



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**SIMONE MENDES CABRAL**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCYSTIS AERUGINOSA E  
MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS EUTROFIZADAS UTILIZANDO FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA**

**CAMPINA GRANDE**

**2010**

**SIMONE MENDES CABRAL**

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCYSTIS AERUGINOSA E  
MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS EUTROFIZADAS UTILIZANDO FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada ao Mestrado de  
Ciência e Tecnologia Ambiental da  
Universidade Estadual da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção  
do título mestre.

**ORIENTADOR: WILTON SILVA LOPES**  
**CO-ORIENTADORA: BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS**

**CAMPINA GRANDE**

**2010**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

C117a Cabral, Simone Mendes.  
Avaliação da remoção de microcystis aeruginosa e microcistina - Ir de águas eutrofizadas utilizando fotocatalise heterogênea [manuscrito] / Simone Mendes Cabral. – 2010.  
102 f. : il. color.

Digitado  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, 2010.

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes”.  
“Co-orientação: Profa. Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos”.

1. Tratamento de Água. 2. Abastecimento de Água. 3. Fotocatálise Heterogênea . 4. Eutrofização. I. Título.

21. ed. CDD 628.162

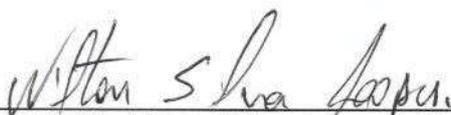
SIMONE MENDES CABRAL

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCYSTIS AERUGINOSA E  
MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS EUTROFIZADAS UTILIZANDO FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA**

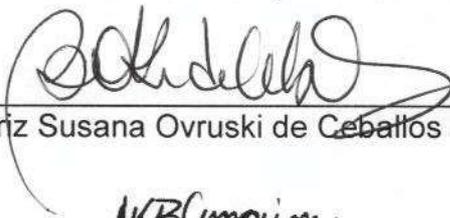
Dissertação apresentada ao Mestrado de  
Ciência e Tecnologia Ambiental da  
Universidade Estadual da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção  
do título mestre.

**Aprovada em 23 de Abril de 2010**

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Wilton Silva Lopes - Orientador



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos - Co-orientadora



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Ariuska Karla Barbosa Amorim – Examinador Externo



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira – Examinador Interno

CAMPINA GRANDE-PB  
2010

*Dedicatória:*

*Dedico este trabalho aos meus pais...*

*Pelo carinho e dedicação e por me ensinaram tudo que eu sei de mais importante .*

*Ao meu querido esposo Benildo. Que não mediu esforços ao me apoiar neste sonho.*

*A minha filha Lorena que ainda dentro do meu ventre é a razão dos meus sonhos.*

*Sem vocês não teria superado mais esta etapa*

## **AGRADECIMENTOS**

Meus sinceros agradecimentos ...

A Deus, primeiramente, por permitir realização e conclusão deste trabalho. Sem Ele nada sou.

A Léa (Andréa), minha irmã, pelo apoio, companhia, pelas privações para me favorecer, enfim, obrigada por tudo irmã, essa conquista é nossa.

A minha família, especialmente painha (José Minervino Cabral), mainha (Maria José Mendes Cabral) e a meus irmãos (Joseberg, Joseilton, Junior Cesar, José Claudio e Sayonara), que me apoiaram sempre em todos o meus desafios. Obrigado pela compreensão, confiança, preocupação e amor. Amo muito vocês!

A minha madrinha Emilia, que sempre me incentivou para continuar na busca de melhores oportunidades.

A meu esposo Benildo (Ben), pelo incentivo e apoio, compreensão, pelas privações durante a realização deste trabalho, por seu amor, carinho. Para mim meu descanso, meu refúgio nas horas de estresse, nas inseguranças, nos sucessos e fracassos. Obrigada por tudo Meu Amor!!!

Ao orientador professor Wilton, não tenho palavras para expressar meus agradecimentos. Obrigada pela confiança e por ter acreditado em mim.

Professora Beatriz (Bia) pelos ensinamentos, conselhos e dedicação prestados.

