literatura sobre o uso de ZnO em processos fotocatalíticos orientados à degradação de Microcistinas em solução aquosa.

Embora bastante eficiente, o processo de fotocatalise heterogênea apresenta alguns inconvenientes que dificultam a sua aplicação em grande escala, dentre os quais é possível salientar (Hermann *et.al.*, 1993):

- a) A necessidade do uso de radiação artificial, o que aumenta consideravelmente o custo do processo,
- b) A necessidade de agentes sequestrantes de elétrons (tipicamente oxigênio), de maneira a minimizar o processo de recombinação do par elétron/lacuna,
- c) O baixo rendimento quântico do processo quando utilizada grande quantidade de semicondutor, em função do aumento da opacidade do meio
- d) A dificuldade de remoção do semicondutor, em razão do pequeno tamanho das partículas.

Visando a eliminação destes inconvenientes novas alternativas vem sendo propostas, como o uso de semicondutores imobilizados (Shephard *et.al.*, 2002), de radiação solar como fonte de energia (Malato *et.al.*, 1998) e de processos fotoeletroquímicos (Zlamal *et.al.*, 2007; Palombari *et.al.*, 2002).

2.3.2.2. Processos Fotoeletroquímicos

Neste processo o semicondutor (tipicamente TiO₂) é imobilizado na forma de um filme fino na superfície de um material condutor (usualmente titânio). Além do processo fotoquímico, assistido por fontes artificiais de radiação, um potencial externo é aplicado através de uma componente eletroquímica. O processo de fotocatalise, em teoria, ocorre de maneira convencional, enquanto que a aplicação de um potencial externo favorece o processo de separação de cargas e, conseqüentemente, a geração de radical hidroxila. Na prática, o mecanismo de degradação ocorre de maneira mais complexa, envolvendo reações diretas e indiretas, que produzem efeitos sinérgicos de extrema relevância (Pelegriani *et.al.*, 1999).

As reações principais em um processo fotoeletroquímico genérico são apresentadas na Figura 10. Durante a eletrólise, a descarga de moléculas de água na

superfície do ânodo de óxido metálico forma radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são fisicamente adsorvidos. A radiação incidente sobre o filme do semiconductor ($h\nu$) leva a formação do par elétron/lacuna, com elétrons sendo promovidos da banda de valência para a banda de condução. A lacuna formada neste processo (h^+) permite a descarga anódica da água, com formação de radical hidroxila. Os radicais hidroxila adsorvidos no óxido podem ser transformados em óxidos superiores promovendo a oxidação gradativa ou podem oxidar compostos orgânicos diretamente (Bertazzoli *et al.*, 2002).

Este processo tem se mostrado com características promissoras, sendo eficaz na remoção de poluentes orgânicos persistentes, como corantes da indústria têxtil e também resíduos da indústria papelreira, proporcionando a degradação completa destes substratos e podendo ser uma alternativa interessante para rotinas de tratamento visto, também, sua simplicidade operacional (Bertazzoli *et al.*, 2002, Lima *et al.*, 2002).

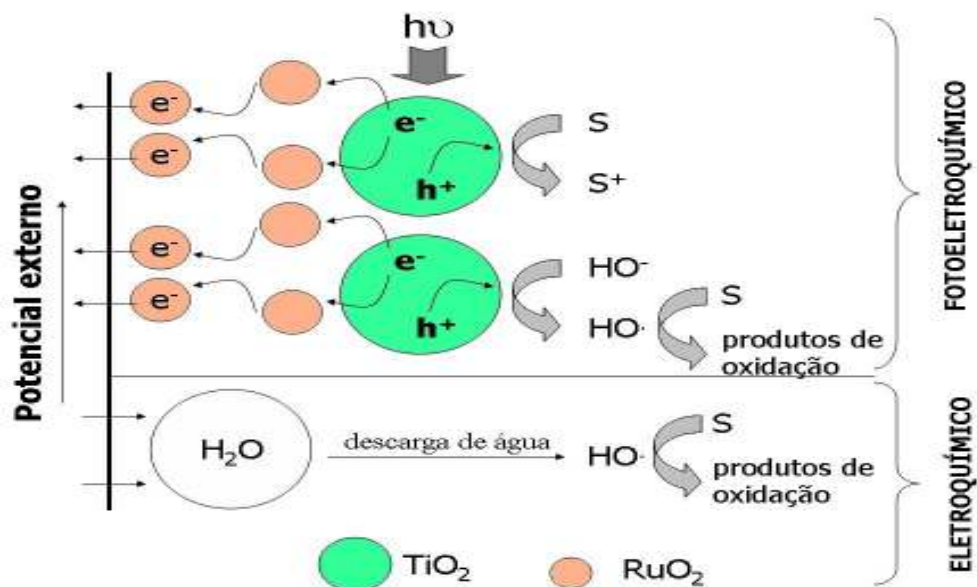


FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.

Até onde pudemos investigar, existe apenas um estudo que trata sobre a degradação fotoeletroquímica de Microcistinas em solução aquosa. Neste trabalho (Fraga *et al.*, 2009), a completa degradação do substrato foi observada em tratamentos da ordem de 60 min, utilizando-se TiO_2 imobilizado em um eletrodo de titânio, densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} e radiação ultravioleta artificial.

Em estudos similares, mas envolvendo apenas processos de eletroxidação, a completa degradação de Microcistina ($40 \mu\text{g L}^{-1}$) se dá em tempos da ordem de 140 min, o que atesta o importante efeito sinérgico permitido pela associação de processos eletro e fotoquímicos (Liang *et al.*, 2008).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste projeto consiste em estudar a potencialidade de alguns processos oxidativos avançados em fase heterogênea (fotocatálise heterogênea e processos fotoeletroquímicos), em relação à remediação de águas contaminadas com a cianotoxina Microcistina-LR.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Em função do objetivo acima salientado, surgem os objetivos específicos descritos a seguir:

- Estabelecimento de metodologias de análise para quantificação de cianotoxinas em amostras de águas naturais, utilizando-se métodos cromatográficos e imunoenzimáticos.
- Estudo da influência de parâmetros experimentais de relevância, na capacidade de degradação dos processos em estudo frente a soluções aquosas de Microcistina-LR (substrato padrão). Investigação de mecanismos de degradação, utilizando-se cromatografia líquida associada à espectrometria de massas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES

Soluções estoque de Microcistina-LR ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) foram preparadas em água deionizada, a partir de padrão Abraxis (Fornecido por Labor Life Science, SP) e padrão fornecido pelo Prof. João Sarkis Yunes (FURG).

Para o processo de fotocatalise heterogênea utilizou-se TiO_2 (Degussa P25, 75% anatase/25% rutilo, $\text{BET } 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e óxido de zinco (MERSE-SP, wurtzita, $\text{BET } 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e soluções de Microcistina-LR em concentração entre $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Para o processo fotoeletroquímico foi utilizada uma solução de Azul Remasol BTE.RN (Azul QR-19) (Dy Star) em concentração de 50 mg L^{-1} . Como eletrólito foram utilizadas soluções aquosas de cloreto de sódio e sulfato de sódio (VETEC,RJ), ambos de grau analítico de pureza.

Nas análises cromatográficas foram utilizados: ácido fórmico, acetato de amônio, acetonitrila e metanol, todos J.T. Baker, em grau cromatográfico de pureza. Água ultra pura foi obtida através de um sistema Milli-Q (Millipore).

Os demais reagentes utilizados foram todos de grau analítico.

4.2. TRATAMENTO FOTOELETROQUÍMICO

O processo fotoeletroquímico foi estudado em duas etapas (Figura 11). Na primeira, o processo foi otimizado e caracterizado frente a soluções aquosas de um corante modelo (Azul QR-19). Em seguida foi estudada a degradação fotoeletroquímica da Microcistina-LR, utilizando-se as condições previamente otimizadas.

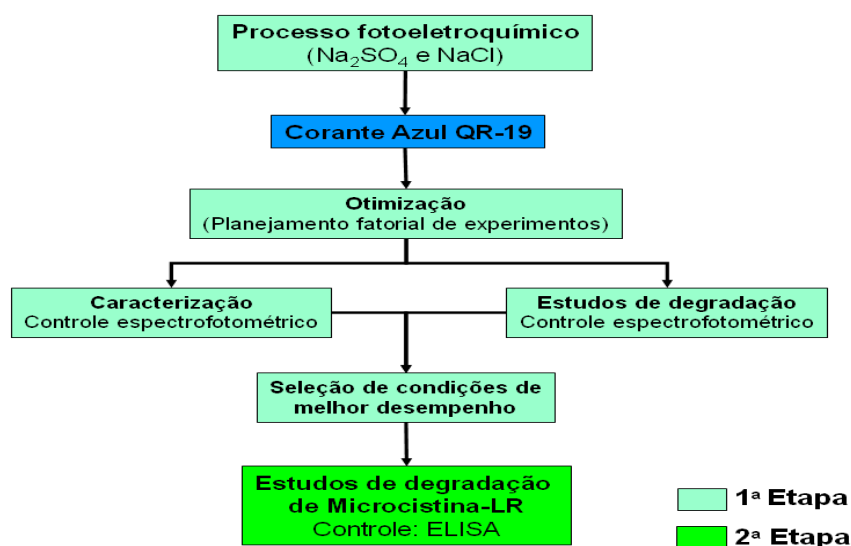


FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE TRABALHO NO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.

Todos os experimentos foram realizados em um reator de 750 mL de capacidade, equipado com camisa para refrigeração por água e sistema de agitação magnética (Figura 12). A radiação foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W de potência, inserida na parte central do reator com auxílio de um bulbo de quartzo. Os eletrodos utilizados possuem formato cilíndrico e foram inseridos de maneira concêntrica, mantendo uma distância de 1 cm. Como cátodo foi utilizada uma tela de Titânio de 97,5 cm², enquanto que, como ânodo, uma placa de Ti/TiO₂RuO₂ (DSA[®]) com área de 138 cm². A corrente foi fornecida por uma fonte externa (EMG 18134), controlada com o auxílio de um multímetro.

Para aplicação do processo fotoeletroquímico todos os componentes foram acionados simultaneamente, enquanto que nos estudos envolvendo processos isolados, apenas os componentes pertinentes. Isto é, fotólise (lâmpada ligada, na ausência de eletrodos), fotocatalise heterogênea (lâmpada ligada na presença de eletrodos, mas sem circulação de corrente) e eletrólise (na presença de eletrodos e circulação de corrente).

Neste reator, soluções de Microcistina-LR (700 mL, pH 6) foram adicionadas de eletrólito (NaCl ou Na₂SO₄) e tratadas por tempos de até 120 min. Alíquotas de 20 mL foram coletada em intervalos regulares, sendo submetidas a controle analítico

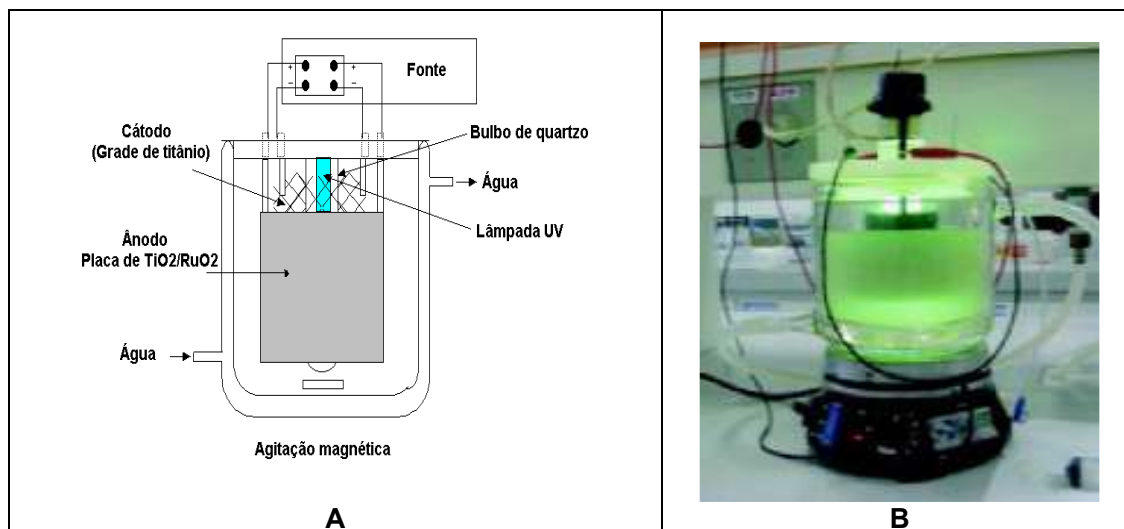


FIGURA 12. (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO E (B) SISTEMA EM FUNCIONAMENTO.

4.3. TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO

Inicialmente, os experimentos envolvendo o processo fotocatalítico foram realizados em escala de bancada, utilizando-se TiO_2 e ZnO como fotocatalisadores. Posteriormente, estudos de degradação foram realizados em um reator contínuo de maior porte, utilizando-se ambos os fotocatalisadores previamente citados (TiO_2 e ZnO). Uma representação da estratégia de trabalho é apresentada na Figura 13.

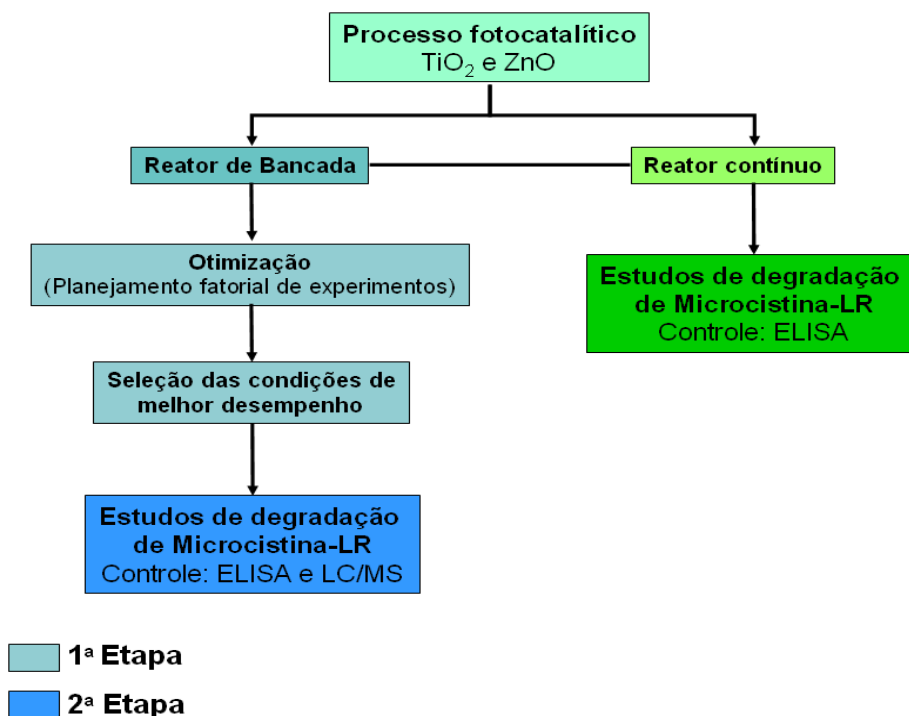


FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DE TRABALHO NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO

4.3.1. Experimentos de Bancada

Todos os experimentos foram realizados em reator fotoquímico convencional de bancada com 300 mL de capacidade (Figura 14), equipado com agitação magnética e refrigerado por água. A radiação UV foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, sem bulbo original, inserida na solução protegida por um bulbo de quartzo ou vidro Pyrex.

Neste reator, soluções de Microcistina-LR (200 mL, pH 6) foram adicionadas de TiO_2 ou ZnO (250 mg L^{-1}) e tratadas por tempos de até 10 min. Alíquotas de 2 mL foram coletadas em intervalos regulares (tipicamente 1, 3, 5 e 10 min), sendo filtradas em filtro de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e submetidas a controle analítico.

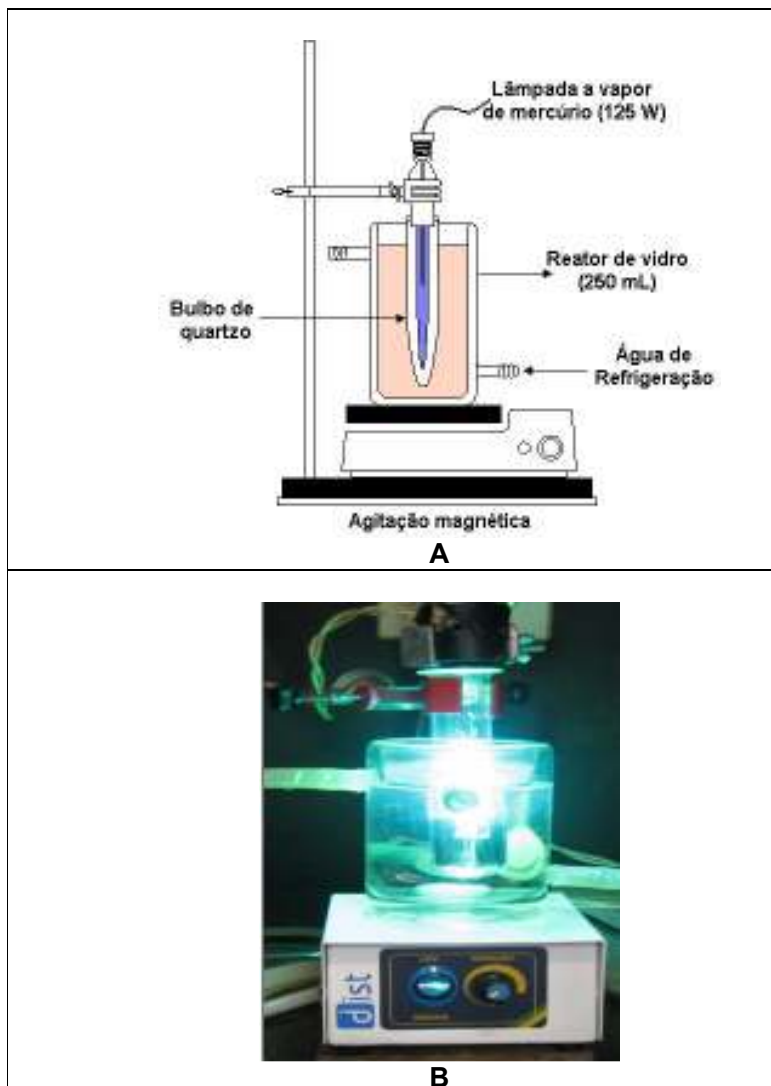


FIGURA 14. (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA FOTOCATALÍTICO E (B) SISTEMA EM FUNCIONAMENTO.

4.3.2. Experimentos em reator contínuo

Estudos de degradação foram também realizados em uma unidade de tratamento contínuo (Figura 15), formada por 4 reatores tubulares de PVC de 2,6 L de capacidade. A radiação UV foi fornecida por lâmpadas a vapor de mercúrio de 125 W inseridas na parte superior de cada reator, protegidas por um bulbo de vidro Pyrex. O resíduo foi alimentado em fluxo ascendente, com auxílio de uma bomba peristáltica, com vazão de aproximadamente 1 L min^{-1} . Neste reator, soluções de Microcistina-LR (20 a 50 L, pH 6) foram adicionadas de TiO_2 ou ZnO (250 mg L^{-1}) e tratadas por tempos de até 10 min. Alíquotas foram coletada em intervalos regulares, filtradas em filtro de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e submetidas a controle analítico.

4.4. CONTROLE ANALÍTICO

4.4.1. Degradação fotoeletrocatalítica de corantes

A eficiência das metodologias de tratamento propostas foi avaliada em função dos seguintes parâmetros experimentais:

4.4.1.1. Espectroscopia eletrônica

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC, monitorando-se a região compreendida entre 190 e 820 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

4.4.1.2. Controle da Concentração de Cloreto em Solução

A determinação de cloreto em solução foi realizada por método potenciométrico, utilizando-se eletrodo íon-seletivo Orion. Alíquotas de 10 mL de solução a ser analisada foram adicionadas de 10 mL de solução ajustadora de força iônica (NaNO_3 , $0,1\text{mol L}^{-1}$) e medidas diretamente. A concentração de cloreto foi determinada por calibração externa, utilizando-se padrões de NaCl em concentração entre $0,0025\text{mol L}^{-1}$ e $0,015\text{mol L}^{-1}$.

4.4.1.3. Controle da Concentração de Cloro em Solução

O monitoramento da concentração de hipoclorito presente em solução foi realizado através de teste colorimétrico (Microquant 1.4879.0001, Merck®), fundamentado na reação de cloro, em meio levemente ácido, com N,N-Dietil p-fenilenodiamina (DPD), com formação de um composto que absorve fortemente em 512 nm (APHA, *et.al*, 1995).

A concentração de cloro foi determinada por calibração externa, utilizando-se padrões de hipoclorito de sódio em concentração entre $0,001\text{mol L}^{-1}$ e $0,010\text{mol L}^{-1}$ e $4.10^{-5}\text{mol L}^{-1}$ a $4.10^{-4}\text{mol L}^{-1}$.

4.4.2. Degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de Microcistina

A eficiência das metodologias de tratamento propostas foi avaliada em função dos seguintes parâmetros experimentais:

4.4.2.1. Teste imunoenzimático (ELISA)

A análise pelo método imunoenzimático ELISA foi realizada com o Kit ENVIROLOGIX (EP 022), fundamentado na reação entre Microcistina e anticorpos monoclonais específicos (Figura 16).

