

Oxidação de microcistinas-LR em águas pelo íon ferrato(VI)

Aqueous oxidation of microcystin-LR by ferrate(VI)

Sérgio João de Luca

Professor Titular do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Maria Giovana Pegorer

Engenheira Civil. Mestranda do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS

Maria Augusta de Luca

Professora-associada do Instituto de Química da UFRGS

Resumo

Toxinas de cianobactérias têm se tornado um grave problema na produção segura de água para consumo humano e animal. Técnicas convencionais de tratamento falham em atingir padrões de potabilidade. O ferrato(VI) de potássio, um composto oxidante e coagulante, mostra potencialidade no tratamento de águas contaminadas. Neste trabalho, são apresentados resultados da oxidação pelo ferrato(VI) de uma toxina gerada por cianobactérias, a microcistina-LR. Ensaios de cinética de oxidação e de teste de jarros mostram um valor médio de $0,012 \text{ min}^{-1}$ para a constante de taxa de reação de pseudoprimeira ordem, para concentrações de MC-LR de 100 a $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água bruta. Dosagens de 1,6 a $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferrato(VI) sugerem o atendimento ao padrão de potabilidade para microcistinas, mostrando que o oxidante poderá ser empregado como coadjuvante no tratamento de água.

Palavras-chave: microcistina, ferrato(VI), oxidação, tratamento de água.

Abstract

Algae toxins are becoming a severe problem in the water treatment industry, especially for human and animal consumption. Traditional treatment processes have failed in complying with water supply standards. Potassium ferrate(VI) is a powerful oxidant, disinfectant and, also, a coagulant. In this paper, the results of microcystin-LR oxidation by ferrate(VI) ion are presented. Kinetic and jar tests showed a average value of $0,012 \text{ min}^{-1}$ for the pseudo first order reaction rate constant, for 100 and $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ concentration of MC-LR. Ferrate(VI) dosages between 1.6 and 5.0 mg.L^{-1} suggest that water supply standards for MC-LR can be reached, which means that the oxidant may be employed as coadjuvant in water treatment.

Keywords: microcystin, ferrate(VI), oxidation, water treatment.

Introdução

A intensificação das atividades antrópicas, simultaneamente a um manejo inadequado dos recursos hídricos, tem ocasionado o aumento da eutrofização de corpos d'água superficiais, prejudicando a produção de água potável. É sintomático em ambientes eutrofizados o desenvolvimento de algas e cianobactérias que, além de ocasionarem sabor e odor desagradáveis à água, podem produzir e liberar metabólitos secundários tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos na massa líquida (CODD, 2000). A produção dessas toxinas pelo fitoplâncton, conhecidas como cianotoxinas, tem sido uma constante em ambientes lenticos poluídos. Especial atenção tem sido dada às hepatotoxinas, dentre as quais se destacam as microcistinas, pois são as mais relacionadas à intoxicação de pessoas e animais. As microcistinas

apresentam mais de 60 variantes (HOEGER; HITZFELD; DIETRICH, 2005), sendo as microcistinas RR (MC-RR) e LR (MC-LR) as duas mais comumente encontradas nas águas. Tais toxinas possuem uma estrutura comum que contém três D-aminoácidos, dois L-aminoácidos variáveis (identificados como R1 e R2 na Figura 1) e outros dois aminoácidos incomuns, conhecidos por Mdha e Adda.

Além de causarem problemas sanitários, a exposição crônica à microcistinas em águas de abastecimento, mesmo em baixas concentrações, pode levar à promoção de tumores e carcinomas em mamíferos, especialmente de fígado, rins e cólon, o que torna a existência dessas toxinas um problema relevante para a Saúde Pública e para a produção agropecuária e aquícola (WHO, 1998). A toxicidade das microcistinas levou a Organização Mundial de Saúde (OMS) a adotar um valor provisório máximo de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ de microcistina (MC)-LR