A minha sempre mestre-conselheira Monica Maria, pelos ensinamentos e apoio desde tempos da graduação, por mostrar que devemos acreditar sempre e lutar em busca dos nossos objetivos. Por permitir que eu nunca desista dos meus sonhos.

Ao professor Valderi, o seu apoio tornou capaz cada uma de nossas conquistas.

Aos meus amigos da EXTRABES: Wilza, Cássio, Luciana, Gilmar, Nélia, Carol, Wanderson, Híndria pelos momentos inesquecíveis, pela descontração, pela ajuda nas análises, pelas conversas, em fim por todos os momentos de companhia e divertimento que tornaram mais fáceis os intermináveis dias de “confinamento” na Extrabes.

Ao meu Amigo de sempre, companheiro de análises, Josué. Valeu amigo! Por ter dedicado parte do seu tempo na realização desse trabalho, mas principalmente pela amizade sincera, pelos conselhos, por compartilhar comigo momentos difíceis nesta longa caminhada.

A Lindenberg pelo apoio e grande ajuda na montagem e monitoramento do filtro e reator. Muito obrigada amigo!

A Lu (Luciene) e Sil (Silvana) obrigada por me ouvirem, pelos conselhos, pela amizade, vocês são muito importantes para mim, espero que a amizade construída dure para sempre.

A Dany, Celina, Nalba, Wanessa, Eclesio e Lafaety mais que companheiros de mestrado, somos ligados por vínculos de experiências que só amigos de verdade compartilham.

A Deoclécio por ter me ajudado na aprendizagem das análises e por sua amizade sincera.

A Gaby, a considero uma amiga muito especial. Muito obrigada pelos ensinamentos nas análises do fitoplâncton, pelas conversas e conselhos.

Ao Sr. Marcondes que sempre esteve presente na hora que precisávamos urgentemente da manutenção dos equipamentos no laboratório.

A Jane, pelas dicas, conselhos e materiais importantes na realização do cultivo de cianobactérias.

A Ritaci por me apoiar nas minhas lutas constantes, em buscar de melhor aperfeiçoamento profissional. Sem sua compreensão seria difícil conseguir realizar esse trabalho.

A equipe do Laboratório de Hidrobiologia da CAGECE, pela oportunidade de conhecer o trabalho realizado por eles, pelos ensinamentos e material concedido, em especial ao Sr. Manoel Sales, Neuma, Milena, Cleide, Cecília, Suianne.

Ao CNPq/CAPES pelo suporte financeiro.

Aos professores e funcionários do MCTA pelo apoio, aprendizagem, interesse e eficiência na resolução de nossos problemas acadêmicos.

Aos colegas e às amigadas que me acompanharam nestes anos e a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

"Pela persistência e fé, respaldadas na sinceridade dos que crêem na força humana, não tardará que o impossível mude-se no difícil e este no possível, a depender tão só do que tenhamos no íntimo.

Não importam e nem contam os tropeços da caminhada; o importante é caminhar na perseguição consciente da meta a atingir-se, mesmo que custosa e, por vezes, aparentemente inatingível". Walter Miguel

