

I-1357 - DEGRADAÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA POR PROCESSO FENTON: EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR H₂O₂/Fe(II), DA CONCENTRAÇÃO DE CILINDROSPERMOPSINA E DO pH DE OXIDAÇÃO

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 of Science, Technology and Medicine* (Londres). Professora da Universidade de Brasília.

Sara Regina Moraes Kollar

Química pela Universidade Católica de Brasília. Mestre em Química pela Universidade de Brasília. Técnica de laboratório na Universidade de Brasília.

Endereço⁽¹⁾: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Prédio SG-12 – Brasília/DF – CEP: 70910-900 – Brasil – Tel: 55 61 98196-7671 – e-mail: ferreira.m.a@outlook.com

RESUMO

A degradação da qualidade das águas superficiais associada à elevação da temperatura global tem aumentado a frequência de florações de cianobactérias, o que representa ameaça à saúde pública, já que dezenas de espécies de cianobactérias são capazes de produzir toxinas. Dentre as cianotoxinas, destaca-se a cilindrospermopsina (CYN), por apresentar alta toxicidade e ampla distribuição espacial. Como a fração dissolvida das cianotoxinas não é efetivamente removida por meio de tratamentos convencionais, a aplicação de tecnologias avançadas de tratamento, com o processo oxidativo avançado Fenton, se faz necessária para a produção de água segura. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi de avaliar, em escala de bancada, a aplicação do processo Fenton para a degradação de CYN em matrizes água ultrapura e água natural proveniente do Lago Paranoá, localizado em Brasília, Distrito Federal. O efeito da relação molar H₂O₂/Fe(II) na degradação de CYN foi avaliado na faixa de 0,2 a 1,0. A degradação máxima de CYN obtida foi de 99,2% em água ultrapura e de 20,8% em água natural do Lago Paranoá, adotando-se a relação molar H₂O₂/Fe(II) de 0,4 – 25 µM de H₂O₂ e 62,5 µM de Fe(II). O aumento da concentração inicial de CYN em água ultrapura resultou na redução da eficiência de degradação do processo, diminuindo de 98,4% para 85,5% quando a concentração inicial de CYN passou de 0,05 para 0,2 µM. Valores elevados de degradação de CYN em água ultrapura, entre 92,6 e 98,2%, foram obtidos com valores de pH inicial na faixa de 3 e 5. Assim, nas condições avaliadas neste trabalho, o processo Fenton parece ser uma alternativa promissora para a remoção de CYN no tratamento de água para consumo humano, entretanto, estudos em matrizes reais são necessários para definir o pH de oxidação e as doses de H₂O₂ e Fe(II), considerando os interferentes presentes nestas matrizes.

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

INTRODUÇÃO

O aumento da frequência e da intensidade de florações de cianobactérias, causado pela poluição antropogênica de corpos hídricos associada à elevação da temperatura do Planeta em função do aquecimento global, representa grave ameaça à saúde pública, uma vez que dezenas de espécies de cianobactérias são capazes de produzir algum tipo de cianotoxina.

Diversos casos de intoxicação por cianotoxinas foram reportados. Em 1979, mais de 100 pessoas foram hospitalizadas em Queensland, Austrália, devido ao consumo de água potável contaminada com cilindrospermopsinas (Griffiths *et al.*, 2003). No Brasil, em 1996, na cidade de Caruaru, Pernambuco, devido à utilização de água proveniente de um manancial eutrófico tratada de forma inadequada, pacientes de uma

clínica de hemodiálise foram expostos a água contaminada com microcistinas. Dentre os 131 pacientes dessa clínica, 100 pacientes desenvolveram insuficiência hepática aguda e 52 morreram (Azevedo *et al.*, 2002).

Devido ao trágico evento ocorrido em Caruaru, o Ministério da Saúde estabeleceu no ano de 2000 os valores limites de 1 µg/L para microcistinas (obrigatório), 3 µg/L para saxitoxinas (recomendado) e 15 µg/L para cilindrospermopsinas (recomendado) (BRASIL, 2000). Posteriormente, com base nos estudos de Humpage e Falconer (2003), o valor limite recomendado para CYN foi reduzido para 1 µg/L em 2011 (BRASIL, 2011), tornando-se obrigatório apenas em 2021 (BRASIL, 2021), em função do crescente número de relatos de ocorrência de CYN em águas superficiais no país.

Entre as cianotoxinas de maior interesse sanitário, a cilindrospermopsina (CYN), além possuir efeitos tóxicos à saúde de humanos e animais (Humpage *et al.*, 2005; Poniedziałek *et al.*, 2012), se encontra no ambiente aquático principalmente na forma extracelular, ao contrário da maioria das cianotoxinas, como as microcistinas, nodularinas e saxitoxinas, que são liberadas para a água quando ocorre a lise celular. A fração extracelular da CYN pode variar entre 50 e 90% do total de toxina produzida (Kokociński *et al.*, 2017).

Como as frações de cianotoxinas extracelulares, ou seja, dissolvidas na água, não são efetivamente removidas pelos processos convencionais de tratamento de água (Keijola *et al.*, 1988; Falconer, 2004; Teixeira e Rosa, 2006; Van Apeldoorn *et al.*, 2007), a aplicação de processos avançados se faz necessária para garantir a produção de água segura.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo estudados, e o processo 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 principal agente oxidante, o radical hidroxila, é gerado a partir de reações entre H₂O₂ e Fe(II) em meio ácido.

Em função do potencial de mineralização completa, característico dos POA, e da relativa simplicidade operacional, numerosos estudos têm sido realizados usando o processo Fenton para a degradação de vários poluentes, porém, com relação à remoção de cianotoxinas, os estudos se concentraram na oxidação de microcistinas, promovendo eficiência de degradação entre 18 e 100% (Gajdek *et al.*, 2001; Bandala *et al.*, 2004; Al Momani *et al.*, 2008; Bober *et al.*, 2008; Zhong *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2017).