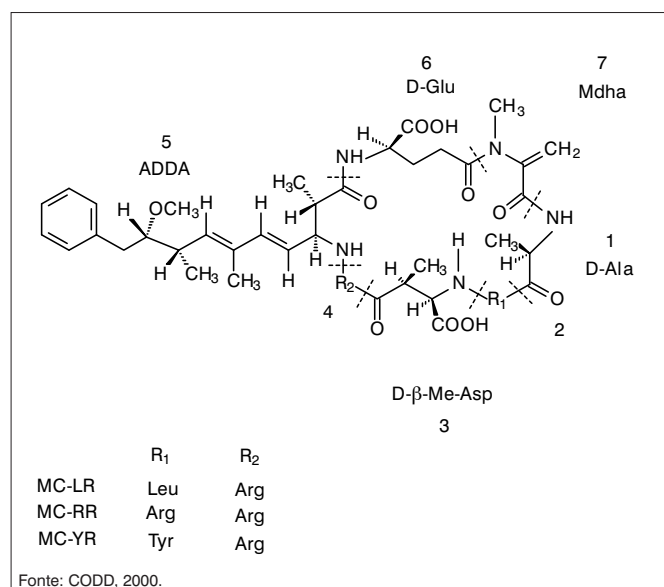


Figura 1 – Estrutura química das Microcistinas

em água para consumo humano (WHO, 1998). Esse valor também é empregado no Brasil como padrão de potabilidade para toxinas de cianobactérias, como consta na Portaria MS 518/2004.

O ciclo completo de tratamento de água não remove as toxinas presentes na massa líquida, podendo inclusive provocar a lise celular com consequente liberação de cianotoxinas na água. Dessa forma, surge a necessidade da investigação de alternativas de tratamento para resolver ou ao menos minimizar o problema.

O Fe(VI) na forma de ferrato(VI) de potássio (K_2FeO_4) tem sido amplamente estudado pois se apresenta como um oxidante forte em toda a faixa de pH, podendo ser usado como oxidante de águas naturais (SHARMA, 2002). Ao oxidar a molécula de água, gera *singlets* de oxigênio e o íon Fe^{3+} não-tóxicos, o que o torna um oxidante ambientalmente favorável. O seu potencial padrão de redução a Fe^{3+} é de 2,20 V em meio ácido (WOOD, 1958).

A síntese do ferrato(VI) pode ser realizada de três maneiras básicas: a) por fusão oxidante de óxido de ferro (DEDUSCHENKO *et al*, 1997); b) por oxidação por via úmida do Fe^{3+} pelo hipoclorito, em meio fortemente alcalino (THOMPSON *et al*, 1951); e c) por oxidação anódica (DE LUCA *et al*, 2000). A síntese por via úmida é considerada a mais prática e tem sido utilizada para a caracterização espectral dessa espécie, para estudos da sua reatividade química bem como para estudos relativos a tratamento de efluentes. Por outro lado, a síntese por oxidação anódica tem sido realizada especialmente em estudos com diferentes ânodos e condições operacionais, pois possui grande potencial de produção *in loco*. A presença de Fe^{3+} permite empregar o composto também como coagulante.

O íon ferrato(VI) foi empregado também em estação piloto como pré-desinfetante na preparação de águas brutas muito poluídas para o tratamento convencional (DANIEL *et al*, 2001). Obtiveram-se reduções na contagem de organismos patogênicos na ordem de 10^4 ,

além de economia de aplicação do coagulante sulfato de alumínio. Na literatura (WHO, 1998), o consumo excessivo de alumínio de águas tratadas tem sido associado ao mal de Alzheimer, doença não potenciada pelo elemento ferro.

Efluentes de lodo ativado convencional, de reator sequencial em batelada, de lagoa facultativa e de digestor anaeróbio foram testados em estação piloto para a inativação pelo íon ferrato(VI) de bactérias patogênicas e de protozoários emergentes, *Cryptosporidium* e *Giardia*, em substituição a compostos de cloro (DE LUCA; DE LUCA; SANTANA *apud* GONÇALVES *et al*, 2003). Obteve-se redução das contagens bacterianas da ordem de 10^4 para dosagens de ferrato(VI), variando entre 3 e 10 mg.L⁻¹. Ao contrário da hipocloração, não foram detectados trihalometanos e ácidos haloacéticos. O íon ferrato(VI) não foi eficiente na inativação de *Cryptosporidium* e *Giardia*, removendo apenas 30% destes organismos, provavelmente por coagulação e sedimentação. De acordo com a literatura, o íon ferrato(VI) tem se mostrado altamente eficiente na inativação de muitos organismos patogênicos resistentes ao cloro e seus compostos (SHARMA, 2007).