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivos: avaliar o processo de fotocatalise heterogênea usando  $\text{TiO}_2$  e radiação UV na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas eutrofizadas; estudar o efeito do pH e tempo de exposição à intensidade de radiação UV na remoção de cor, clorofila *a* e cianobactérias em reator fotocatalítico do tipo cilíndrico parabólico - PTR; avaliar o desempenho de um filtro de areia na remoção de sólidos dissolvidos totais, DQO, cor verdadeira, cianobactérias e cianotoxinas e avaliar o desempenho de um reator do tipo cilíndrico parabólico – PTR, na remoção de microcistina-LR utilizando  $\text{TiO}_2$  e radiação solar. A pesquisa foi realizada na Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitários – EXTRABES. A água utilizada foi preparada com adição de células de *Microcystis aeruginosa*. O sistema operado foi um reator fotocatalítico do tipo PTR e constou de duas etapas: na primeira utilizou-se radiação artificial UV no comprimento de onda até 256nm e na segunda radiação solar. Na etapa I realizou-se um planejamento fatorial  $2^2$ , o qual apresenta como fatores, tempo e pH. Cada fator teve dois níveis: tempo de 2 e de 4h, e pH de 6,0 e de 9,0. Foram 4 experimentos realizados em triplicata. Na etapa II, utilizou-se radiação solar, o tempo foi fixo (2h) e o pH variou de 6 à 9. A amostra inicial passou por um filtro de areia e logo após, pelo reator fotocatalítico. O fotoreator funcionou em regime de batelada com 2L de amostra, e o catalisador foi  $\text{TiO}_2$  (0,5%). Foram realizadas análises quantitativas de cianobactérias e cianotoxinas, além das análises física e químicas da água (turbidez, cor, pH, alcalinidade, clorofila *a*, DQO). Na etapa I todos os tratamentos se mostraram eficientes, mas T3, realizado com 2 horas e pH 9, foi o melhor, pela eficiência de remoção de DQO, clorofila *a* e células de *Microcystis aeruginosa*. Os resultados da segunda etapa (II) mostraram eficiência na remoção de cianobactérias (89%), clorofila *a* (73%) quando se utilizou radiação UV solar durante 2h. A fotocatalise heterogênea apresenta potencial elevado para o tratamento de água com cianobactérias e cianotoxinas. Entretanto é imprescindível o reajuste de parâmetros operacionais, principalmente o tempo de exposição à luz solar e à radiação UV para a remoção de microcistina. É importante a realizar novos estudos que permitam definir melhor o uso de fotocatalise heterogênea na eliminação de cianotoxinas e permitam atingir os valores inferiores ou iguais permitidos pela legislação vigente.

Palavras-chave: água; eutrofização; cianobactérias; cianotoxinas; fotocatalise heterogênea

## ABSTRACT

The present work has the following objectives: to evaluate the process of heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and ultraviolet radiation for the removal of *Microcystis aeruginosa* and microcystin-LR from eutrophic waters; to study the effect of pH and time of exposure to UV radiation in removing colour, chlorophyll a and cyanobacteria in photocatalytic reactors of the cylindrical, parabolic type-PTR; evaluate the performance of a sand filter for the removal of total dissolved solids, COD, colour, cyanobacteria and cyanotoxins and evaluate the performance of a PTR reactor for the removal microcystin-LR using TiO<sub>2</sub> and solar radiation. The research was performed at the Experimental Research Station for the Biological Treatment of Sewage – EXTRABES Campina Grande, Paraiba Brazil. The water used was prepared by adding *Microcystis aeruginosa* cells. The photo-catalytic reactor type-PTR was operated in two distinct experimental phases, in the first an artificial source of UV was used with a 24 factorial experimental design incorporating time and pH. Each factor had two levels: times of 2 and 4 hours and pHs of 6.0 and 9.0. Four experiments in triplicate were carried out. In the second phase solar radiation was used with a fixed time (2 hours) and pHs of 6,0 and 9.0. The water sample was initially passed through a sand filter and then to the photocatalytic reactor. The photo-reactor functioned in batch mode with 2L of sample and the catalyst was TiO<sub>2</sub> (0.5%). Quantative analyses were performed for cyanobacteria and cyanotoxins as well as physico-chemical analyses of the water for turbidity, colour, pH, alkalinity, chlorophyll a and COD. In phase 1 all the treatments were efficient but treatment T3 of 2h duration and pH 9.0 was the most efficient in terms of the removal of COD, chlorophyll a and *Microcystis aeruginosa* cells. The results from the second phase showed removal efficiencies for cyanobacteria of 89% and chlorophyll a of 73% when solar radiation was used for 2 hours. Heterogeneous photocatalysis shows good potential for the treatment of water containing cyanobacteria and cyanotoxins. However, it is essential to readjust the operational parameters, principally the time of exposure to solar and UV radiation for the removal of microcystin. It is important to carry out additional studies that better define the optimum conditions for heterogeneous photocatalysis for the elimination of cyanotoxins to values below those permitted in existing legislation.