Cada bateria de análises envolveu o uso de 20 μL de controle negativo (solução isenta de Microcistina), padrões de calibração (usualmente 0,16; 0,6 e 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) e

amostras, os quais foram adicionados nos poços contendo os anticorpos imobilizados. As amostras ficam em contato com os anticorpos durante 30 min, sob agitação de 200 rpm, após o qual são retiradas da placa. Posteriormente, são adicionados 100 μL de conjugado (Microcistina-enzima), reagente que tem por finalidade reagir com os anticorpos não consumidos pelo analito e disponibilizar uma extremidade enzimática. Após 30 min de incubação os poços são lavados com solução de lavagem (fornecida com o kit), processos que é repetido 3 vezes. Em seguida, são adicionados 100 μL de substrato, espécie que reage com a enzima disponível, formando um complexo colorido. Após 30 min de incubação adiciona-se 100 μL de uma solução de parada. Finalmente, as absorbâncias são registradas em 450 nm, sendo que o valor de absorbância é inversamente proporcional à concentração de Microcistina.

A concentração de Microcistina é calculada através da construção de uma curva de calibração de $\log [\text{Microcistina}]$ vs % B_0 , sendo que o valor de % B_0 é calculado como mostrado abaixo:

$$\% B_0 = \frac{(\text{ABS média do calibrador ou da amostra} \times 100)}{(\text{ABS média do controle negativo})}$$

O procedimento apresenta uma faixa linear de trabalho compreendida entre 0,16 e 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Outras determinações foram realizadas com Kit Abraxis (PN 522015), em condições similares às descritas anteriormente. Neste caso, a linear de trabalho está compreendida entre 0,1 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

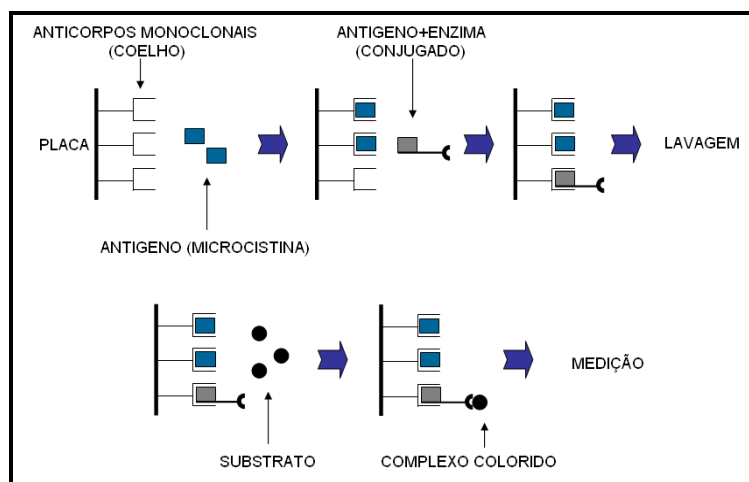


FIGURA 16. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO ENSAIO IMUNOENZIMÁTICO UTILIZADO PARA QUANTIFICAÇÃO DE MICROCISTINA.

4.4.2.2. Cromatografia em fase líquida acoplada a detecção por espectrometria de massas (CLAE-EM)

A primeira etapa de análises cromatográficas foi realizada no Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), utilizando-se em um sistema cromatográfico Agilent, constituído por bomba quaternária, degaseificador e injetor automático, acoplados a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo API 4000 (Applied Biosystems) operado no modo positivo por ionização “eletrospray” (ESI).

As condições cromatográficas foram:

- Coluna: Luna C₁₈ (150 x 3 mm) com 3 µm de tamanho de poros (Phenomenex, Torrance, CA). Temperatura da coluna: ambiente
- Fase móvel:
 - FM A: Água 90% + Acetonitrila 10% + 5.10⁻³ mol L⁻¹ de acetato de amônio e 0,1% de ácido fórmico;
 - FM B: Acetonitrila + 5.10⁻³ molL⁻¹ de acetato de amônio e 0,1% de ácido fórmico;
 - Gradiente: 70/30 (A/B) até t = 10 minutos;
65/35 (A/B) até t = 20 minutos;
15/85 (A/B) por 10 minutos – equilíbrio da coluna.
 - Fluxo: 0,25 mL min⁻¹.
- Volume de injeção: 100 µL.

A determinação foi viabilizada por calibração externa, utilizando-se padrões aquosos de Microcistina-LR, na faixa de concentração compreendida entre 1,0 e 10 µg L⁻¹. O limite de quantificação do método foi estimado em 1 µg L⁻¹ para o somatório das Microcistinas LR, RR, LA, YR, LW e LF.

A segunda etapa de determinações cromatográficas objetivou a identificação de intermediários, sendo realizada por CLAE-EM no Centro de Estudos em Biofarmácia (CEB-UFPR), com colaboração dos Profs. Drs. Roberto Pontarolo e Francinete Ramos Campos.

As separações cromatográficas foram realizadas em um sistema cromatográfico Agilent 1100, consistido de bomba quaternária G1311A, degaseificador G1379A e um gerenciador de amostras Waters CTC 2777. Para as análises de CLAE-ESI/EM o cromatógrafo líquido foi acoplado a um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo API 3200 (Applied Biosystems), equipado com uma fonte de ionização “electrospray” (ESI). Uma fonte Turbolon IonSpray (ESI) no modo positivo foi utilizada nos experimentos.

As condições cromatográficas foram:

- Coluna: C₁₈ (100 x 2,1 mm D.I., 5 µm tamanho de partícula) XBridge da Waters.
Temperatura da coluna: 25 °C.
- Pré-coluna: C₁₈ (10 x 2,1 mm D.I., 5 µm tamanho de partícula) XBridge da Waters.
- Fase móvel:
 - FM A: Água contendo 0,1 % de ácido fórmico;
 - FM B: Acetonitrila contendo 0,1 % de ácido fórmico.
 - Gradiente: 70/30 (A/B) t = 0 minutos;
30/70 (A/B) até t = 25 minutos;
70/30 (A/B) por 10 minutos – equilíbrio da coluna.
 - Fluxo: 0,200 mL min⁻¹.
- Volume de injeção: 20 µL.

Os principais parâmetros da fonte de ionização do equipamento de massas foram:

- DP (*declustering potencial*) – 40,0 eV
- TEM (Temperatura da fonte) – 400 °C
- IS – (*spray ion voltage*) – 5,5 eV
- EP (*entrance potential*) – 10,0 eV
- CE (*collision energy*) – 25,0 eV
- CXP (*collision cell exit potencial*) – 3,8 eV
- GS1 (*nebulizer gas*) – 40,0 psi (nitrogênio)
- GS2 (*turbo heater*) – 40,0 psi (nitrogênio)
- CUR (*curtain gas*) – 10,0 psi (nitrogênio)
- CAD (*collision gas*) – 5,0 psi (argônio)

Os dados obtidos através do sistema CLAE-EM foram processados através do software Analyst, versão 1.4.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CONTROLE ANALÍTICO

Inicialmente, diversos estudos foram realizados com o objetivo de desenvolver uma rotina analítica para Microcistina, utilizando-se método imunoenzimático. Infelizmente, este tipo de metodologia de quantificação envolve diversas etapas, cada uma das quais é extremamente sensível a pequenas variações operacionais (ex. tempo de reação, temperatura, pH, modo de pipetagem, modo e tempo de agitação, dentre outras), o que faz com que a robustez e a repetibilidade da metodologia seja bastante questionável. Afortunadamente, trabalhando-se em condições padronizadas, utilizando-se a estrutura do IAP, a repetibilidade da técnica se mostra melhorada (Figura 17A), sendo considerada adequada para os fins pretendidos.

Objetivando a disponibilização de um procedimento analítico alternativo, foram realizados estudos de caracterização por cromatografia líquida associada à detecção por espectrometria de massas (CLAE-EM). A calibração foi realizada por injeção direta de padrões em fase aquosa, obtendo-se uma curva analítica de boa correlação (Figura 17B).

Em função de ambas ferramentas de análise (ELISA e CLAE-EM) fornecerem resultados similares, o controle analítico dos processos foi realizado indistintamente por ambas técnicas, ficando a seleção por conta da disponibilidade dos laboratórios colaboradores.

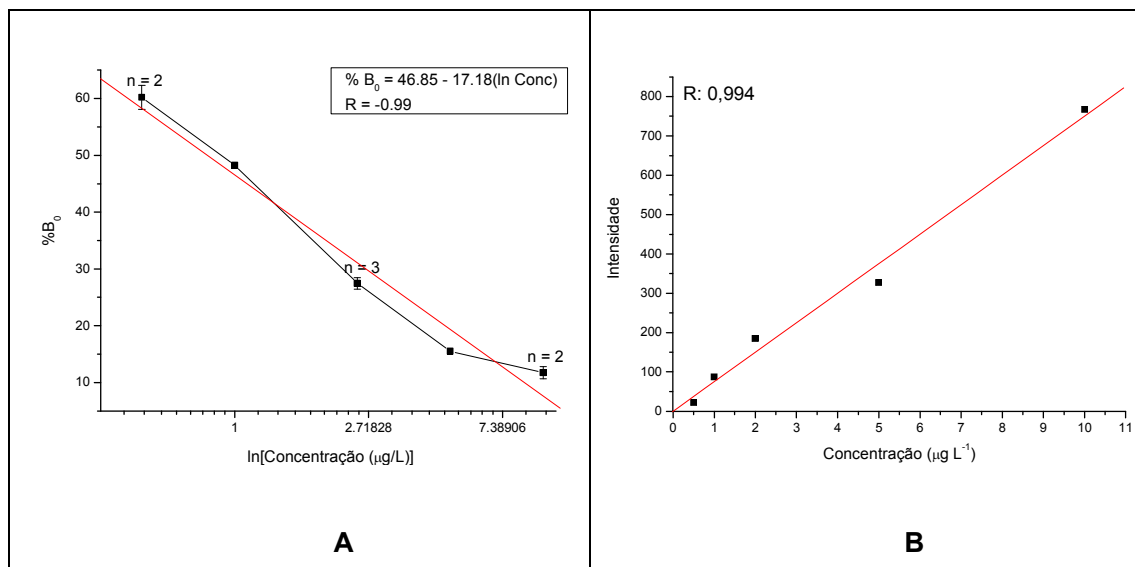


FIGURA 17. CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE MICROCISTINA POR (A) TESTE ELISA E (B) CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ASSOCIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

5.2. PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO

5.2.1. Degradação de corante modelo na presença de sulfato de sódio

Em razão das dificuldades encontradas inicialmente no monitoramento de Microcistina-LR, principalmente em função da indisponibilidade de métodos imunoenzimáticos, por conta da extrema morosidade do processo de importação, todos os estudos preliminares orientados a caracterizar o processo fotoeletroquímico foram conduzidos na presença do corante Azul QR-19 (*In* Figura 19). A escolha foi fundamentada na complexidade da sua estrutura, na resistência frente a processos oxidativos mais convencionais e nas facilidades encontradas no seu monitoramento espectrofotométrico. Adicionalmente, é importante salientar que, salvo raras exceções, a reatividade do radical hidroxila é pouco influenciada pela natureza química do substrato ou pela sua concentração (Nogueira e Jardim, 1998; Neyens e Baenes, 2003, Almeida, 2004).

Inicialmente, o efeito de variáveis experimentais de relevância foi investigado por planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se a descoloração do corante padrão como resposta analítica. Referido estudo envolveu as variáveis: pH, concentração de eletrólito e densidade de corrente, cada uma das quais foi estudada nos níveis apresentados Tabela1.

TABELA 1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO UTILIZANDO-SE Na_2SO_4 COMO ELETRÓLITO
(Corante: 50 mg L^{-1} , Volume: 750 mL, Tempo de Reação: 40 min)

VARIÁVEIS/NÍVEIS	(-)	0	(+)
pH	4	6	8
Na_2SO_4 (mol L^{-1})	0,01	0,03	0,05
J (mA cm^{-2})	5	10	15
EXPERIMENTO	pH	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$	J
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9/10/11	0	0	0

Na presença de sulfato de sódio obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 16. Esta representação geométrica, que mostra valores de descoloração em tempos de reação de 40 min, permite observar pouca influência das condições operacionais na capacidade de degradação apresentada pelo sistema. Exceção feita à densidade de corrente (J), que mostra um efeito levemente favorável e condizente com as informações encontradas na literatura especializada (Pelegri *et.al.*, 1999).

Em função destes resultados, e levando-se em consideração o desvio médio calculado com base no experimento em triplicata (0,3%), as condições do ponto central ($J = 10 \text{ mA cm}^2$, $\text{pH} = 6$ e $[\text{Eletrólito}] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$) foram selecionadas para a realização das etapas subsequentes.

Para ilustrar o processo de degradação, apresenta-se na Figura 18 uma seqüência de espectros coletados durante a degradação fotoeletroquímica do corante modelo, nas condições do ponto central. Estes resultados demonstram a degradação progressiva do grupo cromóforo, o que implica em descoloração praticamente completa em tempos de reação inferiores a 60 min. Os sinais registrados na região ultravioleta, tipicamente correspondentes a funções aromáticas, apresentam-se mais resistentes, permanecendo até nos maiores tempos de degradação praticados.

A partir dos resultados obtidos no monitoramento espectroscópico foram calculados alguns parâmetros cinéticos do processo de descoloração (constante de velocidade e tempo de meia vida), assumindo-se reações de pseudo-primeira ordem.

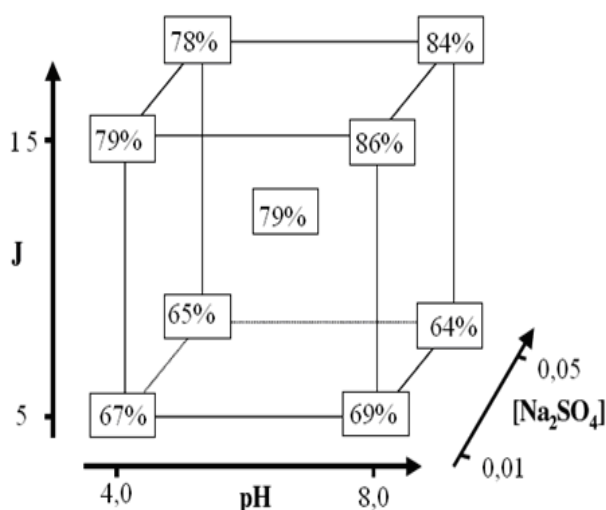


FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO (Na_2SO_4). (Efeitos Principais: pH: 3; J: 16; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: -2; Desvio Típico: 0,3).

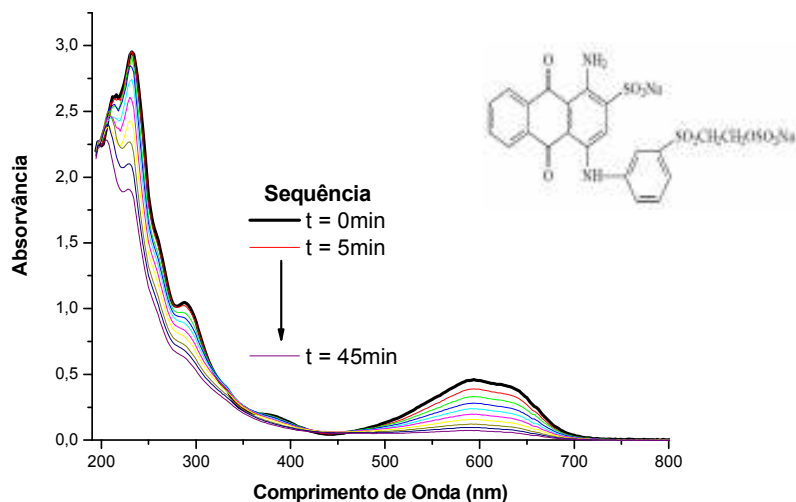


FIGURA 19. SEQÜÊNCIA DE ESPECTROS REGISTRADOS DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE SULFATO DE SÓDIO.

Estas constantes foram obtidas considerando que, geralmente, os processos de degradação fotocatalítica seguem o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Fernández *et.al.*, 1995), cuja cinética é representada pela expressão abaixo:

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + KC}$$

Onde, K é a constante de adsorção e k a constante que inclui parâmetros como massa de fotocatalisador e eficiência fotônica, entre outros.

Quando o processo se inicia com uma concentração relativamente baixa como a utilizada os experimentos fotoeletrocatalíticos (50 mg L^{-1}), o termo KC no denominador da equação pode ser desconsiderado, tornando a razão obediente a uma cinética de pseudo-primeira ordem (Fernández *et.al.*, 1995):

$$r = \frac{-dC}{dt} = kKC = k_a C$$

Onde, r representa a taxa de degradação do substrato com relação ao tempo e k_a é uma constante de pseudo-primeira ordem.

Posteriormente, efetuando-se a integração na forma de $C = f(t)$, obtém-se a seguinte relação (Fernández *et.al.*, 1995):

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_a t$$

Além disso, através do valor de k_a obtido, pode-se calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para cada um dos processos. Este parâmetro expressa o tempo necessário para que a concentração do analito chegue em 50% de seu valor inicial. Considerando-se o processo em questão como de pseudo-primeira ordem é válido para a reação: (Mahan e Myers, 1998):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_a}$$

Os resultados (Tabela 2) confirmam a pequena influência das condições experimentais avaliadas, em relação à eficiência do processo de degradação fotoeletrocatalítica, o que se traduz em processos de degradação que apresentam parâmetros cinéticos muito próximos.

Normalmente, é aceito que a eficiência do sistema fotoeletroquímico se relaciona estreitamente com a densidade de corrente aplicada e com a concentração do eletrólito (Pelegri *et.al.*, 1999), na medida em que estes parâmetros influenciam fortemente a ocorrência de processos de natureza eletroquímica, os quais, por sua vez, favorecem o processo fotocatalítico. Em função da pouca influência observada neste estudo, é possível presumir uma baixa eficiência do processo fotocatalítico, principalmente em função da pouca quantidade de semicondutor imobilizada na superfície do eletrodo.

TABELA 2. PARÂMETROS CINÉTICOS ASSOCIADOS AO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DO CORANTE MODELO, NA PRESENÇA DE SULFATO DE SÓDIO.

Exp.	k_a	$t_{1/2}$ (min)
1	0,028	24
2	0,030	23
3	0,041	17
4	0,048	14
5	0,025	27
6	0,026	26
7	0,037	18
8	0,045	15
*9	0,040	17
*10	0,037	18
*11	0,0406	17
média±desvio	0,040 +/- 0,001	17,3 +/- 0.6

Em um processo fotoeletroquímico a degradação observada pode receber a contribuição de 4 processos concomitantes. São estes: fotólise (presença isolada de radiação), fotocatalise heterogênea (eletrodo contendo dióxido de titânio submetido à radiação), eletrólise (eletrodos submetidos a potencial externo) e processo fotoeletroquímico completo. Para avaliar cada uma destas contribuições, ensaios de degradação foram realizados em pH natural da solução de corante (aproximadamente 6), utilizando-se concentração de eletrólito de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} .

Os resultados (Figura 20) indicam que o processo de fotólise induz significativas mudanças na molécula de corante, o que permite descolorações da ordem de 20%, em tratamentos de 60 min. Em idêntico tempo de reação, o processo de fotocatalise heterogênea permite descolorações da ordem de 35%, o que se mostra relativamente baixo, principalmente levando-se em consideração o efeito isolado da radiação. Um comportamento similar é observado durante a aplicação de processos de eletrólise, com descolorações típicas de 30 a 35%, em 60 min de reação.

Um antecedente de relevância está representado pelo efeito sinérgico observado entre as componentes foto e eletroquímica do sistema. Isto é, enquanto a soma das taxas de descoloração permitidas pelos processos fotocatalíticos e eletrolíticos alcança valores da ordem de 75%, o processo fotoeletrocatalítico permite descolorações substancialmente maiores, tipicamente da ordem de 90%. Trata-se de uma observação que demonstra o efeito benéfico da associação de ambos os processos, usualmente relacionado com o favorecimento eletroquímico dos processos fotocatalíticos (Bertazzoli *et al.*, 2002).

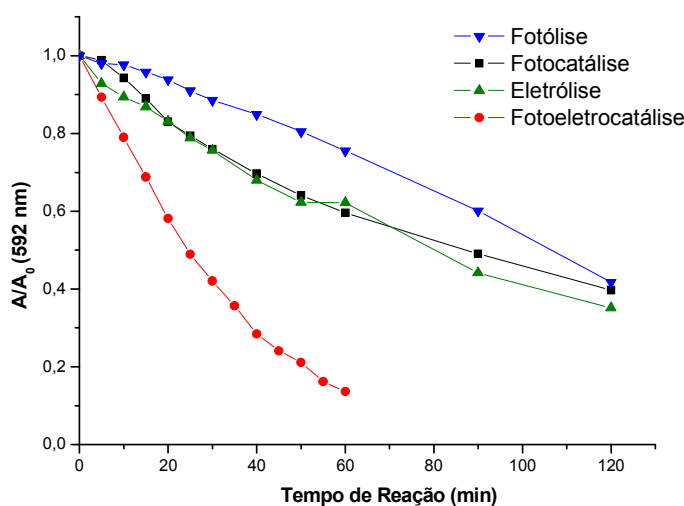


FIGURA 20. CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE SULFATO DE SÓDIO.

5.2.2. Degradação de corante modelo na presença de cloreto de sódio

Visando explorar de maneira mais aprofundada as reações fotoeletrocatalíticas, principalmente objetivando melhorar a eficiência do processo de degradação, um novo estudo foi realizado na presença de NaCl. O efeito das principais variáveis operacionais foi investigado por um sistema de planejamento fatorial de experimentos, de acordo com o design apresentados na Tabela 3.