Estudos sobre a degradação de CYN pelo processo Fenton ainda são escassos e, até o presente momento, além de publicações deste grupo de pesquisa da Universidade de Brasília, apenas um trabalho, Schneider *et al.* (2022), foi encontrado na literatura. Entretanto, algumas publicações sobre a oxidação de CYN por processos Fenton-*like* – processos nos quais o radical hidroxila é produzido a partir de outros reagentes diferentes de H₂O₂ ou Fe(II) – estão disponíveis (He *et al.*, 2013; He *et al.*, 2014a; He *et al.*, 2014b; Zhang *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2015; Bakheet *et al.*, 2018; Schneider *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2018; Munoz *et al.*, 2019).

Dessa forma, como os estudos sobre a degradação de CYN por meio do processo Fenton ainda são escassos e em função do potencial de mineralização completa característico dos processos oxidativos avançados, o objetivo do presente trabalho foi de avaliar, em escala de bancada, a degradação de CYN em matrizes água ultrapura e água natural proveniente do Lago Paranoá (Brasília, Distrito Federal) por meio do processo oxidativo avançado Fenton, com foco no efeito da relação molar H₂O₂/Fe(II), da concentração inicial de CYN e do pH inicial de oxidação.

MATERIAIS E MÉTODOS

REAGENTES

O padrão de CYN, com pureza maior que 95%, foi obtido da Eurofins/Abraxis (Eurofins/Abraxis, Warminster, PA, EUA). Metanol (99,9%, grau HPLC), ferrozine (97%) e peroxidase (POD) obtida de raiz forte (tipo II) 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). Cloridrato de hidroxilamina (96%) e hidróxido de amônio (27% v/v) foram adquiridos da Synth (Synth, Diadema, SP, Brasil). Acetato de amônio (97%), DPD (98%), fosfato de sódio dibásico (98%), fosfato de sódio monobásico (98%) e peróxido de hidrogênio (35% v/v) foram obtidos da Neon (Neon, Suzano, SP, Brasil). Sulfito de sódio (98%), hidróxido de

sódio (97%), ácido sulfúrico (98% v/v), ácido clorídrico (36,5% v/v), sulfato de ferro (II) heptahidratado (99%) e cloreto de ferro (III) hexahidratado (97%) foram adquiridos da Dinâmica (Dinâmica, Indaiatuba, SP, Brasil).

Salvo especificado de outro modo, as soluções utilizadas nos ensaios 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).

ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de oxidação pelo processo Fenton foram conduzidos em duas matrizes distintas contendo CYN em concentrações iniciais de 0,05; 0,10 ou 0,20 μM (cerca de 20,8; 41,5 e 83,1 $\mu\text{g/L}$ de CYN, respectivamente), proveniente de uma solução estoque preparada a partir da dissolução de 1203,6 μmol de padrão de CYN em 1 mL de solução de água ultrapura e metanol (1:1 v/v). As duas matrizes analisadas neste trabalho foram: (1) água ultrapura e (2) água do Lago Paranoá, localizado em Brasília, Distrito Federal. Essas soluções, matrizes enriquecidas com CYN, serão chamadas genericamente de "água de estudo".

Para a realização dos ensaios de oxidação, após o pH da água de estudo ter sido corrigido para o valor desejado, utilizando H_2SO_4 50 mM ou NaOH 100 mM, as reações de oxidação foram iniciadas adicionando simultaneamente à água de estudo quantidades pré-determinadas de H_2O_2 e Fe(II), sob vigorosa agitação magnética. O pH de oxidação foi monitorado durante todo o período de reação utilizando pHmetro (Scientific Orion 3 Star, Thermo Fisher Scientific).

Logo após o tempo de reação determinado, amostras para análises de H_2O_2 , Fe(II), Fe(III), ferro total foram coletadas e imediatamente analisadas, e uma solução de sulfito de sódio, em excesso estequiométrico $2\text{Na}_2\text{SO}_3:1\text{H}_2\text{O}_2$ (Liu *et al.*, 2003), foi adicionada para consumir o H_2O_2 residual, interrompendo a produção do agente oxidante radical hidroxila. 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 na ausência de luz até serem analisadas.

DELINAMENTO EXPERIMENTAL

Quatro grupos de ensaios foram realizados para avaliar o efeito: (1) da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na degradação de CYN em matriz água ultrapura; (2) da concentração inicial de CYN na eficiência do processo Fenton em matriz água ultrapura; (3) do pH inicial de oxidação na degradação de CYN em matriz água ultrapura; e (4) da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na degradação de CYN em matriz água do Lago Paranoá.

A menos que especificado de outra forma, os ensaios de oxidação foram realizados em triplicata e conduzidos com 100 mL de água de estudo (concentração inicial de 0,05 μM de CYN e pH inicial em torno de 5,0) em bêqueres de vidro borosilicato de 250 mL durante 30 minutos de reação em ambiente climatizado com temperatura entre 23 e 25 °C.

No primeiro grupo de ensaios, a dose de H_2O_2 foi fixada em 25 μM , enquanto as doses de Fe(II) variaram entre 25 e 125 μM de modo a se obter valores de relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ entre 0,2 e 1,0. O valor ótimo de relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ obtido no primeiro grupo de ensaios foi utilizado no segundo e no terceiro grupos de ensaios. No segundo grupo de ensaios, as concentrações iniciais de CYN foram de 0,05; 0,1 e 0,2 μM . Já no terceiro grupo de ensaios, os valores de pH inicial da água de estudo foram de 3, 4, 5, 7 e 9. Por fim, o quarto grupo de ensaios, que foi realizado de forma preliminar para avaliar o efeito de interferentes presentes em águas naturais na degradação de CYN, foi conduzido em condições similares às adotadas no primeiro grupo de ensaios, porém utilizando como matriz a água do Lago Paranoá com turbidez de 1,85 NTU, carbono orgânico não purgável de 133,6 μM C e alcalinidade de 29 mg/L CaCO_3 .

