



I-456 - EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR $H_2O_2/Fe(II)$ E DAS DOSES DE H_2O_2 E $Fe(II)$ NA OXIDAÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR PROCESSO FENTON

Matheus Almeida Ferreira⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade de Brasília. Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília. Pesquisador no Ministério das Cidades.

Cristina Celia Silveira Brandão

Engenheira Química pela Universidade Federal da Bahia. Mestre em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Doutora em Engenharia Ambiental pelo *Imperial College* (Londres). Professora Associada da Universidade de Brasília.

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário Darcy Ribeiro, Prédio Anexo SG-12, Sala AT 38/7 – Brasília/DF – CEP: 70910-900 - Brasil - Tele: 55 61 98196-7671 – e-mail: ferreira.m.a@outlook.com

RESUMO

O aumento da frequência e intensidade de florações de cianobactérias em águas superficiais, decorrente da degradação da qualidade das águas associada ao aquecimento global, representa uma séria ameaça à saúde pública devido à capacidade das cianobactérias de produzir toxinas. Entre as diversas toxinas produzidas por cianobactérias, a cilindrospermopsina (CYN) se destaca por apresentar alta toxicidade e por estar majoritariamente na forma extracelular, ou seja, dissolvida na água. No entanto, os processos convencionais de tratamento de água não são eficazes na remoção da fração dissolvida dessas toxinas, tornando-se necessária a aplicação de tecnologias avançadas, como o processo oxidativo avançado Fenton, para garantir a segurança da água destinada ao consumo humano. Nesse contexto, este estudo teve como objetivo avaliar, em escala de bancada, a eficiência do processo Fenton na degradação de CYN em água ultrapura, com foco no efeito da relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ e das doses de H_2O_2 e $Fe(II)$. O efeito da relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ na degradação de CYN foi avaliado na faixa de 0,4 a 2,8, resultando em degradações máximas de até 80% para os valores de relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ entre 0,4 e 1, com doses de H_2O_2 e $Fe(II)$ de até 50 μM . Utilizando a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 0,4 e aumentando as doses de H_2O_2 e $Fe(II)$ para valores superiores a 25 μM de H_2O_2 e 62,5 μM de $Fe(II)$, a degradação de CYN foi superior a 99%. Observou-se ainda que a variação da concentração inicial de CYN na água de estudo não resultou em variações consideráveis na eficiência de degradação do processo e que esta eficiência de degradação tende a aumentar com o aumento do tempo de reação. Dessa forma, conclui-se que, nas condições avaliadas neste estudo, o processo Fenton mostra-se como uma alternativa promissora para a degradação de CYN no tratamento de água para consumo humano, especialmente devido aos altos valores de eficiência de degradação obtidos e ao fato da eficiência do processo ser pouco afetada por variações da concentração inicial de CYN, indicando a robustez do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Processos oxidativos avançados, processo Fenton, cianotoxinas, cilindrospermopsina.

INTRODUÇÃO

A eutrofização consiste no enriquecimento de corpos hídricos por nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo. No processo de eutrofização, ocorre o rápido crescimento de cianobactérias (florações de cianobactérias), algas e plantas aquáticas, alterando a biodiversidade e o equilíbrio do ecossistema (Thomas, 1969; Dolman *et al.*, 2012).

Devido ao aumento da poluição antropogênica de corpos hídricos e à elevação da temperatura média global, as florações de cianobactérias tornaram-se mais intensas e frequentes nas últimas décadas (Visser *et al.*, 2016), representando ameaça, quando as cianotoxinas produzidas nestas florações atingem concentrações capazes de causar danos à saúde de humanos e de animais.



Em 1996, na cidade de Caruaru, Brasil, um incidente decorrente da utilização de água de manancial eutrófico, tratada de maneira inadequada, resultou na exposição de pacientes de uma clínica de hemodiálise à água contaminada com microcistinas. Dentre os 131 pacientes afetados, 100 desenvolveram insuficiência hepática aguda e 52 vieram a óbito (Azevedo *et al.*, 2002).

Além das microcistinas, a cilindrospermopsina (CYN) se destaca entre as cianotoxinas de maior relevância sanitária, já que possui efeitos hepatotóxicos, nefrotóxicos, imunotóxicos, citotóxicos e genotóxicos (Poniedzialek *et al.*, 2012), além de se encontrar no ambiente aquático principalmente na forma extracelular. De acordo com Kokociński *et al.* (2017), ente 50 e 90% do total de CYN produzido é extracelular, ao contrário das demais cianotoxinas, que são majoritariamente liberadas para a água somente quando ocorre a lise celular. Em águas superficiais, os valores usuais de concentração de CYN estão na faixa de 1 a 10 µg/L, podendo eventualmente atingir 800 µg/L em casos de florações intensas (Humpage e Fastner, 2021).

Falconer (2004) enfatiza a necessidade de se observar os possíveis efeitos da exposição a doses baixas de cianotoxinas e a exposições intermitentes a doses mais altas a longo prazo, uma vez que evidências experimentais indicam que estas exposições podem promover o desenvolvimento de tumores e carcinogênese em roedores. No Brasil, o Ministério da Saúde estabeleceu no ano de 2021, com base no trabalho de Humpage e Falconer (2003), o valor máximo permitido de 1 µg/L de CYN na água para consumo humano (BRASIL, 2021).