Keywords: water; eutrophication; cyanobacteria; cyanotoxins; heterogeneous photocatalysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Bloom de <i>Microcystis aeruginosa</i> e <i>Anabaena circinales</i> .....	26
Figura 2. Floração de <i>Microcystis</i> no Reservatório Armando Ribeiro Gonçalves.....	26
Figura 3. Estrutura química de microcistinas .....	31
Figura 4. Estrutura química das principais neurotoxinas.....	34
Figura 5. Esquema representativo da partícula do semiconductor.....	48
Figura 6. Fluxograma das atividades desenvolvidas nas etapas experimentais I e II .....	53
Figura 7. Cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	55
Figura 8. Comportamento do crescimento de células cultivadas de <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	55
Figura 9. Coloração das células em diferentes fases do cultivo.....	56
Figura 10. Esquema do reator PTR (Parabolic Trungh Reactor.....	58
Figura 11. Filtro descendente de areia.....	59
Figura 12. Reator de fotocatalise com luz artificial .....	61
Figura 13. Sequência da preparação da amostra na etapa I.....	61
Figura 14. Sequência da preparação da amostra na etapa II.....	64
Figura 15. Esquema do processo fotocatalítico com luz solar.....	64
Figura 16. Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de clorofila a.....	70
Figura 17. Gráfico de interação para remoção de clorofila a.....	71
Figura 18. Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	72
Figura 19. Gráfico de interação para remoção de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	73
Figura 20. Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor.....	74
Figura 21. Gráfico de interação para remoção de cor.....	75
Figura 22 Gráfico de distribuição dos valores de pH obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator.....	77

Figura 23. Gráfico de distribuição dos valores da alcalinidade obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator .....	78
Figura 24. Gráfico BOX PLOT de distribuição dos valores de sólidos dissolvidos totais no afluente, efluente do filtro e efluente do reator.....	79
Figura 25. Gráfico de distribuição dos valores de DQO obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator.....	80
Figura 26. Gráfico de distribuição dos valores de cor verdadeira obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator .....	81
Figura 27. Gráfico de distribuição dos valores de clorofila a obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator.....	83
Figura 28. Gráfico de distribuição dos valores de células de <i>Microcystis aeruginosa</i> no afluente, efluente do filtro e efluente do reator.....	84
Figura 29. Gráfico de distribuição dos valores de microcistina no afluente, efluente do filtro e efluente do reator.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cianotoxinas e seus modos de ação.....	35
Tabela 2. Técnicas mais usuais de tratamento de água.....	40
Tabela 3. Características do reator.....	57
Tabela 4. Características do filtro de areia.....	58
Tabela 5. Dados operacionais do sistema experimental da etapa I .....	61
Tabela 6. Planejamento experimental.....	62
Tabela 7. Geratriz do planejamento experimental.....	62
Tabela 8. Dados operacionais do sistema experimental da etapa II .....	63
Tabela 9. Parâmetros físicos e químicos.....	66
Tabela 10. Valores médios de entrada e saída de SDV, alcalinidade, turbidez e DQO.....	67
Tabela 11. Valores médios de entrada e saída de cor verdadeira, clorofila a e células de <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	68
Tabela 12. Médias da eficiência de remoção de cor verdadeira, clorofila a e <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	68

## SUMÁRIO

RESUMO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO .....	16
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo geral .....	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1 Qualidade da água e a importância de seus usos múltiplos.....	20
3.2 Eutrofização.....	22
3.2.1 Cianobactérias.....	26
3.2.2 Cianotoxinas.....	30
3.2.2.1 Classificação das cianotoxinas.....	30
3.2.2.1.1 Hepatotoxinas.....	30
3.2.2.1.2 Neurotoxinas.....	33
3.2.2.1.3 Dermatotoxinas.....	35
3.2.3 Florações de cianobactérias e riscos a saúde.....	36
3.3 Tecnologias para o tratamento de águas.....	33
3.3.1 Processos e tratamentos para remoção de cianobactérias cianotoxinas.....	40
3.4 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	46
3.4.1 Fotocatálise heterogênea e suas aplicações.....	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1 Caracterização da área de estudo.....	53
4.2 Água utilizada para tratamento e cultivo de <i>Microcystis aeruginosa</i> .....	54
4.3 Catalisador.....	56
4.4 Descrição do reator.....	56
4.5 Descrição do filtro descendente de areia.....	58
4.6 Descrição do sistema experimental.....	59
4.6.1 Descrição da etapa I: avaliação do pH e do tempo de exposição.....	60
4.6.2 Descrição da etapa II: tratamento fotocatalítico com radiação solar.....	62