Testes de oxidação/coagulação na remoção de poluentes orgânicos danosos à saúde humana em baixas concentrações revelaram que o ferrato(VI) de potássio pode oxidar e remover poluentes prioritários, tricloroetileno e naftaleno de águas de abastecimento (DE LUCA; CHAO; SMALLWOOD, 1983a). As águas tratadas foram negativas à toxicidade avaliada pelo teste de Ames de mutagenicidade (DE LUCA; CHAO; SMALLWOOD, 1983b).

A oxidação em meio líquido altamente eficiente de bisfenol A, um poderoso perturbador da atividade endócrina, foi obtida com baixas doses de Fe(VI) em apenas 60 segundos (LI; LI; GRAHAM, 2005). A potencialidade de remediação ambiental pelo ferrato(VI) foi alvo de recente revisão bibliográfica (JIANG, 2007), que focou as necessidades futuras de pesquisa para baixar o custo e melhorar a estabilidade das soluções de ferrato(VI) para diversos usos. Também, a degradação fotocatalítica de microcistina-LR com dióxido de titânio e ferrato(VI) foi testada, mas os resultados não foram significativamente diferentes de outros testes de oxidação fotocatalítica para esta toxina. Sugeriu-se que a porção aromática da parte Adda da molécula de MC-LR foi modificada pelo ataque do ferrato(VI) e que o anel peptídico da molécula foi aberto ou destruído (YUAN *et al*, 2005). Doses de ferrato de 5,0 até 40 mg.L⁻¹ foram empregadas. No entanto, concentrações tão altas resultam em grandes quantidades de hidróxido de ferro, podendo perturbar o tratamento de águas brutas contaminadas (DE LUCA *apud* DANIEL *et al*, 2001).

Neste trabalho, a eficiência de remoção de microcistina-LR de *Microcystis* sp. pelo ferrato(VI) de potássio foi investigada também com o objetivo de verificar a influência de baixas doses do oxidante, comumente empregadas no pré-tratamento de águas, na eficiência de degradação daquela cianotoxina.

Metodologia

Obtenção e análise do ferrato(VI) de potássio

O ferrato(VI) de potássio utilizado foi obtido por via úmida, pelo método do hipoclorito (THOMPSON *et al.*, 1951). Basicamente borbulha-se cloro em uma solução de NaOH, obtendo-se uma solução concentrada de hipoclorito de sódio, o oxidante do processo; à solução obtida adiciona-se nitrato férrico, produzindo uma solução violeta de ferrato(VI); em seguida, é adicionada uma solução saturada de hidróxido de potássio, precipitando assim o ferrato(VI) de potássio. O sistema descrito na literatura envolve sucessivas alcalinizações para manter o ferro na forma hexavalente, grande controle de temperatura além de sucessivas lavagens com solventes orgânicos ao ferrato(VI) sólido para remover quaisquer impurezas que possam ser oxidadas pelo ferrato(VI), o que diminuiria o rendimento do processo. A verificação da pureza do ferrato(VI) de potássio foi feita conforme o método do cromito. Neste método, a reação do ferrato(VI) com o cromito produz cromato, o qual é convertido em dicromato por acidificação, titulado em seguida com solução padrão de sulfato ferroso, utilizando-se como indicador o dimetilamina sulfonato de sódio. (SCHREYER; THOMPSON; OCKERMAN, 1950). O ferrato(VI) de potássio preparado apresentou sempre uma pureza superior a 90%.

Preparação e manutenção do meio de cultura

O meio de cultura para o cultivo de cianobactérias (Meio ASM1) foi preparado em uma série de soluções-estoque. Os meios foram preparados e armazenados sob refrigeração. O meio de cultura preparado teve o seu pH ajustado em 7 com bicarbonato de sódio, sendo então esterilizado em autoclave. Depois da autoclavagem e de a solução atingir a temperatura ambiente, a cepa tóxica de *Microcystis* sp. foi adicionada. O cultivo foi aerado, mantido em incubadora a uma temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sendo submetido a fotoperíodos de 12 horas, com fonte de radiação comercial (lâmpada de 40 watts). O tempo de cultivo médio até atingir a fase estacionária foi de 20 dias, tendo sido alcançadas concentrações da ordem de 10^6 cel.ml⁻¹.