MÉTODOS ANALÍTICOS

A concentração de H_2O_2 foi medida usando o método fotométrico POD-DPD, conforme descrito por Bader *et al.* (1988). Na rotina analítica, uma alíquota de 13,5 mL da água de estudo após oxidação pelo processo Fenton era transferida para um bêquer de 50 mL e, sob agitação magnética, era adicionado 1,5 mL de solução

0,5 M de Na_2HPO_4 e 0,5 M de NaH_2PO_4 . Logo após, eram adicionados 25 μL de solução de DPD 38,12 mM (preparada em 50 mM de H_2SO_4) e 25 μL de solução de POD com 100 unidades/mL. Após 40 segundos de reação a mistura era transferida para uma cubeta de quartzo de 5 cm de caminho óptico e a absorbância era medida em comprimento de onda de 551 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis (DR 5000, Hach).

Já as concentrações de Fe(II) e de ferro total foram medidas pelo método fotométrico ferrozine, descrito por Viollier *et al.* (2000). Inicialmente, para quantificar o Fe(II) residual, uma alíquota de 0,3 mL de solução de ferrozine 10 mM (preparada em acetato de amônio 0,1 M) era adicionada a 2,7 mL da água de estudo após oxidação pelo processo Fenton para formar o complexo Fe(II)-ferrozine. Após 2 min de reação, a mistura era transferida para uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e a absorbância do complexo Fe(II)-ferrozine era medida em comprimento de onda de 562 nm usando um espectrofotômetro UV-Vis (DR 5000, Hach). Em seguida, para quantificar o ferro total presente, 0,45 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 1,4 M (preparada em HCl 2M) era adicionado a uma alíquota de 2,4 mL da solução contendo o complexo Fe(II)-ferrozine formado, com objetivo de reduzir as espécies Fe(III) para Fe(II). Após 10 min de reação era adicionado 0,15 mL de solução de acetato de amônio 10 M e após mais 1 min de reação, a absorbância da solução resultante também era medida em comprimento de onda de 562 nm. A concentração de Fe(III) foi calculada pela diferença entre as concentrações de ferro total e Fe(II).

A concentração de CYN foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent Série 1200, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) acoplada à espectrometria de massa sequencial (3200 QTRAP, Sciex, Toronto, ON, Canadá) com fonte de íons *electrospray* operando em modo positivo, usando N_2 como gás de cortina (20 psi) e gás de fonte (40 psi) sob uma tensão de pulverização capilar de 5 kV à 450 °C. A separação dos interferentes da matriz foi realizada utilizando uma coluna Kromasil 100-5-C18 (100 × 4,6 mm, 5 μm , Akzo Nobel, Bohus, Suécia), acoplada a uma pré-coluna correspondente (3,0 × 4,6 mm, 5 μm). Como fase móvel foram utilizadas soluções de ácido acético 0,15% (v/v) preparada em água ultrapura (A) e metanol (B), com vazão de 0,55 mL/min. O gradiente de eluição foi obtido aumentando B de 10% (condição inicial) para 30% em 0,5 min, para 90% em 7,5 min, mantendo constante B por 2 min, e retornando à condição inicial por 2 min. Sob essas condições, a eluição da CYN ocorreu em aproximadamente 4,6 min. Para a aquisição de espectrometria de massas, um potencial de declusterização de 56 V foi aplicado ao orifício para evitar o agrupamento dos íons. O modo de monitoramento de reação múltipla foi usado para detecção e quantificação de CYN por meio do monitoramento de três transições de íons precursor/ion produto. A transição mais intensa, com m/z de 416,1 para 194,3 (43 eV CE), foi usada para quantificação, enquanto as transições com m/z de 416,1 para 336,1 (29 eV CE) e de 416,1 para 176,2 (45 eV CE) foram usadas para fins de confirmação.

Para a caracterização da água do Lago Paranoá, a turbidez, o carbono orgânico não purgável e a alcalinidade foram determinados usando, respectivamente, os métodos 2130B, 5310B e 2320B descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$

A relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ é um fator de grande importância para a eficiência de degradação no processo Fenton. Na Figura 1 é apresentado o efeito da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na degradação de CYN em água ultrapura em ensaios conduzidos com concentração inicial de 0,05 μM de CYN, pH inicial em torno de 5,0 e 30 min de reação.

Observa-se na Figura 1(a) que a degradação de CYN aumentou quando a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ aumentou de 0,2 para 0,4 e diminuiu sistematicamente com o aumento da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ para valores superiores a 0,4. Esse comportamento pode ser atribuído às próprias doses de H_2O_2 e Fe(II) utilizadas nos ensaios. Como a dose de H_2O_2 foi fixa, o aumento da relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ resultou na redução da dose de Fe(II), promovendo maiores valores de pH final de oxidação, Figura 1(d), já que a hidrólise de Fe(III) produzida na reação de Fenton contribui para a acidificação da água (Hurowitz *et al.*, 2009). É consenso que o processo Fenton apresenta maior eficiência de degradação em meio ácido, com valores de pH entre 3 e 4 (Pignatello *et al.*, 2006; Tekin *et al.*, 2006; Zhong *et al.*, 2009), logo, os maiores valores de pH final, resultado das menores doses de Fe(II), pode ter reduzido a eficiência de degradação de CYN. Além disso, nota-se ainda na Figura 1(b) que houve considerável consumo de H_2O_2 , mesmo com a redução da dose de Fe(II) para as

relações molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ maiores, indicando o aumento do efeito do sequestro dos radicais hidroxila pelo excesso de H_2O_2 e, por conseguinte, a redução da degradação de CYN.