TABELA 3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO UTILIZANDO-SE NaCl COMO ELETRÓLITO
(Corante: 50 mg L⁻¹; Volume: 750 mL)

VARIÁVEIS/NÍVEIS	(-)	0	(+)
pH	4	6	8
NaCl (mol L ⁻¹)	0,01	0,03	0,05
J (mA cm ⁻²)	5	10	15
EXPERIMENTO	pH	[NaCl]	J
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9/10/11	0	0	0

A utilização de cloreto de sódio provocou significativos aumentos na velocidade da reação de degradação, o que permitiu a remoção praticamente completa da cor em tempos de reação de 1 ou 2 min. Esta constatação fica muito bem ilustrada na seqüência de espectros apresentados na Figura 21, que corresponde ao estudo de degradação realizados nas condições do ponto central. Como se pode observar nesta figura, a cor é removida em uma grande extensão no primeiro minuto de reação, sendo praticamente imperceptível nas alíquotas coletadas a partir do segundo minuto. Por este motivo não foi possível realizar a avaliação de parâmetros cinéticos, restringindo-se o estudo à avaliação da taxa de degradação observada em 1 min de reação.

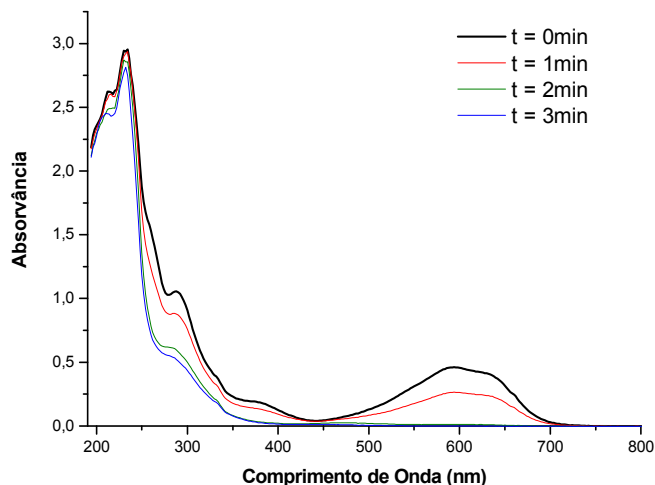


FIGURA 21. SEQÜÊNCIA DE ESPECTROS REGISTRADOS DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO, NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO.

Os resultados do planejamento, expressos na forma de percentual de descoloração em 1 min de reação, são apresentados na Figura 22. Esta representação, assim como os efeitos calculados, indica que a eficiência do processo de degradação é significativamente favorecida pelo aumento da concentração do eletrólito e da densidade de corrente aplicada (efeitos principais de +47 e +39 pontos percentuais, respectivamente), o que é coerente com informações publicadas na literatura especializada (Pelegrini *et.al.*, 1999). Por sua vez, o efeito do pH é negativo (efeito principal de -9 pontos percentuais), o que implica favorecimento do processo de degradação em menores valores de pH.

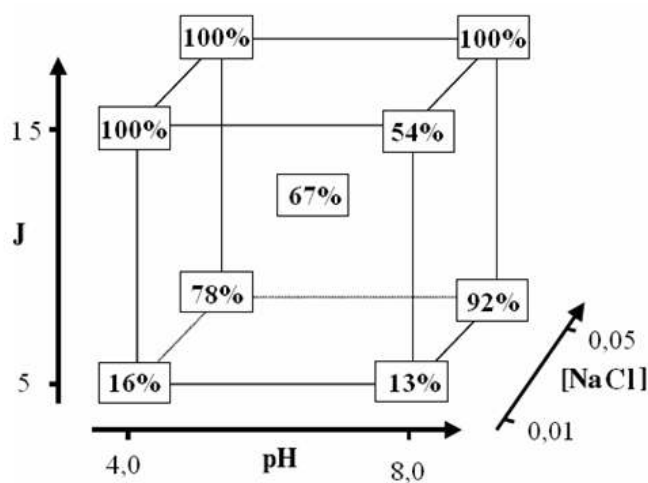


FIGURA 22. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO (NaCl). (EFEITOS PRINCIPAIS: pH: -9; J: 39; [NaCl]: 47; Desvio Típico: 2%).

O favorecimento do processo de degradação para maiores concentrações de eletrólito e maiores valores de corrente é coerente com a ocorrência de reações de degradação indiretas, mediadas por espécies de cloro ativo de elevado poder oxidante (ácido hipocloroso - $E^{\circ}=1,5$ V, íon hipoclorito - $E^{\circ}=0,89$ V), que surgem por decomposição eletroquímica de íon cloreto (Eq. 16-18) (Scialdone *et al.*, 2009):



Assim como nos experimentos envolvendo Na_2SO_4 , os processos envolvidos no sistema fotoeletrocatalítico para NaCl foram analisados separadamente. O estudo não foi realizado nas condições experimentais que permitem a maior eficiência, em função das dificuldades de monitoramento encontradas nesta condição. Assim, os estudos foram realizados no pH natural da solução de corante (aproximadamente 6), utilizando-se a menor concentração de NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e a menor densidade de corrente (5 mA cm^{-2}).

Os resultados (Figura 23) indicam que o processo de fotólise induz significativas mudanças na molécula de corante, o que permite descolorações da ordem de 30%, em tratamentos de 60 min. Em idêntico tempo de reação, o processo de fotocatalise heterogênea permite descolorações da ordem de 50%, o que se mostra relativamente baixo, principalmente levando-se em consideração o efeito isolado da radiação.

Na presença de cloreto de sódio o processo eletroquímico se manifesta intensamente, superando largamente os processos concomitantes. Adicionalmente, a extrema semelhança observada no comportamento do corante frente aos processos eletroquímico e fotoeletroquímico sugere uma menor contribuição dos processos assistidos por radiação, o que sugere, novamente, um processo de degradação indireta, mediado por oxidantes clorados.

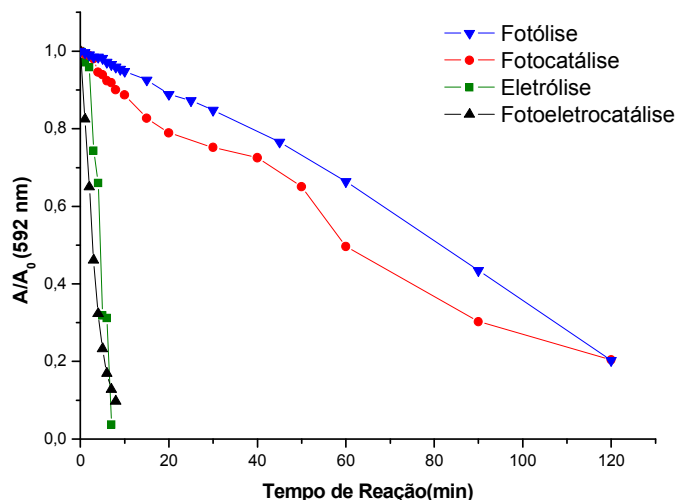


FIGURA 23. CONTRIBUIÇÃO DOS PROCESSOS ISOLADOS NA DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE MODELO NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO.

Para verificar esta hipótese, tanto o consumo de íon cloreto como o surgimento de cloro ativo, foram monitorados. Para se evitar a interferência do corante e de subprodutos da sua degradação, estes experimentos foram realizados em solução aquosa contendo íon cloreto em concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados (Figura 24) indicam um rápido consumo de íon cloreto e a manutenção de concentrações equivalentes a 50% da concentração inicial, até os maiores tempos ensaiados (90 min). Hipoclorito é produzido concomitantemente, alcançando concentrações de aproximadamente $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nos primeiros minutos de reação, o que corresponde a uma pequena parcela do cloreto decomposto inicialmente. Este hipoclorito, mesmo na ausência do corante, tem sua concentração reduzida à aproximadamente zero no tempo final de monitoramento (90 min) podendo ser consequência da liberação de gás cloro pelo sistema.

Objetivando investigar a importância das reações mediadas por cloro, a solução de corante foi submetida à oxidação química, na presença de hipoclorito em concentração equivalente a gerada eletroquimicamente ($3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Nestas condições (Figura 25) o grupo cromóforo da molécula de corante é efetivamente degradado, o que permite descolorações da ordem de 70% em 120 min de tratamento. Na presença de radiação ultravioleta (Figura 26) o processo de degradação se mostra muito mais rápido, permitindo a remoção praticamente completa da cor em 4 min de tratamento.

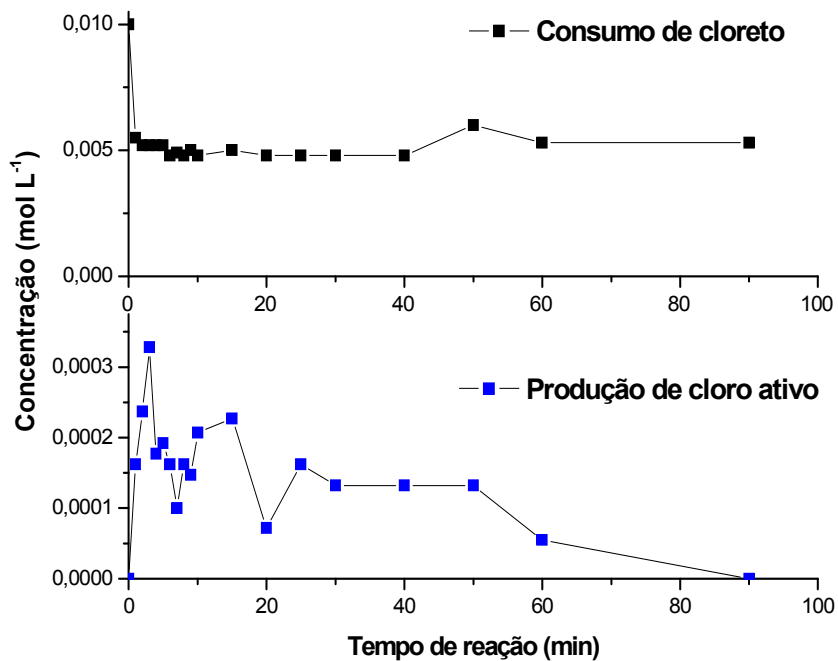


FIGURA 24. MONITORAMENTO DO TEOR DE CLORETO E HIPOCLORITO DURANTE A ELETRÓLISE DE UMA SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 0,01 mol L⁻¹.

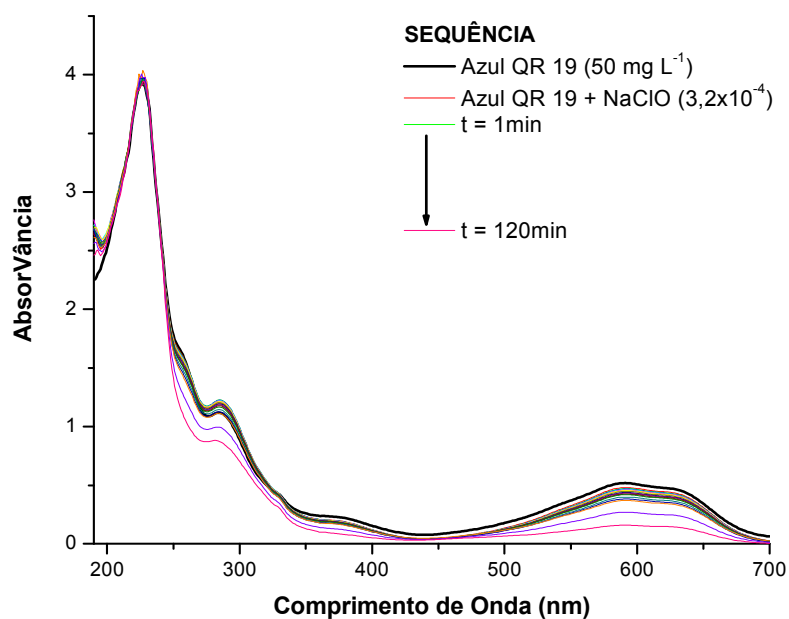


FIGURA 25. MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL DAS AMOSTRAS DE CORANTE SUBMETIDAS À REAÇÃO COM HIPOCLORITO (Hipoclorito: 3,2 x 10⁻⁴ mol L⁻¹).

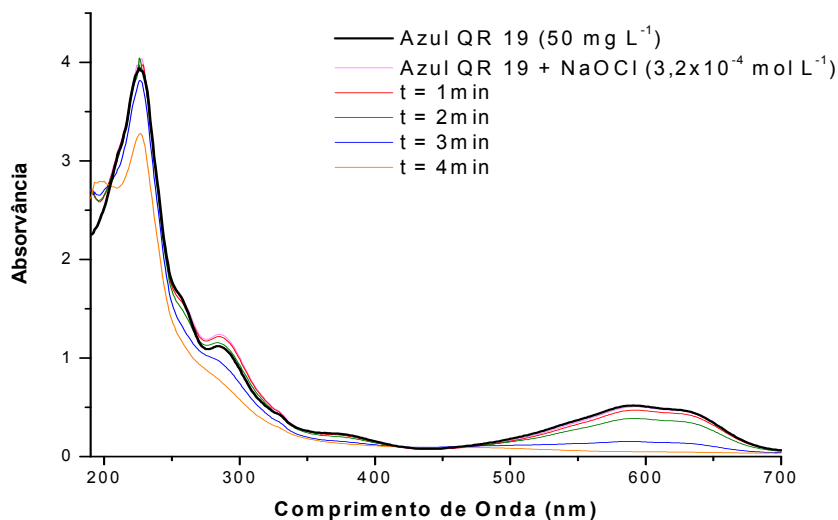


FIGURA 26. MODIFICAÇÃO DO PERFIL ESPECTRAL DAS AMOSTRAS DE CORANTE SUBMETIDAS À REAÇÃO COM HIPOCLORITO ($3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) E RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

O fato da reação se dar de maneira mais rápida no sistema assistido por radiação envolve, necessariamente, a ocorrência de reações fotoquímicas de relevância. O favorável efeito da radiação foi também observado por Rajkumar e Kim (2006), em estudos de degradação de corantes por processos eletroquímicos. Na ausência de radiação a taxa de mineralização observada foi da ordem de 50% em tratamentos de até 120 min, enquanto que, na presença de radiação, a mineralização alcançou valores superiores a 95%, em tempos de reação de 60 min.

Em primeira análise, é possível assumir que o efeito sinérgico observado seja devido à formação de espécies de maior poder oxidante, formação esta permitida pela presença de radiação. De acordo com observações de Tanaka *et al.* (2003), o tempo de meia-vida da molécula de cloro é pequeno em condições de fotólise, em razão da formação do fortemente oxidante radical cloro (Equação 19). Adicionalmente, de acordo com relatos de Lewandowski e Ollis (2003) e Han *et al.*, (2003), o radical cloro apresenta potencial suficiente para provocar a abstração de hidrogênio de hidrocarbonetos, desencadeando reações que aceleram o processo de degradação (Equação 20).



Por sua vez, Petit *et al.* (2007) admite a possibilidade de se formar radical cloro, por interação entre o íon cloreto e a superfície do eletrodo de TiO_2 nas condições de

fotocatálise.

Mais recentemente, Xiao *et.al.* (2009) justifica a maior eficiência de processos oxidativos fundamentados no uso de cloro e radiação, não somente em função da formação de radical cloro, mas também em razão da formação de radical hidroxila, a partir da reação apresentada na Equação 21.



Com base nestes argumentos, é possível assumir que a elevada capacidade de degradação do processo fotoeletroquímico, quando aplicado na presença de eletrodos do tipo DSA[®] e de eletrólitos ativos como NaCl, é devida a reações eletroquímicas indiretas mediadas por espécies ativas de cloro, assistidas por processos de conversão fotoquímica que levam à formação de espécies de maior poder oxidante, como radical cloro e hidroxila (Figura 27).

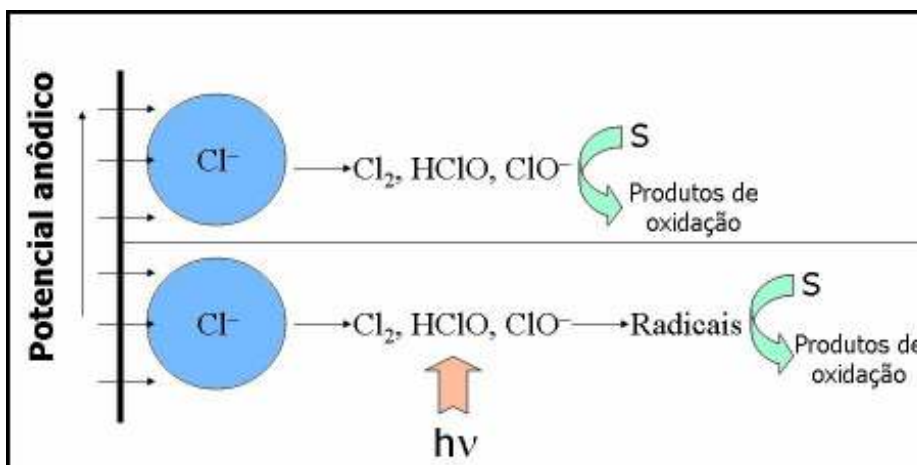


FIGURA 27. REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAL ADOTADAS NESTE TRABALHO.

5.2.3. Degradação fotoeletroquímica de Microcistina-LR

Em função da rápida degradação observada nos estudos envolvendo o corante padrão, a degradação de Microcistina-LR em solução aquosa ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) foi ensaiada nas condições previamente otimizadas, representadas por pH natural da solução de corante (aproximadamente 6), concentração de NaCl de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} . Nestas condições, o processo fotoeletroquímico permite a remoção de mais do que 90% da concentração inicial do substrato, em tempos de reação de apenas 1 min

(Figura 28). O efeito isolado do hipoclorito ($3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e da ação combinada do hipoclorito e da radiação ultravioleta permite taxas de degradação bastante próximas (60% em 1 min de tratamento), mas significativamente diferentes das observadas no processo fotoeletroquímico. Desta forma, é possível supor que a componente eletroquímica do processo em estudo favorece a ocorrência de reações paralelas, as quais contribuem com o processo de degradação.

Em estudos similares, mas envolvendo apenas a degradação eletroquímica de Microcistina-LR ($40 \mu\text{g L}^{-1}$) utilizando-se um eletrodo de Ti/RuO_2 e densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , a completa degradação do substrato somente foi observada após 40 min de tratamento (Liang *et.al.*, 2008). Por sua vez, estudos realizados por Merel *et.al.* (2009) demonstram que Microcistina-LR pode ser eficientemente degradada em aproximadamente 30 min de reação, utilizando-se cloro em uma relação molar (Cloro:Microcistina) da ordem de 20. Nestas condições, produtos mono, di e triclorados foram identificados, o que atesta a baixa capacidade de mineralização apresentada pela cloração.

Finalmente, no único relato encontrado na literatura sobre a degradação de Microcistina por processos fotoeletroquímicos (Fraga *et.al.*, 2009), a utilização de um sistema similar ao utilizado no presente trabalho permitiu a completa remoção de Microcistina e taxas de mineralização da ordem de 80%, em tempos de reação da ordem de 20 min. Trata-se de um antecedente que confirma a existência de um importante efeito sinérgico entre os processos envolvidos no sistema, o qual maximiza a eficiência de degradação do processo fotoeletroquímico.

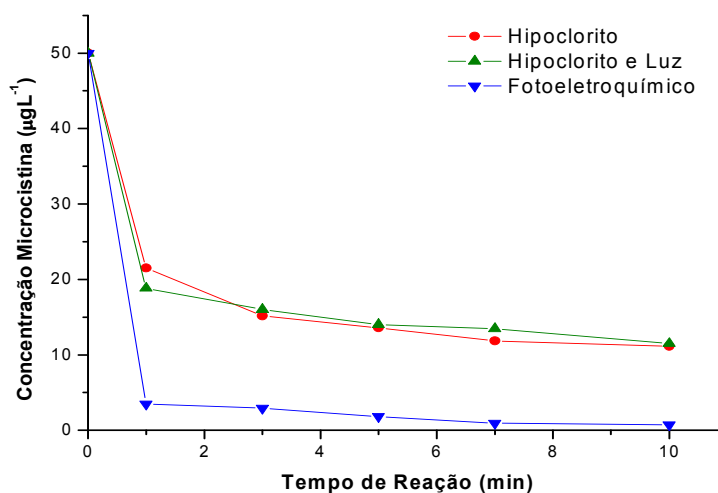


FIGURA 28. EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR DURANTE O PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO E NAS REAÇÕES COM HIPOCLORITO E HIPOCLORITO/RADIAÇÃO UV.

5.3. DEGRADAÇÃO DE MICROCISTINA-LR POR PROCESSO FOTOCATALÍTICO

Inicialmente, dois processos de degradação de Microcistina foram ensaiados. Um envolvendo dióxido de titânio e outro óxido de zinco. Para dióxido de titânio, os resultados indicam uma intensa adsorção preliminar (10 min apenas em agitação), o que faz com que a concentração de Microcistina seja reduzida em aproximadamente 80% nos primeiros minutos de contato (Figura 29). Posteriormente, a degradação fotocatalítica induz uma rápida degradação da Microcistina em solução, fazendo com que a concentração alcance valores próximos aos do limite da quantificação (aproximadamente $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), em apenas 2 min de tratamento.

A elevada capacidade de adsorção do dióxido de titânio frente a soluções aquosas de Microcistina é um fato bem documentado, em alguns casos chegando a remoções da ordem de 50 a 80% (Lawton, et.al; 2003).