Extração e quantificação da toxina

A extração da toxina foi feita pelo processo de congelamento/descongelamento do cultivo, que foi realizado três vezes, de modo que ocorresse a lise celular e a liberação das microcistinas intracelulares para o meio. Esse procedimento foi seguido de sucessivas filtrações com membrana de fibra de vidro tipo GF/C de 0,2 μm para separação do material suspenso. Após a homogeneização, os extratos foram divididos em alíquotas de 1.000 mL e mantidos em congelador, a -10°C até o momento de utilização. A concentração de MC-LR das amostras foi determinada utilizando-se o teste ELISA “Beacon microcistina-

placa”, um ensaio rápido, fácil de ser realizado e altamente sensível, especialmente para a MC-LR (YAUN *et al.*, 2005).

Procedimentos realizados para o desenvolvimento dos ensaios

Foram testadas três concentrações de ferrato(VI) de potássio (1,6; 3,0 e 5,0 mg.L⁻¹ como K₂FeO₄), dosadas em pó. Para todos os experimentos, antes e ao final das análises, foram medidos o pH e a temperatura da água (APHA, AWWA, WEF), que permaneceu na faixa de 18 a 22°C. Em todos os testes, pelo método de preparação do ferrato(VI), o pH ficou entre 7,5 e 8,2. A solução contendo MC-LR foi mantida a 20°C durante as 24 horas antecedentes aos ensaios, de modo que todas as amostras estivessem sob condição inicial de temperatura idêntica. Os ensaios foram realizados em frascos de vidro transparente com capacidade para 250 mL. Durante o procedimento, a solução foi colocada em agitação lenta. As coletas foram realizadas após 30 minutos de contato entre os oxidantes e o extrato bruto filtrado contendo a toxina. Posteriormente, para a dose de 5 mg.L⁻¹ de ferrato(VI), foi analisada a cinética de decaimento da MC-LR ao longo de diferentes tempos de contato: 5, 10, 20 e 30 minutos. Os frascos empregados para a coleta das amostras eram de vidro na cor âmbar (uma vez que, no escuro, a microcistina apresenta maior estabilidade), com capacidade de 15 mL. Em cada amostragem foram coletados 10 mL da solução.

Após os ensaios de cinética de oxidação sob condições controladas, foram realizados testes de jarros, procedimento padrão em testes de tratabilidade de água para consumo humano. O ferrato(VI) de potássio, ao cumprir sua função oxidante, gera também um coagulante, podendo funcionar como ajudante de floculação em estações de tratamento de água e de esgotos.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata para reduzir a possibilidade de erros, uma vez que foram utilizadas baixas concentrações de microcistina-LR, na faixa de valores encontrados em ambientes lênticos. Os resultados apresentados mostram, portanto, o valor médio de três ensaios.

Resultados

O pH e a temperatura da água, medidos durante os experimentos, apresentaram-se na faixa de 7,5 a 8,2 e de 18 a 22°C, respectivamente.

A cinética de oxidação da MC-LR, a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, pela dosagem de 1,6 mg.L⁻¹ de ferrato(VI) é apresentada na Figura 2. Valores em torno de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de cianotoxinas são detectados em alguns pontos do Lago Guaíba, na frente de Porto Alegre (RS), no verão, havendo picos de até 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Esta dosagem de 1,6 mg.L⁻¹ de ferrato(VI) espelha dosagens de pré-cloração empregadas em muitas estações de tratamento de água no Brasil.