Como as frações de cianotoxinas extracelulares não são efetivamente removidas pelos processos convencionais de tratamento de água (Falconer, 2004), a aplicação de processos avançados se faz necessária para garantir a produção de água segura. Nesse contexto, o processo oxidativo avançado Fenton vem ganhando destaque por ser econômico (Xu *et al.*, 2020), por utilizar reagentes de baixa ou nenhuma toxicidade, H₂O₂ e Fe(II), e por apresentar alto desempenho, simplicidade operacional e curtos tempos de reação. No processo Fenton, o agente oxidante radical hidroxila é produzido a partir da ativação do H₂O₂ pelo catalizador metálico Fe(II) e a eficiência deste processo depende de parâmetros como pH, concentração do poluente, doses de H₂O₂ e Fe(II), relação molar H₂O₂/Fe(II), temperatura e tempo de reação (Miller *et al.*, 2017).

Numerosos estudos têm sido realizados aplicando o processo Fenton para a degradação de vários poluentes, porém, com relação à remoção de cianotoxinas, os estudos se concentraram na oxidação de microcistinas (Gajdek *et al.*, 2001; Bandala *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2017), sendo os estudos sobre a degradação de CYN por processo Fenton ainda escassos (Ferreira *et al.*, 2021; Schneider *et al.*, 2022). Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi de avaliar, em escala de bancada, a oxidação de CYN em matriz água ultrapura por meio do processo oxidativo avançado Fenton, com foco no efeito da relação molar H₂O₂/Fe(II) e das doses de H₂O₂ e Fe(II).

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

O padrão sólido de CYN (95%) foi obtido da Eurofins/Abraxis (Eurofins/Abraxis, Warminster, PA, EUA) e foi diluído em solução de água ultrapura e metanol (1:1). Ferrozine (97%), peroxidase (POD) obtida de raiz forte (tipo II) e metanol (99,9%, grau HPLC) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, São Paulo, SP, Brasil). Ácido acético glacial (99,7%, grau HPLC) foi adquirido da J.T Baker (J.T. Baker, Brasil). Hidróxido de amônio (27% v/v) e cloridrato de hidroxilamina (96%) foram obtidos da Synth (Synth, Diadema, SP, Brasil). Peróxido de hidrogênio (35% v/v), acetato de amônio (97%), DPD (98%), fosfato de sódio dibásico (98%) e fosfato de sódio monobásico (98%) foram adquiridos da Neon (Neon, Suzano, SP, Brasil). Ácido sulfúrico (98% v/v), ácido clorídrico (36,5% v/v), sulfato de ferro (II) heptahidratado (99%), cloreto de ferro (III) hexahidratado (97%), sulfito de sódio (98%) e hidróxido de sódio (97%) foram obtidos da Dinâmica (Dinâmica, Indaiatuba, SP, Brasil).

Salvo especificado de outra forma, as soluções utilizadas nos ensaios de oxidação de CYN por processo Fenton foram preparadas a partir de diluição em água ultrapura obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q® (C79625, Merck Millipore, Darmstadt, Hesse, Alemanha).

Ensaio de oxidação

Os ensaios de oxidação de CYN pelo processo Fenton foram conduzidos em matriz água ultrapura contendo CYN em concentrações iniciais de 0,05 ou 0,10 μM (cerca de 20,8 e 41,5 $\mu\text{g/L}$ de CYN, respectivamente). Essa solução, matriz enriquecida com CYN, será chamada genericamente de "água de estudo".

Para a realização dos ensaios de oxidação, após ajustar o pH da água de estudo para o valor desejado, utilizando-se H_2SO_4 50 mM ou NaOH 100 mM, as reações de oxidação foram iniciadas adicionando simultaneamente à água de estudo quantidades previamente determinadas de H_2O_2 e Fe(II), sob intensa agitação magnética.

Logo após o tempo de reação determinado, amostras para análises de H_2O_2 , Fe(II), Fe(III) e ferro total foram coletadas e imediatamente analisadas, e uma solução de sulfito de sódio foi adicionada para consumir o H_2O_2 residual, interrompendo a produção de agentes oxidantes. Após a adição da solução de sulfito de sódio, amostras para análises de CYN foram coletadas, filtradas em filtro para seringa com tamanho de poro de 0,22 μm (Millex, Millipore) e armazenadas à -20°C , protegidas da luz, até serem analisadas por método de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas sequencial. Os métodos analíticos para detecção e quantificação de CYN, H_2O_2 , Fe(II), Fe(III) e ferro total são descritos de forma detalhada por Ferreira *et al.* (2021).

Delineamento experimental

Dois grupos de ensaios foram realizados para avaliar: (1) o efeito da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na degradação de CYN em matriz água ultrapura, e (2) o efeito das doses iniciais de H_2O_2 e Fe(II) na eficiência do processo Fenton em matriz água ultrapura, mantendo-se fixo o valor da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$.

Grupo 1: Efeito da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$

Para avaliar o efeito da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na degradação de CYN, cinco subgrupos de ensaios, cujas condições experimentais são apresentadas na Tabela 1, foram realizados variando-se o tempo de reação, a concentração de CYN e as doses de H_2O_2 e Fe(II). Os ensaios do grupo 1 foram realizados em caráter preliminar, ou seja, sem repetição ($n = 1$).

Tabela 1 – Condições experimentais dos ensaios para avaliação do efeito da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na degradação de CYN em água ultrapura e com pH inicial 5,0.

Subgrupo	CYN (μM)	Tempo de reação (min)	Relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ *	H_2O_2 (μM)	Fe (II) (μM)
1	0,1	30		2,1	0,8; 1,0; 1,3; 2,1 e 5,3
2	0,1	30		10	3,6; 4,5; 6,3; 10 e 25
3	0,05	30 e 60	0,4; 1,0; 1,6; 2,2 e 2,8	10	3,6; 4,5; 6,3; 10 e 25
4	0,05	30		10; 25; 40; 55 e 70	25
5	0,05	5 e 30		20; 50; 80; 110 e 140	50

* Relações adotadas em todos os subgrupos de ensaios.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios do grupo 1, foram definidos os valores de concentração de CYN, das doses de H_2O_2 e Fe(II) e do tempo de reação para a realização dos ensaios do grupo 2.

