



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

AMANDA DA SILVA BARBOSA

**REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS
SUPERFICIAIS COM USO DE FILTRO DOMÉSTICO SEGUIDO DE
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (UV/H₂O₂)**

CAMPINA GRANDE - PB

MAIO/ 2018

AMANDA DA SILVA BARBOSA

**REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS
SUPERFICIAIS COM USO DE FILTRO DOMÉSTICO SEGUIDO DE
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (UV/H₂O₂)**

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

Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos

ORIENTADORES:

PROF^a DRA. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS

PROF^o DR. WILTON SILVA LOPES

CAMPINA GRANDE – PB

MAIO/ 2018

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na 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 do trabalho.

B238r Barbosa, Amanda da Silva.

Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina-Lr de águas superficiais com uso de filtro doméstico seguido de processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂) [manuscrito] : / Amanda da Silva Barbosa. - 2018.

71 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação : Profa. Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos, Departamento de Biologia - CCBS."

"Coorientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Microcystis aeruginosa. 2. Cianobactérias. 3. Processo Oxidativo Avançado. 4. Microcistina-LR.

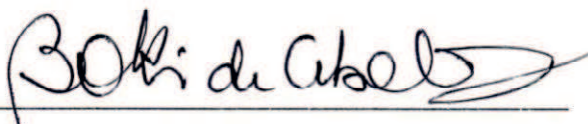
21. ed. CDD 628.162

AMANDA DA SILVA BARBOSA

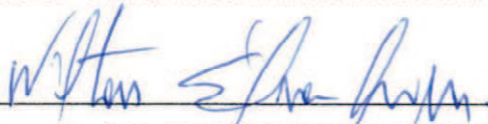
**REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* E MICROCISTINA-LR DE ÁGUAS
SUPERFICIAIS COM USO DE FILTRO DOMÉSTICO SEGUIDO DE
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (UV/H₂O₂)**

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

Aprovada em 30 / 05 /2018



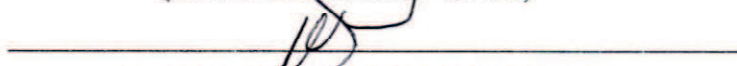
Prof^a Dra. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS
(Orientadora- Universidade Estadual da Paraíba- UEPB)



Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES
(Orientador- Universidade Estadual da Paraíba- UEPB)



Prof. Dr. ALDRE JORGE MORAIS BARROS
(Examinador Externo- UFCG)



Prof. Dr. VALDERI DUARTE LEITE
(Examinador Interno- Universidade Estadual da Paraíba- UEPB)

Dedicatória

*Á Deus onipotente e a Nossa
Senhora, que me fortalecem diante
de todas as adversidades.*

AGRADECIMENTOS

À Deus e Nossa Senhora, por terem me concedido saúde, força e disposição, por terem tranquilizado o meu espírito nos momentos mais difíceis da minha trajetória acadêmica até então.

A minha filha Sarah Maria, por tornar os meus dias mais felizes, com seu sorriso encantador, me fazendo forte e persistente, esquecendo-me das adversidades.

Ao meu esposo, Mailson Augusto, por todo carinho, atenção e dedicação, que foram essenciais para meu desempenho na pesquisa.

Aos meus pais, Juliana e Djalma, e meus irmãos, por toda orientação e cuidado. Agradeço por entenderem cada momento de ausência. Pelos cuidados com minha filha no momento que precisava estudar.

A minha orientadora, professora Beatriz, por seus ensinamentos e contribuições na minha formação. Agradeço muito pelas oportunidades, conselhos, atenção e compreensão para comigo. Por toda sua dedicação, meu muito obrigada!

A meu orientador, Prof^o. Wilton Lopes pelos ensinamentos, disponibilidade em ajudar, esclarecer dúvidas e dar sugestões.

A Maria Virginia, que foi muito mais que amiga, me encorajando, dando força me incentivando na pesquisa e na vida, não tenho palavras para te agradecer.

A todos os meus amigos de mestrado em especial Anna Paula e Ediano pela amizade construída, e ao grande amigo Josivaldo, que foi um excelente companheiro de pesquisa, contribuindo para que tudo desse certo.

Ao Técnico Vanderley e a Pós- Doutoranda Catarina, pela disponibilidade de ajudar, pelos ensinamentos e atenção, muito obrigada!

A Danielle Torres pela confiança e, sobretudo pela amizade.

Aos meus sogros, Maria e Mailson, sempre com bons conselhos, palavras de apoio, incentivo.

Ao Programa e a todos os professores da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

A Universidade Estadual da Paraíba, pelo acolhimento e implantação da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

À CAPES pela concessão da bolsa e à FINEP por ter subsidiado a pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte dessa caminhada, meu muito obrigada!

RESUMO

A presença de cianobactérias produtora e cianotoxinas tem efeitos negativos nos corpos hídricos em particular nos destinados ao abastecimento público devido ao efeito nocivo dessas substâncias à saúde humana e de animais. Em geral as cianotoxinas não são removidas pelas tecnologias convencionais de potabilização de água, fato alarmante, visto que muitas pessoas, principalmente de comunidades rurais fazem uso da água sem nenhum tratamento prévio. O presente trabalho buscou avaliar a eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e da toxina microcistina-LR (MC-LR) de um sistema constituído por dois sistemas de filtros domésticos com dois tipos diferentes de elementos filtrantes: F1- com velas compostas de camadas sucessivas de Caulim, filito, PVC composto, resinas termoplásticas, apresentando parede microporosa com poros de 1,0 µm e o F2- com velas compostas de camadas sucessivas de Caulim, Filito, Prata coloidal, Carvão ativado, Aço inox, PVC, Hot Melt, apresentando parede microporosa com poros de 0,5 µm, seguido por reator fotocatalítico (UV/H₂O₂). A pesquisa foi conduzida em três etapas: I: coleta de água bruta (AB) no reservatório Saulo Maia; cultivo de células de *M. aeruginosa* II: preparação da água de estudo (AE) que consistiu na adição de cultivo de células lisadas de *M. aeruginosa* na AB previamente coletada (AB). Em seguida foram realizadas as filtrações de AE pelo sistema F1 e pelo F2; III: aplicação, nos efluentes de F1 (AEF1) e de F2 (AEF2), de processo oxidativo avançado (POA - UV/H₂O₂) utilizando um reator fotocatalítico. Foram realizados 6 ensaios, para cada efluente dos filtros domésticos, com diferentes dosagens de H₂O₂ (5, 25, 50, 100, 500, 1000 mg/L) e tempos em AEF1 e AEF2 de 1, 2,5, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. Os resultados mostraram que a filtração, em ambos os filtros (F1 e F2) foi eficiente na remoção de cor (100%), turbidez (99%) e fósforo (40%). As águas filtradas provenientes de F2 apresentaram redução de 68% de células de *M. aeruginosa* e de 46% as de F1. Não foi satisfatória a remoção de MC-LR durante a filtração pelos dois tipos de velas: Os valores residuais foram de 1,9 µg/L em AEF1 e de 1,7 µg/L em AEF2. Aplicando-se POA (H₂O₂ /UV), a melhor dosagem de H₂O₂ no AEF1 foi 500 mg/L para o tempo de oxidação de 60 minutos, condições que permitiram atingir a menor concentração de MC-LR nesse efluente (de 0,98 µg/L) pós tratamento oxidativo. No entanto, nessas condições, os valores de turbidez foram superiores ao valor máximo permitido pela portaria de consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde anexo XX de 1,0 uT, enquanto que para o efluente AEF2 a menor concentração de MC-LR (de 0,6 µg/L) foi obtida com a dosagem de 1.000 mg/L de H₂O₂ e tempo de oxidação de 60 minutos. O sistema de tratamento proposto, de filtração por filtros domésticos seguidos da aplicação de POA (UV/H₂O₂) mostra-se altamente eficiente na eliminação de *M. aeruginosa* e da toxina MC-LR, independente do tipo do meio filtrante utilizado.

Palavras-chave: Microcistina-LR; *M. aeruginosa*; Filtro Doméstico; Processo Oxidativo Avançado.

ABSTRACT

The presence of productive cyanobacteria and cyanotoxins has a negative effect on water in particular in food for the absorption of human and human energy. In general, cyanotoxins are not removed by water energy waves, alarming fact, as people are warmer, water currents are not treated. The present study aimed to evaluate the efficiency of the removal of *Microcystis aeruginosa* and Microcystin-LR (MC-LR) cells from a system consisting of two filtration systems of two different types of filter elements: F1- with candles composed of successive layers of Kaolin, phyllite, composite PVC, thermoplastic resins, microporous wall collection with 1.0 μm pores and F2- with candles composed of successions of Kaolin, Filito, Colloidal Silver, Activated Carbon, Stainless Steel, PVC, Hot Melt, microporous wall with 0.5 μm pores, followed by photocatalytic reactor (UV / H₂O₂). The research was carried out in three stages: I: raw water (AB) collection in the Saulo Maia reservoir; Calculation of *M. aeruginosa* II cells: study water preparation (AE) which consisted of the supplementation of lysed cells of *M. aeruginosa* in AB. In a following were then the AE filtrations by the F1 system and F2; III: application of advanced oxidative process (POA - UV / H₂O₂) to the effluents of F1 (AEF1) and F2 (AEF2) using a photocatalytic reactor. Six assays were carried out for each domestic filter effluent with different dosages of H₂O₂ (5, 25, 50, 100, 500, 1000 Mm) and AEF1 and AEF2 times of 1, 2, 5, 5, 15, 30, 45 and 60 minutes. The results of the filtration in both filters (F1 and F2) were efficient in the removal of color (100%), turbidity (99%) and phosphate (40%). As the filtered molecules from F2 decreased from 68% of *M. aeruginosa* cells to 46% from those of F1. Residual values were 1.9 $\mu\text{g} / \text{L}$ in AEF1 and 1.7 $\mu\text{g} / \text{L}$ in AEF2. The use of POA (H₂O₂ / UV), a better dosage of H₂O₂ in AEF1 was 500 mM for the oxidation time of 60 minutes, allowing a lower concentration of MC-LR in this effluent (0.98 $\mu\text{g} / \text{L}$) after oxidative treatment. However, turbidity values are higher than 1.0%, while for AEF2 effluents and lower concentration of MC-LR (0.6 $\mu\text{g} / \text{L}$) was obtained with a dosage of 1000 mM H₂O₂ and oxidation of 60 minutes. The proposed treatment system for adhesive adsorption filtration is indicated for the application of PAM (UV / H₂O₂) and is effective in the elimination of *M. aeruginosa* and MC-LR toxin, regardless of the type of media used.

Keywords: Microcystin-LR; *Microcystis aeruginosa*; Domestic Filter; Advanced Oxidative Process

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral da microcistina – LR.....	21
Figura 2. Fluxograma geral da metodologia da fase experimental.....	36
Figura 3. Mapa de localização do reservatório de estudo.....	37
Figura 4. Esquema de repicagem do inóculo.....	40
Figura 5. Sistema Experimental: 1. Filtro doméstico. 2. Recipiente de água 3. Reator fotocatalítico 4. Recipiente de água.....	42
Figura 6. Filtros domésticos utilizados na Etapa I.....	43
Figura 7. Dimensões do reator fotocatalítico.....	44
Figura 8. Variação do pH em função do tempo de oxidação em reator fotocatalítico utilizando (UV/ H ₂ O ₂) nos efluentes de AEF1.....	53
Figura 9. Variação do pH em função do tempo de oxidação em reator fotocatalítico utilizando (UV/ H ₂ O ₂) nos efluentes de AEF2.....	54
Figura 10. Variação do potencial redox em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H ₂ O ₂) no efluente AEF1.....	55
Figura 11. Variação do potencial redox em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H ₂ O ₂) no efluente AEF2.....	56
Figura 12. Concentração de Cor no efluente AEF1 após oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H ₂ O ₂).....	57
Figura 13. Valores de Turbidez no efluente AEF1 após oxidação no reator fotocatalítico (UV/H ₂ O ₂).....	57
Figura 14. Valores de Turbidez no efluente AEF2 após oxidação no reator fotocatalítico (UV/H ₂ O ₂).....	58
Figura 15. Variação da concentração de microcistina-LR em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H ₂ O ₂) no efluente AEF1.....	59
Figura 16. Variação da concentração de microcistina-LR em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H ₂ O ₂) no efluente AEF2.....	60

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Classificação típica dos principais Processos Oxidativos Avançados.....	30
Tabela 2: Vantagens e desvantagens do processo fotocatalítico UV/H ₂ O ₂	33
Tabela 3: Parâmetros de caracterização de AB, AE, AEF1 e AEF2 e métodos utilizados.....	37
Tabela 4: Soluções do meio de cultura ASM-1.....	41
Tabela 5: Parâmetros de caracterização da qualidade das águas efluentes do reator fotocatalítico.....	44
Tabela 6: Caracterização físico-química da água base (AB) proveniente do reservatório Saulo Maia/AREIA/PB.....	46
Tabela 7: Diversidade fitoplancônica e concentração de células de <i>M. aeruginosa</i> e da toxina MC-LR na água do Reservatório Saulo Maia nos três dias de coleta.....	47
Tabela 8: Caracterização da Água de Estudo.....	50
Tabela 9: Caracterização físico-química dos efluentes AEF1 e AEF2.....	51
Tabela 10: Caracterização biológica dos efluentes AEF1 e AEF2.....	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Valores Máximos Permitidos das concentrações de diferentes cianotoxinas adotados para o monitoramento de água potável em diversos países para águas destinadas ao consumo humano.....	26
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB- Água Bruta

AE- Água de Estudo

AEF1- Água efluente do F1

AEF2- Água efluente do F2

ADDA- 3-amino-9- metoxi-10-fenil-2,6,8, trimetildeca-4,6-ácido dienóico

CAGEPA- Companhia de Água e Esgoto da Paraíba

CLAE/EM- Cromatografia Líquida associada à Espectrometria de Massa

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT: Carbono Orgânico Total

ELISA- Ensaio de Imunoabsorção Ligado a Enzima

ETA- Estação de Tratamento de Água

EXTRABES- Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários

F1: Filtro de Caullim

F2: Filtro de Carbono Ativado e Prata coloidal

HPLC- Cromatografia Líquida de Alta Resolução

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IMETRO- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

LAQUISA- Laboratório de Química Sanitária Ambiental

LR- Leucina-Argenina

MC- Microcistina

MDHA: N-metildehidroalanina

OMS- Organização Mundial da Saúde

pH- Potencial Hidrogeniônico

POA- Processo Oxidativo Avançado

RR- Arginina- Arginina

STX- Saxitoxina

UEPB- Universidade Estadual da Paraíba

VMP- Valor Máximo Permitido

YA- Tirosina- Alanina

YR- Tirosina- Arginina

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	13
2.OBJETIVOS.....	16
2.1 Geral.....	16
2.2 Específicos.....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Cianobactérias, cianotoxinas e suas implicações.....	17
3.2 Detecção e quantificação de cianotoxina.....	22
3.2.1ELISA (Ensaio de Imunoabsorção Ligado a Enzima).....	22
3.2.2 HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Resolução).....	23
3.2.3 Cromatografia Líquida associada à Espectrometria de Massa.....	23
3.3 Legislação: padrões nacionais para cianotoxinas em águas destinadas ao consumo humano.....	24
3.4 Tecnologias de tratamento de água com remoção de cianotoxina.....	25
3.5 Filtração doméstica.....	26
3.6 Processos Oxidativos Avançados (POAS) no tratamento de água.....	28
3.7 Processo Oxidativo Avançado UV/ H ₂ O ₂	29
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1. Considerações gerais.....	34
4.2. Coleta, armazenamento e caracterização da água base (AB) e da água de estudo (AE).....	36
4.2.1. Análise Quantitativa da <i>M. aeruginosa</i>	37
4.3.Cultivo de <i>M. aeruginosa</i>	38
4.4 Extração da microcistina-LR.....	40
4.5. Quantificação da MC-LR.....	40
4.6. Preparação da água de estudo (AE).....	40
4.7.Sistema Experimental.....	41
4.8.Procedimento.....	41
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Caracterização da Água Bruta (AB).....	45
5.2 Caracterização da Água de Estudo (AE).....	48
5.3 Caracterização dos efluentes AEF1 e AEF2.....	49
5.4 Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando UV/H ₂ O ₂	52
5.4.1 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	52
5.4.2 Potencial redox (mV).....	53
5.4.3 Cor aparente (uH).....	55
5.4.4 Turbidez (uT).....	56
5.4.5 Microcistina-LR.....	57
6.0. CONCLUSÃO.....	58
7.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1. INTRODUÇÃO

O excesso de nutrientes em ambientes hídricos, principalmente compostos ricos em fósforo e nitrogênio provenientes do uso de fertilizantes agrícolas e de lançamento de águas residuárias sem tratamento, aliado as urbanizações desordenadas são as causas principais da eutrofização de origem antrópica. Ambientes aquáticos eutrofizados se caracterizam pelo crescimento exuberante de macrófitas, algas e cianobactérias que alteram o aspecto e a qualidade da água com a consequente perda das condições paisagísticas e de lazer, e dificultam o tratamento de potabilização.