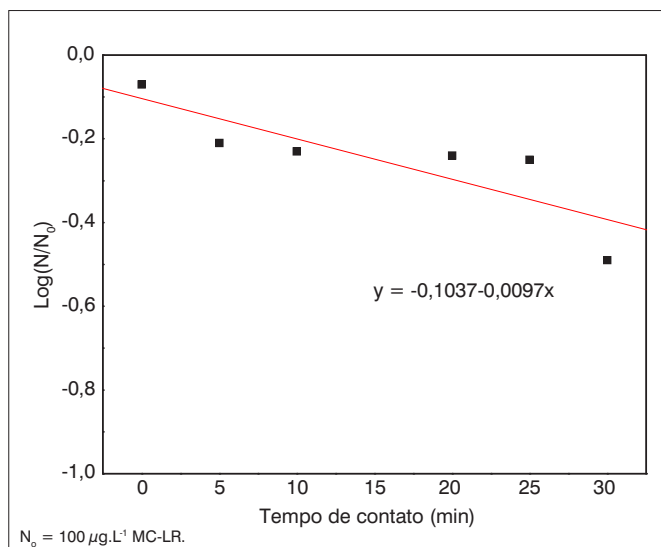


Figura 2 – Cinética de oxidação de MC-LR com K_2FeO_4 a $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$

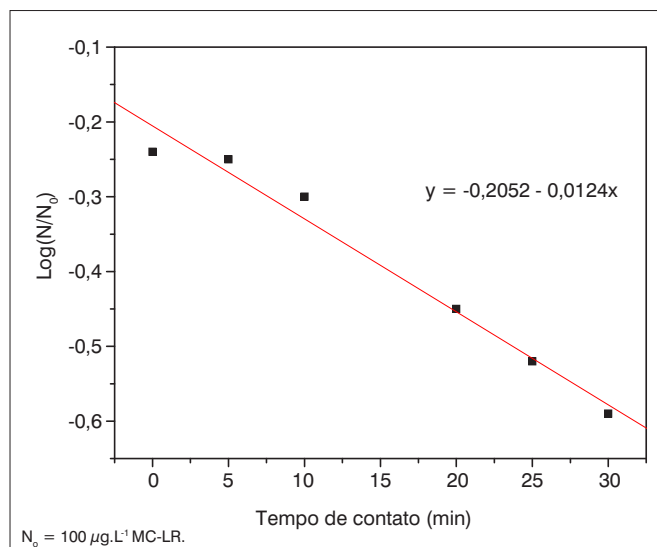


Figura 3 – Cinética de oxidação de MC-LR com K_2FeO_4 a $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$