Processos de degradação envolvendo o uso de óxido de zinco se mostram bastante diferenciados, com pouca adsorção preliminar. Neste caso, a degradação fotocatalítica pode ser observada com facilidade, a qual alcança valores superiores a 95%, nos primeiros minutos de reação (Figura 29).

Em ambos os casos, o monitoramento cromatográfico permitiu observar o surgimento de intermediários de degradação. No caso do dióxido de titânio estas espécies se apresentam como picos de baixa intensidade, enquanto que para óxido de zinco a intensidade se apresenta significativamente maior.

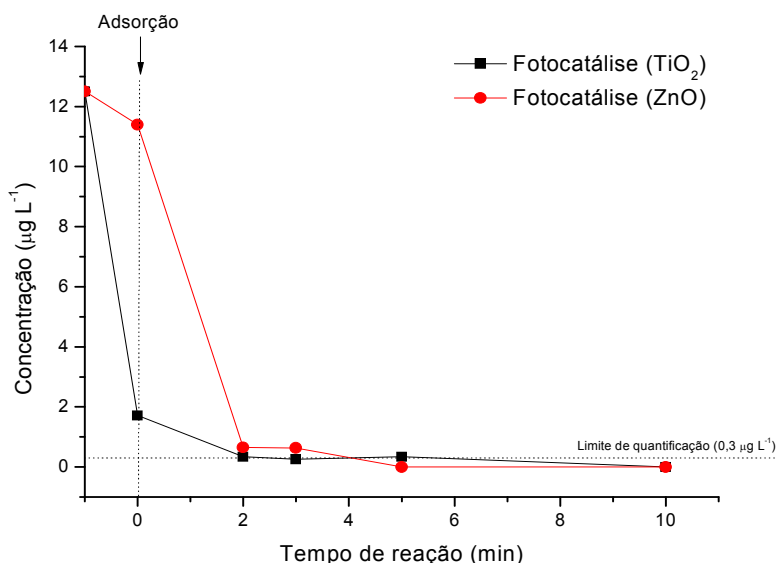


FIGURA 29. MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA PRESENÇA DE TiO_2 E ZnO .

(Microcistina: $12,5 \mu\text{g L}^{-1}$; volume: 250 mL, semicondutor: 50 mg; pH: 6,0 (ZnO) e 4,0 (TiO_2)).

Em função da elevada capacidade de degradação observada nos testes preliminares, as principais variáveis operacionais envolvidas no processo de fotocatalise foram otimizadas por um sistema de planejamento fatorial de experimentos. Referido estudo envolveu as variáveis: pH e massa de fotocatalisador, cada uma das quais foi estudada nos níveis apresentados na Tabela 4. Em razão da elevada capacidade de adsorção apresentada pelo TiO_2 no estudo preliminar, a concentração de Microcistina-LR foi elevada a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, de maneira a permitir a observação do processo de degradação fotocatalítica.

Os resultados, apresentados na forma de diagramas de representação geométrica indicam uma influência pouco expressiva da massa de fotocatalisador na capacidade de degradação do processo fotocatalítico. Por sua vez, o pH apresenta um efeito negativo (-5) na capacidade de degradação do sistema assistido por TiO_2 (Figura 30) e positivo (3,5) nos sistemas assistidos por ZnO (Figura 31), o que sugere favorecimento do processo de degradação em diferentes condições de acidez.

Segundo a literatura, o efeito do pH está relacionado com a modificação das propriedades superficiais do semicondutor e da forma química do composto alvo (Hoffman *et al.*, 1995; Blesa, 2001). Desta forma, o processo de fotocatalise mediado por TiO_2 costuma ser mais eficiente em meio ácido, usualmente entre pH 3 e 5, enquanto que o processo mediado por ZnO uma melhor eficiência pode ser observada quando usados pH entre 6 e 8 (Blesa, 2001).

TABELA 4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

(Microcistina-LR: $50 \mu\text{g L}^{-1}$; Volume: 200 mL, Tempo de reação: 1 min, Controle: ELISA)

Variáveis/Níveis			+	0	-
pH			4	6	8
Massa TiO_2 (mg)			50	100	150
Experimento	pH	Massa	% Degradação		
			TiO_2	ZnO	
1	-	-	96	89	
2	+	-	89	91	
3	-	+	95	90	
4	+	+	92	95	
5	0	0	95+/-0,24	94+/-1,3	

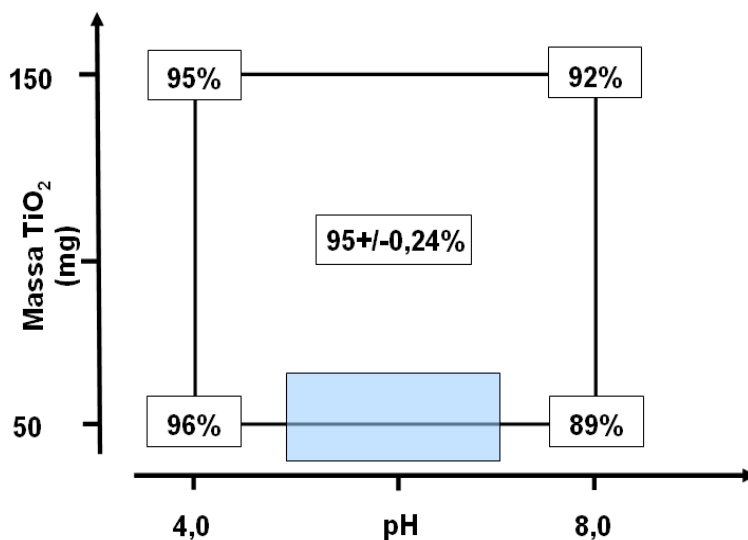


FIGURA 30. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO₂). (Efeitos principais: pH: -5,0+/-0,24; Massa: 1,0+/-0,24; pH x Massa: 2,0 +/-0,24).

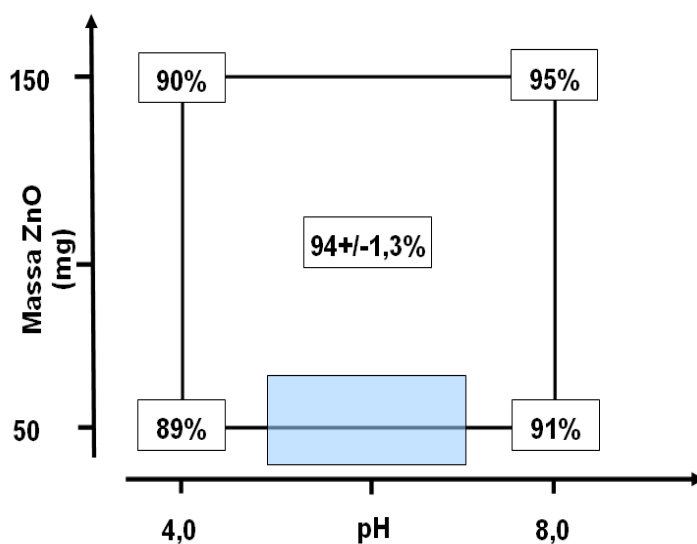


FIGURA 31. REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL UTILIZADO PARA OTIMIZAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (ZnO). (Efeitos principais: pH: 3,5+/-1,3; Massa: 2,5+/-1,3; pH x Massa: 1,5+/-1,3).

Embora os efeitos calculados indiquem valores de pH de maior eficiência, as diferenças percentuais observadas entre condições diferentes são relativamente pequenas. Sendo assim, as condições selecionadas para a realização de estudos subsequentes correspondem ao pH natural da solução aquosa de Microcistina-LR (aproximadamente 6) e massa de fotocatalisador de 50 mg. Nestas condições, ambos

fotocatalisadores permitem a degradação de mais do que 90% da concentração inicial de Microcistina, em apenas 1 min de tratamento.

Utilizando-se as condições experimentais antes salientadas, a degradação de soluções aquosas de Microcistina-LR ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) foi avaliada por tempos de até 10 min, observando-se os resultados apresentados nas Figuras 32.

Nos processos assistidos por TiO_2 (Figura 32A), observa-se uma progressiva adsorção do substrato no fotocatalisador, o que leva à remoção de aproximadamente 60% do teor inicial de Microcistina-LR, em 10 min de tratamento. Nos processos que envolvem o uso de ZnO (Figura 32B) a adsorção é significativamente desfavorecida, o que implica em taxas de remoção da ordem de 30%, em idêntico tempo de reação.

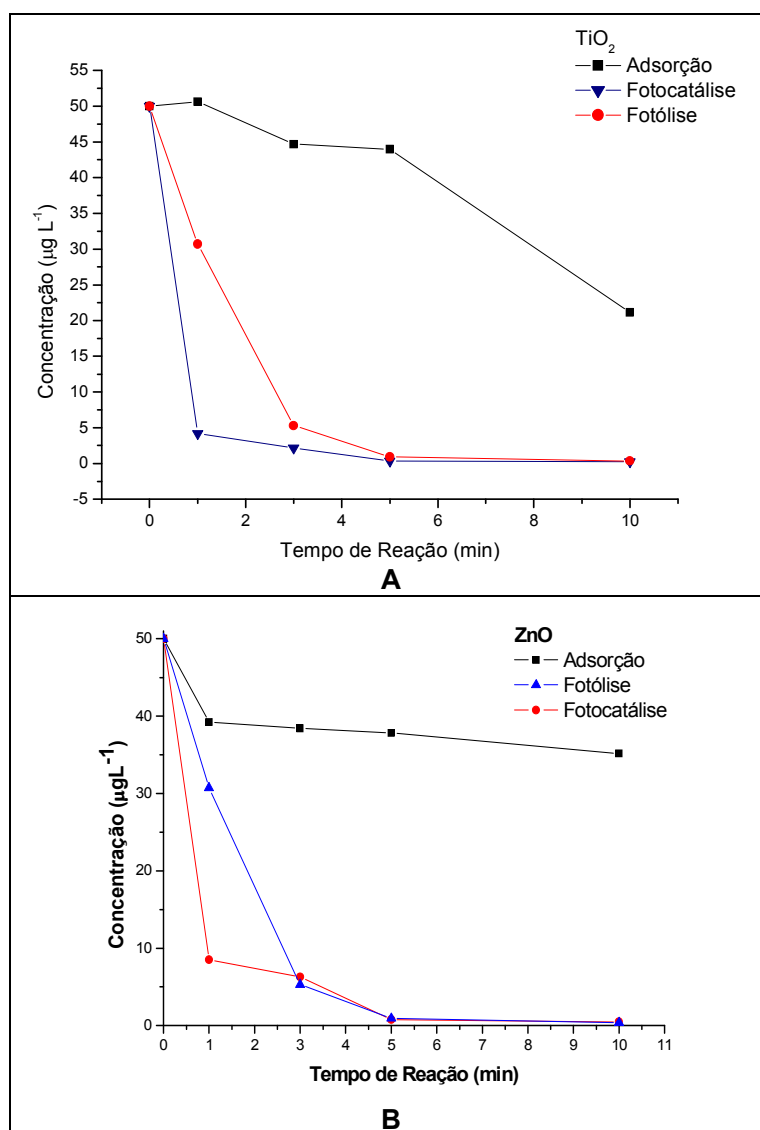


FIGURA 32. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR DURANTE TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO ASSISTIDO POR (A) TiO_2 e (B) ZnO (Radiação UV-C).

O processo de fotólise (radiação UV-C) induz uma rápida degradação de Microcistina-LR, o que permite a sua remoção praticamente completa em tempos de reação de 5 min. A elevada fotosensibilidade da Microcistina-LR já foi relatada por Tsuji et al. (1995). Neste trabalho foi verificada uma mudança conformacional da molécula de Microcistina-LR (Figura 33 A), quando submetida à radiação ultravioleta. Este processo envolve uma leve modificação do grupo Adda, o que leva à geração de uma nova forma de Microcistina (6(Z)-Adda-Microcistina-LR, Figura 33B), a qual, afortunadamente, não possui potencial carcinogênico e mutagênico.

Tal como verificado nos estudos preliminares, o processo fotocatalítico permitiu a rápida degradação da molécula de Microcistina-LR, promovendo remoções da ordem de 90% em 5 min de tratamento.

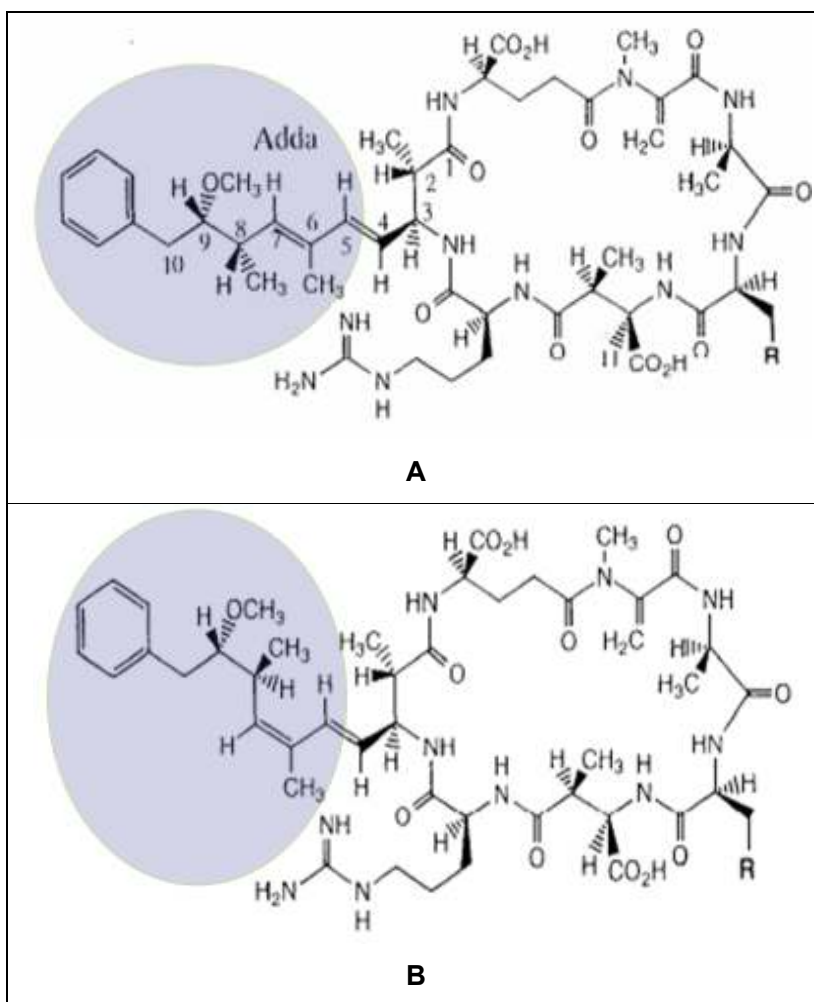


FIGURA 33. REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DA (A) MICROCISTINA-LR e (B) 6(Z)-Adda MICROCISTINA-LR (Fonte: Tsuji *et al.*, 1995)

Em função do importante efeito provocado pela radiação UV-C, novos estudos de degradação foram realizados na presença de radiação de menor energia. Com este fim, a lâmpada a vapor de mercúrio foi protegida por um bulbo de vidro Pyrex, o qual permite a passagem de radiação de comprimento de onda superior a 320 nm (UV-A). Nestas condições (Figura 34A e B), o processo de fotólise torna-se menos intenso, ao passo que o processo de fotocatalise mantém a sua elevada eficiência de degradação.

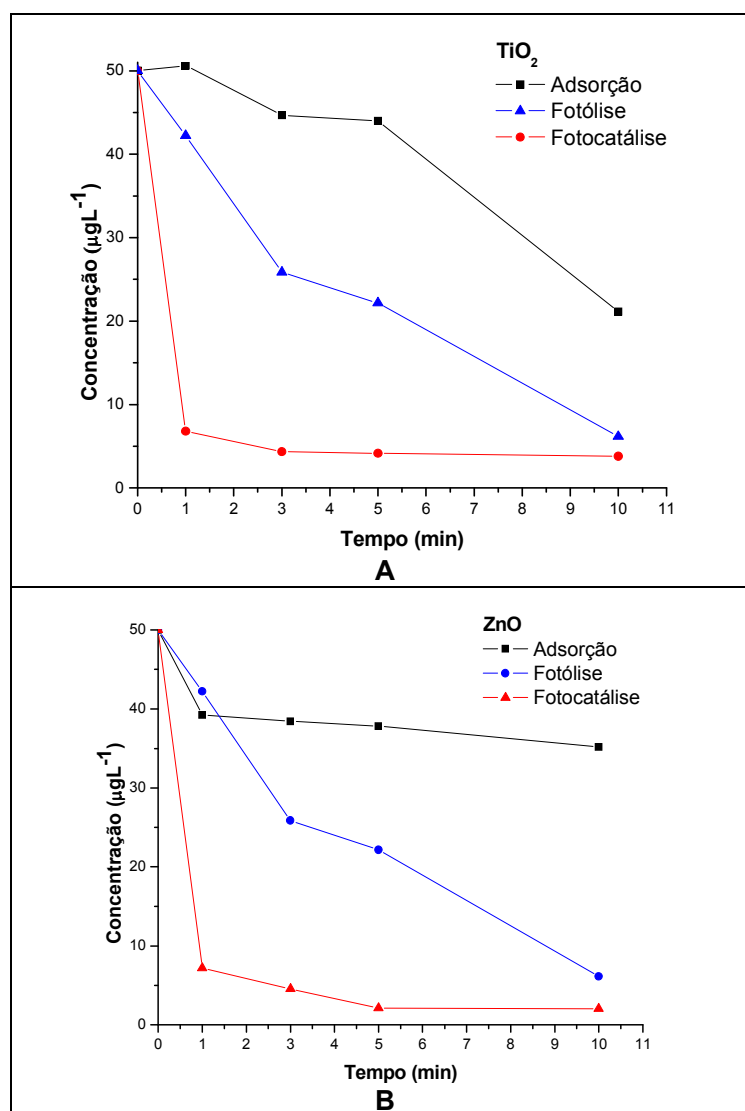


FIGURA 34. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR DURANTE TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO ASSISTIDO POR (A) TiO₂ e (B) ZnO (Radiação UV-A).

Estudos que objetivaram a identificação de intermediários do processo fotocatalítico foram realizados, utilizando-se a cromatografia em fase líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (CLAE-EM). Em função da sensibilidade relativamente baixa do analisador de íons utilizado (triplo quadrupolo) para a molécula de

Microcistina-LR, os estudos foram realizados com concentrações mais elevadas de Microcistina-LR, tipicamente 1 mg L^{-1} .

Inicialmente foi caracterizado o padrão de Microcistina-LR, o qual apresentou o cromatograma e o espectro de massas apresentado na Figura 35. O pico cromatográfico que caracteriza o padrão apresentou tempo de retenção de 3,91 min, correspondendo ao íon *quasi* molecular $(M+H)^+$ de relação m/z 995,2, o que é coerente com antecedentes da literatura (Antoniou *et.al.*, 2008).

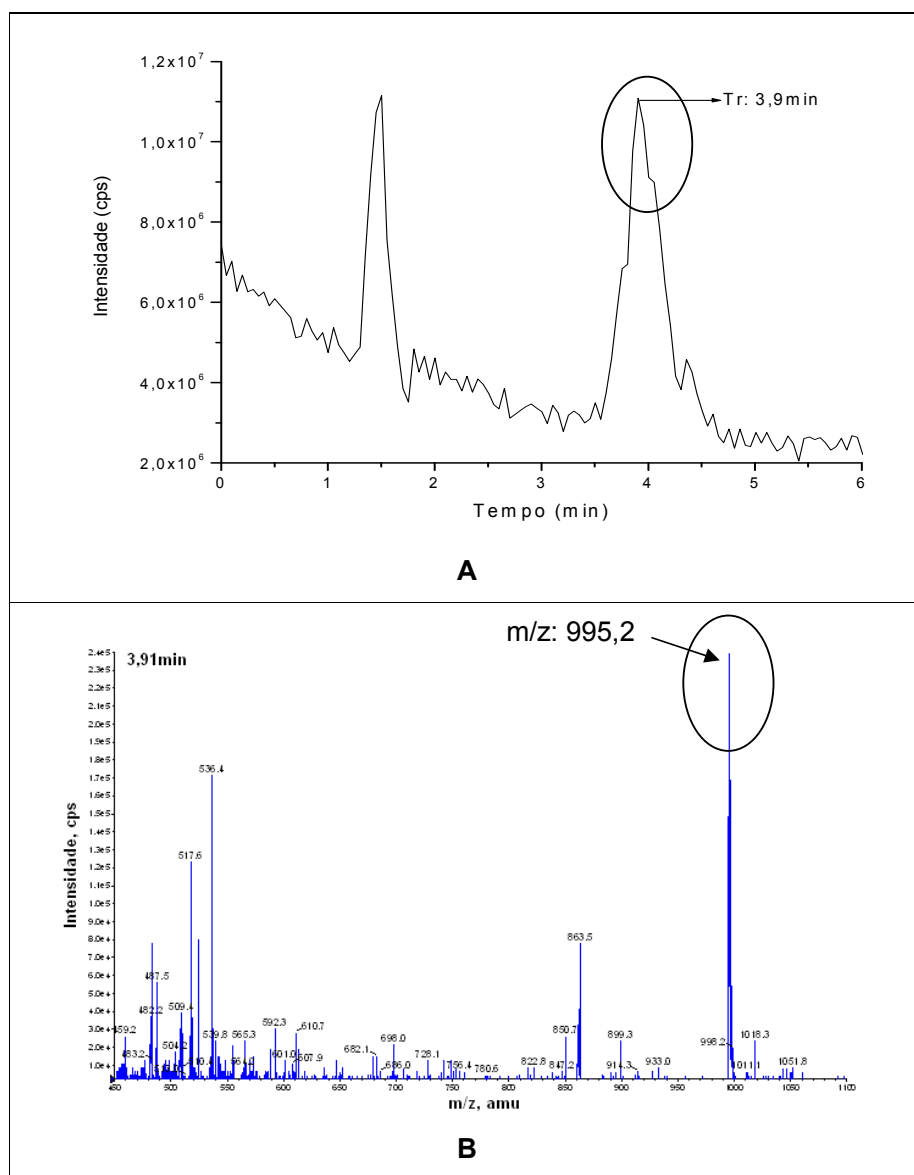


FIGURA 35. (A) CROMATOGRAMA E (B) ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO POR CLAE-ESI/EM DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE MICROCISTINA-LR (1 mg L^{-1} , $T_r = 3,9 \text{ min.}$).