Grupo 2: Efeito das doses iniciais de H_2O_2 e Fe(II), mantendo-se fixo o valor da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$

Nos ensaios do grupo 2, as doses de H_2O_2 e Fe(II) foram variadas entre 1, 2, 3 e 4 vezes os valores obtidos para a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ que proporcionou maior degradação de CYN nos ensaios do grupo 1, mantendo-se fixa esta relação molar. Esses ensaios foram realizados em triplicada ($n = 3$).


RESULTADOS E DISCUSSÃO
Efeito da relação molar $H_2O_2/Fe(II)$

Inicialmente, os ensaios do grupo 1 foram conduzidos com concentração de $0,1 \mu M$ de CYN (cerca de $41,5 \mu g/L$ de CYN), adotando-se doses fixas de H_2O_2 de $2,1 \mu M$ (Figura 1) e $10 \mu M$ (Figura 2), com doses de $Fe(II)$ variando de modo a se obter relações molares $H_2O_2/Fe(II)$ entre 0,4 e 2,8.

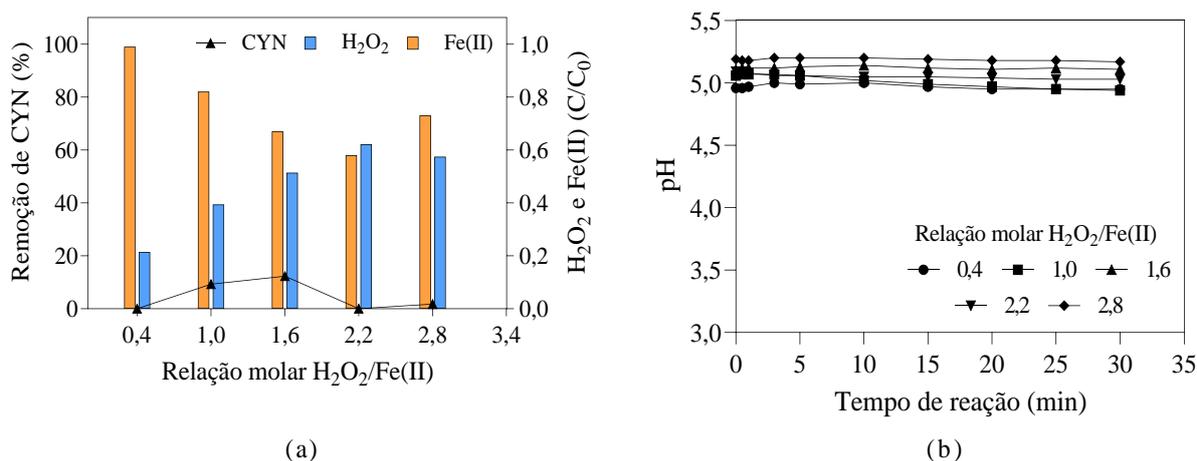


Figura 1 – Remoção de CYN e concentrações residuais (C/C_0) de $Fe(II)$ e H_2O_2 (a) e desenvolvimento do pH de oxidação (b) para diferentes relações molares $H_2O_2/Fe(II)$, com dose fixa de $2,1 \mu M$ de H_2O_2 . Matriz água ultrapura; 30 min de reação; $pH \approx 5,0$ e $0,1 \mu M$ de CYN.

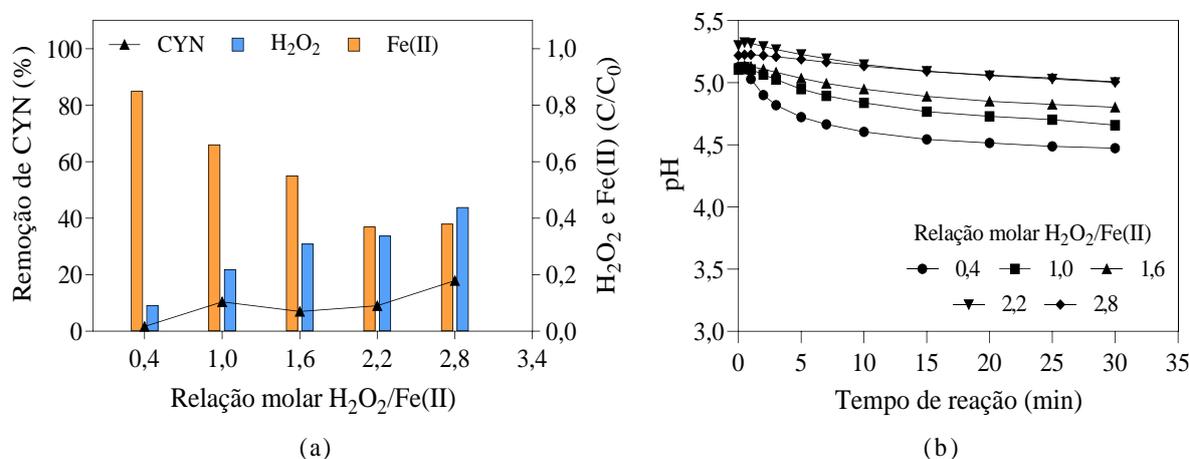
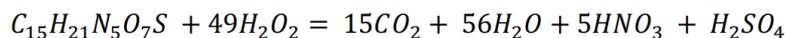


Figura 2 – Remoção de CYN e concentrações residuais (C/C_0) de $Fe(II)$ e H_2O_2 (a) e desenvolvimento do pH de oxidação (b) para diferentes relações molares $H_2O_2/Fe(II)$, com dose fixa de $10 \mu M$ de H_2O_2 . Matriz água ultrapura; 30 min de reação; $pH \approx 5,0$ e $0,1 \mu M$ de CYN.