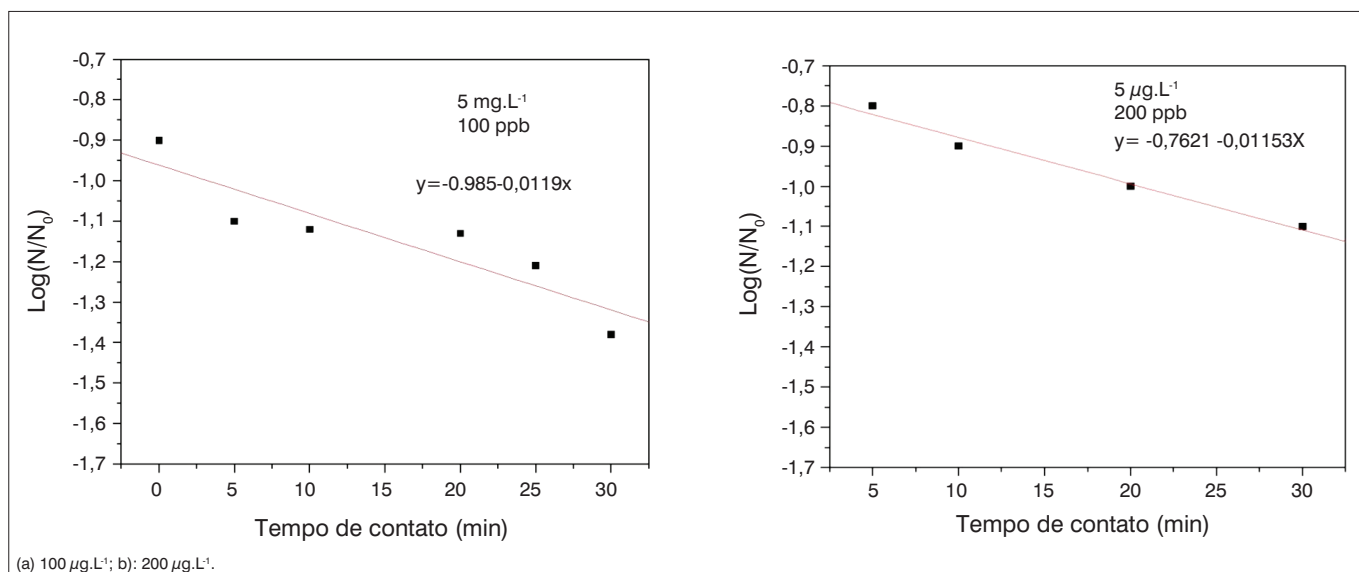


Figura 4 – Comparação da cinética de oxidação de pseudo-primeira ordem do ferrato(VI) em concentração de 5 mg.L^{-1} , em relação à microcistina-LR

Uma análise comparativa dos resultados apresentados nas Figuras 2 e 3 sugere que houve influência do aumento da dosagem de ferrato(VI), pois ao passo que cresce a razão oxidante:toxina de 16:1 para 30:1, aumenta a constante da taxa de reação, de $0,010$ para $0,012 \text{ min}^{-1}$. No entanto, na Figura 4, onde a razão é de 50:1 e 25:1, respectivamente, as constantes de reação têm valores semelhantes, sugerindo que na faixa de concentração de MC-LR testada, 100 e 200 µg.L^{-1} , a relação oxidante:contaminante não tem significância.

A cinética de remoção da microcistina pela dose de $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e concentrações de 100 e 200 µg.L^{-1} de microcistina-LR é apresentada na Figura 4. A constante da taxa de reação para cinética de pseudo-primeira ordem foi de $0,012 \text{ min}^{-1}$ para 100 µg.L^{-1} e para 200 µg.L^{-1} . Ainda que os dados para a concentração de 100 µg.L^{-1} sejam mais dispersos, essa similaridade de constantes atesta a rigorosidade do trabalho. A meia-vida para essa constante é de 52,4 minutos.

Resultados da percentagem de remoção de microcistina-LR pelas três dosagens de ferrato(VI) são apresentados na Figura 5. De acordo com esta figura, para 100 µg.L^{-1} de microcistina-LR, verifica-se que a maior dosagem de ferrato(VI) apresentou eficiências de oxidação de 90% a partir do tempo de 5 minutos. Para as menores dosagens, mesmo com grandes tempos de detenção típicos de tanques de mistura rápida e floculação, a eficiência de oxidação não foi tão alta. Esse incremento na eficiência de oxidação se mostrou razoavelmente proporcional, pois para aproximadamente o triplo da dosagem houve um aumento médio na eficiência de 27% ao final de 30 minutos de contato para as concentrações de 1,6 e $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ do oxidante.

Constatou-se também que a concentração de MC-LR foi decrescendo de acordo com o aumento do tempo de contato. Esses resultados também condizem com os da literatura (SHARMA, 2007).

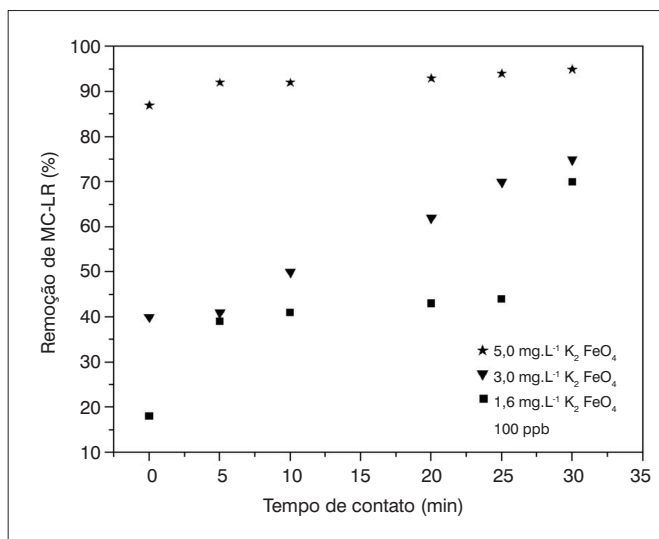


Figura 5 – Percentagens de remoção de microcistina-LR associadas às variações de doses do oxidante e ao tempo de reação

Na Figura 6 são apresentados os resultados dos ensaios de oxidação para a dosagem de 200 µg.L⁻¹ de microcistina-LR em tempos de detenção de 30 minutos. A média de remoção de microcistina-LR, para a concentração de 1,6 mg.L⁻¹ de ferrato(VI), foi de 87% ao passo que a remoção média para a dose de 5,0 mg.L⁻¹ foi de 97 %, média de seis testes.