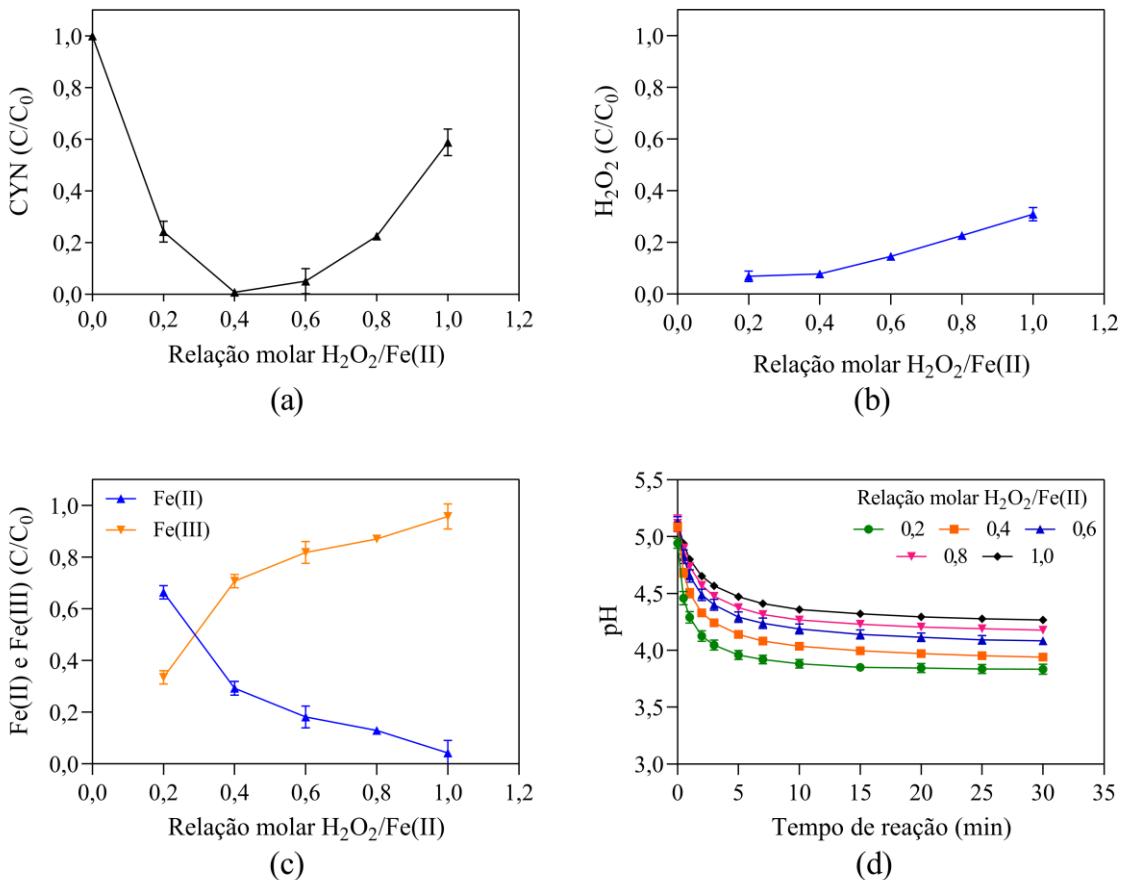


Figura 1 – Valores médios e desvio padrão ($n=3$) das concentrações relativas (C/C_0) de (a) CYN, (b) H_2O_2 , (c) Fe(II) e Fe(III), e (d) variação do pH de oxidação para diferentes relações molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$. Tempo de reação de 30 min, pH inicial 5, concentração inicial de CYN de 0,05 μM (20,8 $\mu\text{g/L}$), dose de 25 μM de H_2O_2 e doses de 25 a 125 μM de Fe(II).

Quando a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ foi de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 a degradação (remoção) de CYN foi de 75,6; 99,2; 94,8; 77,5 e 41,1%, respectivamente. Nas condições analisadas neste trabalho, por ter apresentado o maior valor de degradação de CYN, 99,2%, a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 0,4 foi adotada como ótima.

Comportamento semelhante foi reportado por Schneider *et al.* (2022), que também avaliaram a oxidação de CYN em água ultrapura pelo processo Fenton. Os autores obtiveram 31% de degradação de CYN usando a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ ótima de 0,5 em ensaios conduzidos com concentração inicial de CYN de 0,72 μM , doses de 10 μM de H_2O_2 e 20 μM de Fe(II), pH inicial 3 e 60 min de reação. Em comparação com o presente trabalho, a menor eficiência de degradação de CYN obtida por Schneider *et al.* (2022) pode ser justificada pela maior concentração inicial de CYN e pelas menores doses de H_2O_2 e Fe(II) utilizadas, já que as menores doses de H_2O_2 e Fe(II) podem sugerir uma menor produção de agentes oxidantes.

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CYN

Outro fator que pode influenciar a eficiência de degradação do processo Fenton é a concentração inicial do poluente. Na Figura 2 é apresentado o efeito da concentração inicial de CYN na degradação desta cianotoxina no processo Fenton, em ensaios conduzidos utilizando a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 0,4, pH inicial 5,0 e 30 min de reação.

Nota-se a partir da Figura 2(a) que o aumento da concentração inicial de CYN resultou em maiores resíduos desta cianotoxina. Quando a concentração inicial de CYN dobrou, de 0,05 para 0,1 μM , a eficiência de degradação diminuiu levemente de 98,4 para 97%. Ao aumentar a concentração de CYN de 0,1 para 0,2 μM , a eficiência de degradação diminuiu de 97 para 85,4%, indicando que a redução da degradação não é linear, ou seja, que a cinética do processo apresenta uma ordem maior que zero. Ressalta-se ainda que, apesar da redução da eficiência de degradação causada pelo aumento da concentração inicial de CYN, a remoção em massa desta toxina foi elevada. Quando a concentração inicial de CYN quadruplicou, de 0,05 para 0,2 μM (de 20,8 para 83,1 $\mu\text{g/L}$), a eficiência de degradação diminuiu de 98,4 para 85,4%, entretanto, a massa de CYN removida (oxidada) aumentou de 0,0492 para 0,1708 μmol (de 20,4 para 71,0 μg).