Ao se comparar as Figuras 1.a e 2.a, nota-se que o aumento da dose de H_2O_2 de $2,1$ para $10 \mu M$ não resultou aumento considerável da degradação de CYN. O maior percentual de degradação de CYN obtido nos ensaios com dose de H_2O_2 fixa em $2,1 \mu M$ (Figura 1.a) foi de 12% para a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 1,6. Já para os ensaios com dose de H_2O_2 fixa em $10 \mu M$ (Figura 2.a), a degradação máxima de CYN obtida foi de 18% para a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 2,8. Ressalta-se ainda que a dose de $10 \mu M$ de H_2O_2 é cerca de 2 vezes o valor necessário para completa mineralização de CYN pelo H_2O_2 , conforme a Equação 1 (Munoz *et al.*, 2019). Dessa forma, nas condições analisadas nos ensaios apresentados na Figura 2, nos quais há excesso de reagentes Fenton em relação a CYN, o aumento da competição entre a CYN e os próprios reagentes H_2O_2 e $Fe(II)$ pelo radical hidroxila pode justificar o pouco acréscimo de eficiência de degradação observado, com relação aos ensaios apresentados na Figura 1.



Equação 1

Para manter a relação $H_2O_2/Fe(II)$ na faixa de 0,4 a 2,8, o aumento da dose de H_2O_2 de 2,1 para 10 μM resultou no aumento das doses de $Fe(II)$ de 0,8 a 5,3 μM para 3,6 a 25 μM . Para as doses de $Fe(II)$ de 0,8 a 5,3 μM (Figura 1.b), não observou-se variação do pH de oxidação ao longo do tempo de reação, como ocorreu nos ensaios conduzidos com doses de $Fe(II)$ de 3,6 a 25 μM (Figura 2.b), nos quais houve a redução do pH final de oxidação com o aumento da dose de $Fe(II)$. O aumento da dose de $Fe(II)$ pode resultar na redução do pH final de oxidação, uma vez que a hidrólise do $Fe(III)$, envolvida nas reações de Fenton, contribui para a acidificação da água (Hurowitz *et al.*, 2009). Apesar de o processo Fenton possui melhor desempenho em meio ácido, com valores de pH entre 3 e 4 (Pignatello *et al.*, 2006; Tekin *et al.*, 2006; Zhong *et al.*, 2009), os ensaios com menor valor de pH final de oxidação não apresentaram necessariamente o maior valor de degradação de CYN, como pode ser observado nas Figuras 2.a e 2.b.

Dando continuidade aos ensaios do grupo 1, foi adotada a concentração inicial de CYN de 0,05 μM (cerca de 20,8 $\mu g/L$ de CYN), mantendo a dose de H_2O_2 fixa em 10 μM e avaliando os tempos de 30 e 60 min de reação (Figura 3).

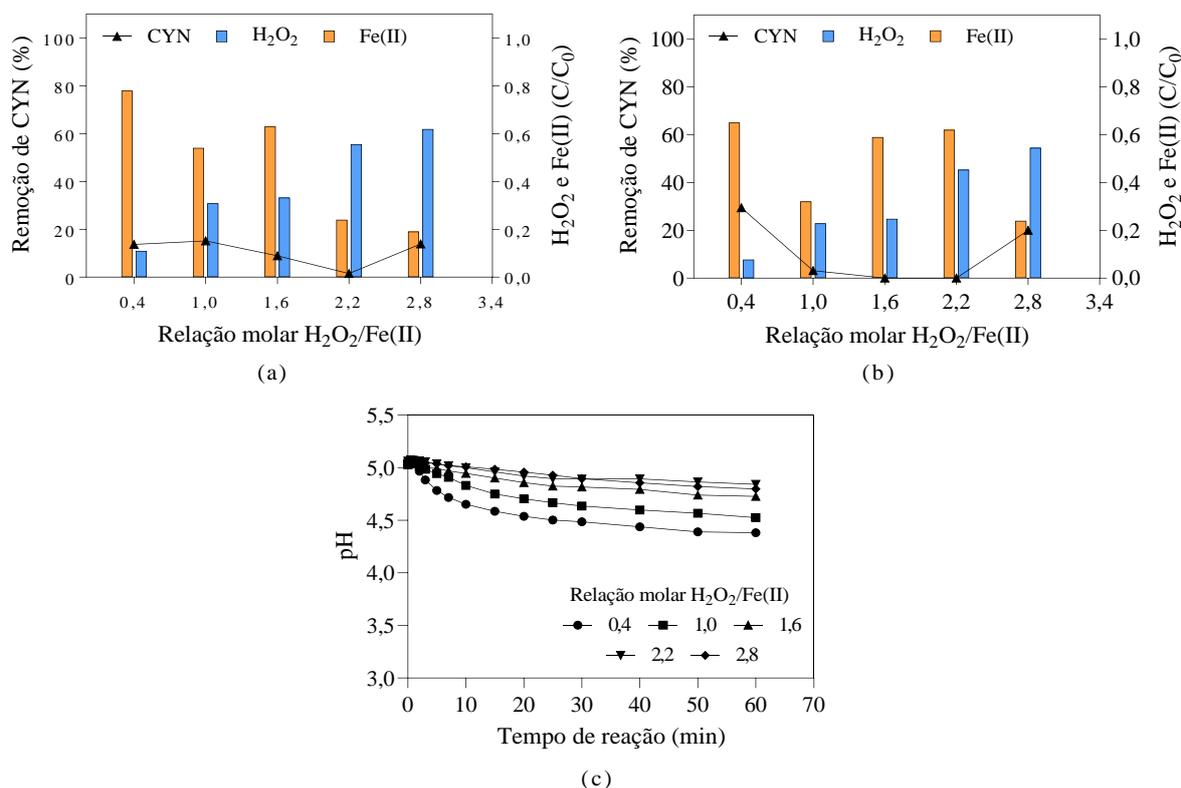


Figura 3 – Remoção de CYN e concentrações residuais (C/C₀) de $Fe(II)$ e H_2O_2 após 30 minutos (a) e 60 minutos (b) de reação, e desenvolvimento do pH de oxidação (c) para diferentes relações molares $H_2O_2/Fe(II)$, com dose fixa de 10 μM de H_2O_2 . Matriz água ultrapura; pH \approx 5,0; 0,05 μM de CYN e 3,6 a 25 μM de $Fe(II)$.