Testes de jarros são empregados para testes de tratabilidade de água. Simulam as operações de mistura rápida e floculação, nas quais se dá a pré-desinfecção e oxidação de alguns compostos orgânicos presentes em baixa concentração, preparando a água para as operações e processos subsequentes.

Nos testes de jarros (Figura 7), constatou-se que o tempo de contato em mistura lenta influencia na degradação de MC-LR, sendo proporcional a este. Verificou-se também que a eficiência média aumentou de aproximadamente 77 a 94% para um tempo de contato que variou entre 15 e 60 minutos e uma dose de 5,0 mg.L⁻¹. Quando se realiza teste de jarros, não se tem a mistura tão perfeita quanto nos frascos de avaliação da cinética de oxidação. Apesar desta ineficiência de mistura, os resultados dos testes cinéticos foram estatisticamente semelhantes, de acordo com o teste *t* de Student.

Os testes de jarros mostraram que até 90% de remoção de MC-LR pode ser obtida em tempos normais de estações de tratamento de água, aplicando-se ferrato(VI) no tanque de mistura rápida e na operação de floculação. Em substituição à pré-cloração, tem-se o efeito da desinfecção (DE LUCA *apud* DANIEL *et al*, 2001) aliada ao efeito da destruição da microcistina-LR.

Conclusões

Em contraponto à literatura, baixas dosagens de ferrato(VI) oxidaram mais que 90% de microcistina-LR nas concentrações destas

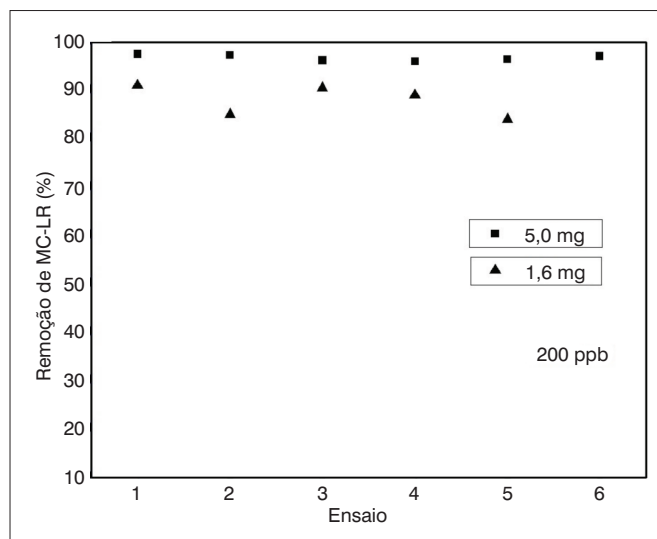


Figura 6 – Resultados dos Ensaios de Oxidação com 200 µg.L⁻¹ de MC-LR. Tempo de detenção de 30 minutos

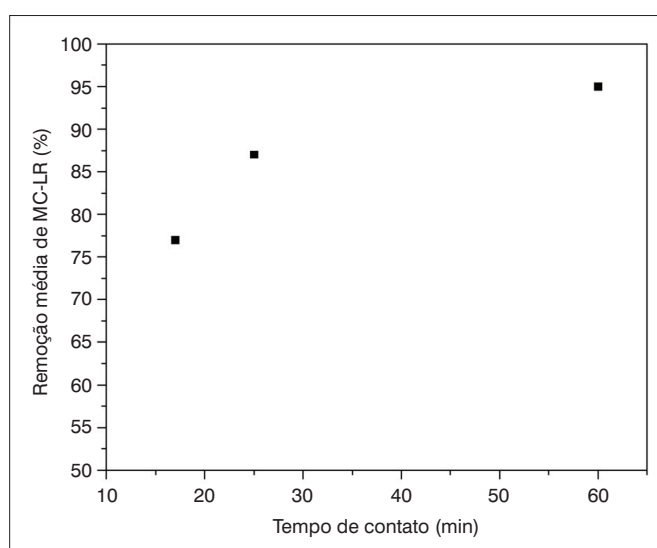


Figura 7 – Eficiência de remoção de 100 µg.L⁻¹ de MC-LR pela oxidação com 5 mg.L⁻¹ de K₂FeO₄ em testes de jarros