As florações ou “blooms” de cianobactérias são de grande preocupação nos reservatórios destinados ao consumo humano porque além de formar densas camadas verdes na superfície da água que impedem a penetração da luz e sua oxigenação com a consequente morte e decomposição de diversos organismos, numerosas espécies são produtoras de potentes toxinas que atingem a biota aquática e são magnificadas e bioacumuladas ao longo de teias e cadeias alimentares atingindo os seres humanos.

As cianotoxinas conhecidas apresentam três alvos principais nos animais e no homem: o fígado (hepatotoxinas), o sistema nervoso (neurotoxinas) e a pele (dermatotoxinas). Dentre as cianobactérias toxigênicas, *Microcystis aeruginosa* produtora de microcistinas hepatóxica foi a primeira espécie dominante observada nos reservatórios nordestinos, em particular cepas produtoras de microcistina-LR, uma das 70 variantes dessa toxina conhecidas até o presente (CARMICHAEL *et al.*, 2001)

Dados do IBGE (2008) mostram que 71% da população nordestina recebe água tratada, e, portanto 29% usa água imprópria para consumo. Une-se a essa preocupação o fato das cianotoxinas não serem totalmente removidas no tratamento convencional de potabilização (coagulação química, floculação, sedimentação e filtração rápida seguida de cloração) que é aplicado na maioria das Estações de Tratamento de água do país, sendo necessárias etapas adicionais para sua eliminação ou uso de novas tecnologias que promovam sua remoção total ou pelo menos que permitam atingir facilmente e com baixo custo a concentração máxima permitida pelo padrão de potabilidade, (BERNARDO; DANTAS, 2005; DRIKAS *et al.*, 2009) que deve ser inferior de $1\mu\text{g.L}^{-1}$, como estabelecido na Portaria de Consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde, em seu anexo XX.

Numerosas famílias que não dispõem de água tratada buscam alternativas simples e econômicas para melhorar a qualidade da água de beber. Destaca-se a filtração com uso dos filtros domésticos de barro ou cerâmica, que possuem em seu interior velas porosas filtrantes que eliminam ou retiram significativamente microrganismos, a cor da água e partículas em suspensão que causam turbidez, entre outros componentes das águas brutas.

No Brasil, e em particular no nordeste, os filtros cerâmicos domésticos são utilizados em numerosas comunidades de zonas rurais, em especial naquelas não dotadas de sistemas coletivos de abastecimento de água. Mesmo em áreas urbanas desenvolvidas, numerosas famílias costumam filtrar a água tratada para tirar o cloro residual livre ou porque não há garantias ou não acreditam na qualidade da água tratada fornecida (GUSMÃO, 2008).

Um tratamento unificado à filtração doméstica nos filtros de barro pode ser eficiente na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, e dentre eles, podem ser utilizados processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs são sistemas reacionais que permitem a destruição, em temperatura ambiente, das mais variadas moléculas orgânicas, incluídas as recalcitrantes.

Os POAs são classificados em processos homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação. Os sistemas heterogêneos são caracterizados pelo uso de catalisadores sólidos, e um bom exemplo é a fotocatalise heterogênea que utiliza o dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador, enquanto os sistemas homogêneos envolvem o uso de oxidantes como ozônio, ferro e peróxido de hidrogênio (ABDESSALEM *et al.*, 2010; KLAMERTH *et al.*, 2011; NAVARRO *et al.*, 2010; PONTES e PINTO, 2011).

Nesses sistemas o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) participa como principal agente oxidante, permitindo a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de grande impacto ambiental. Um dos POAs mais utilizados para remoção de microcistinas é o sistema fotocatalítico homogêneo UV/ H_2O_2 , que consiste na formação de radicais hidroxila através da fotólise do peróxido de hidrogênio utilizando radiação ultravioleta. O uso desse processo oferece vantagens tais como: o H_2O_2 é um oxidante comercial muito acessível, apresenta alta solubilidade em água, termicamente estável e pode ser armazenado no próprio local, desde que os devidos cuidados sejam respeitados (deve ser armazenado em recipientes originais ou em tanques especialmente concebidos) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Considerando o aumento populacional e os sistemas produtivos atuais que usam intensivamente e extensamente áreas urbanas e rurais produzindo elevada quantidade de resíduos que estimulam a proliferação de cianobactérias com potencial toxigênico o qual representa uma real ameaça as populações abastecidas torna-se necessário o uso de tecnologias alternativas que visem remover células de cianobacterias e suas toxinas. Um alvo de elevada importância para intoxicações com cianotoxinas são, principalmente, as populações de comunidades rurais, que a maioria das vezes não possuem acesso a água tratada e, quando tratada, o tratamento esta restrito á desinfecção, que não sempre remove as cianotoxinas.

Nesse contexto, a aplicação de tecnologias inovadoras simples, sustentáveis e de baixo custo no tratamento caseiro de água para beber pode ser uma solução alternativa para o tratamento das águas com cianotoxinas que serão consumidas por populações que não possuem acesso a água tratada. Sendo assim, um sistema constituído por filtro doméstico de cerâmica seguido por um reator fotocatalítico (UV/H₂O₂) mostra-se atraente para a remoção de células de *M. aeruginosa* e da toxina MC-LR, e uma vez conhecida sua eficiência pode-se tornar um sistema de grande utilidade para fornecer águas própria para consumo humano.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Avaliar a eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e da toxina microcistina-LR (MC-LR) de um sistema constituído por dois filtros domésticos de cerâmica com dois tipos diferentes de elementos filtrantes (caullim e carbono ativado/prata) seguido por reator fotocatalítico (UV/H₂O₂).

2.2. ESPECÍFICOS

- Comparar a eficiência de dois tipos de elementos filtrantes (sendo um deles composto de caullim e outro composto de carbono ativado e prata coloidal) na remoção de células de *M. aeruginosa* e da toxina MC-LR em água proveniente do reservatório Saulo Maia/Areia-PB inoculada com a toxina citada.
- Analisar o desempenho de um reator fotocatalítico na remoção de células de *M. aeruginosa* e MC-LR utilizando radiação UV e H₂O₂.
- Comparar os resultados do reator fotocatalítico utilizando UV/H₂O₂ com os dois tipos de elementos filtrantes na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e da toxina microcistina-LR (MC-LR).
- Definir a melhor dosagem de H₂O₂ e o melhor tempo de aplicação de UV (15 w) para remoção da MC-LR.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Cianobactérias, cianotoxinas e suas implicações

As cianobactérias são microrganismos procariontes com metabolismo autotrófico fotossintético oxigênico, ou seja, com liberação de oxigênio molecular. Suas origens remontam a aproximadamente 2,8 a 3 bilhões de anos atrás, com evidências fósseis denominadas estromatólitos (CALIJURI *et al.*, 2006; MADIGAN *et al.*, 2012). Desde as últimas décadas do século passado são alvo de numerosos estudos devido a graves problemas de saúde pública associados às suas florações com produção de cianotoxinas em corpos aquáticos destinados ao consumo humano (CHARMICHEL *et al.*; 2001; CORAL *et al.*, 2014).

As florações de cianobactérias têm aumentando rapidamente nas últimas décadas nos mananciais ao redor do mundo sob efeito da eutrofização, consequência dos usos múltiplos desses reservatórios, das descargas de águas residuais mal tratadas de uma população cada vez mais numerosa assim como pelo escoamento de bacias hidrográficas ocupadas sem planejamento com criação de gado e agricultura e pelas mudanças climáticas como as secas prolongadas. Em seu conjunto esses fatores deterioram a qualidade da água e impedem o dificultam o uso ao qual foram destinadas (BECKER; *et al.*, 2009; SOARES *et al.*, 2009). Nos reservatórios destinados a fornecer água para consumo humano essas alterações significam grande risco à saúde pública visto que nas florações de cianobactérias proliferam espécies produtoras de cianotoxinas que não são totalmente eliminadas através do sistema convencional de tratamento de água (DI BERNADO, DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

As cianobactérias em crescimento exuberante (florações ou blooms) afetam o equilíbrio do ambiente aquático e sua biota ao formar uma camada superficial verde e densa que se estende por vários centímetros de profundidade e reduz a transparência da água dificultando a passagem de luz na coluna de água o qual diminui a oxigenação nas zonas inferiores e provoca a mortandade de peixes, e o ambiente anaeróbio estimula o crescimento da microbiota decompositora fermentativa que libera gases tóxicos e de mau cheiro, entre outras consequências.

As alterações das características da água dificultam seu tratamento nas estações

de tratamento convencional e água (ETAs) devido ao excesso de células que colmatam rapidamente os filtros de areia além de requerer maiores consumos de reagentes na adequação do pH da água e para a coagulação (Di BERNADO; DANTAS, 2005; LAPOLLI *et al.*, 2010), além dos riscos associados à presença de cianotoxinas que não são eliminadas com esse sistema de tratamento e precisam de processo avançados para sua remoção (LIBÂNIO, 2010, METCALF; EDDY, 2012).

As cianotoxinas afetam aos seres vivos e alteram as teias e cadeias alimentares, até atingirem os seres humanos (CARMICHAEL, 1994; APELDOORN *et al.*, 2007; WEIRICH *et al.*, 2014). Episódios de florações de cianobactérias com prejuízos à saúde humana devido ao uso de águas com cianotoxinas para abastecimento ou por inalação em exposição direta a águas com essas toxinas são relatadas por Chorus e Bartram (1999).

Em 1996, a morte de mais de 52 pacientes em uma clínica de hemodiálise em Caruaru/PE foi o primeiro evento de mortes humanas por cianotoxinas (microcistinas) efetivamente comprovadas (CARMICHAEL *et al.*, 2002). Rapidamente, a OMS promulgou guias sobre o controle da quantidade de células de cianobactérias nos mananciais destinados ao abastecimento humano, recomendando cuidados especiais para densidades superiores a $10.000 \text{ células.mL}^{-1}$, e sugeriu a incorporação nas legislações de qualidade de água potável do Valor Máximo Permitido (VMP), de 1 µg.L^{-1} de microcistinas (AZEVEDO *et al.*, 2002; FALCONER; HUMPAGE, 2005).

As cianotoxinas são metabolitos secundários das cianobactérias que segundo seu efeito nas células alvos são classificadas em: dermatotóxicas, hepatotóxicas e neurotóxicas. Também podem ser agrupadas segundo sua origem e forma de dispersão no ambiente como endotoxinas e exotoxinas. As endotoxinas são liberadas para a água quando as células morrem ou entram em senescência. Sua composição é de polissacarídeos e lipídeos e são consideradas toxinas relativamente fracas. As exotoxinas são proteínas (polipeptídeos) específicas com elevada ação tóxica. Os dois tipos de toxinas podem ser fatais em doses elevadas (CHORUS, BARTHA, 1999; CODD *et al.*, 2005; CALIJURI *et al.*, 2006; IBELINGS; CHORUS 2007). Ainda não estão esclarecidas as causas que motivam sua biosínteses, mas sugere-se que seja para minimizar o efeito da herbívoros celular como acontece com os vegetais superiores. (CALIJURI *et al.*, 2006).

As neurotoxinas apresentam ação específica no sistema nervoso e os principais gêneros cianobactérias associados a sua produção incluem: *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Trichodesmium*, *Lyngbya* e *Cylindrospermopsis*. São conhecidas pelo menos quatro neurotoxinas produzidas por esses gêneros: anatoxina-a, homoanatoxina-a, anatoxina-a(s), e saxitoxinas. As saxitoxinas são consideradas as mais potentes para os animais, pois inibem os impulsos nervosos, bloqueando os canais de sódio, levando a morte em poucas horas. (CALIJURI *et al.*, 2006; APELDOORN *et al.*, 2007; ARAÓZ *et al.*, 2010).

As hepatotoxinas causam as intoxicações mais frequentes em seres humanos e apresentam uma ação mais lenta, podendo causar morte em um intervalo de horas a dias ou meses causando necrose do fígado e hemorragia hepática. (FALCONER, HUMPAGUE, 2005. MOLICA; AZEVEDO, 2009). As espécies identificadas como produtoras dessas hepatotoxinas são dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, *Nodularia*, *Oscillatoria*, *Nostoc*, *Cylindrospermopsis*, *Planktotrix*, *Radiocystis*, *Arthrospira* (ERIKSSON *et al.*, 1990; CODD *et al.*, 2005).

O gênero *Microcystis*, foi descrito por Kützinger em 1833, é cosmopolita, colonial e abrange 25 espécies tipicamente planctônicas. As principais características morfológicas são colônias formadas por células arredondadas, arranjadas irregularmente em um fino envelope mucilaginoso, com divisão celular em três planos perpendiculares (KOMÁRER; HAUER, 2014). Linhagens de *Microcystis* tóxicas associadas a florações são frequentes em todo o mundo e as microcistinas são peptídeos tóxicos mas também produzem cianopeptídeos como aeruginosinas, microgininas, anabaenopeptinas, cianopeptolinas, microviridinas e ciclâmidas; ainda há dois casos na literatura que relatam a produção de neurotoxina em *Microcystis*: o primeiro refere-se à ocorrência da neurotoxina anatoxina-a e o segundo de uma linhagem de *M. aeruginosa* que sintetizava duas toxinas – a hepatotoxina [L-ser7] microcistina-RR e a neurotoxina saxitoxina (goniautoxinas 1, 2, 3 e 4) - (PEARSON *et al.*, 2010; DITTMANN *et al.*, 2012; JACINAVICIUS, 2015).