Os maiores percentuais de degradação de CYN foram de 15% para a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 1,0 em 30 min de reação (Figura 3.a) e de 30% para a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 0,4 em 60 min de reação (Figura 3.b). Ao se comparar as Figuras 3.a e 3.b, observa-se que, quando se utilizou a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 0,4, a degradação de CYN aumentou de 14% no tempo de reação de 30 min (Figura 2.a) para o valor de 30% em 60 min (Figura 2.b). Esse aumento da degradação de CYN com o aumento do tempo de reação pode ser atribuído ao fato de ainda haver residuais de H_2O_2 e $Fe(II)$ disponíveis para geração de radicais hidroxila após 60 min de reação.

Nota-se ainda que, ao se analisar as Figuras 2.a e 3.a, a redução da concentração de CYN de 0,1 para 0,05 μM não resultou em diferenças consideráveis de degradação após 30 min de reação. Para a concentração inicial de 0,05 μM de CYN, a máxima eficiência de degradação foi de 15% (relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 1), enquanto para a concentração inicial de 0,1 μM de CYN, a máxima eficiência de degradação foi de 18% (relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 2,8).

A partir das condições experimentais que proporcionaram o maior valor de degradação de 30% de CYN, utilizando 10 μM de H_2O_2 e 25 μM de Fe(II) , um outro subgrupo de ensaios foi realizado com dose fixa de Fe(II) em 25 μM e com doses de H_2O_2 variando de 10 a 70 μM (Figura 4).

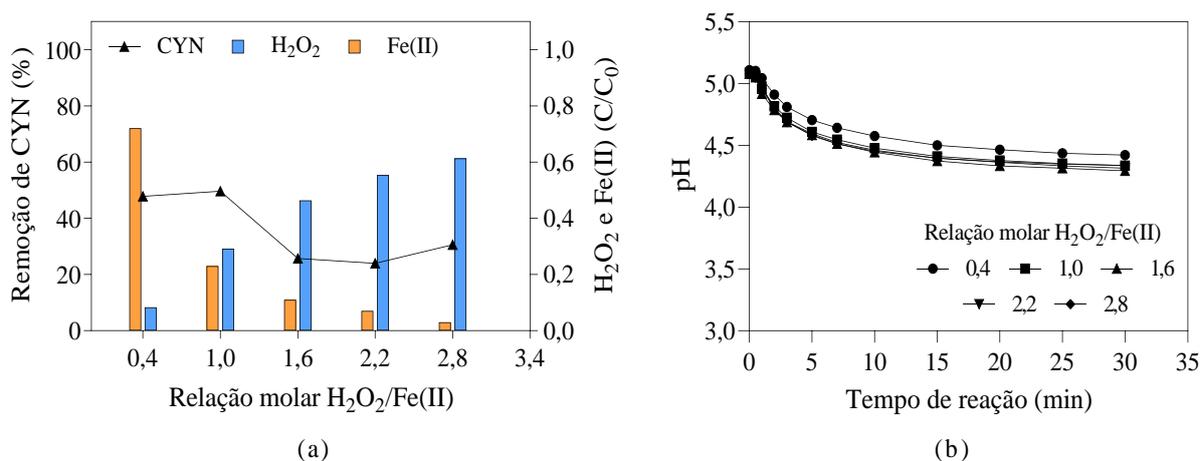
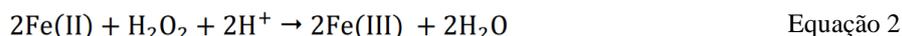


Figura 4 – Remoção de CYN e concentrações residuais (C/C_0) de Fe(II) e H_2O_2 (a) e desenvolvimento do pH de oxidação (b) para diferentes relações molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$, com dose fixa de 25 μM de Fe(II) . Matriz água ultrapura; 30 min de reação; $\text{pH} \approx 5,0$; 0,05 μM de CYN e 10 a 70 μM de H_2O_2 .

Fixando-se a dose de Fe(II) em 25 μM , foram obtidas degradações de cerca de 50% para as relações molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 0,4 e 1,0 (Figura 4.a), indicando uma possível região ótima de degradação de CYN em torno da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 0,5 – que é o valor estequiométrico para reação global de Fenton (Equação 2) definida por Tang e Huang (1996).



De maneira semelhante, ao avaliar a oxidação da CYN em água ultrapura pelo processo Fenton, mas com valor de pH inicial 3, concentração inicial de 0,72 μM de CYN e 60 minutos de reação, Schneider *et al.* (2022) reportaram relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ótima de 0,5, com 31% de degradação de CYN utilizando doses de 10 μM de H_2O_2 e 20 μM de Fe(II) . Comportamento análogo também foi reportado por Ferreira *et al.* (2021), que obtiveram relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ótima de 0,4 para a degradação de CYN pelo processo Fenton em água ultrapura.