<b>4.7 Análises.....</b>	<b>64</b>
<b>4.7.1 Análise quantitativa do fitoplâncton .....</b>	<b>64</b>
<b>4.7.2 Análise de cianotoxinas.....</b>	<b>65</b>
<b>4.7.3 Análises físicas e químicas.....</b>	<b>66</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1 Etapa I- Reator fotocatalítico com radiação artificial.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1.2 Valores de SDV, alcalinidade, turbidez e DQO.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1.3 Valores de cor verdadeira, clorofila <i>a</i> e <i>Microcystis aeruginosa</i>.....</b>	<b>68</b>
<b>5.2 Tratamento estatístico dos dados.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2.1 Remoção de clorofila <i>a</i>.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2.2 Remoção de células de <i>Microcystis aeruginosa</i>.....</b>	<b>72</b>
<b>5.2.3 Remoção de cor verdadeira.....</b>	<b>73</b>
<b>5.3 Resultados da etapa II.....</b>	<b>75</b>
<b>5.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH).....</b>	<b>75</b>
<b>5.3.2 Alcalinidade total.....</b>	<b>78</b>
<b>5.3.3 Sólidos dissolvidos totais.....</b>	<b>79</b>
<b>5.3.4 Demanda química de oxigênio.....</b>	<b>80</b>
<b>5.3.5 Cor verdadeira.....</b>	<b>81</b>
<b>5.3.6 Clorofila <i>a</i> .....</b>	<b>82</b>
<b>5.3.7 <i>Microcystis aeruginosa</i>.....</b>	<b>83</b>
<b>5.3.8 Microcistina.....</b>	<b>85</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>88</b>
<b>APÊNDICE.....</b>	<b>102</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água desempenha papel essencial para sobrevivência humana e para o desenvolvimento das civilizações. Contudo, a sua disponibilidade na natureza tem sido insuficiente para atender à demanda em muitas regiões do planeta, fenômeno que vem se agravando.

A degradação dos recursos hídricos aumenta rapidamente devido ao crescimento populacional e desenvolvimento de atividades agrícolas e industriais, que causam a eutrofização das águas, ou seja, o enriquecimento com nutrientes, principalmente o nitrogênio e o fósforo que estimulam o crescimento massivo de cianobactérias e algas. O uso inadequado dos recursos hídricos, aliado à urbanização desordenada, são causas da poluição dos mananciais e um dos principais problemas em todo o mundo. Em consequência, ocorre diminuição da disponibilidade de água de boa qualidade para consumo humano.

A deterioração da qualidade das águas superficiais causa impactos econômicos e sociais e, até alterações permanentes e irreversíveis em lagos, rios e represas. Os custos para sua recuperação e para o tratamento de águas eutrofizadas podem ser muito elevados (TUNDISI, 1999; TUNDISI-MATSUMURA, 2008). Tendo em vista todos esses problemas, a Organização da Nações Unidas (ONU) prevê que 2,7 bilhões de seres humanos (45% da população mundial) poderão ficar sem água para consumo no ano de 2025 (VIERA et al., 2002).

Algumas das cianobactérias que surgem durante a eutrofização são consideradas potenciais produtoras de toxinas (cianotoxinas). Uma das espécies mais frequentes de cianobactérias nos mananciais de todo o mundo é *Microcystis aeruginosa*, que pode produzir microcistinas (cianotoxinas).

Nas Estações de Tratamento de Águas (ETAs), os tratamentos habituais (tratamento convencional de ciclo completo - coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) não são eficazes na remoção de todas as cianotoxinas, e muitas vezes, também não removem de forma adequada algas e cianobactérias (MOLICA, 1996).

Dessa forma, buscam-se intervenções nas ETAs que minimizem, na água tratada, os efeitos das toxinas e danos a saúde pública.