toxinas encontradas nos ambientes lênticos nacionais. A constante da taxa de reação de pseudo-primeira ordem teve valor médio de 0,012 min⁻¹, o que sugere uma meia-vida de 52 minutos. Obtiveram-se altas percentagens de remoção de MC-LR, de 70 a 95% em tempos de detenção de 30 minutos, dependendo da dosagem de ferrato(VI). É possível, pelos resultados de testes de jarros simuladores das condições de câmara de mistura rápida e de floculação, atingir 90% de remoção desta cianotoxina, o que mostra que o íon ferrato(VI) é bastante promissor como coadjuvante no tratamento de águas de abastecimento. O uso deste oxidante à base de ferro, oxigênio e potássio pode ser mais um processo alternativo de remoção de cianotoxinas extracelulares, mantendo os níveis de toxinas de cianobactérias abaixo do padrão de potabilidade de 1 µg.L⁻¹.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido com suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e projetos (FINEP) e Caixa

Econômica Federal (CEF), dentro do PROSAB IV, tema 1, através de uma colaboração entre o Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS e o Laboratório de Águas da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC/RS). A essas entidades o nosso agradecimento pelo apoio institucional.

Referências

- APHA, AWWA, WEF. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 21st ed. Washington, DC: APHA, 2005.
- DANIEL, L.A. *et al.* (Coord.). *Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável*. Rio de Janeiro: ABES, 2001.
- DE LUCA, M.A.; DE LUCA, S.J.; SANTANA, M.A. Síntese eletroquímica do íon ferrato(VI). *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 420-424, 2003.
- DE LUCA, S.J.; CHAO A.C.; SMALLWOOD, C. Removal of organic priority pollutants by oxidation-coagulation. *Journal ASCE*, v. 109, n. 1, p. 36-46, 1983a.
- _____. Ames test of ferrate treated water. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, v. 109, n. 5, p. 1159-1167, 1983b.
- DEDUSCHENKO, S.K. *et al.* On the possible existence of unusual higher oxidation states of iron in the Na---Fe---O system. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 262, p. 78-80, 1997.
- GONÇALVES, R.F. *et al.* (Coord.). Outros processos de desinfecção. In: GONÇALVES, R.F. *Desinfecção de efluentes sanitários*. Rio de Janeiro: PROSAB/FINEP/ABES, 2003. p. 389-408.
- HOEGER, S.J.; HITZFELD, B.C.; DIETRICH, D.R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants. *Toxicology and Applied Pharmacology*. v. 203, n. 3, p. 231-242, 2005.
- JIANG, J.Q. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation. *Journal of Hazardous Material*, v. 146, n. 3, p. 617-623, 2007.
- LI, C.; LI, X.Z.; GRAHAM, N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere*, v. 61, n. 4, p. 537-543, 2005.
- SCHREYER, J.M.; THOMPSON, G.W.; OCKERMAN, L.T. Oxidation of chromium (III) with potassium ferrate (VI). *Analytical Chemistry*, n. 22, p. 1426-1427, 1950.
- SHARMA, V.K. Disinfection performance of ferrate(VI) in water and wastewater: a review. *Water Science & Technology*, v. 55, n. 1-2, p. 225-232, 2007.
- _____. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*, v. 6, n. 2, p. 143-146, 2002.
- THOMPSON, G.V.; OCKERMANN, L.T.; SCHREYER, J.M. Preparation and Purification of Potassium Ferrate(VI). *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 1379-1381, 1951.
- WHO (World Health Organization). *Guidelines for drinking-water quality*. 2 ed. Geneva: WHO, 1998.
- WOOD, R.H. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion. *Journal of the American Chemical Society*. v. 80, p. 2038-2041, 1958.
- YUAN, B.L. *et al.* Fe(VI)-assisted photocatalytic degrading of microcystin-LR using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology-A: Chemistry*, v. 178, n. 1, p. 106-111, 2006.