Sobre o comportamento do pH de oxidação, nota-se na Figura 4.b que não houve variações significativas do pH da água de estudo, o que era esperado, uma vez que a dose de Fe(II) foi constante e igual a 25 μM para todos os valores de relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ testados.

Por fim, um último subgrupo de ensaios foi realizado com dose fixa de Fe(II) de 50 μM (Figura 5) e variação da dose de H_2O_2 de forma a manter os valores de relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na mesma faixa utilizada nos ensaios anteriores (0,4 a 2,8). Nesse subgrupo, a degradação de CYN foi avaliada nos tempos de reação de 5 e 30 min.

A partir das Figuras 4.a e 5.b, observa-se que, após 30 minutos de reação, o aumento da dose de Fe(II) de 25 para 50 μM , resultou no aumento de 50% para cerca 80% de degradação de CYN para as relações molares

$H_2O_2/Fe(II)$ de 0,4 e 1,0. Observa-se ainda que o comportamento da degradação de CYN nas diferentes relações molares $H_2O_2/Fe(II)$ se manteve com o aumento da dose de $Fe(II)$ de 25 para 50 μM .

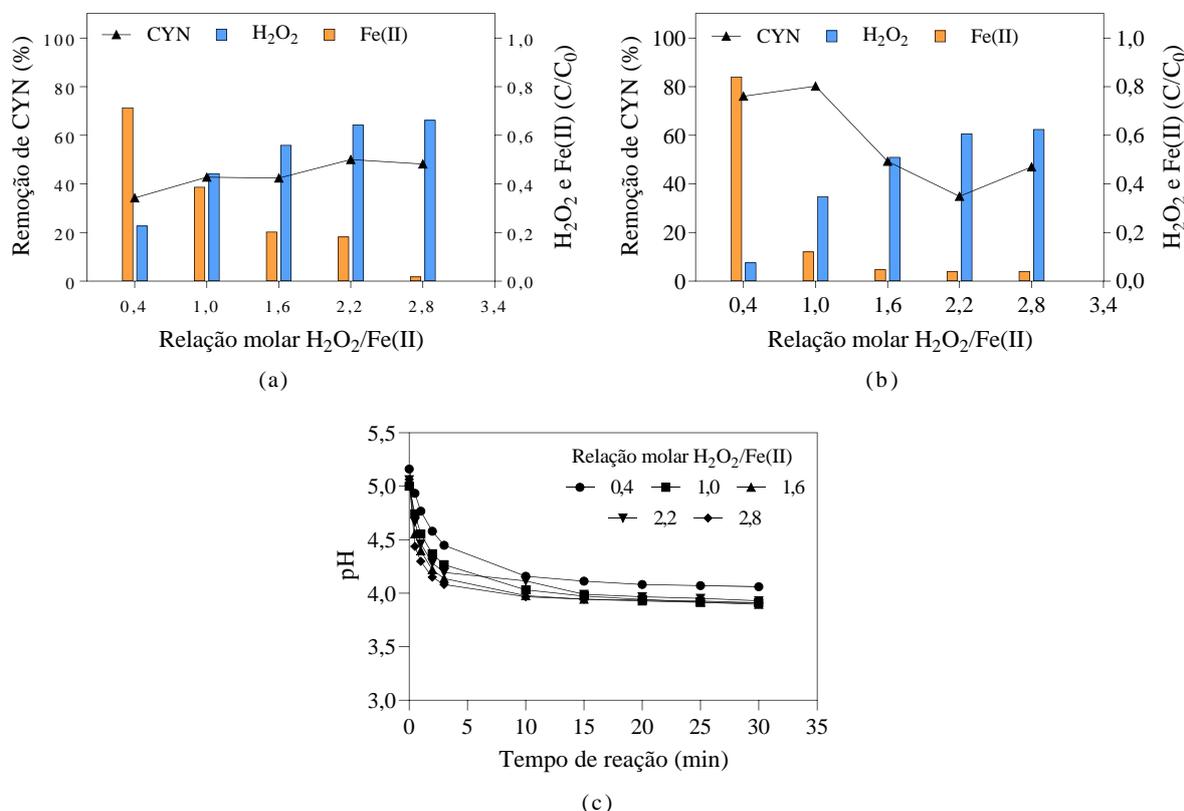


Figura 5 – Remoção de CYN e concentrações residuais (C/C₀) de $Fe(II)$ e H_2O_2 após 5 minutos (a) e 30 minutos (b) de reação, e desenvolvimento do pH de oxidação (c) para diferentes relações molares $H_2O_2/Fe(II)$, com dose fixa de 50 μM de $Fe(II)$. Matriz água ultrapura; pH \approx 5,0; 0,05 μM de CYN e 20 a 140 μM de H_2O_2 .

Ao se comparar as Figuras 5.a e 5.b, nota-se que o tempo de reação apresentou influência considerável quando os valores da relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ foram de 0,4 e 1,0. Sob essas condições, as eficiências de degradação aumentaram de 34% e 42% em 5 min, para 76% e 80% em 30 min de reação, respectivamente.

Observou-se também que, nos ensaios realizados com dose fixa de $Fe(II)$ de 50 μM (Figura 5.c), não houve diferenças significativas no comportamento do pH de oxidação na água de estudo entre os diferentes valores de relações molares $H_2O_2/Fe(II)$ testados, como também foi observado nos ensaios com dose fixa de $Fe(II)$ de 25 μM (Figura 4.b).

Entre as condições avaliadas, embora a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 1 tenha apresentado valores de degradação de CYN ligeiramente superiores aos valores obtidos com a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 0,4, esta última foi considerada a ótima devido à menor dose de H_2O_2 necessária. Assim, a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 0,4 foi adotada como ótima e utilizada nos ensaios do grupo 2.