No Brasil, a legislação que regula a densidade máxima de cianobactérias no ambiente aquático para a utilização da água é a Resolução CONAMA 357/05 e a Portaria do Ministério da Saúde nº 518/04 contempla como parâmetro de controle de qualidade da água potável, as análises de cianobactérias e cianotoxinas na água.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) fixa valores para a classificação das águas doces por meio da resolução 357/05, e define seus usos. A classificação baseia-se na avaliação da qualidade das águas usando parâmetros específicos que permite separar os usos preponderantes de cada classe.

A portaria 518/2004-MS estabelece o padrão de qualidade da água para consumo humano, ou seja, da água potável, a qual define de forma clara e precisa os Valores Máximos Permissíveis (VMP) de numerosos parâmetros para a água de beber. A legislação estabelece que em nenhuma situação as pessoas devem consumir água contaminada, sendo imprescindível a adoção de métodos de tratamento e desinfecção.

Nesse contexto, a aplicação de tecnologias inovadoras, simples, sustentáveis e de baixo custo pode ser solução alternativa para o tratamento das águas destinadas ao consumo humano, na redução ou eliminação da contaminação por cianobactérias e cianotoxinas.

Uma das alternativas de tratamento que é alvo de vários estudos é o processo de fotocatalise heterogênea, que faz parte dos Processos Oxidativos Avançadas (POA). Estes tem recebido grande atenção, devido à capacidade de converter poluentes em espécies químicas inócuas, como gás carbônico e água, ou seja, pode causar a mineralização total do poluente orgânico (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

A fotocatalise heterogênea se mostra interessante devido à sua eficiência na oxidação de poluentes quando comparado a outros processos. No processo um semicondutor é utilizado na fotooxidação de poluentes orgânicos. Muitos semicondutores podem ser empregados como catalisadores, por exemplo o dióxido

de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), caulim, óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dentre eles o  $\text{TiO}_2$  é o mais empregado, pois apresenta várias vantagens, como o baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação por luz solar e, ainda, porque pode ser recuperado e reutilizado (DANIEL, 2001).

Considerando mananciais que se encontram eutrofizados e são utilizados para abastecimento por meio de tratamento convencional, e devido às dificuldades de remoção de cianobactérias e cianotoxinas, no presente trabalho a proposta foi estudar uma alternativa que poderá contribuir no processo de tratamento da água nas estações de tratamento. Para isso foi montado um sistema experimental o qual foram utilizados a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio utilizando-se de luz artificial e em outra etapa utilizando luz solar, além de filtro descendente de areia.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

- Avaliar o processo de fotocatalise heterogênea usando  $\text{TiO}_2$  e radiação UV na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas eutrofizadas.

### **2.2 Específicos**

- Estudar o efeito do pH e tempo de exposição à intensidade de radiação UV na remoção de cor, clorofila *a* e cianobactérias em reator fotocatalítico do tipo cilíndrico parabólico - PTR;
- Avaliar o desempenho de um filtro de areia na remoção de sólidos dissolvidos totais, DQO, cor verdadeira, cianobactérias e cianotoxinas;
- Avaliar o desempenho de um reator do tipo cilíndrico parabólico – PTR, na remoção de microcistina-LR utilizando  $\text{TiO}_2$  e radiação solar.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Qualidade da água e a importância de seus usos múltiplos**

Todos os organismos vivos dependem da água para sua sobrevivência. É um recurso natural uma vez que os organismos, as populações e os ecossistemas necessitam dela para sua manutenção (TUNDISI, 2008; BRAGA et al., 2007). Segundo Heller e Padua (2006), a água é um alimento, embora não tenha valor energético, contribui para a edificação do organismo, pela presença de sais e gases dissolvidos, contribuindo para o equilíbrio osmótico celular e por ser um solvente universal.

A disponibilidade de água de boa qualidade é indispensável para a vida e, mais que qualquer outro fator, a qualidade da água condiciona a qualidade de vida. O entendimento de como a água, sua qualidade e a saúde estão relacionados permite a tomada de decisões com mais efetividade. A água é necessária em quantidade adequada e, também, com qualidade satisfatória para suprir as necessidades dos organismos.