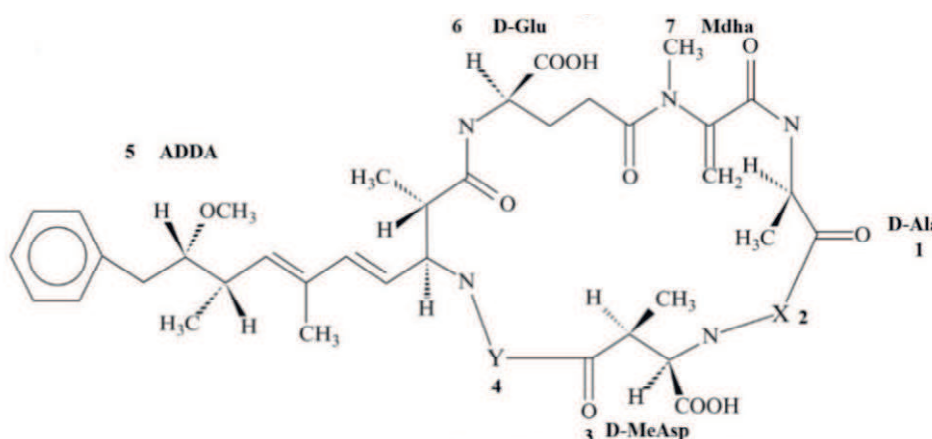
As microcistinas são peptídeos tóxicos cíclicos estruturalmente similares, de peso molecular entre 800 a 1100, com 7 aminoácidos, sendo dois aminoácidos terminais do peptídeo linear ligados para formar o composto cíclico. Essas toxinas são caracterizadas de acordo com o arranjo dos aminoácidos na molécula

(CARMICHAEL,1994). Em águas naturais e na ausência de luz, a microcistina pode persistir por meses e até anos. Em temperaturas elevadas (40°C) pode ocorrer degradação por hidrólise de até 90% em 10 semanas com pH ácido e em 12 semanas em pH alcalino (SIVONEN e JONES, 1999; SANTOS *et al.*, 2008).

A estrutura química das microcistinas heptapeptídeos cíclicos, é constituída por três D-aminoácidos: β -eritro- β -metil- ácido aspártico, alanina e γ -ácido glutâmico (D- β MeAsp, D-Ala e D-Glu) na porção invariável da molécula, dois L-aminoácidos variáveis e dois aminoácidos raros (Mdha e Adda). O Mdha é o N-metildehidroalanina e o Adda, responsável pelo caráter tóxico da molécula é o 3-amino-9- metoxi-10-fenil-2,6,8, trimetildeca-4,6-ácido dienóico (CHORUS; BARTRAM, 1999; MEREL *et al.*, 2010; HO *et al.*, 2011). A estrutura geral da microcistina-LR está apresentada na Figura 1.

Figura 1. Estrutura geral da microcistina – LR

Fonte: METCALF *et al.*, 2012.



A toxicidade da microcistina muda de acordo com os dois L-aminoácidos variáveis podendo ser classificada em: alta (MC-LR, MC-LA, MC-YR), média (MC-WR), e fraca (MC-RR). A microcistina-LR além de ser mais comum nos reservatórios eutrofizados com florações de cianobactérias apresenta toxicidade elevada em relação às outras variantes (CHRISTINE, 1995; CALIJURI *et al.*, 2006). As diferentes microcistinas são identificadas por letras que correspondem à abreviatura dos dois L-aminoácidos variáveis (posição 2 e 4 da estrutura cíclica), juntamente com as metilações e desmetilações dos dois aminoácidos incomuns (Adda e Mdha). Um dos aspectos mais relevantes das microcistinas é o único aminoácido C20 (3-amino-9-metoxi-2,6,8-

trimetil-10-trimetildeca-4,6-dienóico) abreviado como Adda (Figura 1), que embora ele sozinho não seja tóxico, a estereoquímica e a hidrofobicidade da sua cadeia desempenham um papel fundamental na atividade biológica de MC-LR. (ANTONIOU *et al.*, 2008). No entanto, a porção Adda é relatada como a principal responsável pela toxicidade da microcistina e a alteração da sua estrutura é um passo fundamental para a redução da toxicidade das toxinas que a possuem. (ANDERSEN *et al.*, 2014)

Existem, ainda, outras alterações menores na estrutura química das moléculas destes compostos (CHORUS E BARTRAM, 1999; SCOTT *et al.*, 2012). As mais freqüentes são MC-LR; MC-RR; MC-YR e MC-LA. Alguns dos gêneros de cianobactérias produtores dessas toxinas são *Microcystis*, *Planktothrix*, *Nostoc*, *Anabaena*, *Anabaenopsis*.

Ao longo dos últimos 15 anos, os avanços da biologia molecular têm permitido aprofundar os conhecimentos de base genética, dos mecanismos de regulação e produção das cianotoxinas, sobretudo da microcistina. O cluster de genes *mcy* responsável pela síntese de microcistinas foi o primeiro a ser totalmente seqüenciado em três estirpes filogeneticamente distantes, *Microcystis aeruginosa*, *Planktothrix agardhii* e *Anabaena sp.* Apresenta um tamanho de cerca de 55 kpb e é um dos maiores clusters de genes bacterianos descritos até agora na literatura. Este cluster apresenta nove genes no gênero *Planktothrix* e dez nos gêneros *Microcystis* e *Anabaena* (SALVADOR, 2014).

No Brasil, o primeiro caso registrado da presença de microcistinas ocorreu em um lago eutrófico na cidade de São Paulo, onde *Microcystis aeruginosa* foi coletada e isolada de uma floração observada em junho de 1988. A cepa produzia duas variantes de microcistinas: LR e outra nova para a ciência, a LF (AZEVEDO *et al.*, 1994). Acredita-se que a morte de 88 pessoas na Bahia em 1993 possa estar relacionada com a ingestão de água contaminada por microcistinas (TEIXEIRA *et al.*, 1993). Mais tarde, foram encontradas linhagens tóxicas de *Microcystis aeruginosa* em diversas regiões brasileiras, estados como São Paulo (1996), Santa Catarina (1997) Rio Grande do Norte (2000) Pernambuco (1998/ 2002) e Paraíba (2011). (LAGOS *et al.*, 1999; PROENÇA *et al.*, 2000; CHELLAPA; COSTA, 2003; VASCONCELOS *et al.*, 2011).

Na Paraíba, Vasconcelos *et al.* (2011) relatam resultados de diversos estudos que demonstraram que as espécies de cianobactérias mais frequentes na formação de

florações em reservatórios de abastecimento humano são *Microcystis aeruginosa*, *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Plankthotrix agardii*, todas potencialmente produtoras de toxinas. Estas dominaram a comunidade fitoplanctônica em 16 reservatórios do estado entre 2006 e 2009, principalmente nos períodos de baixas precipitações pluviométricas, representando 73,1% do total de indivíduos fitoplanctônicos desse período e 54,8% do número total de cianobactérias nos períodos de cheias. Nos períodos de secas mais extremas em 55% dos reservatórios foi detectada microcistina e destes apenas 15% apresentaram valores inferiores de 1 µg/L, que é o Valor Máximo Permitido pela portaria 2914/2011-MS.

3.2 Detecção e quantificação de cianotoxina

Na literatura encontram-se descritos diversos métodos (físico-químicos, biológicos e analíticos) para detecção das cianotoxinas em amostras de água e culturas de células de cianobactérias. O rastreio de microcystinas em massas de água é, frequentemente, efetuada de forma rápida com recurso a métodos imunológicos, nomeadamente por ELISA (Ensaio de Imunoabsorção Ligado a Enzima). Métodos analíticos, como a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e mais recentemente a cromatografia líquida associada à espectrometria de massa. Todos estes métodos apresentam vantagens e desvantagens entre eles terá destaque a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), utilizado na pesquisa.

3.2.1 ELISA (Ensaio de Imunoabsorção Ligado a Enzima)

Amplamente utilizado como método de varredura, a técnica imunoenzimática ELISA, ou enzima imuno ensaio, provou ser muito sensível. O método se baseia no reconhecimento dos peptídeos das toxinas por anticorpos monoclonais. Esses anticorpos são desenvolvidos para uma toxina específica, como a microcistina-LA, mas também reconhece outras variantes desta toxina o que torna o método pouco seletivo. É bastante utilizado em amostras ambientais e é um ótimo método de varredura, pois detecta pequenas concentrações de microcistinas (MSAGATI *et al.*, 2006).

Este teste apresenta valores de concentração de toxina total de uma amostra, eliminando a necessidade de uma ampla faixa de padrões analíticos. Apesar das várias marcas de kits de teste de ELISA estarem disponíveis comercialmente, trata-se ainda de uma técnica de custo elevado em alguns países, o que inviabiliza a sua utilização na

rotina de laboratórios que analisam números elevados de amostras para detectar a qualidade de águas e mais dificilmente para comunidades dispersas relativamente pequenas onde os riscos são mais elevados (ARANDA-RODRIGUEZ *et al.*, 2015).

3.2.2 HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Resolução)

É a técnica analítica de separação mais usada. A razão da sua popularidade deve-se à sua capacidade de efetuar determinações precisas e separar compostos não voláteis, e ao fato de possuir uma grande aplicabilidade a substâncias com interesse primordial para a indústria e investigação científica. Mas, é uma técnica dispendiosa que requer o uso de grandes quantidades de reagentes e tem uma baixa sensibilidade para compostos mais simples, sobretudo quando aplicada a amostras naturais em que as percentagens de recuperação destes compostos pode ser fortemente afetada pela composição da matriz da amostra (DINIZ, 2016).

3.2.3 Cromatografia Líquida associada à Espectrometria de Massa

A Espectrometria de Massas é uma técnica superior a outras técnicas analíticas conhecidas devido às certas características como sensibilidade, seletividade, possibilidade de caracterizar compostos de massa molecular ou da fórmula e de combinar com cromatografia líquida ou gasosa. Os constituintes do analito são separados por técnicas cromatográfica e posteriormente através do espectrômetro de massas ocorre a formação de íons em fase gasosa possibilitando a identificação, através da relação massa/carga, (m/z), de estrutura ou propriedades físico-químicas (CHIARADIA *et al.*, 2008).

Cromatografia Líquida associada à Espectrometria de Massa é uma poderosa ferramenta para a análise de vários analitos numa grande variedade de matrizes. Trata-se de uma técnica adequada para a monitorização de cianotoxinas, mesmo que estas se encontrem em baixas concentrações nas amostras de água. Ainda assim, é uma técnica dispendiosa que requer um grande investimento em equipamentos e os resultados entre laboratórios podem não ser comparáveis se as técnicas de extração e os métodos de análise não tiverem sido intercalibrados (DINIZ, 2016).

3.3 Legislação: padrões nacionais para cianotoxinas em águas destinadas ao consumo humano

Em todo o mundo a legislação sobre a qualidade de água potável adotou as recomendações da OMS (1988) para a concentração de células de cianobactérias como sinais de alerta da possível presença de cianotoxinas nessas águas e como valores máximos permitidos para cianotoxinas na água de beber os recomendados também pela OMS (1988). A indicação da OMS compila vários estudos sobre cianobactérias e cianotoxinas, e sugere o para as microcistinas o valor provisório limite de $1 \mu\text{g. L}^{-1}$ para água de beber (conjunto de todas as variantes das microcistinas presentes na água analisada) (BRASIL, 2003). A concentração de microcistina (MC) no Brasil passou a ser um parâmetro obrigatório das análise de qualidade de água a partir da aprovação da Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde, que foi substituída pela Portaria 518 de 29 de março de 2004 e por sua vez atualizada pela Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, sendo substituída pela portaria de consolidação nº 05/2017, anexo XX do Ministério da Saúde, usada atualmente.

A portaria de consolidação nº 05/2017, anexo XX do Ministério da Saúde, *dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Determina o Valor Máximo Permitido (VMP) de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de MC (valor que inclui o somatório das concentrações de todas as variantes de microcistinas na água para consumo humano) e, para saxitoxina estabelece o valor de $3 \mu\text{g}$ equivalente STX.L⁻¹ (BRASIL, 2017).

Entre outras exigências, estabelece que para minimizar os riscos de contaminação da água para consumo humano com cianotoxinas, deve ser realizado o monitoramento de quantidade de cianobactérias, buscando-se identificar os diferentes gêneros e espécies no ponto de captação da água do manancial, considerando, para efeito de alteração da frequência de monitoramento de ciantoxinas o resultado da última amostragem. Quando a densidade de cianobactérias exceder 20.000 células/ml, deve-se realizar com frequência semanal, análise de cianotoxinas na água do manancial, no ponto de captação, Quando detectada a presença de cianotoxinas na água do manancial será obrigatória a determinação da presença dessas toxinas na água de saída da ETA antes distribuição e se for positiva deve-se comunicar imediatamente às clínicas de hemodiálise e às indústrias de injetáveis.

Diversos países adotaram a recomendação da OMS e no quadro1 podem ser observadas as concentrações máximas permitidas de cianotoxinas em diferentes países.

Quadro1: Valores Máximos Permitidos das concentrações de diferentes cianotoxinas adotados para o monitoramento de água potável em diversos países para águas destinadas ao consumo humano.

País	Cianotoxina
Brasil	1 µg/L MCs 3 µg de equivalente de STX/L
África do Sul	0 – 0,8 µg/L MC
Austrália	1,3 µg/L MC-LR
Canadá, China, Coréia, França, Japão, Noruega, Polônia	1,5 µg/L MC-LR
República Tcheca	1 µg/L MC-LR
Espanha	1 µg/L MCs
Itália	0,84 µg/L MCs
Nova Zelândia	1 µg/L MC-LR

***MC** – microcistina; **MCs** – microcistinas (refere-se à somatória das variantes encontradas); **STX** – saxitoxina. (BURCH, 2008; BRASIL, 2017).

3.4 Tecnologias de tratamento de água com remoção de cianotoxina

O tratamento da água envolve o emprego de diferentes operações e processos unitários para adequar a água de diferentes mananciais aos padrões de qualidade definidos pelos órgãos de saúde e agências reguladoras (LIBÂNIO, 2010). No Brasil entende-se por água potável aquela que atenda as premissas estabelecidas na portaria 2914/2011-MS “que define os parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos para que a água distribuída aos consumidores não ofereça riscos à saúde, por conseguinte, pode ser consumida sem causar danos à saúde ou objeções de caráter organoléptico. A água deve estar isenta de determinadas substâncias químicas, radioativas e microrganismos patogênicos para ser considerada potável e não deve trazer consigo substâncias capazes de adicionar-lhe cor, turbidez ou sabor desagradáveis, ainda que essas substâncias sejam inofensivas ao organismo humano”.

O processo de tratamento de água em uma ETA tem como objetivo produzir água de qualidade potável e, portanto, que cumpra a legislação em vigor, com os menores custos de implantação, manutenção e operação possíveis. Denominado “convencional” de ciclo completo este tratamento é o tipo mais difundido nas grandes cidades do Brasil, e inclui a coagulação, floculação, sedimentação, filtração em areia e desinfecção (LIBÂNIO, 2010).

Em 1994 pesquisadores de diversas partes do mundo, reunidos na Austrália, reconheceram que as tecnologias baseadas na coagulação química alcançavam elevadas remoções de células de cianobactérias, mas apresentavam baixa eficiência de remoção das cianotoxinas dissolvidas (BRASIL, 2003).

Segundo Steffensen e Nicholson (1994) entre as várias recomendações feitas no referido seminário, indicava-se a necessidade de avaliar se os processos clássicos de tratamento (coagulação, decantação e filtração, desinfecção) são capazes de remover as células de cianotoxinas intactas (ou seja, verificar a ocorrência ou não de lise nas diferentes etapas do tratamento). A lise celular libera as cianotoxinas intracelulares e, portanto, aumenta sua concentração na água que está sendo tratada. Deve-se fazer a comparação com os processos de flotação e sedimentação, a fim de garantir maior remoção de células; aprimorar o uso da pós-oxidação e/ou da adsorção em carvão ativado como modo de eliminar cianotoxinas associada com as diferentes sequências do tratamento previamente citadas para promover a eficiente remoção das cianotoxinas dissolvidas.