Nos estudos envolvendo o processo de fotólise a amostra foi submetida à irradiação por tempos de até 3 min, utilizando-se radiação UV-C e UV-A. Utilizando-se radiação de maior energia (UV-C), observou-se manutenção da intensidade do pico principal ($Tr = 3,91$), o qual, entretanto, apresentou perfil que sugere coeluição de outras três espécies, com tempo de retenção de 4,0, 4,1 e 4,2 min (Figura 36).

Na análise por espectrometria de massas (Figura 37) observa-se praticamente o mesmo sinal de íon molecular (relação m/z entre 995,3 e 995,5), assim como um perfil de fragmentação bastante similar, o qual difere, unicamente, nas intensidades e abundâncias relativas. Estas observações sugerem a coeluição de compostos de grande similaridade, antecedente que, por sua vez, poderiam confirmar as observações de Tsuji (1995), relacionadas com a isomerização da Microcistina-LR quando submetida à radiação de elevada intensidade.

Um estudo similar foi realizado na presença de radiação de menor energia (UV-A), obtendo-se os resultados apresentados na Figura 36. Neste caso, tanto a intensidade como o perfil do pico cromatográfico se mantém praticamente inalterado, em relação ao padrão, o que sugere a manutenção do composto em sua estrutura original (relação m/z de 995,2). Trata-se de um resultado coerente com as observações relatadas por Welker e Steinberg (1998), relacionada com a resistência de soluções aquosas de Microcistina-LR frente à ação de radiação de menor energia (solar).

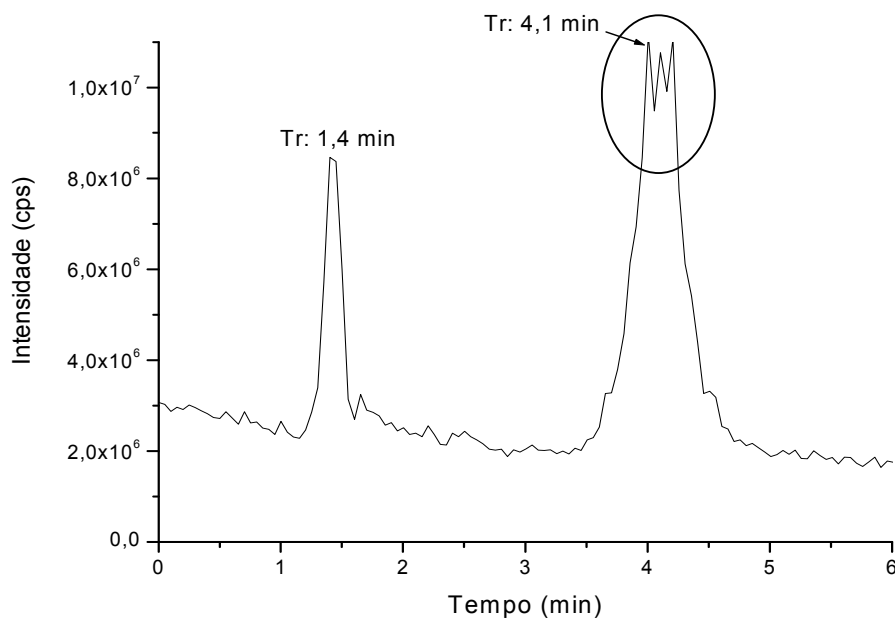


FIGURA 36. CROMATOGRAMA OBTIDO POR CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA_LR SUBMETIDA À FOTÓLISE (UV-C).

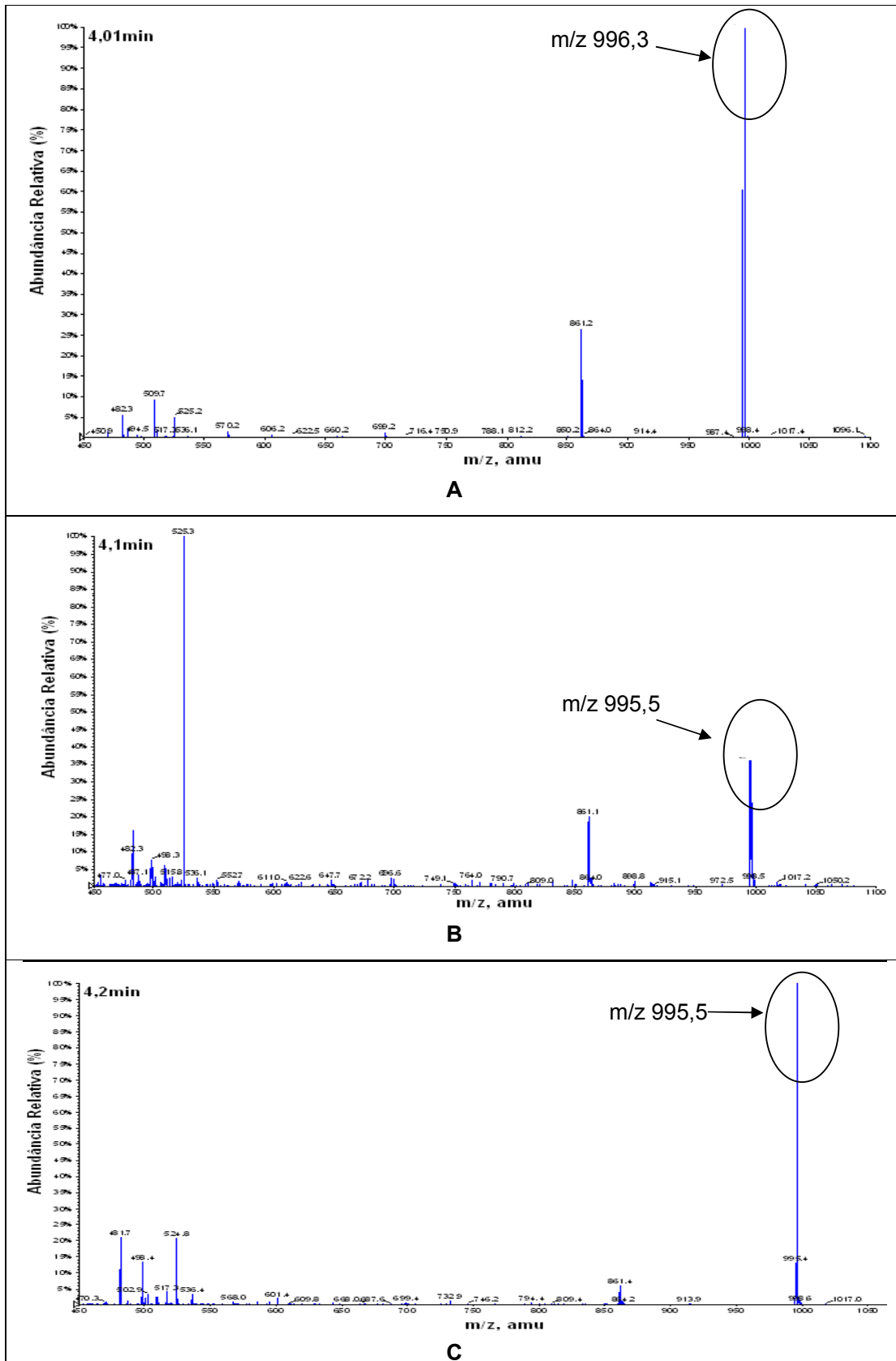


FIGURA 37. ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 34) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) $T_r = 4\text{min}$, (B) $T_r = 4,1\text{min}$ e (C) $T_r = 4,2\text{min}$.

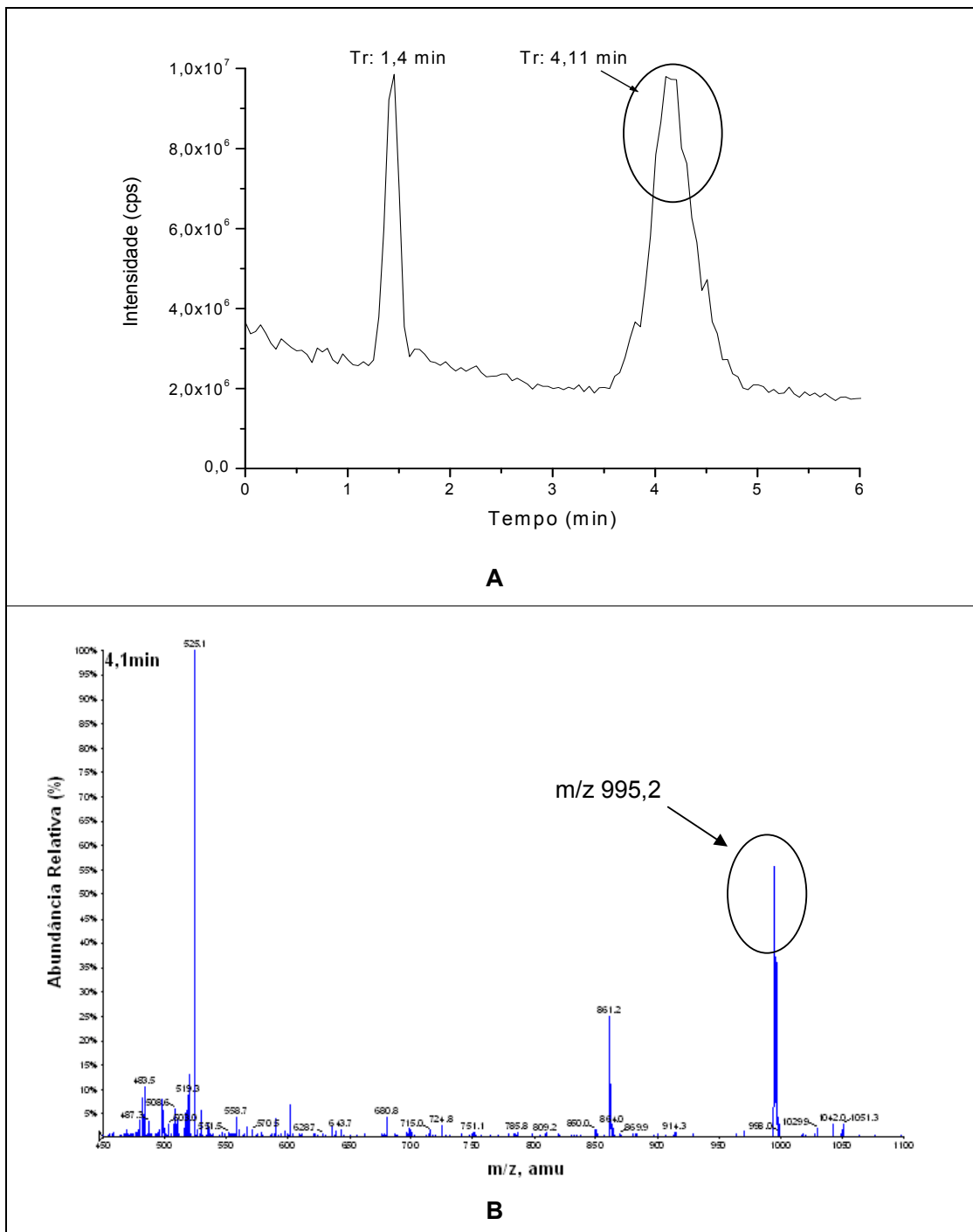


FIGURA 38. (A) CROMATOGRAMA E (B) ESPECTRO DE MASSAS OBTIDO POR CLAE-ESI/EM DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA A FOTÓLISE UV-A (1 mg L^{-1} , $T_r = 4,11 \text{ min}$).

Nos estudos envolvendo fotocatalise heterogênea os ensaios iniciais confirmaram uma elevada eficiência de degradação, não sendo possível a detecção de nenhum intermediário de degradação, para ambos os fotocatalisadores utilizados. Buscando

visualizar os intermediários durante a reação as condições de tratamento foram abrandadas, mantendo-se a concentração do fotocatalisador em solução (250 mg L^{-1}) e a concentração de Microcistina-LR (1 mg L^{-1}), mas alterando-se a forma de exposição à radiação. Neste caso, a radiação UV-C foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) colocada sobre a superfície da solução, a uma distância de 15 cm .

Nos experimentos envolvendo ZnO basicamente dois picos cromatográficos são observados em tratamentos de 1 minuto (Figura 39). O primeiro ($Tr=4,26 \text{ min}$) corresponde a uma relação m/z de $1017,3$ (Figura 40A), o que, suportado por resultados relatados por Antoniou (2008), sugere a incorporação de 3 grupos hidroxila no grupamento Adda e a saída de CO do grupamento 4 (Arginina), com formação da espécie transiente apresentada na Figura 41. O segundo pico ($Tr=1,8 \text{ min}$) corresponde ao surgimento do fragmento m/z $825,8$ (Figura 40B), o que sugere quebra da ligação C8-C9 e saída do grupo aminado da arginina (Figura 42), a partir da espécie trihidroxilada anterior.

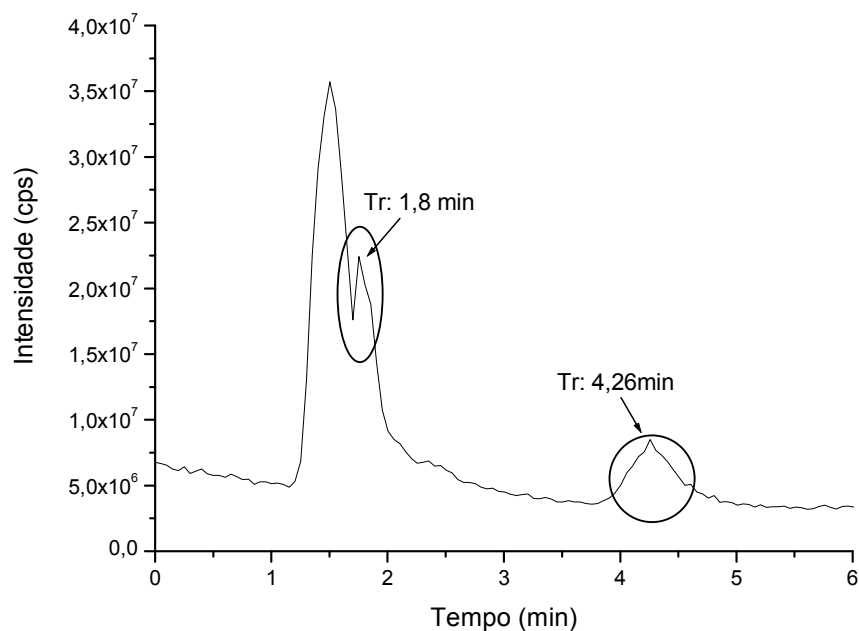


FIGURA 39. CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA A DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (ZnO) EM 1min DE REAÇÃO.

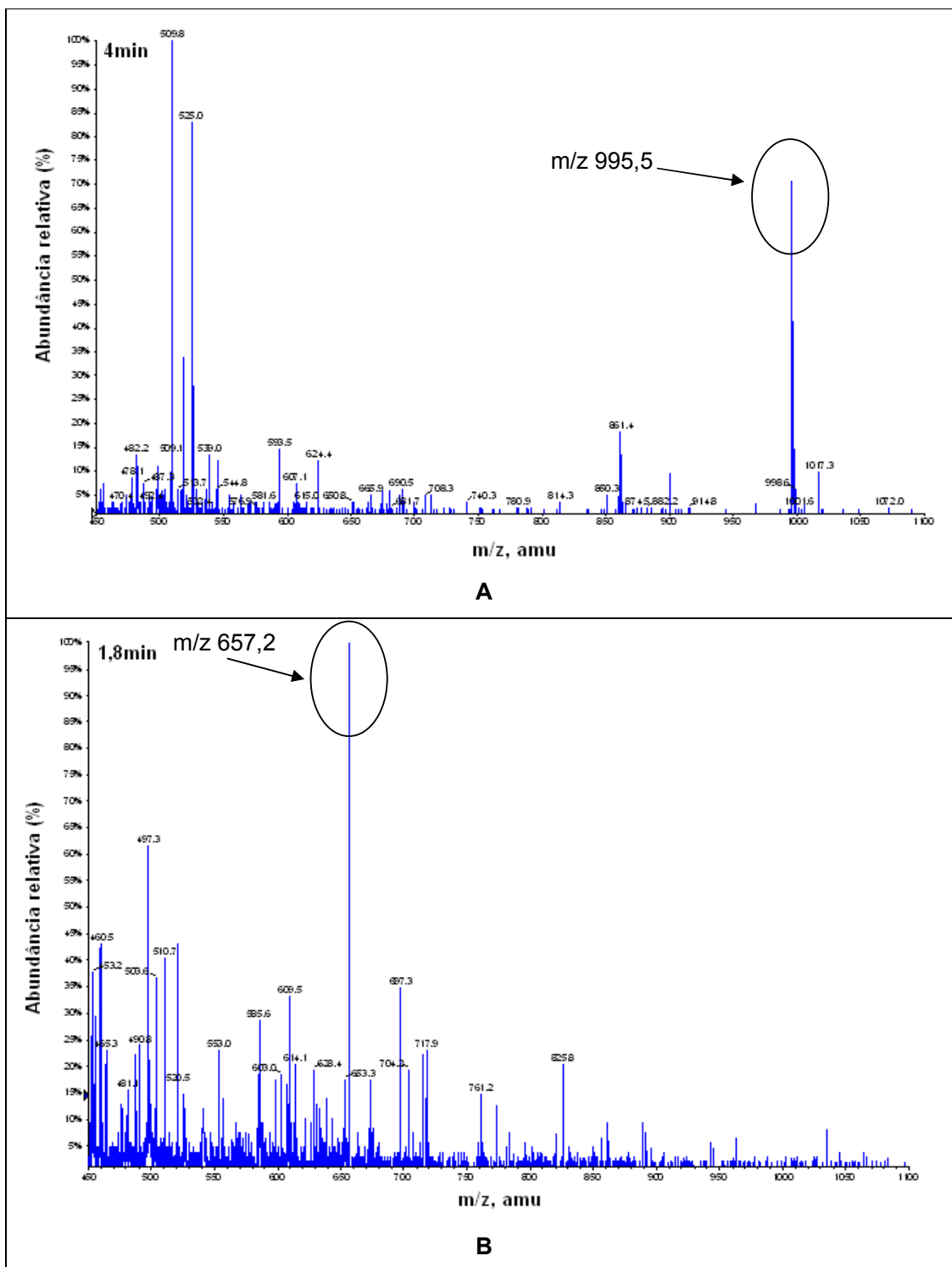


FIGURA 40. ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 37) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em Tr = 4 min e (B) em Tr = 1,8 min.

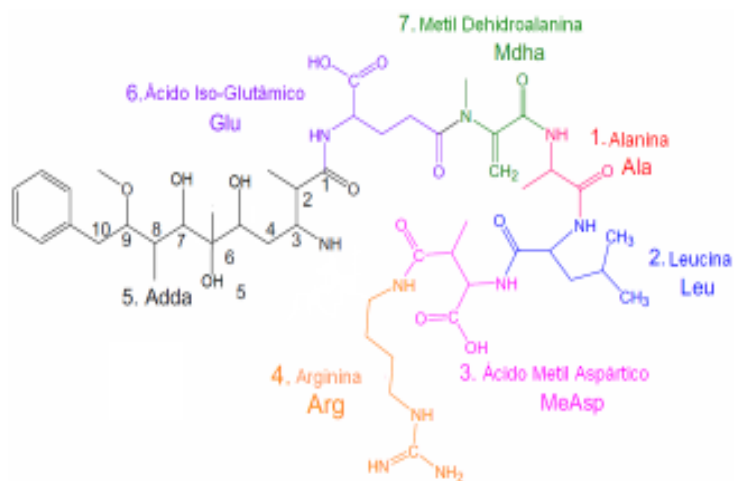


FIGURA 41. ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 40A) m/z 1017,3.

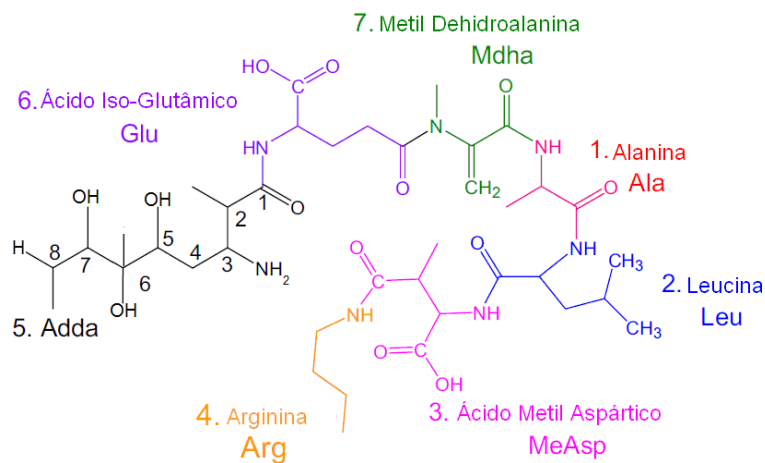


FIGURA 42. ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 40B) m/z 825,8.