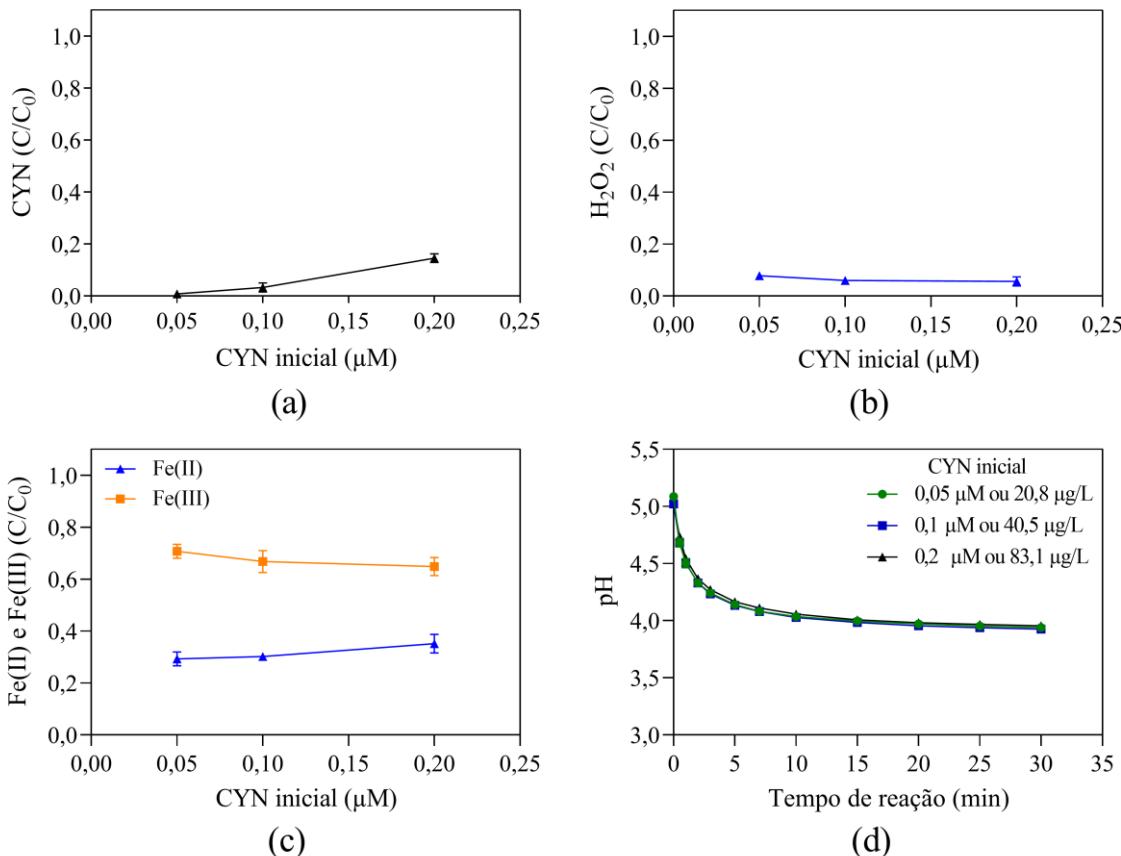


Figura 2 – Valores médios e desvio padrão ($n=3$) das concentrações relativas (C/C_0) de (a) CYN, (b) H_2O_2 , (c) Fe(II) e Fe(III), e (d) variação do pH de oxidação para diferentes concentrações iniciais de CYN, mantendo-se fixa em 0,4 a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$. Tempo de reação de 30 min, pH inicial 5, dose de 25 μM de H_2O_2 e dose de 62,5 μM de Fe(II).

Comportamento similar foi reportado por Park *et al.* (2017), que aplicaram o processo Fenton para degradação de MC-LR em água ultrapura. Os autores conduziram ensaios com pH inicial de 5,2, 147 μM de H_2O_2 e 90 μM de Fe(II), e obtiveram remoções de 92%, 80% e 77% quando as concentrações iniciais de MC-LR foram respectivamente de 0,002, 0,02 μM e 0,2 μM . Al Momani *et al.* (2008) também obtiveram resultados análogos quanto à degradação de MC-LR pelo processo Fenton, 0,15 μM de H_2O_2 e 0,90 μM de Fe(II), com cerca de 75% de degradação de MC-LR quando em concentração inicial de 1 μM e de 97% quando em concentração inicial de 0,5 μM .

EFEITO DO pH INICIAL

O pH também desempenha um papel de extrema importância no processo Fenton. Como o pH variou durante o processo de oxidação (não foram usadas soluções tampão), a eficiência de oxidação de CYN foi avaliada para os valores de pH inicial 3, 4, 5, 7 e 9, em ensaios conduzidos utilizando a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 0,4, concentração inicial de 0,05 μM de CYN e 30 min de reação (Figura 3).