Efeito das doses de H_2O_2 e $Fe(II)$

Foram realizados quatro ensaios (Figura 6) com a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ fixa em 0,4 (valor ótimo definido na etapa anterior) e com diferentes doses de H_2O_2 , variando de 25 a 100 μM , e de $Fe(II)$, variando de 62,5 a 250 μM .

A partir da Figura 6, observa-se que a degradação de CYN foi de 99% com doses de 25 μM de H_2O_2 e 62,5 μM de $Fe(II)$ e de aproximadamente 100% para as demais doses de H_2O_2 e $Fe(II)$ avaliadas. Comportamento similar foi reportado por Park *et al.* (2017), que analisaram a degradação de microcistinas pelo Processo



Fenton. Os autores observaram que o aumento das concentrações de H_2O_2 e $Fe(II)$, mantendo-se fixa a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$, resultou no aumento da eficiência de degradação até um determinado valor a partir do qual qualquer aumento na eficiência de degradação pareceu ser insignificante.

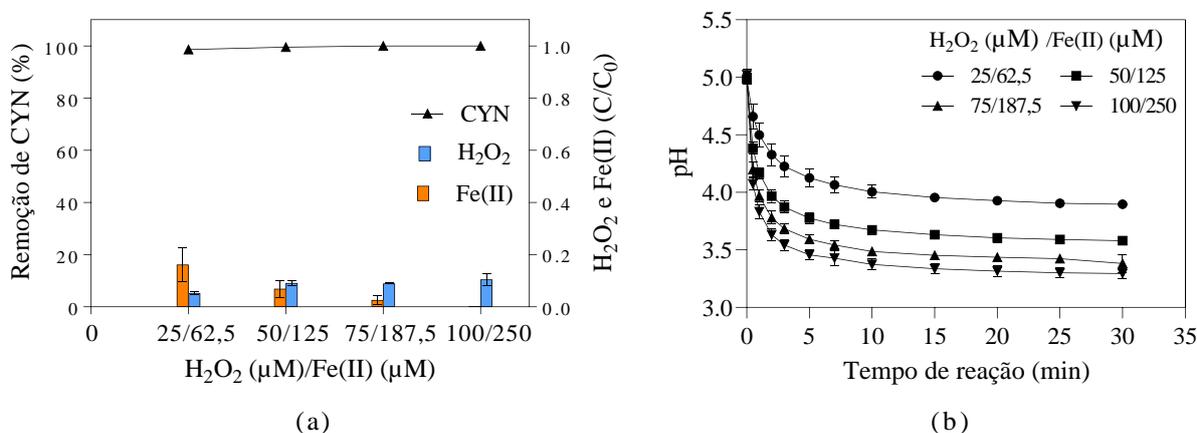


Figura 6 – Remoção de CYN e concentrações residuais (C/C_0) de $Fe(II)$ e H_2O_2 (a) e desenvolvimento do pH de oxidação (b) para diferentes doses de H_2O_2 e $Fe(II)$, mantendo-se fixa em 0,4 a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$. Matriz água ultrapura, 30 min de reação e $pH \approx 5,0$.

Schneider *et al.* (2022) também reportaram resultados semelhantes ao avaliar a oxidação de CYN em água ultrapura pelo processo Fenton (0,72 μM de CYN, relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ de 0,5, 60 minutos de reação, pH inicial de 4,3). Os autores obtiveram 50% de degradação de CYN com 10 μM de H_2O_2 e 20 μM de $Fe(II)$, 82% com 20 μM de H_2O_2 e 40 μM de $Fe(II)$, e 97% com 40 μM de H_2O_2 e 80 μM de $Fe(II)$.

A partir da Figura 6.b, observa-se que o valor de pH final de oxidação passou de cerca 4,0, com dose de $Fe(II)$ de 62,5 μM , para 3,3, com dose de $Fe(II)$ de 250 μM . Como mencionado anteriormente, o aumento da dose de $Fe(II)$ resulta na redução do pH final de oxidação, entretanto, nas condições avaliadas nos ensaios apresentados na Figura 6, o pH final de oxidação se manteve na faixa ótima, entre 3 e 4, independentemente da dose de $Fe(II)$ utilizada.

Nota-se ainda na Figura 6, uma relação não linear entre a degradação de CYN e a dose dos reagentes Fenton, sugerindo que a degradação de CYN pelo processo Fenton segue uma reação de ordem superior a zero, o que está de acordo com Ferreira *et al.* (2021) e Schneider *et al.* (2022), que reportaram uma cinética de pseudo-primeira-ordem para a degradação de CYN pelo processo Fenton.

CONCLUSÕES

A oxidação de CYN foi avaliada por meio do processo Fenton em matriz água ultrapura. Na faixa de relações molares $H_2O_2/Fe(II)$ testada (0,4 a 2,8), a degradação de CYN tendeu a diminuir à medida que o valor da relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ aumentava, atingindo valores máximos de degradação para valores de relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ entre 0,4 e 1.

O aumento das doses de H_2O_2 e $Fe(II)$, mantendo-se fixa a relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ em 0,4, não apresentou comportamento linear, havendo valor a partir do qual o aumento das doses de H_2O_2 e $Fe(II)$ resulta em aumento marginal na eficiência de degradação do processo.

A variação da concentração inicial de CYN não influenciou de forma notável a eficácia da degradação, evidenciando que o processo é robusto mesmo em concentrações mais altas da toxina.

Já com relação ao efeito do tempo de reação, observou-se aumento gradual na eficiência da degradação de CYN com o aumento do tempo de reação, uma vez que os reagentes de Fenton não foram completamente consumidos durante os tempos de reação avaliados.