Para maiores tempos de reação (3 e 5 min), a técnica cromatográfica permite visualizar um pico de fragmentação similar à do padrão de Microcistina-LR, porém com intensidade significativamente reduzida (Figuras 43 a 46). Um segundo pico é observado em um tempo de retenção de 1,8 min, correspondendo a uma relação m/z de 1044,9 (reação de 3 min) e 1061,2 (reação de 5 min). O primeiro pode corresponder à molécula de Microcistina trihidroxilada, enquanto que a segunda sugere uma molécula tetrahidroxilada.

Infelizmente, nenhum trabalho que relate a degradação de Microcistina-LR por fotocatalise mediada por ZnO foi encontrado na literatura especializada, o que dificulta uma avaliação destes resultados. Entretanto, estudos de degradação envolvendo o sistema TiO₂/UV sugerem a formação de pelo menos 14 produtos de degradação, apresentando relações m/z entre 783,4 e 1071,5. Em geral, a formação de fragmentos com $m/z > 1000$ está associada à adição de hidroxila em ligações insaturadas, principalmente dos grupos Adda e Mdha (Antoniou *et.al.*, 2008).

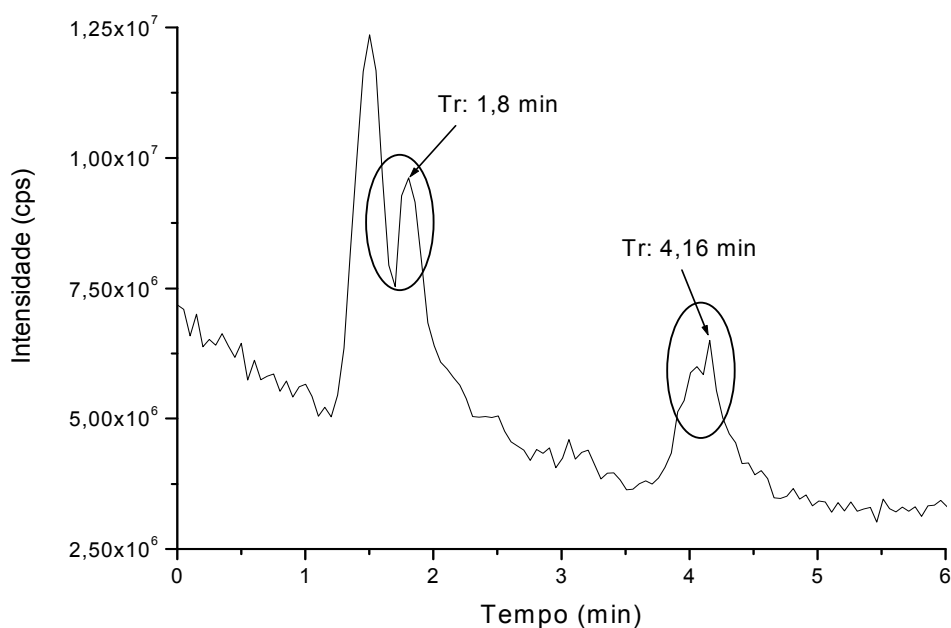


FIGURA 43. CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (ZnO) EM 3 min DE REAÇÃO.

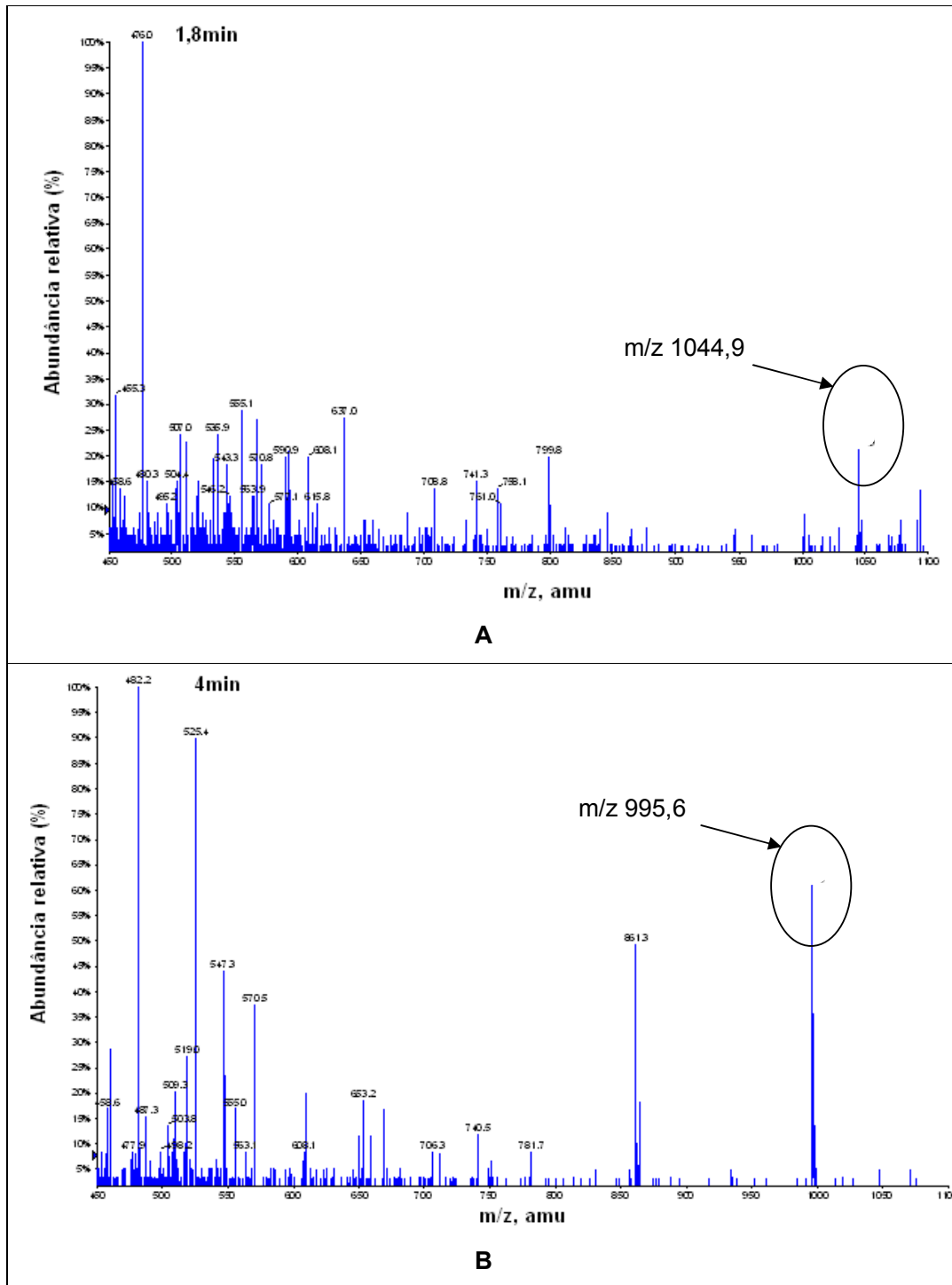


FIGURA 44. ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 43) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em $T_r = 1,8$ min e (B) em $T_r = 4$ min.

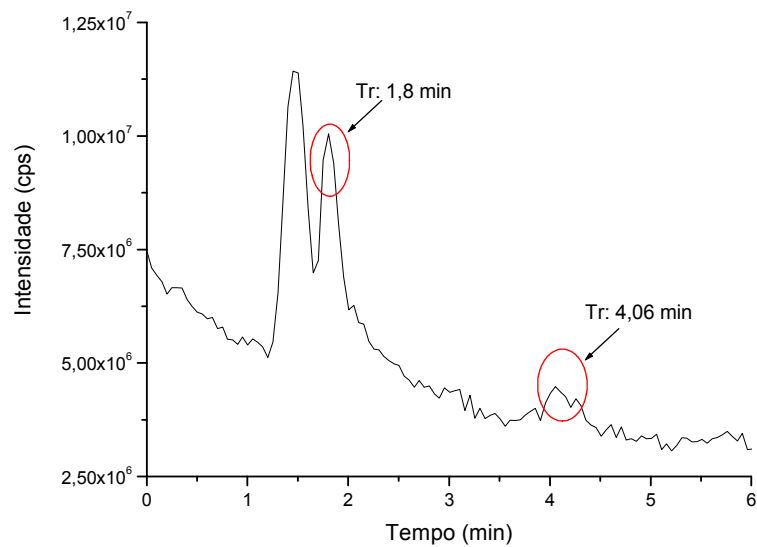


FIGURA 45. CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (ZnO) EM 5 min DE REAÇÃO.

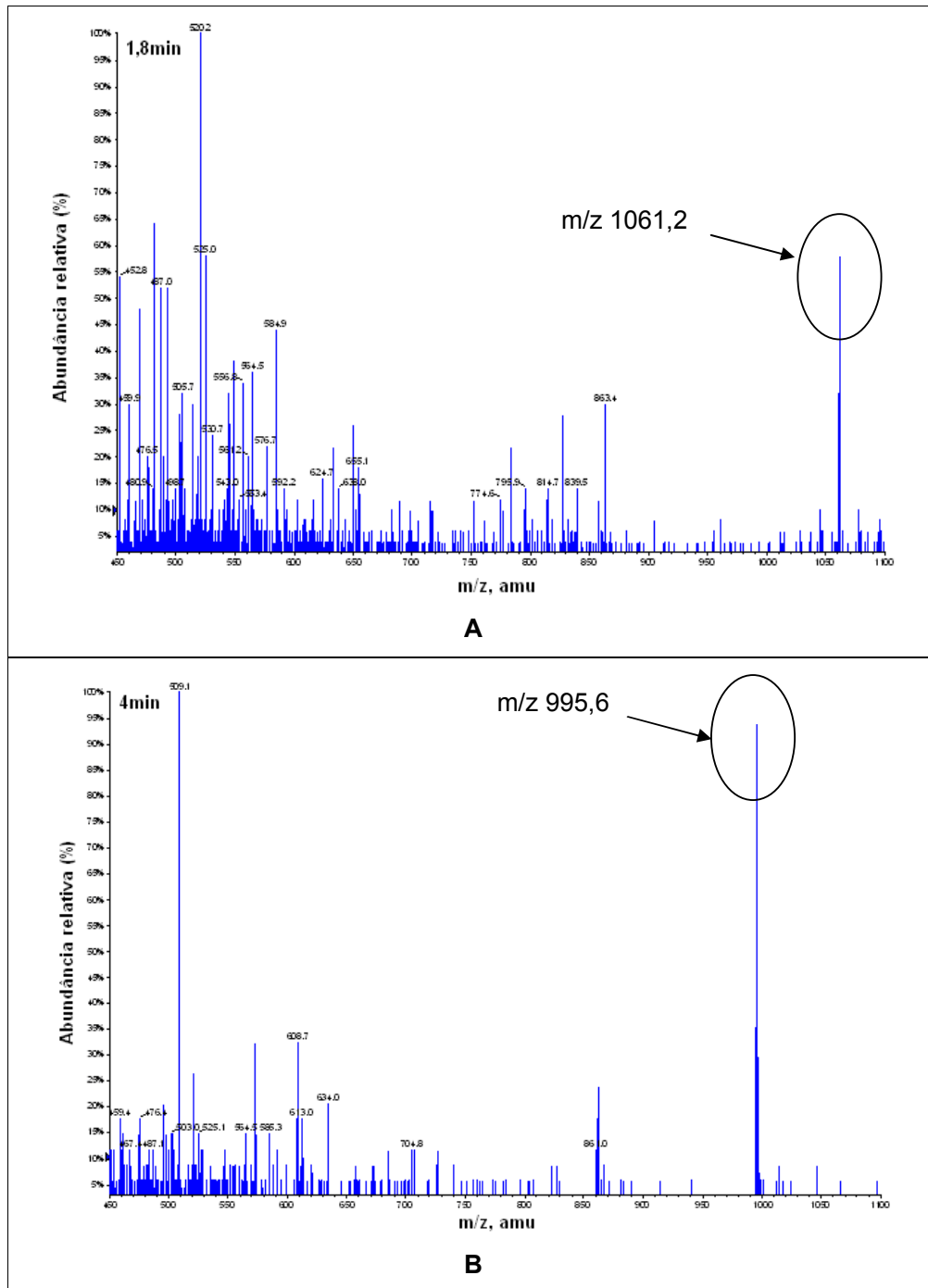


FIGURA 46. ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 45) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em Tr = 1,8 min e (B) em Tr = 4 min.

Nos experimentos envolvendo TiO_2 foi observado um comportamento diferente daquele observado nos processos mediados por ZnO . No primeiro minuto de exposição (Figuras 47 e 48) pode-se observar um decréscimo do pico de Microcistina-LR (Tr = 4 min), diminuição esta que é mais significativa que no caso do ZnO . Adicionalmente, um segundo pico é evidenciado em 1,8 min, o qual, com uma relação m/z de 804,7, sugere a formação de um fragmento que resulta da perda de grupamentos Adda e Leucina da molécula de Microcistina-LR trihidroxilada (Figura 49).

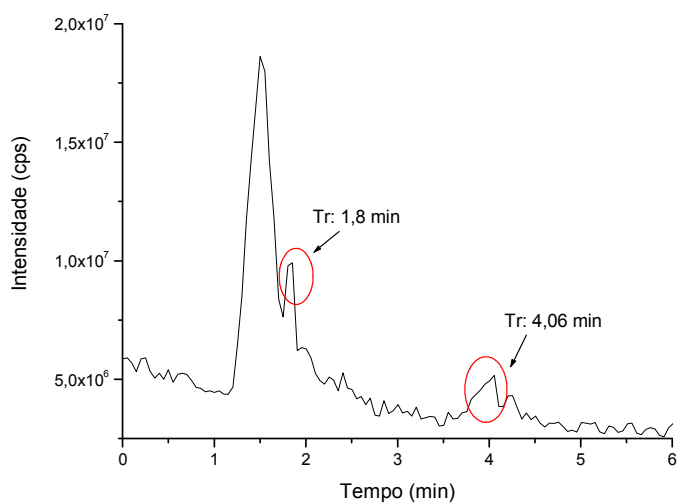


FIGURA 47. CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (TiO_2) EM 1 min DE REAÇÃO.

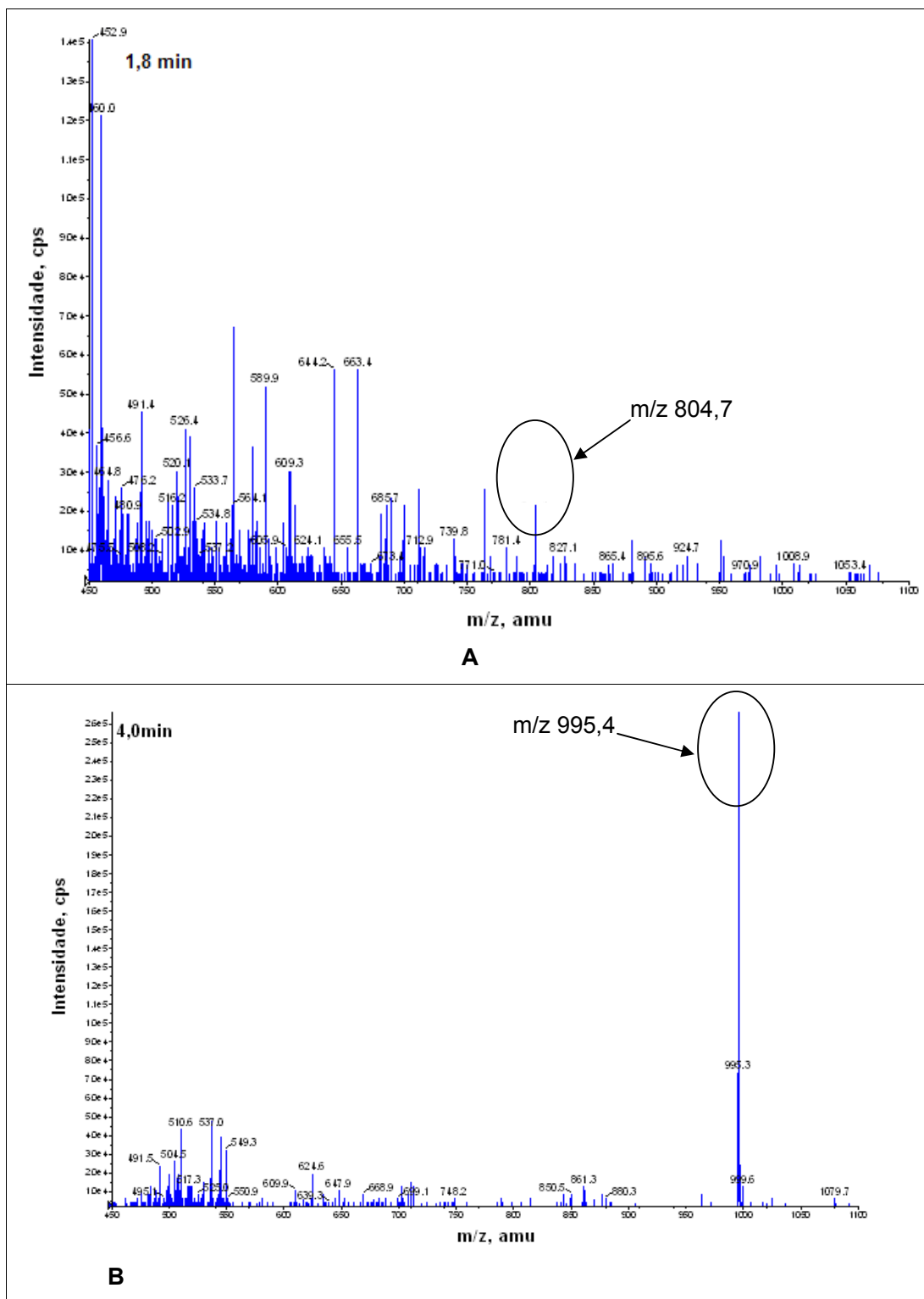


FIGURA 48. ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 47) NOS TEMPOS DE RETENÇÃO (A) em $T_r = 1,8$ min e (B) em $T_r = 4$ min.

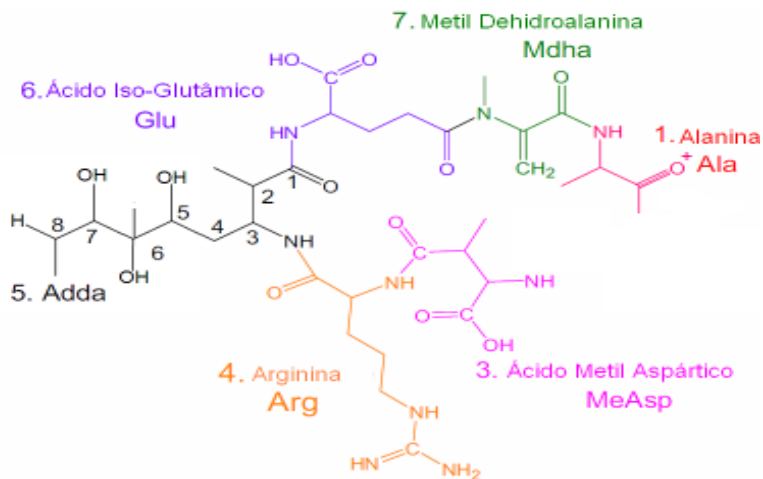


FIGURA 49. ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 48A) m/z 804,2.

Em 3 minutos de reação (Figuras 50 e 51), observa-se praticamente o desaparecimento do pico da Microcistina-LR (Tr = 4 min) e do intermediário com Tr = 1,8 min, aparecendo somente um pico coeluído presente em todos os cromatogramas, em 1,5 min.

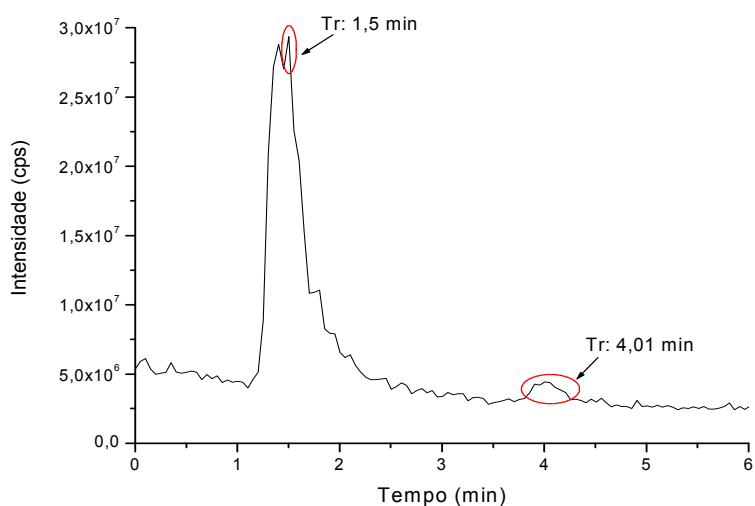


FIGURA 50. CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA À DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (TiO_2) EM 3 min DE REAÇÃO.