Para Newcombe e Nicholson (2004) o tratamento de água para consumo humano contendo cianobactérias requer cuidados especiais. O uso de coagulante, como sulfato de alumínio ao mesmo tempo em que melhora o tratamento facilitando a remoção de células de cianobactérias, promove a lise celular e a liberação de toxinas na água. DI Bernardo *et al.* (2010), afirmam que o tratamento convencional possibilita a remoção de grande parte das células intactas de algas e cianobactérias, porém é ineficiente para remoção de cianotoxinas dissolvidas. O reconhecimento das limitações do tratamento convencional fomentou o desenvolvimento de pesquisas com base em outros processos, como a filtração lenta, seguida de adsorção em carbono ativado, processos oxidativos avançados, nanofiltração, entre outros, com bons resultados (CABRAL, 2010; BURITI, 2012; GUERRA *et al.*, 2015; SILVA, 2015; ALBUQUERQUE, 2017).

3.5 Filtração doméstica

No Brasil colonial, no final do século XVI, já se usava filtração doméstica para melhorar a qualidade da água de beber: era conhecido que nos conventos da cidade de Olinda/PE, os religiosos usavam um sistema de filtração formado por um recipiente com pedra-calcária onde se colocava água trazida em jarros desde a fonte que após de filtrada era recebida em outro jarro ajustado abaixo do recipiente anterior, e essa água

coletada estava pronta para consumo. Essa filtração melhorava a qualidade da água embora posteriormente foi verificado que não era suficiente para garantir completa eliminação de diversos contaminantes (MELLO,1991).

No início do século XX, o Brasil ainda apresentava freqüente surtos e epidemias de doenças infecciosas, com suas cidades e população crescendo com insuficiência de serviços de água tratada e encanada. Faltava um equipamento que pudesse, nas residências, filtrar água de modo eficiente produzindo água de boa qualidade para consumo. Alguns registros citam que com a chegada dos imigrantes italianos e portugueses no começo do século, os filtros antigos foram aperfeiçoados, por eles trazerem na bagagem filtros com velas para água que já existiam na Europa. Eram peças rudimentares de metal ou de pedra e as velas de pedras porosas. As primeiras velas tinham forma de disco e construídas em cerâmica porosa, colada com breu e cera. Passaram-se décadas até se desenvolver as velas atuais que apresentam, por fora, uma camada de cerâmica porosa que evoluíram para as velas contendo no seu interior uma porção de carvão ativado e, posteriormente carvão ativado e uma camada de prata coloidal, metal bactericida usado para otimizar a purificação da água (BELLINGIERI, 2017).

O filtro de água de cerâmica atual é o conjunto de dois recipientes equipado com vela filtrante, onde a filtração ocorre por gravidade. O recipiente superior contém a vela e nele se coloca a água a ser tratada, que a passa através da vela e goteja do recipiente superior para o inferior, onde a água fica armazenada para o consumo. O elemento filtrante utilizado, a vela de cerâmica, está constituída por uma peça de forma cilíndrica de aproximadamente 18 cm de altura, oca, com paredes filtrantes em material cerâmico poroso. Essa descrição corresponde á denominada vela simples ou vela tradicional (GUSMÃO, 2008).

A vantagem do filtro de cerâmica é que não necessita de instalação hidráulica nem elétrica e que mantém a água sempre fresca porque a parede do recipiente é porosa, permitindo que moléculas mais quentes de água de dentro do filtro passem para o lado externo e ao evaporar resfriam, ocorrendo troca calor de dentro e fora do filtro, esfriando a água armazenada (DIAS, 2008).

Na fabricação das velas usam-se diversos componentes, sendo quatro os principais: para formação da massa: quartzo, caulim, diatomita e vidro (vidro moído ou sucata de vidro). O elemento filtrante pode ser fabricado com vários materiais, desde

cerâmicas até polímeros de alta tecnologia. Podem-se utilizar outros materiais cerâmicos, até o barro, mas suas características não apresentam a mesma eficiência que o da vela cerâmica tradicional (DIAS, 2008). A fabricação do componente filtrante resulta em uma cerâmica com poros pequenos, na ordem de micrometros (μm) e .em geral as velas cerâmicas têm poros com tamanhos médios de 0,8 e 4,0 μm , sendo denominadas velas cerâmicas microporosas. Considerando que os tamanhos médios dos microrganismos mais comuns em águas poluídas variam entre 1 a 8 μm , as velas cerâmicas são capazes de reter fisicamente parcela significativa de bactérias, cistos, oocistos e trofozoítos de protozoários e ovos de helmintos (GUSMÃO,2008).

Hoje, a indústria desenvolve velas filtrantes de Tripla Ação, prometendo possuir ação esterilizante. Com revestimento de prata coloidal, aplicado na parte interna da vela, junto com o carvão ativado, trabalham para filtrar e reduzir odores, sabores e o teor de cloro, além de reduzir a presença de bactérias da água. A camada de prata aplicada internamente penetra pelos poros da vela, preservando sua propriedade esterilizante. Sua parede em material cerâmico microporoso filtra a água por gravidade, sem adição de produtos químicos, reduzindo impurezas e retraindo partículas sólidas, o que garante uma de melhor qualidade e redução de microrganismos.

Atualmente o INMETRO certifica os filtros de cerâmica/argila de gravidade para melhoria da água (representados principalmente por filtros de argila e jarras com elemento filtrante) exercendo o controle da qualidade dos equipamentos e de suas velas dando garantias para seu uso e da qualidade da água filtrada. Essa certificação tem por base a norma NBR15176:2004, específica aos aparelhos por gravidade (ABRAFIPA, 2017).

3.6 Processos Oxidativos Avançados (POAs) no Tratamento de Água

Os POAs são alternativas interessantes para o tratamento de água e de águas residuais por degradarem numerosos poluentes orgânicos. Podem ser combinados com outras tecnologias de tratamento, tais como pré-tratamento ou pós tratamento sendo amplamente utilizados para melhorar o desempenho do tratamento convencional (OLLER *et al.*, 2011). Ao longo das últimas duas décadas diversidade de POAs com base na geração de radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) foram desenvolvidos.

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde o radical hidroxila é gerado com ou sem irradiação. Os sistemas heterogêneos possuem catalizadores semi-condutores como o TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 que aceleram a velocidade da reação até atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química (NOGUEIRA, 2007). Na tabela 1 destaca-se a classificação típica dos principais POAs.

Tabela 1: Classificação típica dos principais Processos Oxidativos Avançados.

	COM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
HOMOGÊNEOS	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ O_3/UV Foto-Fenton $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Feixe de elétrons	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ O_3/OH^-
HETEROGÊNEOS	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$	Eletro-Fenton

Fonte: FIOREZE *et al.*, 2014

Na degradação de uma espécie orgânica genérica, o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) oxida a espécie orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico que, em seguida, forma o radical orgânico peróxido pela adição de oxigênio. Dessa maneira, as reações em cadeia são iniciadas por estes intermediários, gerando radicais secundários, intermediários mais oxidados. Após sucessivas etapas, na presença de oxigênio (O_2), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO_2) (AZBAR *et al.*; 2004).

Estas técnicas avançadas para o tratamento de poluentes, apresentam inúmeras vantagens, dentre elas (CHIRON *et al.*, 2000; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 2007; BRITO; SILVA, 2012; ANTONOPOULOU, *et al.*, 2014):

- ✓ Apresenta como principais aplicações no tratamento de água e efluentes, remediação de solos e água subterrâneas, desinfecção e remoção de odores;
- ✓ No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, o dispêndio na etapa de oxidação pode ser consideravelmente reduzido através de uma combinação com outras etapas de tratamento como, por exemplo, o biológico e/ou coagulação/floculação/sedimentação;

- ✓ Podem ser empregados isoladamente ou em combinação com um tratamento prévio ou posterior;
- ✓ Apresentam rápidas velocidades de reação, além da oxidação não seletiva, o que permite que vários contaminantes sejam tratados ao mesmo tempo pelo mesmo reagente;
- ✓ Oferecem variadas maneiras possíveis para a produção de radicais $\text{OH}^\bullet$ além de outros radicais, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos de um determinado tratamento;
- ✓ Os contaminantes orgânicos podem ser oxidados pelo radical hidroxil de acordo com diferentes mecanismos básicos;
- ✓ Estes mecanismos dependem da estrutura do contaminante orgânico, sendo estes: a) abstração de átomo de hidrogênio; b) transferência eletrônica; e c) adição eletrofílica.

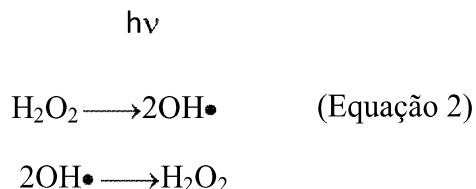
Atualmente tem se intensificado o uso de uma variedade de POAs na degradação de variantes de cianotoxinas como as microcistinas obtendo excelentes resultados de degradação dessas moléculas. Sistemas com TiO_2/UV , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ têm se mostrado extremamente eficazes na remoção de microcistina em águas, com degradação completas após 10-35 minutos de tratamento (QUIAO *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2004). Utilizando o processo Fenton, o mesmo resultado foi obtido após 30-180 minutos (BANDALA *et al.*, 2004; GADJEK *et al.*, 2001). Já no trabalho conduzido por Silva (2015) a remoção foi de 99% utilizando o mesmo processo em um tempo de 20 minutos. E com o processo Foto-Fenton, a mesma taxa de remoção foi obtida após 40 minutos de tratamento (BANDALA *et al.*, 2004).

3.7 Processo Oxidativo Avançado UV/ H_2O_2

O processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ é um dos POAs mais antigos, tendo sido utilizado com êxito na remoção de vários contaminantes presentes em águas e efluentes industriais, incluindo compostos organoclorados, pesticidas organofosforados e aromáticos, fenóis e clorofenóis corantes, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), 1-4- dioxanos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHAs), lixiviado de aterro sanitário, intermediários farmacêuticos, efluentes de curtume (FREITAS, 2008).

Segundo Teixeira e Jardim (2004) o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H_2O_2 com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um

rendimento de dois $\text{OH}^\bullet$ para cada molécula de H_2O_2 , mas é bom lembrar que também existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em H_2O_2 , como mostra a equação (2) enumere as equações .



A fotólise do peróxido de hidrogênio é capaz de gerar radical hidroxila que pode ser sequestrado pelos compostos orgânicos para ocorrer oxidação e recombinar com outras espécies de radical hidroxila, formando peróxido de hidrogênio ou iniciando uma reação de degradação em cadeia (ARAUJO *et al.*, 2006), como mostra as equações abaixo.



As reações descritas se referem ao comportamento dos radicais hidroxila, onde a equação (3), demonstra a quebra de uma molécula de H_2O_2 , gerando dois radicais hidroxila na reação de fotólise, mas existe uma forte possibilidade de ocorrer a recombinação desses radicais formando peróxido de hidrogênio novamente. Já as equações (4) a (6) descrevem o consumo de $\text{OH}^\bullet$ e a diminuição da velocidade da reação de oxidação dos poluentes (TAMBOSI *et al.*, 2010).

O uso deste processo oferece muitas vantagens: o H_2O_2 é um oxidante comercialmente muito acessível, termicamente estável e pode ser armazenado no próprio local, desde que os devidos cuidados sejam respeitados. Como possui altíssima solubilidade em água, não existem problemas de transferência de massa associados aos gases, como por exemplo, no caso do ozônio (ANDREOZZI *et al.*, 2003).

A eficiência do processo de geração do radical hidroxila é dependente do pH, da concentração do substrato a ser tratado e do H_2O_2 . Em geral, um excesso de peróxido no

meio pode favorecer a combinação radical-radical, produzindo novamente H_2O_2 e reduzindo a eficiência da reação (ANDREOZZI *et al.*, 2000).

Segundo Souza (2014), o processo UV/ H_2O_2 pode ser aplicado no tratamento e purificação das águas de abastecimento e águas residuárias, sendo utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes e também para eliminar a coloração persistente de efluentes pós tratamento biológicos, permitindo a degradação de uma série de contaminantes. As principais vantagens e desvantagens desse processo estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens do processo fotocatalítico UV/ H_2O_2 .

Vantagens	Desvantagens
Solubilidade do H_2O_2 em água	Custo do processo
Geração de radicais OH por molécula de H_2O_2 fotolisada	H_2O_2 funciona como “capturador” de radicais de hidroxilas
Estabilidade química	Taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação do radicais hidroxilas
Procedimento de operação simples	
Inexistência de problemas de transferência de massa	
	Baixo coeficiente de absortividade do H_2O_2 , em 254 nm

Fonte: SOUZA, 2014.

Freitas (2008), utilizou águas contaminadas com microcistina-LR em um reator de bancada em borossilicato com UV/ H_2O_2 que se mostrou muito eficiente na remoção de MC- LR (de 100%, após 15 minutos para concentração inicial de 50 $\mu g.L^{-1}$). A fim de se avaliar os efeitos dos produtos formados após as cinéticas de degradação da MC-LR, foram realizados ensaios de toxicidade aguda utilizando três organismos-teste: o microcrustáceo de águas salgadas *Artemia salina*; sementes de alface (*Lactuca sativa*) e a microalga de água doce *Selenastrum capricornutum*. Em relação a toxicidade de MC-LR nenhum dos três organismos utilizados no bioensaio apresentou sinais de alteração.

He *et al.* (2012), mostraram que sob influência de radiação UV de 80 $mJ.cm^{-2}$ e uma concentração de H_2O_2 inicial de 882 mM a toxina MC-LR em concentração inicial de 1 mM em águas contaminadas com MC-LR pode ter remoção de 93,9%. Os experimentos foram realizados em um aparelho fotoquímico de escala de bancada com baixa pressão de mercúrio e lâmpadas germicidas que emitiam ondas de 253,7 nm. Com

uma concentração inicial MC-LR de 1 mM houve remoção de 93,9%, sob influência de radiação UV de 80 mJ / cm² e uma concentração de H₂O₂ inicial de 882 mM. Quando aumentado a concentração de MC-LR, a velocidade de reação baseada na radiação UV diminuiu, o que provavelmente ocorreu devido à concorrência entre subprodutos e MC-LR para radicais hidroxila. Um aumento na concentração de H₂O₂ levou a uma maior eficiência de remoção.

Albuquerque (2017) estudou a remoção de MC-LR em sistema convencional de tratamento de água seguido de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂) considerando a eficiência de um reator fotocatalítico de baixo custo. O experimento seguiu três etapas sequenciais. Na primeira etapa foi definida a melhor condição de coagulação. Na segunda foi realizado o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação e filtração). Após o tratamento convencional, a terceira etapa foi a condução da água para o reator fotocatalítico, para execução dos ensaios de oxidação da MC-LR. No reator fotocatalítico foram realizados 6 ensaios, adicionando-se diferentes dosagens de 5 a 1000mM de H₂O₂, e tempos de exposição de 0 a 60 min. Com uma concentração de 1000 mM (UV/H₂O₂) aos 60 minutos do processo houve uma Remoção de 83,3% da MC-LR. A concentração de MC-LR passou de 3,6 µg.L⁻¹ para 0,5 µg.L⁻¹ atendendo o limite da portaria de consolidação nº 05/2017, anexo XX do Ministério da Saúde, de 1µg.L⁻¹.

Para contribuir com este corpo de conhecimento, o presente trabalho visa verificar o potencial da fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂) na degradação de MC-LR e células de *Microcystis aeruginosa* presentes em água contaminada filtrada em filtros de barros.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Considerações Gerais

O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Química Sanitária Ambiental (LAQUISA), localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – (EXTRABES), em área cedida em sistema de comodato pela Companhia de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA) à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). A EXTRABES esta situada no bairro do Tambor, na cidade de Campina Grande – PB, Brasil, latitude 7° 13' 11" Sul e longitude 35° 52' 31" Oeste, altitude média de 550 m do nível do mar.