A disponibilidade de água em quantidade e qualidade adequadas para o consumo humano, para a preparação de alimentos, para a higiene pessoal e doméstica, para a agricultura, para a produção de energia e para as atividades industriais é fundamental para garantir a saúde, o desenvolvimento econômico e o bem-estar dos seres humanos (TRAVERSO, 1996). A demanda de água é cada vez maior, pelo maior uso da água imposto pelos padrões de conforto e bem estar da vida moderna, a maior produção agrícola e industrial (REBOUÇAS et al., 2006).

As alterações qualitativas da água, na maioria das vezes, ocorrem por ação

antrópica. A qualidade da água de um manancial é função do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica (MARGALEF, 1993). A qualidade da água define as condições de vida e de desenvolvimento das comunidades aquáticas, dentre elas o fitoplâncton. O monitoramento das condições físicas e químicas da água permite identificar as condições de evolução da eutrofização, e se as condições são favoráveis ao crescimento intenso de microrganismos, entre eles as cianobactérias, que podem ser causa de riscos à saúde pública (TUNDISI, 2003). O estudo das inter-relações dos fatores físicos, químicos e biológicos do ambiente aquático contribui na tomada de decisões relacionadas ao controle e preservação da qualidade da água, bem como na adoção de medidas relacionadas ao gerenciamento dos usos múltiplos do reservatório e da prevenção da saúde pública (SANT'ANNA e AZEVEDO, 2000).

De acordo com Heller (2006), um dos maiores problemas mundiais é a deficiência de instalações de abastecimento de água para as populações, que forneçam água em quantidade e de boa qualidade. Devido à deterioração dos mananciais, a água vem se tornando um recurso escasso e com sua qualidade comprometida (BRASIL, 2006). Dados da Organização das Nações Unidas (ONU) mostram que em algumas décadas, aproximadamente dois bilhões de pessoas serão atingidas pela escassez de água, adequada para o consumo.

O Brasil possui entre 12% a 16% de toda água doce do planeta, distribuída desigualmente (TUNDISI e MATSUMURA- TUNDISI, 2003). Se há abundância de água em muitas regiões, existe constante necessidade de água nas regiões industriais e nas metrópoles, colocando em risco o suprimento e ao mesmo tempo expondo a saúde pública a diferentes riscos (TUNDISI, 1999). A má distribuição dessas águas faz com que algumas regiões apresentem sérios problemas de escassez. A maior parte da água doce do país encontra-se na região amazônica, a qual é habitada por pouco mais de 5% da população, enquanto que a seca assola o sertão e o semi-árido nordestino onde vivem 28,94% da população (SETTI et al., 2000).

A Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílio (PNAD) revela que em 2008 o

percentual de domicílios atendidos no Brasil por rede geral de abastecimento de água (83,9%) se manteve em crescimento: mais 0,7 pontos percentuais ou 1,9 milhões de unidades em relação a 2007. No Nordeste, o acréscimo foi de 2,3 pontos percentuais, ou mais 770 mil domicílios (IBGE, 2008).

A região nordeste do Brasil apresenta a junção de dois graves problemas: má distribuição e armazenamento de água e falta de saneamento básico, ou seja, carências de abastecimento de água potável encanada e de coleta e tratamento dos esgotos e resíduos sólidos. Em consequência, os escassos recursos hídricos disponíveis recebem descargas de esgotos, o qual facilita a disseminação de doenças infecciosas de veiculação hídrica.

As bacias hidrográficas do Nordeste brasileiro apresentam forte impacto antrópico, devido as atividades que incluem piscicultura, agricultura, pecuária entre outros. Programas de desenvolvimento para a região devem ser realizados vinculados a estudos básicos que analisem, de forma integrada, variáveis endógenas dos sistemas e variáveis ambientais exógenas que influenciam na qualidade das águas. Na Paraíba encontram-se várias áreas degradadas pelo mau uso dos recursos naturais.

As leis ambientais tem se tornado mais restritivas em todo o mundo, como consequência da conscientização da importância da saúde ambiental associada à saúde humana. Devido aos riscos ecológicos associados à poluição ambiental, várias pesquisas foram e são realizadas visando o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias de tratamento de resíduos, baseadas no requisito custo-benefício (DANIEL, 2001).