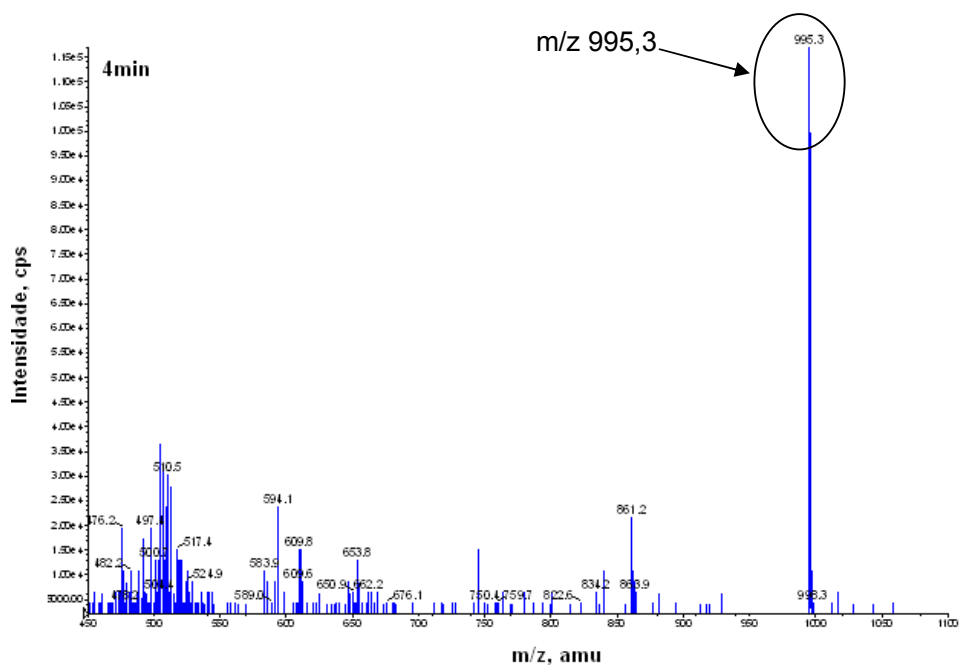


FIGURA 51. ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 50) NO TEMPO DE RETENÇÃO DE 4 min.

Em 5 minutos de reação (Figuras 52 e 53) o pico referente a Microcistina-LR apresenta baixa intensidade, enquanto que novamente se observa o aparecimento de um intermediário em Tr de 1,8 min, cujo espectro de massas apresenta fragmentos de baixa intensidade. O mais significativo aparece em m/z de 1034.7, podendo ser atribuído à molécula de Microcistina-LR modificada pela adição de 3 grupos hidroxila e pela remoção de um grupo CH_3 , provavelmente do grupamento Adda (Figura 54).

O surgimento deste tipo de intermediário (5 min), após completa eliminação no tempo de reação anterior (3 min), pode ser um indicativo do complexo sistema de sorção/dessorção/degradação a que a Microcistina-LR é submetida em processos fotocatalíticos que envolvem o uso de semicondutores de elevada área superficial.

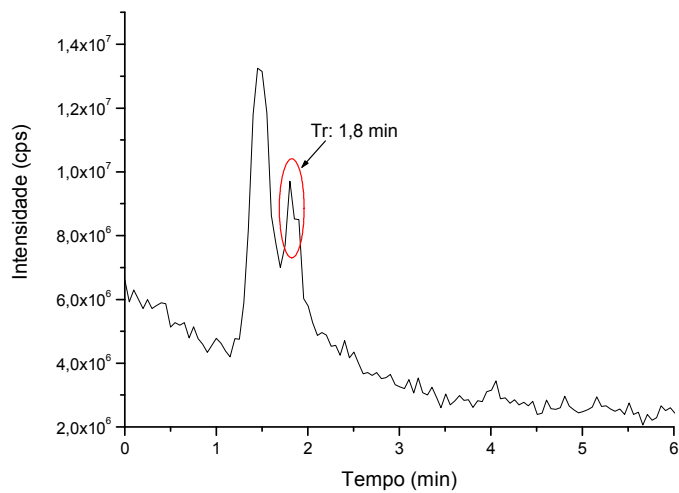


FIGURA 52. CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CLAE-ESI/EM DE MICROCISTINA-LR SUBMETIDA A DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE (TiO_2) EM 5 min DE REAÇÃO.

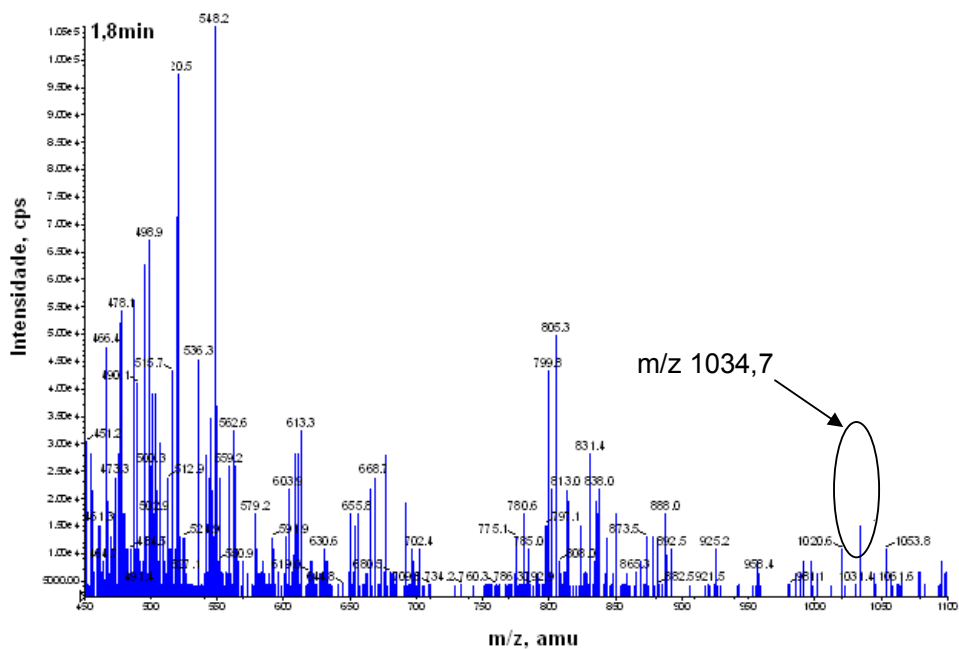


FIGURA 53. ESPECTRO DE MASSAS EXTRAÍDO DO CROMATOGRAMA (FIGURA 52) NO TEMPO DE RETENÇÃO $\text{Tr} = 1,8$ min.

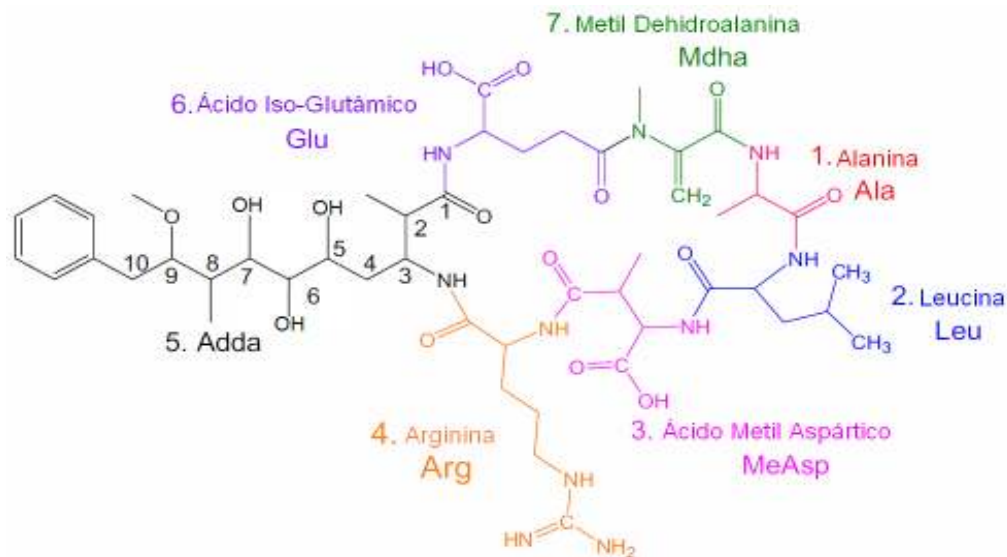


FIGURA 54. ESTRUTURA SUGERIDA PARA O COMPOSTO OBSERVADO NO ESPECTRO DE MASSAS (FIGURA 53) m/z 1034,7.

Em função da complexidade da molécula de Microcistina-LR e das não menos complexas vias reacionais da fotocatalise, a proposta de mecanismos de degradação se apresenta bastante difícil. De acordo com informações da literatura, grande parte dos intermediários do processo de degradação aparece já nos 2 primeiros minutos de tratamento, sendo completamente eliminados em tratamentos da ordem de 120 min.

No início, grande parte dos intermediários corresponde a formas polihidroxiladas ($m/z > 1000$), formadas por adição ou substituição nas insaturações dos grupos Adda e Mdha. Posteriormente, a labil ligação C8-C9 do grupo Adda pode ser quebrada com relativa facilidade, formando fragmentos de m/z da ordem de 850. A seguir, resíduos peptídicos mais lábeis podem ser também eliminados, o que leva a reações de ciclização intramolecular, com formação de ciclos de menor massa (m/z da ordem de 700).

Uma proposta de mecanismo, fundamentada nestas observações e suportada por antecedentes da literatura, é apresentada na Figura 55.

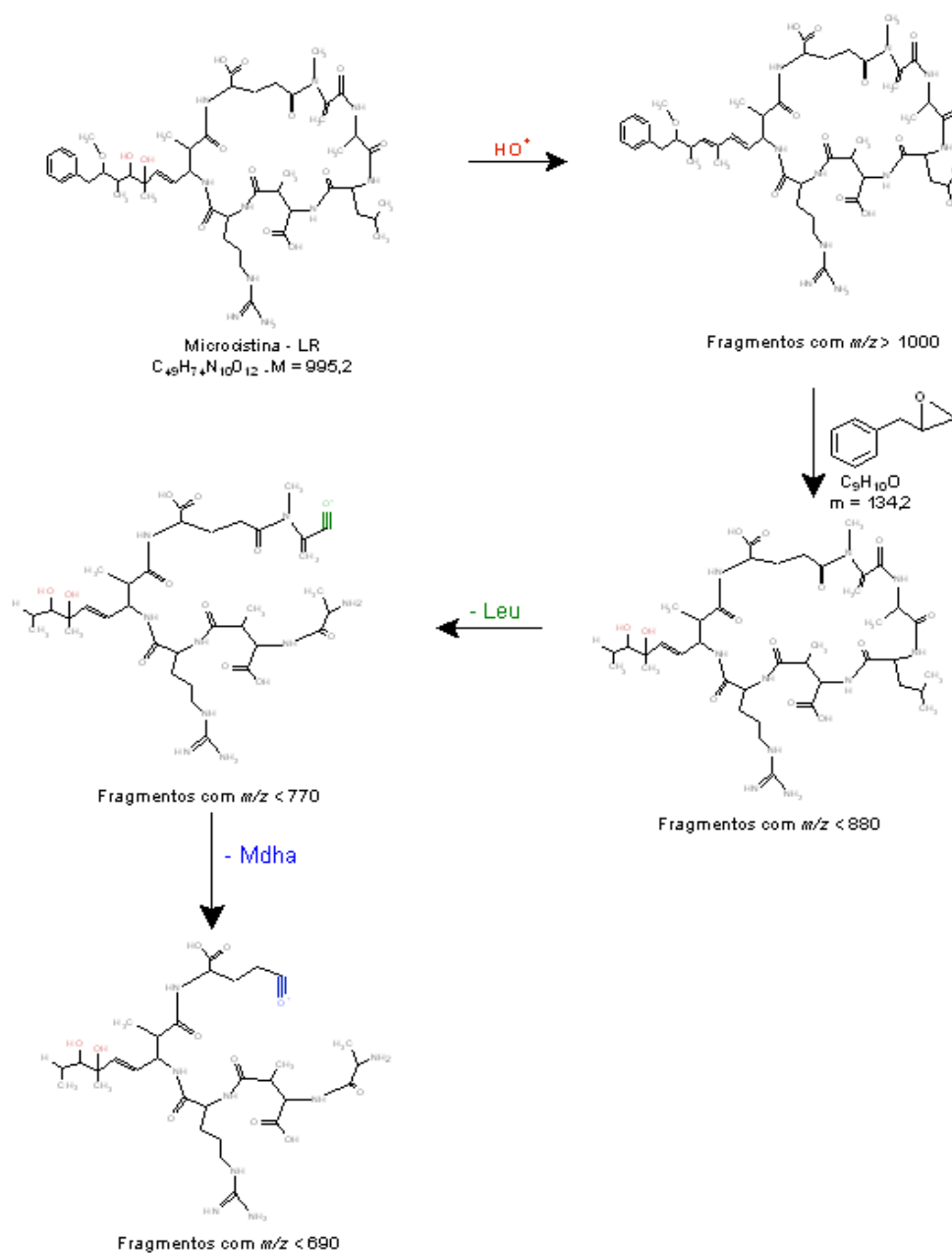


FIGURA 55. VIAS REACIONAIS PROPOSTAS PARA A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE MICROCISTINA-LR (Fonte: Antoniou *et.al.*, 2008 - Adaptado)

5.3.1. Estudos de degradação em reator contínuo

Dando continuidade aos estudos de degradação por fotocatalise heterogênea, a escala de tratamento foi ampliada, utilizando-se um reator contínuo composto por 4 unidade fotoquímicas, cada uma das quais com um volume útil de 2,6 L. Neste estudo foram utilizados 50 L de solução de Microcistina-LR ($5 \mu\text{g L}^{-1}$), no seu pH natural (aproximadamente 6), e 12,5 g de fotocatalisador (250mg L^{-1}).

Trabalhando-se com vazão de 1L min^{-1} o tempo de residência da solução nos reatores foi de 2,6, 5,2, 7,8 e 10,4 min, sendo que a primeira alíquota foi amostrada somente após todos os reatores estarem completamente cheios (aproximadamente 11 min de reação).

A partir dos resultados apresentados na Figura 54, envolvendo o uso do sistema TiO_2/UV , é possível observar que já no primeiro reator (R1: 2,6 min) a concentração do substrato se apresenta inferior ao limite recomendado pela OMS para água potável ($1 \mu\text{g L}^{-1}$). Nos reatores seguintes, nos quais aumenta o tempo de residência, a concentração de Microcistina diminui sistematicamente, alcançando finalmente valores muito próximos ao do limite de determinação ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$). Desta forma, e de maneira similar ao tratamento em escala de bancada, a fotocatalise heterogênea se mostra muito eficiente no tratamento de águas contaminadas com Microcistina-LR.

No processo mediado por ZnO (Figura 55) a eficiência de degradação é significativamente inferior, o que faz com que o limite recomendado pela OMS somente seja alcançado em maiores tempos de residência (R4: 10, 4 min).

Diferenças entre os sistemas ZnO/UV e TiO_2/UV já eram esperadas, em função da costumeira maior eficiência de degradação dos sistemas mediados por TiO_2 (Yeber et. al, 1999) e da significativa adsorção propiciada por este semicondutor.

Ainda assim, os resultados obtidos sugerem uma boa potencialidade do processo fotocatalítico contínuo para remediação de águas contaminadas com este tipo de substrato.

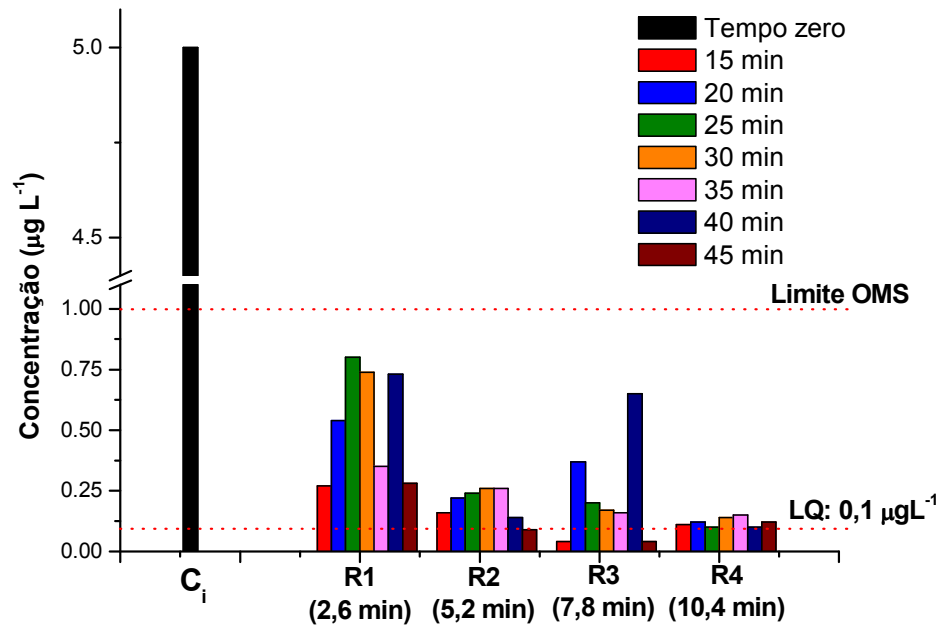


FIGURA 54. EVOLUÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO CONTÍNUO, UTILIZANDO TiO_2 .

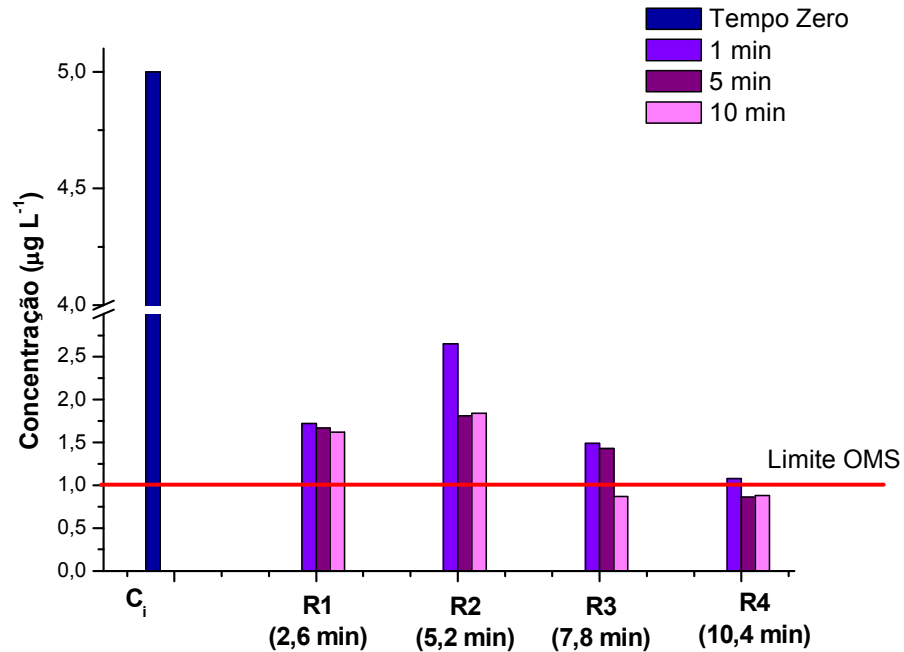


FIGURA 55. CONCENTRAÇÃO DE MICROCISTINA-LR RESIDUAL DURANTE O TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO CONTÍNUO, UTILIZANDO ZnO .

6. ESTUDOS DE VIABILIDADE TÉCNICA

Levando-se em consideração os bons resultados observados no tratamento fotocatalítico contínuo de Microcistina-LR, considerou-se pertinente avaliar, mesmo que de maneira preliminar, os custos da sua aplicação, tomando-se como referência o custo do tratamento com carvão ativado.

Conforme citado anteriormente, 50mg/L de carvão ativado pulverizado (CAP) usualmente permitem a remoção de 80% do teor de cianotoxinas em água. Desta forma, o custo associado ao tratamento com CAP seria da ordem de R\$ 0,01 por litro de água tratada (valor do CAP: R\$ 4,00/kg, Bonechar do Brasil), desconsiderando-se gastos de tratamento ou disposição final das fases sólidas saturadas.

Em contrapartida, o processo de fotocatalise heterogênea com ZnO (substrato que apresentou menor adsorção da Microcistina-LR) implicaria os gastos salientados a seguir:

- 1 - ZnO (500g) – R\$ 24,50 (Fonte: MERSE)
- 2 - Lâmpada à vapor de Mercúrio – R\$ 5,40 (Fonte: INDUSPAR)
- 3 - Consumo por hora da lâmpada a vapor de mercúrio: 0,2 kW/h (Fonte: ASTIM)
- 4 - Valor do kW/h: R\$ 0,46 (Fonte: COPEL)

Para o tratamento de 1 litro de água necessitamos de 250 mg de ZnO (R\$: 0,01) e 1 minuto de lâmpada ativada (R\$ 0,09). Desta forma, não levando em consideração a compra da lâmpada já que esta pode ser utilizada em inúmeros experimentos, o custo total do processo seria de R\$ 0,10 por litro de água tratada. Neste caso o processo já tem como produto final a Microcistina-LR completamente degradada, não exigindo tratamentos posteriores que poderiam agregar outros custos ao processo.