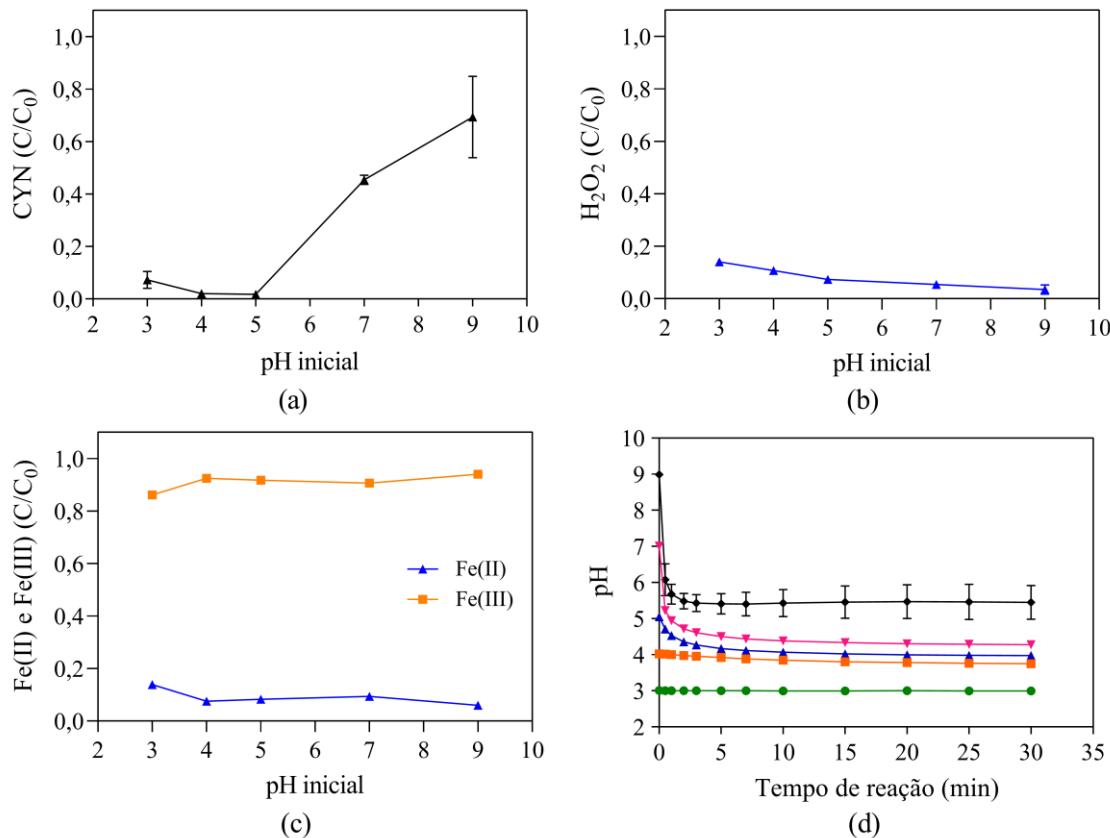


Figura 3 – Valores médios e desvio padrão ($n=3$) das concentrações relativas de (a) CYN, (b) H_2O_2 , e (c) Fe(II) e Fe(III) (C/C_0), e (d) variação do pH de oxidação para diferentes valores de pH inicial, mantendo-se fixa em 0,4 a relação molar $H_2O_2/\text{Fe(II)}$. Tempo de reação de 30 min, concentração inicial de CYN de 0,05 μM (20,8 $\mu\text{g/L}$), dose de 25 μM de H_2O_2 e dose de 62,5 μM de Fe(II).

Observa-se na Figura 3(a) que o aumento do pH inicial de oxidação de 3 para 5 não resultou em variações consideráveis na degradação de CYN, entretanto, a degradação de CYN diminuiu sistematicamente com o aumento do pH inicial para valores superiores a 5. A degradação de CYN foi de 92,6; 97,9; 98,2; 54,4 e 30,9% quando o valor de pH inicial foi de 3, 4, 5, 7 e 9, respectivamente.

Após o início das reações de oxidação no processo Fenton, o valor de pH da solução, independentemente do valor inicial, caiu de forma rápida, se estabilizando após cerca de 5 min de reação, como pode ser observado na Figura 3(d). Como não há capacidade de tamponamento na matriz água ultrapura e não foram utilizadas soluções tampões, após 30 min de reação, o valor de pH caiu de 9 para 5,4, de 7,0 para 4,3, de 5,1 para 4,0, de 4,0 para 3,7 e não houve variação quando o valor de pH inicial foi 3.

Como já mencionado anteriormente, é consenso que valores de pH entre 3 e 4 proporcionam maior eficiência de degradação no processo Fenton, porém, não foram observadas diferenças consideráveis na degradação de CYN (entre 92,6 e 98,2%) para valores de pH inicial de 3 a 5, provavelmente devido aos valores de pH após 5 min de oxidação nesta faixa terem sido entre 3 e 4, aproximadamente. Já para os valores de pH inicial 7 e 9, as menores degradações observadas podem ser atribuídas ao aumento da precipitação de Fe(III) para valores de pH maiores que 3,2 (De Laat e Gallard, 1999) e à decomposição do H_2O_2 em condições alcalinas (Rivas *et al.*, 2003).

Zhong *et al.* (2009) reportaram resultados semelhantes para o efeito do pH inicial (2,02 a 6,84) na degradação de MC-RR em água ultrapura no processo Fenton com concentração inicial de 1,45 mg/L de MC-RR e doses de 1,5 mM de H_2O_2 e de 0,1 mM de Fe(II). Os autores obtiveram a máxima degradação de 97% para o pH 3,01, porém, ressalta-se que o aumento do pH de 3,01 para 5,12 resultou na redução da eficiência de oxidação de 97 para 94%. Park *et al.* (2017), avaliando a degradação de MC-LR em água ultrapura pelo processo

Fenton (0,2 μM de MCLR, 147 μM de H_2O_2 , 90 μM de Fe(II) e 5 min de reação), obtiveram eficiências de degradação de MC-LR de cerca de 77%, 68%, 54% e 10%, quando o pH inicial foi 3, 5, 7 e 9, respectivamente. Já com relação à degradação de CYN em água ultrapura pelo processo Fenton (concentração de 0,72 μM de CYN, doses de 10 μM de H_2O_2 e de 20 μM de Fe(II), e 60 min de reação), Schneider *et al.* (2022) reportaram comportamento semelhante, com degradações de CYN de cerca de 12%, 58%, 50% e 2% para os respectivos valores de pH inicial 3,0; 4,3; 5,6; e 11,0.