### **3.2 Eutrofização**

O aumento das atividades urbanas e industriais gera resíduos e a descarga de efluentes acarretam o acúmulo de nutrientes, como compostos de fósforo e nitrogênio nos corpos d'água. O fenômeno causado pelo excesso desses compostos

nutrientes é denominado eutrofização, Uma das conseqüências é a rápida proliferação de organismos autotróficos no ambiente aquático, conhecida como "floração" ou "bloom" (WOLLEWEIDER, 1981; MOLICA, 2004; CARNEIRO e LEITE, 2007).

Florações de cianobactérias tóxicas são mais freqüentes em ambientes aquáticos lênticos continentais de clima tropical, onde as temperaturas elevadas parecem estimular seu desenvolvimento (CEBALLOS, et. al., 2006). O processo de eutrofização é uma das principais conseqüências da má gestão das bacias hidrográficas e de seus recursos hídricos, e, a falta de acesso à água de boa qualidade favorece a disseminação de doenças de veiculação hídrica. São registradas por causa do uso de água de má qualidade mais de cinco milhões de mortes a cada ano no mundo (TUNDISI, 2003).

Na região Nordeste, além da baixa disponibilidade de água, os poucos mananciais da região que apresentam maiores volumes estão impactados por ações humanas (BRASIL, 2000).

A eutrofização natural resulta da descarga de nutrientes ao longo do tempo de forma natural nos sistemas aquáticos. A eutrofização cultural é proveniente dos despejos de esgotos domésticos e industriais e da descarga de fertilizantes aplicados na agricultura. Pode ser caracterizada como a aceleração do processo natural de produção biológica em rios, lagos e reservatórios. Este fenômeno resulta no crescimento exagerado de organismos fotossintetizantes como cianobactérias, algas e macrófitas.

As cianobactérias podem habitar os mais diferentes ambientes, porém ambientes de águas doces quentes são mais favoráveis para o seu crescimento. Também em águas alcalinas apresentam um melhor crescimento, temperaturas entre 15° a 30°C e altas concentrações de macronutrientes (GRAHAM e WILCOX, 2000).

Dentre os efeitos da eutrofização destacam-se: (1) problemas recreacionais e estéticos, como proliferação de insetos, geração de maus odores, cor e sabor na

água, ocorre devido a capacidade das cianobactérias em sintetizarem substâncias que geram gosto e odor desagradáveis, como por exemplo a geosmina e a 2-metilsoberneol (2- MIB), afetando a qualidade destas águas quando destinadas ao consumo humano e até mesmo em áreas recreacionais; (2) condições anaeróbias e redutoras nas camadas mais profundas do corpo aquático (pelo crescimento excessivo de bactérias degradadoras aeróbias); (3) eventuais condições de anaerobiose no corpo d'água como um todo; (4) mortandades ocasionais de peixes; (5) modificações quali-quantitativas de espécies de peixes de interesse comercial; (6) maiores dificuldades e altos custos do tratamento da água; (7) liberação de toxinas pelas cianobactérias (TUNDISI, 1999; TUNDISI e MATSUMURA-TUNDISI, 2008). Ocorrem perdas da biodiversidade aquática, proliferação de macrófitas e maior frequência de florações de microalgas e de cianobactérias (TUNDISI e MATSUMURA-TUNDISI, 1992).

Além disso, o aumento de cianobactérias nas águas destinada à ETAs favorece o aumento de consumo de produtos químicos empregados na coagulação, redução de sedimentabilidade dos flocos e das carreiras de filtração, elevação da demanda de cloro na desinfecção, com maior possibilidade de formação de trihalometanos, ocasionando riscos à saúde. Dificultam também seu uso para consumo humano, por onerar o tratamento de potabilização e inviabilizam sua aplicação industrial e no corpo aquático, reduzem seu potencial biótico e podem provocar impactos diretos no turismo e no lazer (DI BERNARDO, 1995).

Diversos pesquisadores procuram explicar as causas da dominância de cianobactérias nos florescimentos (CALIJURI et al., 2006). Em geral, concordam que ocorre pela presença de algumas características típicas e interessantes das próprias cianobactérias, tais como:

- capacidade de adaptação em águas de temperaturas mornas e quentes;
- possibilidade de captar baixa intensidade luminosa;