Infelizmente, o único inconveniente encontrado para a aplicação em larga escala deste processo em nosso grupo de pesquisa é o desconhecimento de engenharia necessário para a elaboração de um projeto de reator com grande volume de tratamento, que atenda as necessidades de tratamento atuais nas Estações de Tratamento de Água.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O processo fotoeletroquímico apresentou elevada eficiência para degradação do corante modelo, quando na presença de NaCl como eletrólito, alcançando descolorações praticamente completas em tempos de tratamento de 1 minuto. Na presença de Na₂SO₄ o processo de descoloração perde eficiência, alcançando valores máximos da ordem de 90% em tratamentos de 40 minutos.

Nos estudos envolvendo a degradação fotoeletroquímica de Microcistina-LR em solução aquosa foram observados resultados bastante promissores, destacando-se a remoção de aproximadamente 90% da concentração inicial do substrato em estudo, em 1 minuto de reação.

O processo fotocatalítico com ambos fotocatalisadores também se mostrou promissor para a degradação de Microcistina-LR em solução aquosa, permitindo taxas de degradação da ordem de 90% em tempos de reação de apenas 1 minuto. Esta degradação foi comprovada em monitoramentos envolvendo CLAE-EM, técnica esta que, adicionalmente, permitiu a observação de subprodutos de degradação característicos.

A elevada fotosensibilidade da Microcistina-LR faz com que importantes graus de degradação sejam observados nos processos de fotólise. Entretanto, referido processo costuma estar associado apenas a pequenas mudanças conformacionais, as quais, de caráter reversível, podem implicar em restituição do composto de partida, conforme pode ser demonstrado através da análise cromatográficas dos intermediários.

Quando aplicado no modo contínuo, o processo de fotocatalise heterogênea se mostra igualmente eficiente, fazendo com que a concentração de Microcistina-LR residual alcance valores inferiores ao limite recomendado pela Organização Mundial da Saúde (1 µg L⁻¹), obtendo-se degradações superiores a 80% com ambos os fotocatalisadores (TiO₂ e ZnO).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAFC - Agriculture and Agri-Food Canada - **Algae, Cyanobacterias and Water Quality**, 2002.

ACD – Atmospheric Chemistry Department. Disponível em www.atmosphere.mpg.de Acesso em 27/08/2008.

Albay, M.; Matthiensen, A.; Codd, G.A. **Occurrence of toxic blue-green algae in the Kucukcekmece lagoon (Istanbul, Turkey)**. Environmental Toxicology 20 (3): 227-284, 2005.

Almeida, E.; Assalin, M.R.; Rosa, M.A. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova 27 (5): 818-824, 2004.

Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A. Marotta, R.; **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today 53: 51–59, 1999.

Antoniou, M.G.; Shoemaker, J.A. Dionysiou, D.D.; Cruz, A.A.; **LC/MS/MS structure elucidation of reaction intermediates formed during the TiO₂ photocatalysis of microcystin-LR**. Toxicon 51: 1103–1118, 2008.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th ed.** Método 4500-Cl G : p. 4-45, 1995.

Baptista, G.M.M.; Neto, M.D.A. **O processo de eutrofização artificial no lago Paranoá, Brasília-DF**. Geonomos 2: 31-39, 2002.

Bertazzoli, R.; Pelegrini, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Química Nova 25 (3): 477-482, 2002.

Blanco-Gálvez, J.; Malato-Rodríguez, S.; Estrada-Gasca, C.A.; Bandala, E.R.; Gelover, S.; Leal, T. **Purificación de águas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea** (3): 67-95, CIEMAT, 2004.

Blesa. M. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, Gráfica 12 y 50, La Plata, 2001.

Brasil. Ministério da Saúde. **Portaria MS nº 518, de 25/03/2004**. Publicada no diário Oficial da União nº 59 de 26/03/2004, Seção 1, pág. 266 - 270.

Brooke, S.; Newcombe, G.; Nicholson, B.; Klass, G. **Decrease in toxicity of microcystins LA and LR in drinking water by ozonation**. Toxicon 48: 1054-1059, 2006.

Carmichael, W.W.; Beasley, V.R.; Bunner, D.L.; Eloff, J.N.; Halconer, I.R.; Gorham, I.R.; Harada, K.I.; Yu, M.J.; Krishnamurthy, T.; Moore, R.E.; Rinehart, K.L.; Runnegar, M.T.C.; Skulberg, O.M.; Watanabe, M. **Naming of cyclic heptapeptide toxins of cyanobacteria (blue-green algae)**. *Toxicon* 26: 971-973, 1988.

Carmichael, W.W., Li, R. **Cyanobacteria toxins in the Salton sea**. *Saline Systems* 2: 1-13, 2006.

Carrasco, D., Moreno, E., Sanchis, D., Wörmer, L., Paniagua, T., Del Cueto, A., Quesada, A. **Cyanobacterial abundance and microcystin occurrence in Mediterranean water reservoirs in Central Spain: microcystins in the Madrid area**. *European Journal Phycology* 41: 281-291, 2006.

Choi, H.; Stathatos, E.; Dionysiou, D.D. **Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems**. *Desalination* 202: 199–206, 2007.

Chorus, I; Bartram, J (eds.). **Toxic Cyanobacteria in Water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. WHO, 1999.

Chow, C.W.K.; Drikas, M.; House, J.; Burch, D.; Velzeboer, R.M.A. **The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium microcystis aeruginosa**. *Water research* 33 (15): 3253 - 3262, 1999.

Chow, C.W.K.; Panglisch, S.; House, J.; Drikas, M.; Burch, M.D.; Gilbel, R. **A study of membrane filtration for the removal of cyanobacterial cells**. *Journal of water supply: Research and technology – AQUA* 46 (6): 324-334, 1997.

Cordeiro, A.C.S.; Arouca, S.; Leite, S.G.F.; Dezotti, M. **Inativação por oxidação fotocatalítica de escherichia coli e pseudomonas sp**. *Química Nova* 27 (5): 689-694, 2004.

Cousins, I.T.; Bealing, D.J.; James, H.A.; Sutton, A. **Biodegradation of microcystin-LR by indigenous mixed bacterial populations**. *Water Research* 30: 481-485, 1996.

Cyanobacteria Platform. Disponível em www.cyanobacteria-platform.com. Acesso em 04/05/2010.

Dawson, J.F.; Colmes, C.F.B. **Molecular mechanisms underlying inhibition of protein phosphatases by marine toxins**. *Frontiers in bioscience* 4: 646-658, 1999.

Diêp Luc Chlorophyll. Disponível em: http://www.diepluc.com/1/images/stories/microcystis_Aeruginosa.jpg. Acesso em 05/05/2010.

Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

Falconer, I.R.; Burch, M.D.; Steffensen, D.A.; Choice, M; Coverdale, O.R. **Toxicity of the blue-green alga (cyanobacterium) *Microcystis aeruginosa* in drinking water to growing pigs, as an animal model for human injury and risk assessment.** *Journal of Environmental Toxicology Water Quality* 9: 131-139, 1994.

Fawell, J.K.; James, C.P.; James, H.A. **Toxins from Blue-Green Algae: Toxicological Assessment of Microcystin-LR and a Method for its Determination in Water Medmenham.** Water Research Centre, 1994.

Fernandes, S.S. **Biodisponibilidade de cianotoxinas em bivalves.** Dissertação de Mestrado, FCUP, 2008.

Fernandes, L.F.; Pacheco, C.V.; Lagos, P.E.D.; Wosiack, A.C.; Domingues, L. **Cianobactérias e cianotoxinas.** Ed. Andreoli, C.; Carneiro, C. Gestão de mananciais de abastecimento público. SANEPAR 57: 367-388, 2005.

Fernández A.; Lassaleta G.; Jiménez, V. M.; Justo, A.; González-Elipe, A. R.; Herrmann, J. M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y. **Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification.** *Applied Catalysis B: Environmental* 7: 49-63, 1995.

Fraga, L. E.; Anderson, M.A.; Beatriz, M.L.P.M.A.; Paschoal, F.M.M.; Romão, L.P.; Zanoni, M.V.B. **Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters.** *Electrochimica Acta* 54: 2069-2076, 2009.

Freitas, A.M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias.** Tese de Doutorado, UFPR, 2008.

Fromme, H.; Köhler, A.; Krause, R.; Führling, D. **Occurrence of Cyanobacterial Toxins - Microcystins and Anatoxin-a – in Berlin Water Bodies with Implications to Human Health and Regulations.** *Environmental Toxicology* 15: 120 – 129, 2000.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. Disponível em www.funasa.gov.br. Acesso em 21/08/2008.

Giraldo, L.F.G.; Franco, E. A. M.; Arango, J.J.S. **La fotocatalisís como alternativa para el tratamiento de águas residuales.** *Revista Lasallista de investigacion* 1(1): 83-92, 2001.

Goulart, E.P. **Princípio Básico da Eutrofização.** *Artigonal*: 1, 2010. Disponível em: www.artigonal.com – Acesso em 15/03/2011.

Gouvêa, C.K. **Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papelreira utilizando fotocatalise heterogênea: Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores.** Tese de Doutorado, UFPR, 2000.

Grela, M.A.; Loeb, B.; Restrepo, G.M.; Lagorio, M.G.; San román, E. **Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos.** In: **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea.** La Plata: Digital Graf, 2001.

Hager, S.; Bauer, R. **Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Organics for Air Purification by Near UV Irradiated Titanium Dioxide.** Chemosphere. 38(7): 1549-1559, 1999.

Han, D-H.; Stuchinskaya, T.; Won, Y-S.; Park, W-S.; Lim, J-K. **Oxidative decomposition of aromatic hydrocarbons by electron beam irradiation.** Radiation physics and chemistry 67: 51-60, 2003.

Hermann, J.M.; Guillard, C.; Pichatr, P. **Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment.** Catalysis Today 17: 7-20, 1993.

Ho, L.; Gaudieux, A-L.; Fanok, S.; Newcombe, G.; Humpage, A.R. **Bacterial degradation of microcystin toxins in drinking water eliminates their toxicity.** Toxicon 50: 438-441, 2007.

Hoeger, S.J.; Hitzfeld, B.C.; Dietrich, D.R. **Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants.** Toxicology and Applied Pharmacology 203: 231– 242, 2005.

Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and D. W. Bahnemann. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** Chemical Reviews 95: 69-96, 1995.

Ibelings, B.W.; Chorus, I. **Accumulation of cyanobacterial toxins in freshwater “seafood” and its consequences for public health: A review.** Environmental pollution 150: 177-192, 2007.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Programa Nacional de Saneamento Básico, 2000. Disponível em www.ibge.gov.br. Acesso em 05/06/2010.

Kim, S.; Choi, W. **Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4-n^+$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 suspension: the role of OH radicals.** Environmental Science and Technology 36 (9): 2019-2025, 2002.

Kuiper-Goodman, T., Falconer, I. & Fitzgerald, J. Human health aspects. In Chorus, I.& Bartram, J. (Eds). **Toxic cyanobacteria in water. A guide to their public health consequences, monitoring and management.** E & FN Spon. London. New York. pp. 134- 178, 1999.

Kunz, A.; Zamora, P.P.; Moraes, S.G.M.; Duran, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova 25 (1): 78-82, 2002.

Lambert, T.W.; Holmes, C.F.B; Hrudey, S.E. **Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment.** Water research 30(6): 1411 – 1422, 1996.

Lawton, L.A.; Robertons, P.K.J; Cornish, B.J.P.A; Marr, I.L; Jaspars, M. **Processes influencing surface interaction and photocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalyst.** *Journal of Catalysis* 213 (1): 109-113, 2003.

Lawton, L.A.; Cornish, B.J.P.A.; Macdonald, A.W.R. **Removal of cyanobacterial toxins (Microcystins) and cyanobacterial cells from drinking water using domestic water filters.** *Water Research* 32 (3): 633-638, 1998.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. **Photochemical processes for water treatment.** *Chemical Reviews* 93 (2): 671-698, 1993.

Lewandowski, M.; Ollis, D.F. **A two-site kinetic model simulating apparent deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics on titanium dioxide (TiO₂).** *Applied Catalysis B: Environmental* 43: 309-327, 2003.

Liang, W.; Qu, J.; Wang, K.; Wang, J.; Liu, H.; Lei, P. **Electrochemical degradation of cyanobacterial toxin Microcystin-LR using Ti/RuO₂ electrodes in a continuous tubular reactor.** *Environmental engineering science* 25 (5): 635-641, 2008.

Lima, L., **Degradação de Corantes Reativos via Processo Fotoeletroquímico Aplicado na Presença de Eletrodo de Titânio Modificado: Estudo da Potencialidade na Remediação de Efluentes Têxteis.** Dissertação de Doutorado, UFPR, 2002.

Machado, A.F. **Ozonização no tratamento da água para remoção de Microcistina-LR e validação do método por análise LC-MS/MS.** Dissertação de Mestrado, PUCRS, Porto Alegre, 2008.

MacKintosh, C.; Beattie, K.A.; Klumpp, S.; Cohen, P.; Codd, G.A. **Cyanobacterial microcystin-LR is a potent and specific inhibitor of protein phosphatases 1 and 2A from both mammals and higher plants.** *FEBS Letters* 264 (2): 187-192, 1990.

Mahan, B.M, Myers, R.J. **Química um curso universitário**, 4^a ed, Edgard Blüchner, 1998.

Malato, S.; Blanco, J.; Richter, B.; Maldonado, M. I. **Enhancement of rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species.** *Applied Catalysis B: Environmental* 17: 347-356, 1998.

Martin, S. T.; Herrmann, H.; Hoffmann, M. R. **Time-resolved microwave conductivity. Part 2.—Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics.** *Journal of the chemical society, Faraday transactions* 90: 3323-3330, 1994.

Merel, S.; LeBot, B.; Clément, M.; Seux, R.; Thomas, O. **Ms identification of microcystin-LR chlorination by-products.** *Chemosphere* 74: 832-839, 2009.

Meyer, S.T. **O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalomentanos e os riscos à saúde pública.** Caderno de saúde pública 10 (1): 99-110, 1994.

Mohamed, Z.A. **Toxic cyanobacteria and cyanotoxins in public hot springs in Saudi Arabia.** Toxicon 51: 17-27, 2008.

Monami, F.A.; Smith, D.W.; El-Din, M.G. **Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes.** Journal of hazardous materials 150: 238-249, 2008.

Mondaro, R.I.; Sens, M.L.; Melo Filho, L.C. **Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias.** Engenharia sanitária ambiental 11 (4): 337-342, 2006.

Moraes, D.S.L.; Jordão, B.Q. **Degradação de recursos naturais e seus efeitos sobre a saúde humana.** Revista Saúde Pública 36: 370-374, 2007.

Morais, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese de Doutorado, UFPR, 2005.

MSU – Michigan State University – Department of fisheries and wildlife. Disponível em: www.fw.msu.edu/~sarnelle/ScumPond2-6.jpg.

Müller, C.C.; Raya-Rodriguez, M.T.; Cybis, L.F. **Adorção em carvão ativado em pó para a remoção de Microcistina de água de abastecimento público.** Engenharia sanitária ambiental 14 (1): 29-38, 2009.

Munter, R. **Advanced oxidation processes – current status and prospects.** Estonian Acad. Sci. Chem.50 (2): 59–80, 2001.

Mwaura, F.; Koyo, A.O.; Zech, B. **Cyanobacterial blooms and the presence of cyanotoxins in small high altitude tropical headwater reservoirs in Kenya.** Journal of Water and Health 2: 49 – 57, 2004.

Neyens, E.; Baeyens, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** Journal of hazardous materials B 98: 33-50, 2003.

Nogueira, R.F.P; Jardim, W.F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química Nova 21(1): 69-72, 1998.

Palombari, R.; Ranchella, M.; Rola, C.; Sebastiani, G.V. **Oxidative photoelectrochemical technology with Ti/TiO₂ anodes.** Solar Energy Materials & Solar Cells 71: 359–368, 2002.

Park, H-D.; Kim, B.; Kim, E.; Okino, t. **Hepatotoxic microcystins and neurotoxic anatoxin-a in cyanobacterial blooms from Korean lakes.** Environmental toxicology and water quality 13 (3): 225-234, 1998.

Pelegri, R.; Peralta-Zamora, P.; Andrade, A.R.; Reyes, J.; Durán, N. **Eletroquimicamente assistida fotocatalítica de degradação de corantes reativos.** Applied catalysis B: Environmental 47 (4): 219-256, 1999.

Peralta-Zamora, P.; Kunz, A.; Moraes, S.G.; Pelegrini, R.; Moleiro, P.C.; Reyes, J.; Duran, N. **Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation enzymatic and photochemical processes.** *Chemosphere* 38 (4): 835-852, 1999.

Petit, N.; Bouzaza, A.; Wolbert, D.; Petit, P.; Dussaud, J. **Photocatalytic degradation of gaseous perchloroethylene in continuous flow reactors: Rate enhancement by chlorine radicals.** *Catalysis Today* 124: 226-272, 2007.

Rajkumar, D.; Kim, J.G. **Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment.** *Journal of hazardous materials B* 136: 203-212, 2006.

Raupp, G.B.; C.T., Junio. **Photocatalytic Oxidation of Oxygenated Air Toxics.** *Applied Surface Science.* 72 (4): 321-327, 1993.

Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A.M.; Gohar, N.D. **Strategies of Making TiO₂ and ZnO visible light active.** *Journal of Hazardous Materials* 170: 560-569, 2009.

Rodríguez, E.; Majado, M.E.; Meriluoto, J.; Acero, J.L. **Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment.** *Water research* 41: 102-110, 2007.

Santos, A.P.M.E.; Bracaense, A.P.F.R.L. **Hepatotoxicidade associada à Microcistina.** *Semina: Ciências Agrárias, Londrina* 29 (2): 417-429, 2008.

Scialdone, O.; Randazzo, S.; Galia, A.; Silvestri, G. **Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl.** *Water Research* 43 (8): 2260-2272, 2009.

Shephard, G.S.; Stockenstrom, S.; De Villiers, D.; Engelbrecht, W.J.; Wessels, G.F.S. **Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst.** *Water Research* 36: 140-146, 2002.

Silva, A.B. **Avaliação do emprego da ultrafiltração em membrana na remoção de células de cianobactérias e Microcistina para águas de abastecimento.** *Dissertação de Mestrado, UFMG, 2008.*

Silva, A.C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização.** *Tese de Doutorado, UFRJ, 2006.*

Tanaka, P.L.; Riemer, D.D.; Chang, S.; Yarwood, G.; McDonald-Buller, E.C.; Apel, E.C.; Orlando, J.J.; Silva, P.J.; Jimenez, J.L.; Canagaratna, M.R.; Neece, J.D.; Mullins, C.B.; Allen, D.T. **Direct evidence for chlorine-enhanced urban ozone formation in Houston, Texas.** *Atmospheric environment* 37: 1393-1400, 2003.

Tsuji, K.; Watanuki, T.; Kondo, F.; Watanabe, M.F.; Suzuki, S.; Nakazawa, H.; Suzuki, M.; Uchida, H.; Harada, K-I. **Stability of microcystins from cyanobacteria-II. Effect of UV light on decomposition and isomerization.** *Toxicon* 33(12): 1619-1631, 1995.

Tundisi, T.M.; Tundisi, J.G. **Qualidade da água: o impacto da eutrofização.** Lagos e Reservatórios 3: 3- 26, 2005.

UFES- Universidade Federal do Espírito Santo. Laboratório de limnologia e planejamento ambiental. Disponível em www.lagoalimpa.com.br/imagens/img_degradacao.jpg. Acesso em 04/06/2010.

UNC – University of North Carolina. St John's bloom. Disponível em www.unc.edu. Acesso em 27/08/2008.

Von Sperling, M. **Capítulo 3: Eutrofização dos corpos d'água.** Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: 126-138, UFMG, 1996.

Welker, M.; Khan, S.; Haque, M.M.; Islam, S.; Khan, N.H.; C, I.; Fastner, J. **Microcystins (cyanobacterial toxins) in surface waters of rural Bangladesh: Pilot study.** Journal of Water and Health 3: 325- 337, 2005.

Welker, M.; Steinberg, C.; **Indirect photolysis of cyanotoxins: One possible mechanism for their low persistence.** Water Research 33 (5): 1159 – 1164, 1999.

WHO – World Health Organization. Disponível em www.who.int. Acesso em 28/08/2008.

Xiao, S.; Qu, J.; Zhao, X.; Liu, H.; Wan, D. **Electrochemical process combined with Uv light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride – containing solutions.** Water Research 43: 1432 – 1440, 2009.

Xiaoyu. L.; Yongding. L.; Lirong S.; Jiatong L. **Responses of antioxidant systems in the hepatocytes of common carp (Cyprinus carpio L.) to the toxicity of microcystin-LR.** Toxicon 42: 85–89, 2003.

Yeber, M. C., Rodríguez, J., Baeza, J., Freer, J., Zaror, C., Durán, N., Mansilla, H. D., **Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation.** Water Science and Technology 40 (12): 337-342, 1999.

Yuan, M.; Carmichael, W.W.; Hilborn, E.D. **Microcystin analisys in human sera and liver from human fatalities in Caruaru, Brasil 1996.** Toxicon 48 (6): 627-640, 2006.

Ziulli, R.L.; Jardim, W.F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** Química Nova 21 (3): 319-325, 1998.

Zlamal, M.; Macak, J.M.; Schmuki, P.; Krysa, J. **Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes.** Electrochemistry Communications 9: 2822–2826, 2007.

Zurawell, R.W.; Chen, H.; Burke, J.M.; Prepa, E.E. **Hepatotoxic cyanobacteria: A review of the biological importance of microcystins in freshwater environments.** Journal of Toxicology and Environmental Health B – 8: 1-37, 2006.