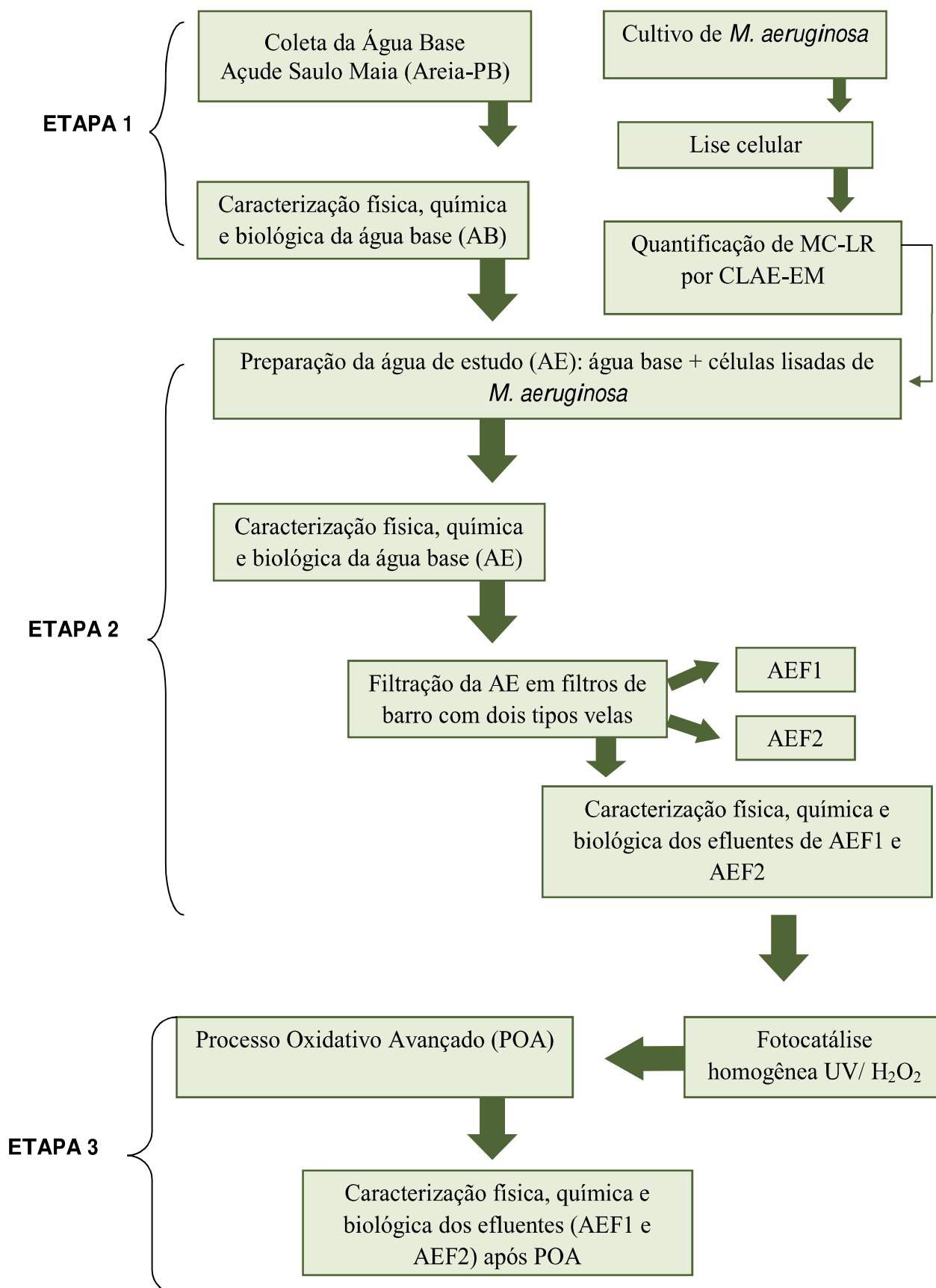
A pesquisa foi organizada em três etapas:

- **Etapa I** – (a) coletas de água do açude Saulo Maia (município de Areia), usada como água base (AB) no presente trabalho; (b) Cultivo de células de *M. aeruginosa* comprovadamente toxigênica e obtenção da toxina MC-LR.

- **Etapa II** – (a) Preparação da água de estudo (AE) pela adição de células lisadas de *M. aeruginosa* em AB (com a toxina liberada); (b) filtração da AE nos filtros domésticos F1 e F2 para obtenção dos efluentes AEF1 e AEF2.

- **Etapa III** – (a) aplicação, nos efluentes de AEF1 e na AEF2, de um processo oxidativo avançado (POA-UV/H₂O₂) utilizando um reator fotocatalítico (ALBUQUERQUE, 2017).

Na figura 2 apresenta-se o fluxograma da sequência metodológica da fase experimental.

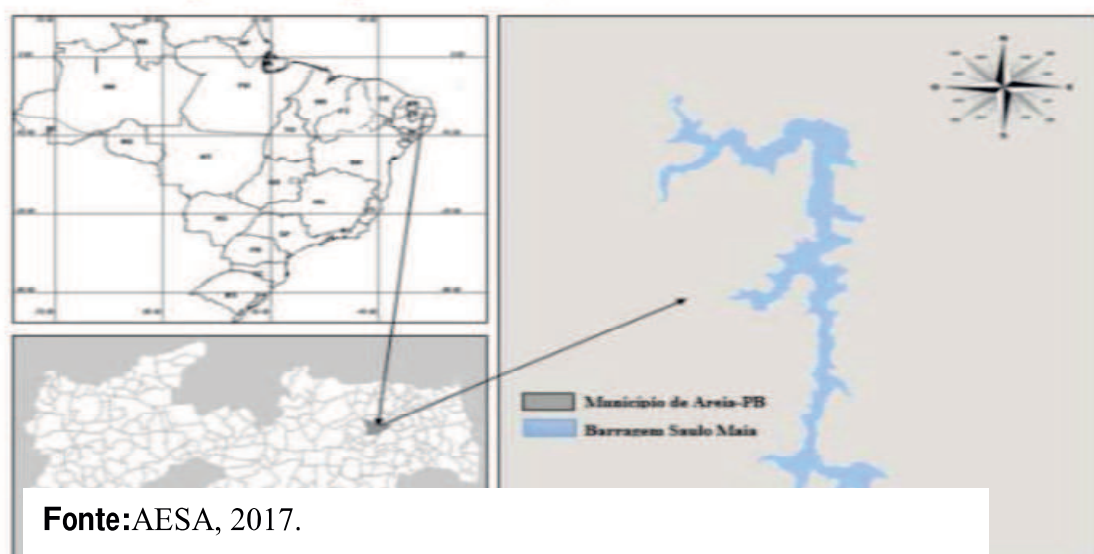
Figura 2: Fluxograma geral da metodologia da fase experimental

4.2. Coleta, armazenamento e caracterização da água base (AB) e da água de estudo (AE)

A AB foi coletada no Açude Saulo Maia, localizado no município de Areia/ PB (latitude 06° 57' 48" Sul e longitude 35°41'30" Oeste, altitude média de 618 m do nível do mar), com capacidade máxima de 9.833.615 m³ (Figura 3). O Município de Areia está localizado na microrregião do Brejo paraibano, numa área de 269,4 Km², possui uma população estimada em 23.829.00 habitantes e uma densidade demográfica de 88,42 hab./Km² (IBGE, 2015). O clima é tipo “As” tropical quente e úmido (Köppen, 2018), e pluviosidade em torno de 1.500 mm bem distribuídos.

A coleta foi realizada por meio de bomba de captação, na qual a água era armazenada em bombonas de PVC com capacidade para 50 litros. O transporte foi realizado por meio de Caminhonete modelo S10, cedida pela Universidade Estadual da Paraíba.

Figura 3: Mapa de localização do reservatório de estudo



Após a coleta, a AB foi armazenada no laboratório em caixa de fibra de vidro com capacidade de 500L a temperatura aproximada de 25°C em local não exposto à luz solar por um período máximo de 10 dias,

Os parâmetros monitorados e os métodos utilizados nas análises de caracterização da AB, AE, AEF1 e AEF2 estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de caracterização de AB, AE, AEF1 e AEF2 e métodos utilizados

PARÂMETRO	MÉTODO*
Temperatura (°C)	2550 A*
pH	Eletrométrico 4500 B*
Turbidez (uT)	Nefelométrico 2130 B*
Cor aparente (uH)	Espectrofotométrico 2120 B*
Dureza (mgCacO ₃ .L ⁻¹)	Titulação 2340 C*
Alcalinidade (mgCacO ₃ .L ⁻¹)	Titulação 2320 B**
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L ⁻¹)	Gravimétrico 2540 C*
Condutividade elétrica (µS.cm ⁻¹)	Eletrométrico 2510 B*
Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (mg/L ⁻¹)	TOC DIFF
Íons (Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻) (mg/L ⁻¹)	Cromatografia Iônica
Quantificação células de <i>M. aeruginosa</i> (células.ml ⁻¹)	Uthermöhl (1958)
Identificação do fitoplâncton	Sant'Anna <i>et al.</i> (2012)
Quantificação da toxina MC- LR (µg/L ⁻¹)	CLAE/EM

*APHA, AWWA; WEF (2012)

4.2.1 Análise Quantitativa da *M. aeruginosa* e Identificação do fitoplâncton

A análise quantitativa de *M. aeruginosa* foi realizada com microscópio invertido Coleman NIB -100, pelo método da sedimentação de Uthermöhl (1958) em amostras fixadas com lugol a 1%. O tempo de sedimentação foi de três horas para cada centímetro de altura da câmara. Usando-se transectos horizontais e verticais, foram contados no mínimo 100 indivíduos das espécies de *M. aeruginosa* e o cálculo da densidade total foi feito segundo Ros *et al.*, (1979), seguindo a equação 1

$$\text{Organismos/ml} = (n/sc).(1/h). (F) \quad \text{(Equação 1)}$$

Sendo:

n= número de indivíduos contados

s= área do campo em mm²

c= número de campos contados

h= altura da câmara de sedimentação em mm

F= fator de correção para mililitro (103 mm³/1 mL)

Foram preparadas três lâminas de cada amostra de água (AB), da água de estudo (AE), dos efluentes dos filtros (AEF1, AEF2) e dos efluentes após aplicação do POA (UV/ H₂O₂).

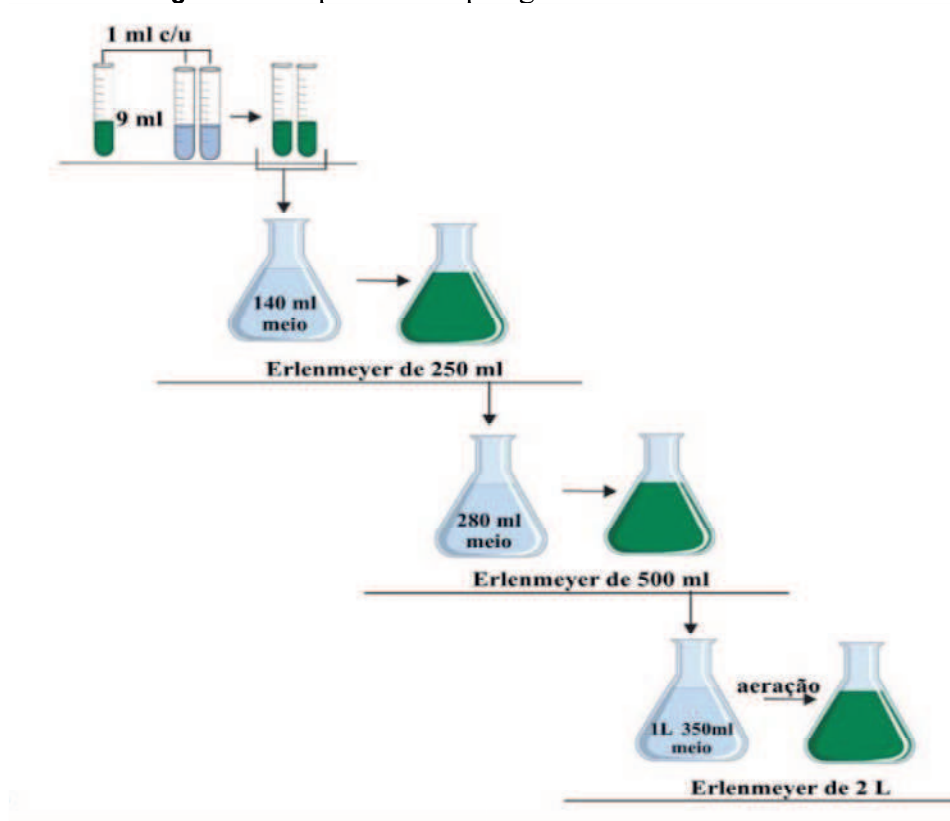
A identificação dos organismos foi realizada em microscópio binocular Olympus CBA, com aumento de até 2.000 vezes, equipado com ocular micrometrada, câmera clara. O sistema de classificação seguiu as indicações de Sant'Anna *et al.* (2012).

4.3. Cultivo de *M. aeruginosa*

A cepa tóxica da cianobactéria *M. aeruginosa* usada para obtenção da MC-LR foi cedida pelo Prof. Dr. Armando Augusto Henriques Vieira, da Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Botânica, que a obteve por isolamento de células coletadas no Rio Tietê/SP.

O cultivo da espécie *Microcystis aeruginosa* foi realizado no LAQUISA em quantidades satisfatórias para a execução dos ensaios. O mesmo foi realizado em sala climatizada (24 °C) com fotoperíodo de 12 horas sob iluminação e 12 horas sem iluminação; recebendo uma intensidade luminosa em torno de 1200 LUX, fornecidas por lâmpadas fluorescentes de 40W. Os cultivos, ao atingir o volume de 2000 mL foram aerados com auxílio de compressor de ar utilizados em aeração de aquário.

As células de *M. aeruginosa* foram inicialmente repicadas a partir do estoque em volumes pequenos de 10 mL em tubos de ensaios e posteriormente em volumes maiores de 500 mL até atingir o volume 2 litros, e então, as culturas foram aeradas com auxílio de compressor de ar utilizados em aeração de aquário (Figura 3). Os repiques foram realizados a cada 15 dias, quando o cultivo apresentava o crescimento exponencial, na ordem de 10⁶ cel.mL⁻¹. A densidade celular foi quantificada através da contagem de células utilizando microscópio invertido e aplicando-se o método de sedimentação de UTHERMÖHL (1958).

Figura 4: Esquema de repicagem do inóculo

Fonte: Albuquerque, 2017.

O meio de cultura utilizado foi o ASM-1 líquido, modificado por GORHAM *et al.*, (1964) e ZAGATTO; ARAGÃO (1992). O mesmo contém os nutrientes necessários para o desenvolvimento da biomassa de cianobactérias. As soluções que compõem o meio ASM-1 (A, B, C e D – Tabela 4) foram diluídas em 1.000 mL de água deionizada e o pH do meio de cultura foi ajustado para 7,4 e posteriormente esterilizado em autoclave à 121 °C durante 20 minutos.