APLICABILIDADE DO PROCESSO FENTON EM ÁGUA NATURAL

Substâncias como ácidos húmicos e fúlvicos, carbonatos e bicarbonatos contidas em águas naturais podem reduzir a eficiência de degradação no processo Fenton, uma vez que estes compostos podem competir com a CYN pelos agentes oxidantes gerados no processo Fenton. Nesse sentido, ensaios foram realizados, de forma preliminar, com objetivo de avaliar a interferência de compostos presentes em águas naturais na degradação de CYN no processo Fenton para diversos valores de relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$. Esses ensaios foram conduzidos em condições similares às do primeiro grupo de ensaios (concentração inicial de 0,05 μM de CYN, doses de 25 μM de H_2O_2 e de 25 a 125 μM de Fe(II), pH inicial em torno de 5 e 30 min de reação), porém utilizando como matriz água natural, coletada no Lago Paranoá, localizado em Brasília, Distrito Federal (Figura 4).

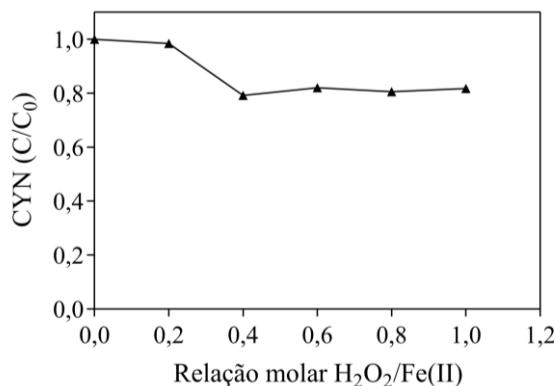


Figura 4 – Concentração relativa (C/C_0) de CYN para diferentes relações molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ em matriz água do Lago Paranoá com carbono orgânico não purgável de 133,6 μM C e alcalinidade de 29 mg/L CaCO_3 . Tempo de reação de 30 min, pH inicial 5, concentração inicial de CYN de 0,05 μM (20,8 $\mu\text{g/L}$), dose de 25 μM de H_2O_2 e doses de 25 a 125 μM de Fe(II).

Quando a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ foi de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 a degradação de CYN em matriz água do Lago Paranoá foi de 1,6; 20,8; 18,0; 19,5; e, 18,3%, respectivamente, Figura 4. Nota-se que não houve variações consideráveis de degradação de CYN para valores de relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ na faixa de 0,4 a 1,0 – com degradações de 18,0 a 20,8%. Como esses experimentos foram realizados de forma preliminar e não foram feitas repetições, o comportamento observado pode ser atribuído a possíveis erros analíticos, mas também pode indicar a necessidade do reajuste das doses de H_2O_2 e Fe(II) para a matriz água natural.

Apesar disso, e assim como nos experimentos conduzidos em matriz água ultrapura (Figura 1), a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 0,4 foi a que proporcionou maior degradação de CYN. Para a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ de 0,4, a eficiência de degradação de CYN diminuiu de 99,2% em matriz água ultrapura para 20,8% em matriz água do Lago Paranoá, provavelmente devido à presença de matéria orgânica natural e de alcalinidade (carbono orgânico não purgável de 133,6 μM C e alcalinidade de 29 mg/L CaCO_3), já que estes compostos podem também reagir com o radical hidroxila, diminuindo a eficiência de degradação de CYN.

Comportamento similar foi relatado por Park *et al.* (2017), que reportaram eficiência de degradação de MC-LR de 77% em água ultrapura e de 30% em água natural com carbono orgânico dissolvido de 338 μM C, em ensaios conduzidos com 0,2 μM de MC-LR, 147 μM de H_2O_2 e 98,5 μM de Fe(II). Ressalta-se que a eficiência de degradação de CYN em matriz água do Lago Paranoá pode ser aumentada com a utilização de doses mais elevadas de H_2O_2 e Fe(II).

CONCLUSÕES

A oxidação de CYN foi avaliada por meio do processo Fenton em matriz água ultrapura e, de forma preliminar, em matriz água natural, proveniente do Lago Paranoá, localizado em Brasília, Distrito Federal.

Tanto em matriz água ultrapura quanto em matriz água natural, as máximas eficiências de degradação (remoção) de CYN foram obtidas usando a relação molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ de 0,4 – 25 μM de H_2O_2 e 62,5 μM de $\text{Fe}(\text{II})$ – com degradação de 99,2% em água ultrapura e de 20,8% em água natural do Lago Paranoá, o que mostra que matéria orgânica natural e a alcalinidade presentes na matriz água do Lago Paranoá causaram considerável redução de eficiência de degradação de CYN.

O aumento da concentração inicial de CYN em água ultrapura resultou na redução da eficiência de degradação do processo, diminuindo de 98,4 para 85,5% quando a concentração inicial de CYN aumentou de 0,05 para 0,2 μM . Isso indica que a eficiência de degradação do processo foi pouco afetada por variações na concentração inicial CYN, uma vez que o aumento de quatro vezes na concentração desta cianotoxina resultou na redução de apenas 12,9 pontos percentuais na eficiência de degradação.

Degradações consideráveis de CYN em matriz água ultrapura (entre 92,6 e 98,2%) foram obtidas para valores de pH entre 3 e 5, uma vez que os valores de pH final de oxidação nesta faixa se mantiveram entre 3 e 4, que é a faixa de pH ótima para o processo Fenton.