Assim, os resultados deste estudo destacam a importância da otimização da relação molar $H_2O_2/Fe(II)$ e das doses de H_2O_2 e $Fe(II)$ para maximizar a eficiência do processo Fenton na degradação da CYN. Entretanto, estudos futuros utilizando água natural como matriz são necessários para avaliar o efeito das variáveis testadas no presente trabalho sobre a degradação de CYN na presença de substância competidoras, como a matéria orgânica natural e os íons inorgânicos (carbonatos, bicarbonatos, cloreto e nitrato). Além disso, são necessários estudos adicionais que envolvam a cinética de oxidação, bem como a avaliação do pH inicial na faixa de valores usualmente empregados nos tratamentos convencionais, de modo a possibilitar e facilitar a incorporação do processo Fenton no tratamento de água para consumo humano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Azevedo, S. M., Carmichael, W. W., Jochimsen, E. M., Rinehart, K. L., Lau, S., Shaw, G. R., & Eaglesham, G. K. (2002). 'Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil'. *Toxicology*, 181, 441–446.
2. Bandala, E. R., Martínez, D., Martínez, E., & Dionysiou, D. D. (2004). 'Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes'. *Toxicon*, 43(7), 829–832.
3. BRASIL, Ministério da Saúde. (2021). Portaria de Consolidação GM/MS nº 888, de 4 de Maio de 2021. Controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília (07 de maio).
4. Dolman, A. M., Rücker, J., Pick, F. R., Fastner, J., Rohrlack, T., Mischke, U., & Wiedner, C. (2012). 'Cyanobacteria and cyanotoxins: The influence of nitrogen versus phosphorus'. *PLoS ONE*, 7(6), e38757.
5. Falconer, I. R. (2004). Cyanobacterial toxins of drinking water supplies. Washington, D. C., *CRC press*.
6. Ferreira, M. A., Brandão, C. C. S., & Ginoris, Y. P. (2021). Oxidation of cylindrospermopsin by fenton process: A bench-scale study of the effects of dose and ratio of H_2O_2 and $Fe(II)$ and kinetics. *Toxins*, 13(9), 604.
7. Gajdek, P., Lechowski, Z., Bochnia, T., & Kępczyński, M. (2001). 'Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation'. *Toxicon*, 39(10), 1575–1578.
8. Humpage, A. R., & Falconer, I. R. (2003). 'Oral toxicity of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin in male Swiss albino mice: Determination of no observed adverse effect level for deriving a drinking water guideline value'. *Environmental Toxicology*, 18(2), 94–103.
9. Humpage, A., & Fastner, J. (2021) 'Cylindrospermopsins'. In *Toxic cyanobacteria in Water*. *CRC Press*, 2, 53–71.
10. Hurowitz, J.A.; Tosca, N.J.; Dyar, M.D. Acid production by $FeSO_4 \cdot nH_2O$ dissolution and implications for terrestrial and martian aquatic systems. *Am. Mineral*. 2009, 94, 409–414.
11. Kokociński, M., Cameán, A. M., Carmeli, S., Guzmán-Guillén, r., Jos, A., Mankiewicz-Boczek, J., Metcalf, J. S., Moreno, I. M., Prieto, A. I., & Sukenik, A. (2017). 'Cylindrospermopsin and Congeners'. In *Handbook of Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis*. John Wiley & sons, 127–137.
12. Miller, C. J., Wadley, S., & Waite, T. D. (2017). 'Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes'. In *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications*, 297–332.
13. Munoz, M., Nieto-Sandoval, J., Cirés, S., de Pedro, Z. M., Quesada, A., & Casas, J. A. (2019). 'Degradation of widespread cyanotoxins with high impact in drinking water (microcystins, cylindrospermopsin, anatoxin-a and saxitoxin) by CWPO'. *Water Research*, 163, 114853.
14. Park, J. A., Yang, B., Park, C., Choi, J. W., van Genuchten, C. M., & Lee, S. H. (2017). 'Oxidation of microcystin-LR by the Fenton process: Kinetics, degradation intermediates, water quality and toxicity assessment'. *Chemical Engineering Journal*, 309, 339–348.
15. Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). 'Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry'. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1–84.
16. Poniedziałek, B., Rzymiski, P., & Wiktorowicz, K. (2012). 'First report of cylindrospermopsin effect on human peripheral blood lymphocytes proliferation in vitro'. *Central-European Journal of Immunology*, 37(4), 314–317.
17. Schneider, M., Grossi, M. F., Gadara, D., Spáčil, Z., Babica, P., & Bláha, L. (2022). 'Treatment of cylindrospermopsin by hydroxyl and sulfate radicals: Does degradation equal detoxification?'. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127447.
18. Tang, W. Z., & Huang, C. P. (1996). '2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent'. *Environmental Technology*, 17(12), 1371–1378.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



19. Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S. S., Balta, T. H., Ceribasi, I. H., Sanin, F. D., ... & Yetis, U. (2006). 'Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater'. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 258–265.
20. Thomas, E. A. (1969). 'The process of eutrophication in central european lakes', *In Eutrophication: Causes, Consequences, and Correctives*. Washington, D.C: National Academy of Sciences, 29–49.
21. Visser, P. M., Verspagen, J. M., Sandrini, G., Stal, L. J., Matthijs, H. C., Davis, T. W., ... & Huisman, J. (2016). 'How rising CO₂ and global warming may stimulate harmful cyanobacterial blooms'. *Harmful Algae*, 54, 145–159.
22. Xu, M., Wu, C., & Zhou, Y. (2020). 'Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment'. *In Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*, 61.
23. Zhong, Y., Jin, X., Qiao, R., Qi, X., & Zhuang, Y. (2009). 'Destruction of microcystin-RR by Fenton oxidation'. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3), 1114–1118.