A esterilização da vidraria e do meio de cultura utilizado seguiu as etapas: (1) imersão da vidraria em solução de ácido clorídrico (5%) durante 24 horas; (2) autoclavagem à 121°C e pressão de 1 atm durante 20 minutos e (3) radiação UV durante 30 minutos do meio, respectivamente. O repique foi realizado em câmara de fluxo laminar com o meio ASM-1 e toda vidraria já esterilizada. A composição química das soluções que compõem o meio de cultura ASM-1 são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Soluções do meio de cultura ASM-1

Soluções Estoque	Nutrientes	Quantidade (g)
Solução A	NaNO ₃	8,5
	MgSO ₄ •7H ₂ O	2,45
	MgCl ₂ • 6H ₂ O	2,05
	CaCl ₂ • 2H ₂ O	1,45
Solução B	KH ₂ PO ₄	8,7
	Na ₂ HPO ₄ • 12H ₂ O	17,8
Solução C	H ₃ BO ₃	28,4
	MnCl ₂ • 4H ₂ O	13,9
	FeCl ₂ • 6H ₂ O	10,8
	ZnCl ₂	3,35
	CoCl ₂ • 6H ₂ O	0,19
	CuCl ₂ • 2H ₂ O	0,014
Solução D	EDTA titriplex	18,6

Fonte: Albuquerque, 2017

4.4 Extração da microcistina-LR

Após a cultura atingir a fase exponencial, com densidade celular na ordem de 10^6 cel.mL⁻¹, a MC-LR foi extraída pelo método de congelamento/descongelamento do cultivo por três vezes consecutivas, de modo que ocorresse a lise celular e subsequente liberação das toxinas intracelulares para o meio de cultura (BROOKE *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2007).

4.5. Quantificação da MC-LR

A quantificação da toxina MC-LR foi realizada em amostras de AB, AE, AEF1, AEF2 e nos efluentes após aplicação do POA (UV/H₂O₂) utilizando-se cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um espectrômetro de massas da marca Thermo Scientific, utilizando coluna de sílica C18, fase reversa, com separação por gradiente de água e acetonitrila, ambos acidificados com ácido fórmico.

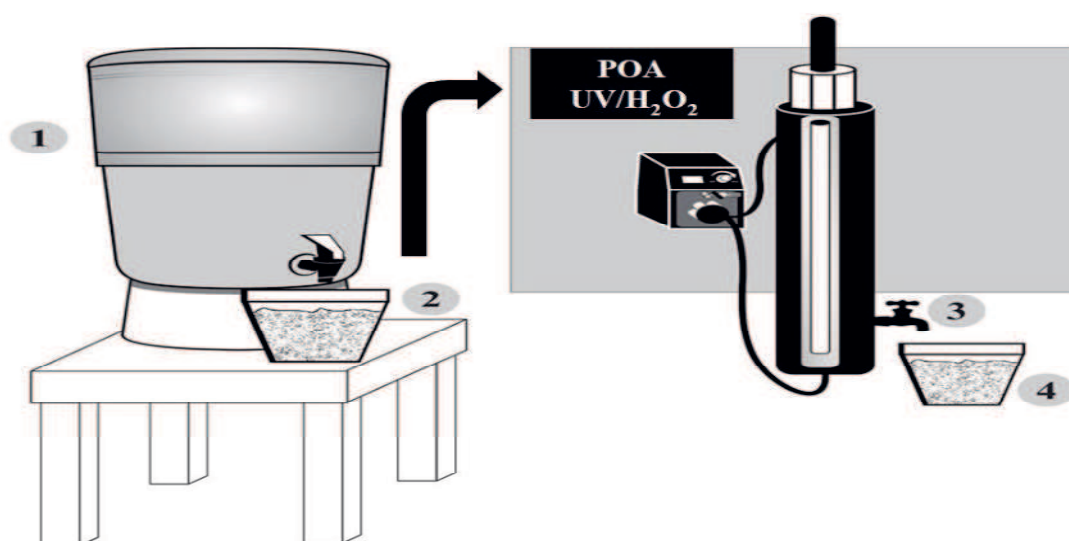
4.6. Preparação da AE

A preparação da AE foi realizada utilizando-se água do reservatório Saulo Maia (AB) acrescida de células lisadas de *M. aeruginosa* e a concentração da toxina nessa solução foi avaliada por CLAE-EM.

5.0. Sistema Experimental

O sistema experimental foi montado em escala de bancada. Foi constituído pelas seguintes unidades: a) dois filtros domésticos de cerâmica e plástico (recipiente superior de plástico com volume de 10 litros e base inferior de cerâmica, que recebe o líquido filtrado). O filtro 1 (F1) foi montado com três elementos filtrantes (velas) composto de camadas de: Caulim, filito, PVC composto, resinas termoplásticas, apresentando parede microporosa com poros de $1,0\ \mu\text{m}$ e, taxa de filtração de $0,78\ \text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$. O filtro 2 (F2) foi montado com três elementos filtrantes (velas) composto de camadas de: Caulim, Filito, Prata coloidal, Carbono ativado, Aço inox, PVC, Hot Melt, apresentando parede microporosa com poros de $0,5\ \mu\text{m}$ e, taxa de filtração de $0,83\ \text{m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ b) o reator fotocatalítico (para o Processo Oxidativo Avançado UV/ H_2O_2) esteve formado por um tubo de PVC com válvulas de manobras, um tubo de quartzo e uma lâmpada UV, conforme Figura 5.

Figura 5: Sistema Experimental: 1.Filtro Doméstico. 2. Recipiente de água 3. Reator fotocatalítico 4. Recipiente de água



Fonte: Autor, 2018.

5.1. Procedimento.

A AE foi colocada nos recipientes superiores dos filtros domésticos (F1 e F2). Depois de filtradas, os efluentes AEF1 e AEF2 foram direcionados separadamente, de forma manual ao reator de fotocatalise (UV/ H_2O_2).

Figura 6: Filtros domésticos utilizados na Etapa I. **F1:** filtro doméstico com elementos filtrantes (velas) de caulim, filito, PVC composto, resinas termoplásticas e parede microporosa com poros de $1,0\ \mu m$. **F2:** filtro doméstico com elementos filtrantes (velas) de Caulim, Filito, Prata coloidal, Carbono ativado, Aço inox, PVC, Hot Melt e parede microporosa com poros de $0,5\ \mu m$

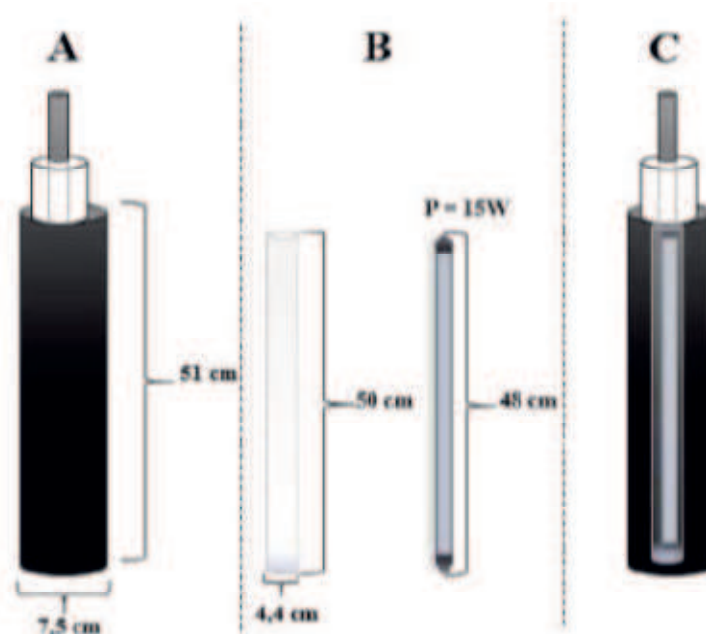
Etapa II – Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando UV/ H_2O_2



Fonte: Cerâmica Stefani, 2017

O reator fotocatalítico esquematizado na figura 7 apresenta o tubo de quartzo acoplado no interior do reator com um orifício situado na sua extremidade superior. A lâmpada de 15 W funciona emitindo radiação UV, através do tubo de quartzo dentro do reator (C). As dimensões do reator são apresentadas na Figura 6: 51 cm de altura e 7,5 cm de diâmetro (A). Na parte superior, uma abertura circular de 4,5 cm de diâmetro permite a entrada do tubo de quartzo. Na Figura 7 (B) se visualizam as dimensões do tubo de quartzo: 50 cm de altura e 4,4 cm de diâmetro. A lâmpada UV é do tipo germicida, e comprimento de 48 cm.

Figura 7: Dimensões do reator fotocatalítico. (A) dimensões da estrutura externa do reator, (B) dimensões do tubo de quartzo e dimensões da lâmpada UV (C) tubo completo.



Fonte: Albuquerque, 2017

O reator foi operado em regime de batelada. O volume tratado foi de 1.300 ml (1,3 L) de AEF1 e AEF2. O sistema funcionou com os reservatórios das águas filtradas pelos filtros F1 e F2 conectados ao reator fotocatalítico por um tubo de PVC que recebeu essas águas (AEF1 e AEF2 - filtradas) adicionadas de H_2O_2 (dosagens de 5, 25, 50, 100, 500 e 1000 mM). As águas AEF1 e AEF2 foram introduzidas no reator separadamente e, por meio de bomba de circulação, ficaram recirculando ao redor do tubo de quartzo que contém a lâmpada UV, recebendo a luz UV com H_2O_2 , assim o sistema UV/ H_2O_2 agiu com tempos de oxidação de 1, 2,5, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos. Após passarem pelo reator fotocatalítico, as águas efluentes foram retiradas manualmente através de uma válvula de manobra e foi avaliada sua composição física, química e biológica usando-se os parâmetros descritos na tabela 3.

Tabela 5: Parâmetros de caracterização da qualidade das águas efluentes do reator fotocatalítico.

PARÂMETRO	MÉTODO*
Temperatura (°C)	2550 A*
pH	Eletrométrico 4500 B*
Turbidez (uT)	Nefelométrico 2130 B*
Cor aparente (uH)	Espectrofotométrico 2120 B*
Potencial Redox (mV)	Eletrométrico 2510 B*
Quantificação células de <i>M. aeruginosa</i> (células.ml ⁻¹)	Uthermöhl (1958)
Identificação do fitoplâncton	Sant'Anna <i>et al.</i> (2012)
Quantificação da toxina MC- LR (µg/L ⁻¹)	CLAE/EM

*APHA, AWWA; WEF (2012)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Água Bruta (AB)

Na Tabela 6 apresentam-se as características da água bruta coletada no reservatório Saulo Maia, município de Areia/PB. As coletas de água do reservatório Saulo Maia foram realizadas por meio de bombas, no ponto de captação da água. O controle do uso dessa bomba é realizado pelo Exército Brasileiro, visto que é a mesma bomba utilizada para abastecer os caminhões pipa que distribuem água para população circunvizinha. A água bruta (AB, do açude) foi previamente caracterizada para se conhecer sua qualidade física, química e biológica (cianobactérias e cianotoxinas). A média dos resultados de três coletas são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 6: Caracterização físico-química da água base (AB) proveniente do reservatório Saulo Maia/AREIA/PB.

PARÂMETROS	COLETA 29/01/2017	COLETA 08/08/2017	COLETA 22/12/2017	MÉDIA
	AB	AB	AB	
Temperatura (°C)	27,1	23,3	26,1	25,50
pH	7,43	7,95	7,7	7,69
Turbidez (uT)	19,9	16,9	23,5	20,10
Cor aparente (uH)	41	73,3	50	54,77
Dureza (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	40	66	52	52,67
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	60,8	45	72,8	59,53
Salinidade (NaCl) %	0,8	0,8	0,6	0,73
Sólidos Dissolvidos Totais SDT (mg/L ⁻¹)	140,04	142,71	185,59	156,11
Condutividade Elétrica (µS.cm-1)	473	426	377,1	425,37
Carbono Orgânico Total (COT) (mg/L ⁻¹)	3,56	9,9	9,37	7,61
Magnésio (Mg ²⁺) (mg.L ⁻¹)	11,06	9,38	11,84	10,76
Cálcio (Ca ²⁺) (mg.L ⁻¹)	71,22	59,78	44,82	58,61
Sódio (Na ⁺) (mg.L ⁻¹)	73,2	67,4	72,24	70,95
Cloreto (Cl ⁻) (mg.L ⁻¹)	79,27	78,21	94,7	84,06
Sulfato (SO ₄ ⁻²) (mg.L ⁻¹)	9,28	9,22	8,37	8,96
Fosfato (PO ₄ ⁻³) (mg.L ⁻¹)	37,73	4,87	0,14	14,25

Durante o período de análises foram realizadas um total de 3 coletas como pode ser observado na tabela 6. A água apresentou pH levemente alcalino em todas as amostragens, com média de 7,69, turbidez média de 20,1 uT e SDT de 156,11 mg/L e cor de 54,77 uH.

A turbidez manteve-se com valor superior a 20 uT, enquanto a cor aparente apresentou diferença acentuada na primeira e na última coleta. Com relação aos íons, chama a atenção o fosfato ou fósforo reativo solúvel (FRS) concentrações elevadas e média de 14 mg.L^{-1} , valor bastante alto que indica condições próprias de águas muito eutrofizadas (LAMPARELLI, 2004).

A resolução CONAMA 357/2005 determina um máximo de $0,010 \text{ mg.L}^{-1}$ de fósforo total para águas de ambientes lênticos na classe 1, de $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ na classe 2 e de $0,075 \text{ mg.L}^{-1}$ na classe 3, que é a última classe de águas doces que podem ser destinadas à potabilização para consumo humano após de tratamento avançado. Embora as referências não citem valores de fósforo reativo solúvel, os valores encontrados de fósforo total são elevados e próximos aos utilizadas por Lamparelli (2004) para ambientes eutrofizados e verifica-se elevado nível de eutrofização. Altas concentrações de FRS favorecem o surgimento de algas e cianobactérias, podendo ainda elevar a concentração de cianotoxinas.

A diversidade de cianobactérias no reservatório Saulo Maia pode ser observada na tabela 7. Nas três coletas esteve presente a espécie *M. aeruginosa*, potencialmente produtora de microcistina- LR.

Tabela 7: Diversidade fitoplânctônica e concentração de células de *M. aeruginosa* e da toxina MC-LR na água do Reservatório Saulo Maia nos três dias de coleta.

Parâmetros	COLETA 29/01/2017 AB	COLETA 08/08/2017 AB	COLETA 22/12/2017 AB
Diversidade fitoplânctônica	<i>Scenedesmus subspicatus</i> <i>Microcystis aeruginosa</i> , <i>Navicula sp.</i> <i>Phormidium sp.</i> <i>Gomphonema sp.</i> <i>Cyclotella meneghiniana</i> <i>Eudorina sp.</i> <i>Crucigenia quadrata</i> <i>Trachelomonas volvocina</i>	<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Scenedesmus subspicatus</i> <i>Navicula sp.</i> <i>Phormidium sp.</i> <i>Cyclotella meneghiniana</i> , <i>Crucigenia quadrata</i> <i>Trachelomona volvocina</i>	<i>Aphanocapsa elachista</i> ; <i>Geitlerinema amphibium</i> <i>Planktothrix agardhii</i> <i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Scenedesmus subspicatus</i>
Densidade de <i>M. aeruginosa</i> (células.ml ⁻¹)	5.400	7.225	6.234
MC-LR (µg/L ⁻¹)	3,6	2,8	1,3

A concentração de MC-LR em janeiro, deve-se á presença de *M. aeruginosa* no reservatório Saulo Maia, que foram concentrações relativamente altas $3,6 \mu\text{g/L}^{-1}$ de MC-LR para uma densidade de *M. aeruginosa* de $5.400 \text{ cél.ml}^{-1}$ na amostra e de $2,8 \mu\text{g/L}^{-1}$ no mês de agosto de MC-LR para uma densidade de *M. aeruginosa* de $7.225 \text{ cél.ml}^{-1}$ são interessantes por terem altos valores e cianotoxinas. No mês de Dezembro a concentração de MC-LR foi de $1,3 \mu\text{g/L}^{-1}$ para uma densidade de *M. aeruginosa* de $6.234 \text{ cél.ml}^{-1}$. Deve-se destacar que nas três coletas as concentrações de células foram bem inferiores as $20.000 \text{ cél.ml}^{-1}$ considerados sinalizadores de alerta para a frequência de monitoramento de cianotoxinas em mananciais destinados ao consumo humano: a legislação brasileira determina que quando ocorrem densidades iguais ou maiores de $20.000 \text{ cél.ml}^{-1}$ na água do manancial e na zona de captação, os órgãos responsáveis pela potabilização da água estão obrigados a realizar monitoramento das cianotoxinas semanalmente naquele ponto assim como á determinação das mesmas cianotoxinas nas águas tratadas, na saída do tratamento, antes de sua distribuição.