Assim, devido aos altos valores de degradação (remoção) de CYN em matriz água ultrapura observadas nos experimentos, o processo Fenton parece ser uma alternativa promissora para remoção de CYN no tratamento de água para consumo humano. Entretanto, os experimentos preliminares utilizando água natural como matriz revelam a necessidade de novos estudos para avaliar o efeito das doses de H_2O_2 e $\text{Fe}(\text{II})$, da concentração inicial de CYN, do pH inicial e da cinética de oxidação em matrizes reais, considerando o efeito de todos os possíveis interferentes presentes nestas matrizes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos e ao Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da Universidade de Brasília pelo suporte na realização deste trabalho; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado; e à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb) pelo apoio laboratorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al Momani, F., Smith, D. W., & El-Din, M. G. (2008). 'Degradation of cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes'. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 238–249.
2. APHA, 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed, Public Health. American PublicHealth Association. Bakheet, B., Islam, M. A., Beardall, J., Zhang, X., & McCarthy, D. (2018). Electrochemical inactivation of *Cylindrospermopsis raciborskii* and removal of the cyanotoxin cylindrospermopsin. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 241–248.
3. 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.
4. Bader, H., Sturzenegger, V., & Hoigne, J. (1988). 'Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD)'. *Water Research*, 22(9), 1109-1115.
5. 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.
6. Bober, B., Pudas, K., Lechowski, Z., & Bialczyk, J. (2008). 'Degradation of microcystinLR by ozone in the presence of Fenton reagent'. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(2), 186–190.
7. BRASIL, Ministério da Saúde. (2000). Portaria no 1469, de 29 de dezembro de 2000. Procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasília (2 de janeiro de 2001).

8. BRASIL, Ministério da Saúde. (2011). Portaria no 2914, de 12 de dezembro de 2011. Procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília (14 de dezembro).
9. BRASIL, Ministério da Saúde. (2021). Portaria 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).
10. De Laat, J. e Gallard, H. (1999). 'Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling'. *Environmental Science and Technology*, 33(16), pp. 2726–2732.
11. Falconer, I. R. (2004). *Cyanobacterial toxins of drinking water supplies*. Washington, D. C., CRC press.
12. Gajdek, P., Lechowski, Z., Bochnia, T., & Kępczyński, M. (2001). 'Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation'. *Toxicon*, 39(10), 1575–1578.
13. Griffiths, D. J., & Saker, M. L. (2003). The Palm Island mystery disease 20 years on: A review of research on the cyanotoxin cylindrospermopsin. *Environmental Toxicology*, 18(2), 78–93.
14. He, X., de La Cruz, A. A., & Dionysiou, D. D. (2013). Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251, 160–166.
15. He, X., de la Cruz, A. A., O'Shea, K. E., & Dionysiou, D. D. (2014a). Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes. *Water Research*, 63, 168–178.
16. He, X., Zhang, G., de La Cruz, A. A., O'Shea, K. E., & Dionysiou, D. D. (2014b). Degradation mechanism of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals in homogeneous UV/H₂O₂ process. *Environmental Science and Technology*, 48(8), 4495–4504.
17. 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.
18. Humpage, A. R., Fontaine, F., Froscio, S., Burcham, P., & Falconer, I. R. (2005). 'Cylindrospermopsin genotoxicity and cytotoxicity: Role of cytochrome P-450 and oxidative stress'. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 68(9), 739–753.
19. Hurowitz, J. A., Tosca, N. J., & Dyar, M. D. (2009). 'Acid production by FeSO₄·nH₂O dissolution and implications for terrestrial and martian aquatic systems'. *American Mineralogist*, 94(4), 409–414.
20. Keijola, A. M., Himberg, K., Esala, A. L., Sivonen, K., & Hiijs-Virta, L. (1988). 'Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot-scale experiments'. *Toxicity Assessment*, 3(5), 643–656.
21. 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.
22. Liu, J., Hernández, S. E., Swift, S., & Singhal, N. (2018). Estrogenic activity of cylindrospermopsin and anatoxin-a and their oxidative products by FeIII-B*/H₂O₂. *Water Research*, 132, 309–319.
23. Liu, W., Andrews, S. A., Stefan, M. I., & Bolton, J. R. (2003). Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. *Water Research*, 37(15), 3697–3703.
24. Muñoz, 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.
25. 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.
26. 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.
27. Poniedziałek, B., Rzymski, 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.
28. Rivas, F. J., Beltrán, F., Gimeno, O., & Carvalho, F. (2003). 'Fenton-like oxidation of landfill leachate'. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 38(2), 371–379.

29. 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.
30. Schneider, M., Rataj, R., Kolb, J. F., & Bláha, L. (2020). Cylindrospermopsin is effectively degraded in water by pulsed corona-like and dielectric barrier discharges. *Environmental Pollution*, 266.
31. Teixeira, M. R., & Rosa, M. J. (2006). 'Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: The key operating conditions'. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 84–94.
32. 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.
33. Van Apeldoorn, M. E., Van Egmond, H. P., Speijers, G. J., & Bakker, G. J. (2007). 'Toxins of cyanobacteria'. *Molecular Nutrition and Food Research*, 51(1), 7–60.
34. Viollier, E., Inglett, P. W., Hunter, K., Roychoudhury, A. N., & Van Cappellen, P. (2000). 'The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters'. *Applied Geochemistry*, 15(6), 785–790.
35. Wu, C. C., Huang, W. J., & Ji, B. H. (2015). Degradation of cyanotoxin cylindrospermopsin by TiO₂-assisted ozonation in water. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 50(11), 1116–1126.
36. Xu, M., Wu, C., & Zhou, Y. (2020). 'Advancements in the Fenton Process for Wastewater Treatment'. In *Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects*, 61.
37. Zhang, G., He, X., Nadagouda, M. N., E. O'Shea, K., & Dionysiou, D. D. (2015). The effect of basic pH and carbonate ion on the mechanism of photocatalytic destruction of cylindrospermopsin. *Water Research*, 73, 353–361.
38. 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.