Também se confirma nesta pesquisa que não há associação direta entre produção de cianotoxina e quantidade de células produtoras das mesmas presentes no manancial. Nesta pesquisa, os valores de MC- LR mais elevados de cianotoxinas ($3,6 \mu\text{g/L}^{-1}$) ocorreram na primeira coleta, quando se obtiveram as menores densidades de células (5.400 cél^{-1}), valor bastante distante das $20.000 \text{ cél.ml}^{-1}$, usado como nível de alerta. No mês de Janeiro, quando houve a maior concentração de cianotoxinas e a menor densidades células ocorria um período intenso e extenso de secas extremas, que pode ter sido uma das causa de estresse estimulador da liberação das toxinas produzidas pelas nas células de *M. aeruginosa*. Todas as amostras de água coletadas apresentaram valores de MC-LR acima de $1,0 \mu\text{g/L}^{-1}$ valor que representa VMP para água potável conforme portaria de consolidação 05/2017, anexo XX, sendo assim os resultados servem de alertar para a não ingestão dessas águas sem tratamento prévio. Destaca-se que na legislação brasileira não há VMP da concentração de cianotoxinas em águas brutas, mas estabelece VMP da concentração de cianobactérias nos mananciais de abastecimento atreladas á frequência de monitoramento: a Resolução CONAMA 357/2005, estabelece a concentração de cianobactérias na classe 1 igual ou menor de $20.000 \text{ cél.ml}^{-1}$, com monitoramento semanal, na classe 2 de $50.000 \text{ cél.ml}^{-1}$ e na classe 3, de $100.000 \text{ cél.ml}^{-1}$, não determinando a frequência de monitoramento de cianobactérias para classes 2 e 3.

A classe 3 das águas doces superficiais, segundo a Resolução CONAMA 357/2005, refere-se a aquelas águas que correspondem a classe inferior das três classes de águas que podem ser destinadas: a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) à pesca amadora; d) à recreação de contato secundário; e e) à dessedentação de animais.

No trabalho conduzido por Walter *et al.*, (2018) foi detectado no mesmo reservatório aqui estudado, no ano de 2016, uma cepa de *M. aeruginosa* com presença do gene *mcy* produtor de microcistinas. Testes feitos com o peixe Paulistinha (*Danio rerio*) sob condições laboratoriais controladas, (o peixe foi mantido em contato com águas do reservatório com células de *M. aeruginosa* com gene *mcy*) mas a cepa teve baixa produção de microcistina, ou seja, não foi possível comprovar algum efeitos desse gene na produção de cianotoxinas de forma a afetar o peixe teste, porque possivelmente os resultados devem-se as pequenas quantidades de toxinas produzidas . No entanto, o estudo enfatiza que a detecção de toxinas no reservatório em alta ou em baixa concentrações serve de alerta para o risco do consumo da água sem tratamento prévio e a necessidade de programas que monitorem a qualidade da água em regiões onde se utilizam águas brutas para beber.

5.2 Caracterização da Água de Estudo (AE)

A preparação da AE foi feita com água base da coleta realizada em 22/12/2017. Na tabela 8 estão os valores de sua caracterização.

Tabela 8: Caracterização da Água de Estudo.

PARÂMETROS	AB	AE
Temperatura (°C)	26,1	26
pH	7,7	7,59
Turbidez (uT)	23,5	36,3
Cor aparente (uH)	50	75
Dureza (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	52	58
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	72,8	64,6
Salinidade (NaCl) %	0,6	0,6
Sólidos Dissolvidos Totais SDT (mg/L)	185,59	202,74
Condutividade Elétrica (µS.cm ⁻¹)	377,1	302,6
Carbono Orgânico Total (COT) (mg/L)	9,37	11,48
Magnésio (Mg ²⁺) (mg.L ⁻¹)	11,84	5,83
Cálcio (Ca ²⁺) (mg.L ⁻¹)	44,82	47,19
Sódio (Na ⁺) (mg.L ⁻¹)	72,24	72,72
Cloreto (Cl ⁻) (mg.L ⁻¹)	94,7	82,8
Sulfato (SO ₄ ²⁻) (mg.L ⁻¹)	8,37	11,16
Fosfato (PO ₄ ³⁻) (mg.L ⁻¹)	0,14	39,6
Quantificação MC- LR (µg/L ⁻¹)	1,3	2,2

Os acréscimos mais significativos dos parâmetros na AE foram turbidez, cor aparente, fosfato e COT, que foram favorecidos após a adição do extrato de células lisadas de *M. aeruginosa*. Este apresenta concentração bastante elevada de matéria orgânica, pigmentos, restos celulares de cianobactérias e nutrientes como fósforo utilizado para sua nutrição. O meio ASM-1, que permite o crescimento da *M. aeruginosa*, apresenta uma alta concentração de fósforo, visto que é um nutriente essencial para o crescimento de cianobactérias, dessa forma ocorreu um aumento significativo de fosfato, passando de 0,14 para 39,6 mg.L⁻¹ na água de estudo. A AE apresentou uma concentração de MC-LR de 2,2 µg/L⁻¹, sendo um valor encontrado com frequência em ambientes lânticos eutrofizados.

5.3 Caracterização dos efluentes AEF1 e AEF2

Na Tabela 9 apresentam-se as características físicas, químicas e biológicas dos efluentes AEF1 e AEF2 após filtrações nos filtros domésticos de cerâmica.

Tabela 9: Caracterização físico-química dos efluentes AEF1 e AEF2.

PARÂMETROS	AE	AEF1	%	AEF2	%
Temperatura (°C)	26	25	3,8	24	7,7
pH	7,59	8	7,8*	8,2	7,5
Turbidez (uT)	36,3	0,45	98,7	0,29	99,2
Cor aparente (uH)	75	0	100	0	100
Dureza (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	58	70	21*	56	3,5
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	64	79	23,5*	90	40*
Salinidade (NaCl) %	0,6	0,6	0	0,6	0
Sólidos Dissolvidos Totais SDT (mg/L ⁻¹)	202,74	211	4,0*	206	1,6*
Condutividade Elétrica (µS.cm ⁻¹)	302,6	315	4,1*	308	1,8*
Carbono Orgânico Total (COT) (mg/L ⁻¹)	11,48	9,99	13	9,4	18
Magnésio (Mg ²⁺) (mg.L ⁻¹)	5,83	8,34	43*	9,8	68*
Cálcio (Ca ²⁺) (mg.L ⁻¹)	47,19	99,53	110*	87,3	85*
Sódio (Na ⁺) (mg.L ⁻¹)	72,72	64,15	12	62,2	14,5
Cloreto (Cl ⁻) (mg.L ⁻¹)	82,8	71,29	14	62,8	24
Sulfato (SO ₄ ²⁻) (mg.L ⁻¹)	11,16	10,15	9	9,3	16,66
Fosfato (PO ₄ ³⁻) (mg.L ⁻¹)	39,6	23,7	40,2	22,3	44

%: porcentagem de remoção ou de aumento; *: aumento da concentração.

Nas duas amostras de AEF1 e AEF2 filtradas nos filtros de cerâmica F1 e F2, ocorreu remoção de 98,7% de turbidez (F1) e de 99,2% (F2), sendo os valores residuais para AEF1 de 0,45 uT e em AEF2 de 0,29 uT. Com relação à cor, em ambos a remoção foi de 100%. Ressalta-se a eficiência dos elementos filtrantes (velas) de F1 e F2 na remoção de turbidez e cor aparente, devido a sua parede microporosa que retém as partículas em suspensão, obtendo-se excelentes resultados em ambos efluentes, atendo a Portaria de Consolidação 05/2017, anexo XX que determina o valor máximo de cor de 5uH e turbidez de até 1 uT para água submetida a tratamento.

Destaca-se a remoção de fosfato, superior a 40% em ambos os efluentes. Fato associado à presença de óxido de ferro e óxido de alumínio presentes na argila que armazena a água após filtração e do caullim que compõem as velas filtrantes. Segundo Sousa (2010) óxidos de ferro e alumínio são utilizados como adsorventes do fosfato, apresentando ótimos resultados de remoção.

Após a adição de 10% do extrato bruto de *M. aeruginosa* na água de estudo, para se obter AE não foi possível fazer contagem de células, visto que as células adicionadas estavam lisadas. A contagem de remoção de células após as filtrações em F1 e F2, foram realizadas com base no valor da água bruta, que apresentou uma densidade de *M. aeruginosa* de 6.286 cél.ml⁻¹. Os resultados da caracterização biológica dos efluentes são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Caracterização biológica dos efluentes AEF1 e AEF2

PARÂMETROS	AE	AEF1	%	AEF2	%
Densidade de <i>M. aeruginosa</i> (L)	6.286 + 10% do extrato bruto de <i>M. aeruginosa</i>	3.372	46	2.036	68
Diversidade fitoplânctonica	—	<i>Aphanocapsa elachista</i> <i>Geitlerinema amphibium</i> <i>Microcystis aeruginosa</i>	—	<i>Microcystis aeruginosa</i>	
Quantificação MC-LR (µg/L)	2,2	1,9	14	1,7	23

%; porcentagem de remoção.

Após filtração em F1 foi removido 46% das células de *M. aeruginosa*, já F2 apresentou melhores resultados, com remoção de 68%. A maior remoção em AEF2 está relacionada com a composição dos elementos filtrantes, (velas) constituída de carbono ativado e prata coloidal, que possuem boa eficiência de retenção de células, entre elas de *M. aeruginosa*. Ainda foi possível identificar espécie de *Aphanocapsa elachista* e *Geitlerinema amphibium* nos efluentes de AEF1 e, em ambos os efluentes AEF1 e AEF2 apresentaram fragmentos celulares de *M. aeruginosa*, bem como células intactas, principalmente no efluente de AEF1. Embora a eficiência de remoção de células foi elevada, em especial no efluente AEF2, a água para consumo humano não deve conter microrganismos, entre elas cianobactérias, indicando a necessidade de um tratamento complementar que atue na desinfecção e eliminação dessas microrganismos.

Meng *et al.*, (2005) usando filtros domésticos de cerâmica conseguiram remover 100% de microrganismos patogênicos presentes em águas de poço destinada a abastecimento humano. No entanto o elemento filtrante presente no filtro apresentavam camadas de nanopartículas ativas como, carbono ativado Cu, TiO₂ e Ag na matriz

porosa do filtro cerâmica, elementos esses considerados bactericidas, o que permitiu tal eficiência de remoção.

Para Tavares e Tangerino (2007) a remoção de microrganismos pode ser superior à dos tratamentos com coagulante devido alguns fatores: decaimento natural, devido o filtro lento ser um ambiente relativamente hostil para esses microrganismos; a predação e, a adsorção no biofilme aderido ao meio filtrante, além apresentar como vantagem a ausência da aplicação de produtos químicos na água a ser tratada.

Não foi satisfatória a remoção de microcistina-LR pelo processo de filtração, por não atender a Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde 05/2017, anexo XX, o que comprova a necessidade de um tratamento complementar, para tornar a água potável.

5.4 Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando UV/H₂O₂

Com a finalidade de verificar a influência de diferentes concentrações de H₂O₂ e tempo, na degradação de microcistina-LR após a filtração os efluentes AEF1 e AEF2, foram conduzidos, separadamente ao reator fotocatalítico para execução dos ensaios de fotocatalise homogênea utilizando (UV/H₂O₂).

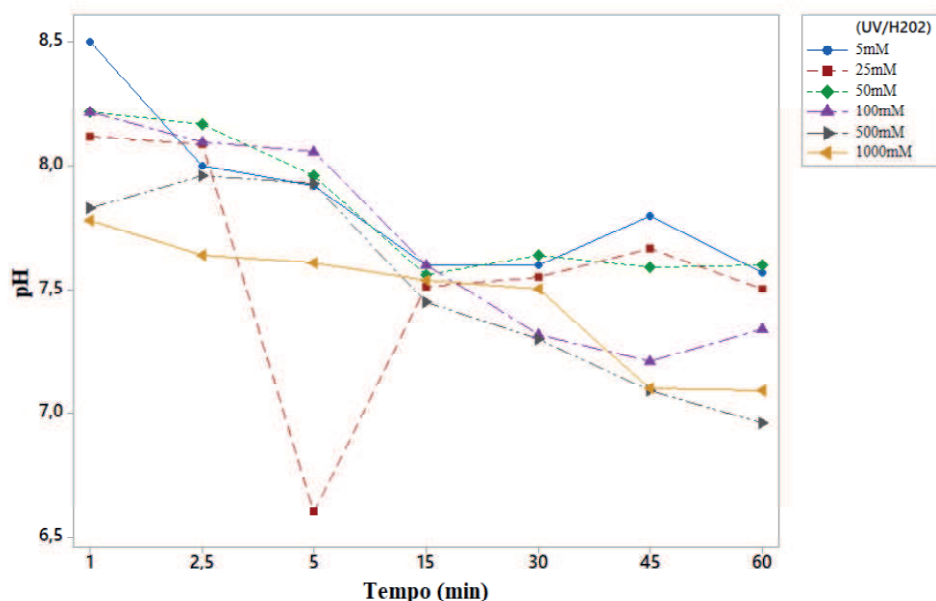
No reator foram realizados 6 ensaios, aplicando-se dosagens de 5, 25, 50, 100, 500 e 1000 mM de H₂O₂ e tempo de oxidação de 1, 2,5, 5, 15, 30, 45 e 60 min.

Os parâmetros monitorados após o tratamento da água foram: pH, potencial redox, cor, turbidez e concentração de microcistina- LR.

5.4.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

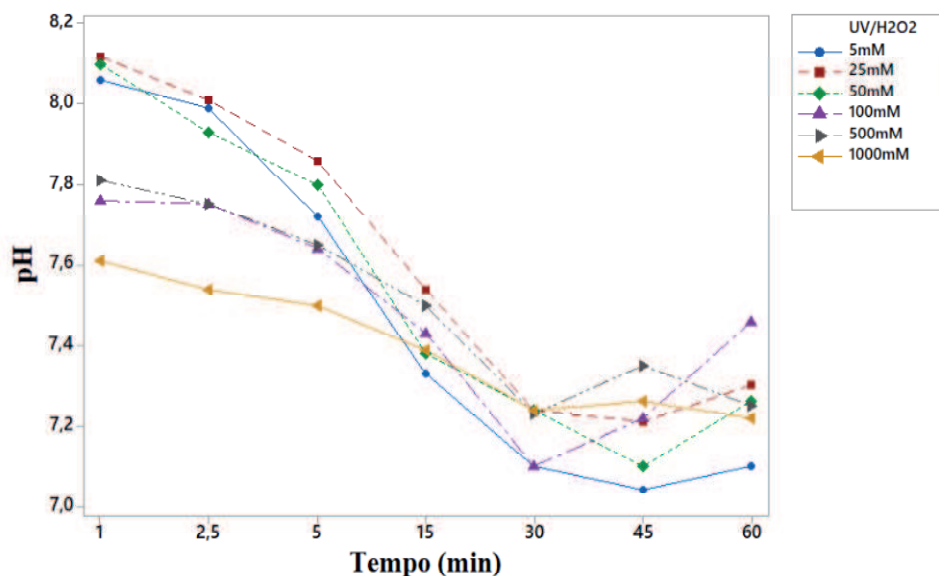
Conforme observa-se na figura 8, ocorreu variação significativa de pH em função do tempo avaliado. Após 45 min de oxidação, os ensaios utilizando maiores dosagens (100, 500 e 1000 mM de H₂O₂) no reator fotocatalítico obtiveram pH mais próximo da neutralidade.

Figura 8: Variação do pH em função do tempo de oxidação em reator fotocatalítico utilizando (UV/ H₂O₂) nos efluentes de AEF1.



Na figura 9, encontra-se a variação do pH em função do tempo para o efluente AEF2 submetidos ao processo UV/H₂O₂. Foram utilizadas as mesmas dosagens e o mesmo tempo que o efluente AEF1. Ocorreu redução significativa de pH em função do tempo avaliado. Após 30 min de oxidação, os ensaios utilizando maiores dosagens (100, 500 e 1000 mM de H₂O₂) no reator fotocatalítico obtiveram pH mais próximo da neutralidade, assim como o efluente AEF1, cuja proximidade da neutralidade foi com num maior tempo. Li *et al.*, 2009 relata que em condições de pH neutro e ácido foram mais apropriadas para degradação de MC-LR.

Figura 9: Variação do pH em função do tempo de oxidação em reator fotocatalítico utilizando (UV/ H₂O₂) nos efluentes de AEF2.

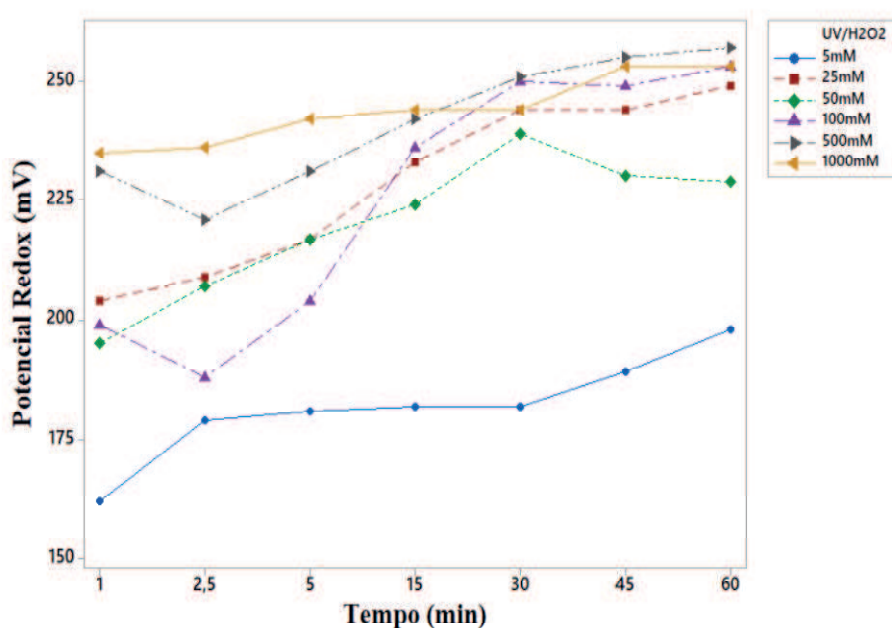


5.4.2 Potencial redox (mV)

O potencial redox é um importante indicador para reações de oxidação, uma vez que, ele indica a tendência de reação redox no meio. Sousa (2010) descreve que, quanto maior o potencial redox no meio reacional, maior será a capacidade deste meio para oxidação da matéria orgânica.

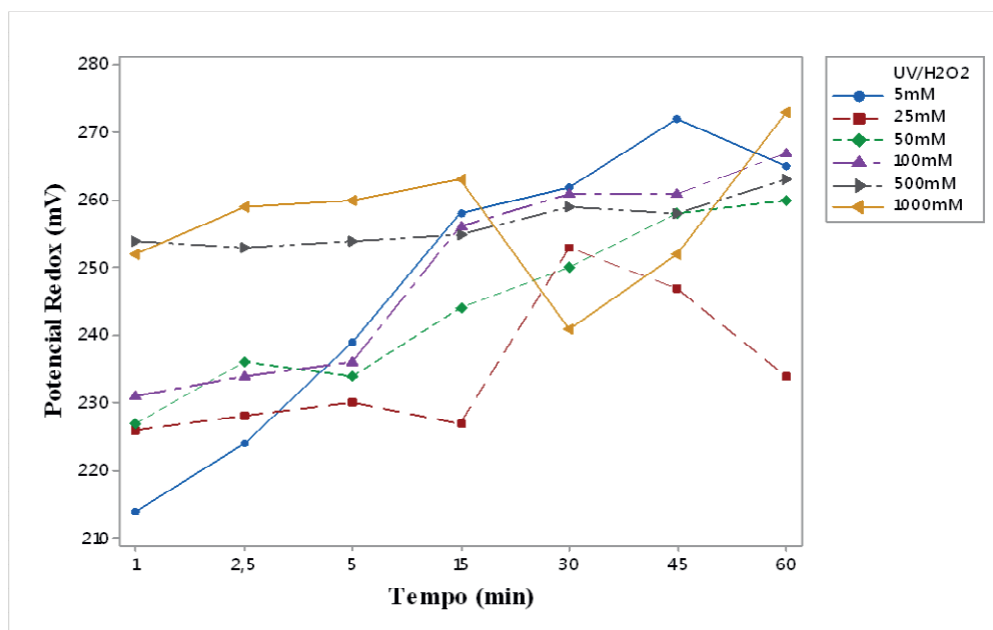
Na figura 10, verifica-se que o efluente AEF1 quando submetido ao processo oxidativo, as reações de fotólise de peróxido de hidrogênio apresentaram o valor máximo de geração de radicais $\text{OH}^\bullet$ aos 60 min de reação com dosagem de 500mM de H_2O_2 .

Figura 10: Variação do potencial redox em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H₂O₂) no efluente AEF1



Para o efluente AEF2 quando submetido ao processo oxidativo as reações de fotólise de peróxido de hidrogênio apresentaram o valor máximo de geração de radicais $\text{OH}^\bullet$ aos 60 min de reação com dosagem de 1000mM de H_2O_2 . No entanto ocorreu um decréscimo do potencial redox entre o tempo de 15-30 min, voltando a crescer logo em seguida, atingindo seu valor máximo, conforme figura 11. Este fato deve está associado ao consumo dos radicais hidroxilas nas reações de oxidação, diminuindo o potencial redox do meio.

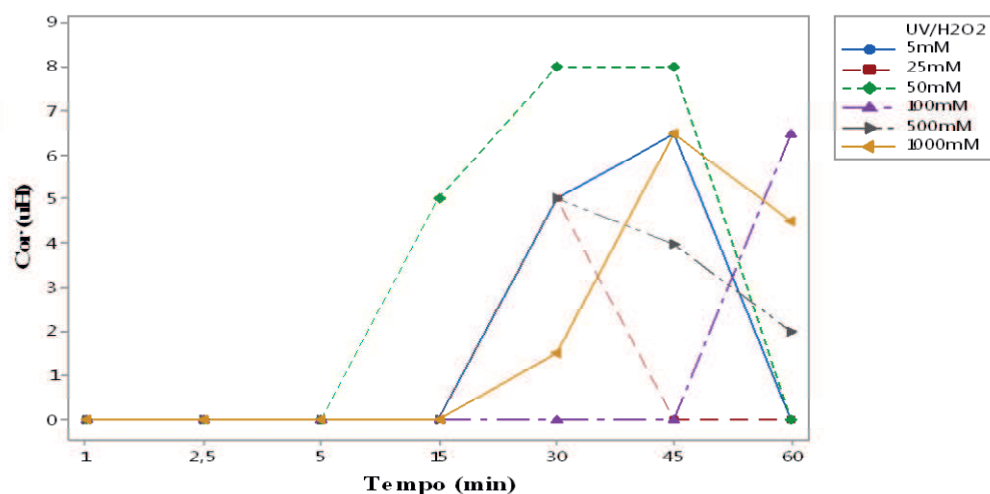
Figura 11: Variação do potencial redox em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H₂O₂) no efluente AEF2



5.4.3 Cor aparente (uH)

A cor também foi monitorada após cada ensaio realizado. Conforme figura 12, verificou-se que o tratamento oxidativo no efluente AEF1 gerou aumento com uso de algumas dosagens em diferentes tempos, ficando com valor superior ao estabelecido na Portaria de Consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde, que determina o valor de cor de até 5uH após tratamento. Fato este que pode estar associado à quantidade de matéria orgânica ainda presente nesses efluentes, que ao sofrerem oxidação alteraram a cor da água. No entanto, com exceção da dosagem 100 mM de H₂O₂, todos os outros ensaios atenderam a portaria no tempo de 60 min.

Figura 12: Valor de Cor no efluente AEF1 após oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H₂O₂)

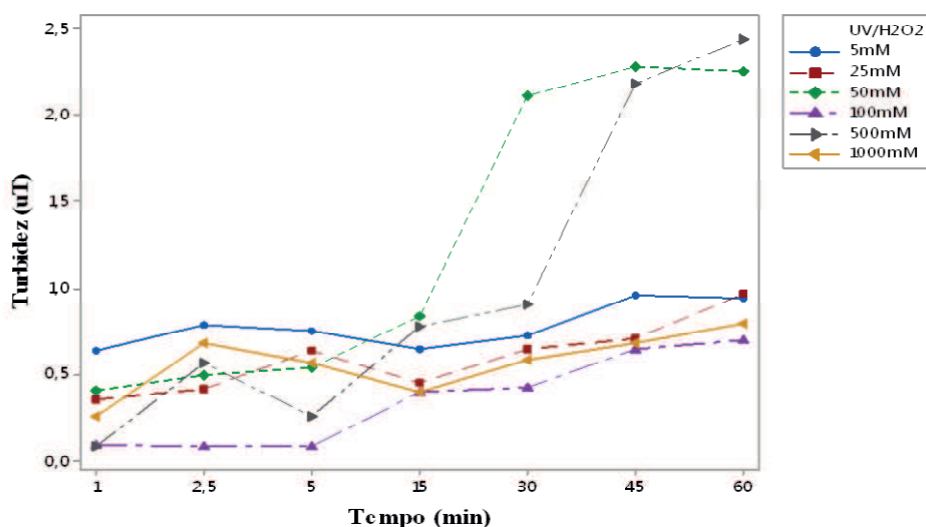


Após tratamento por processo oxidativo (UV/H₂O₂) não ocorreu alteração da cor nas águas efluentes de AEF2, permanecendo ausente.

5.4.4 Turbidez (uT)

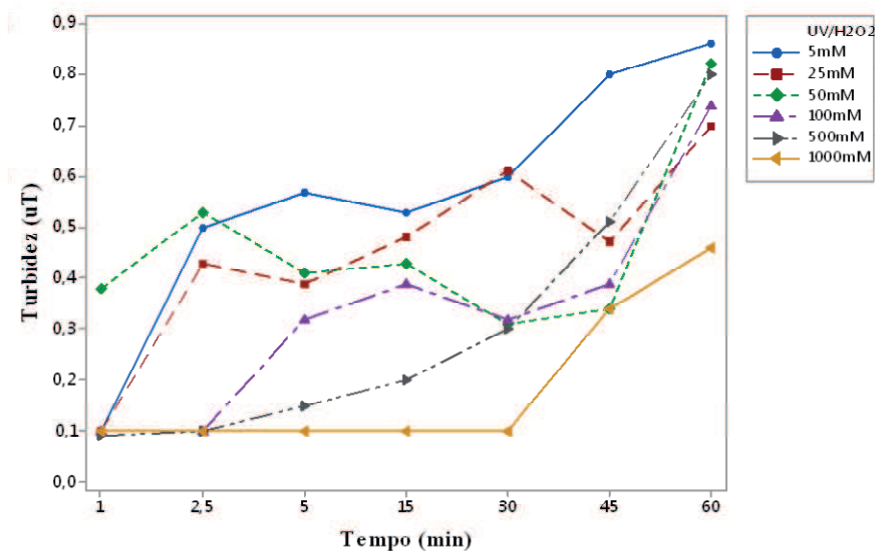
A figura 13 permite verificar a variação de turbidez após tratamento oxidativo no efluente AEF1. Ocorreu aumento de turbidez em todos os ensaios sendo mais acentuados com as dosagens 50 e 500 mM de H₂O₂ nos tempos de 30 á 60 min. Esse fato, está associado a quantidade de células remanescentes no efluente AF1, que ao sofrerem oxidação, elevou-se a turbidez. Esses resultados não atenderam a Portaria de Consolidação 05/2017 do Ministério da Saúde, que determina o valor de turbidez igual ou inferior a 1uT, após tratamento.

Figura 13. Valores de Turbidez no efluente AEF1 após oxidação no reator fotocatalítico (UV/H₂O₂).



Assim como o efluente AEF1 após tratamento por UV/H₂O₂, o efluente AEF2 pós tratamento oxidativo, variou a turbidez, conforme figura 14. No entanto, atendeu a Portaria de Consolidação 05/2017, anexo XX, obtendo valores inferiores aos do tratamento de AEF1 após processo oxidativo.

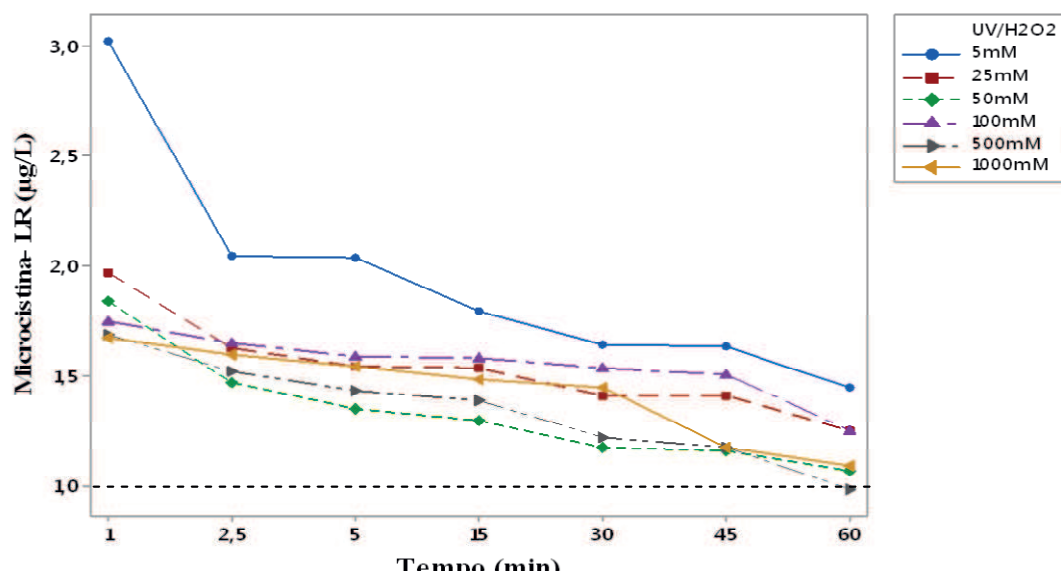
Figura 14: Valores de Turbidez no efluente AEF2 após oxidação no reator fotocatalítico (UV/H₂O₂)



5.4.5 Microcistina-LR

O reator fotocatalítico mostrou-se eficiente na degradação de microcistina-LR no efluente AEF1 após tratamento, como se verifica na figura a seguir.

Figura 15: Variação da concentração de microcistina-LR em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/H₂O₂) no efluente AEF1



***VMP:** Valor máximo permitido

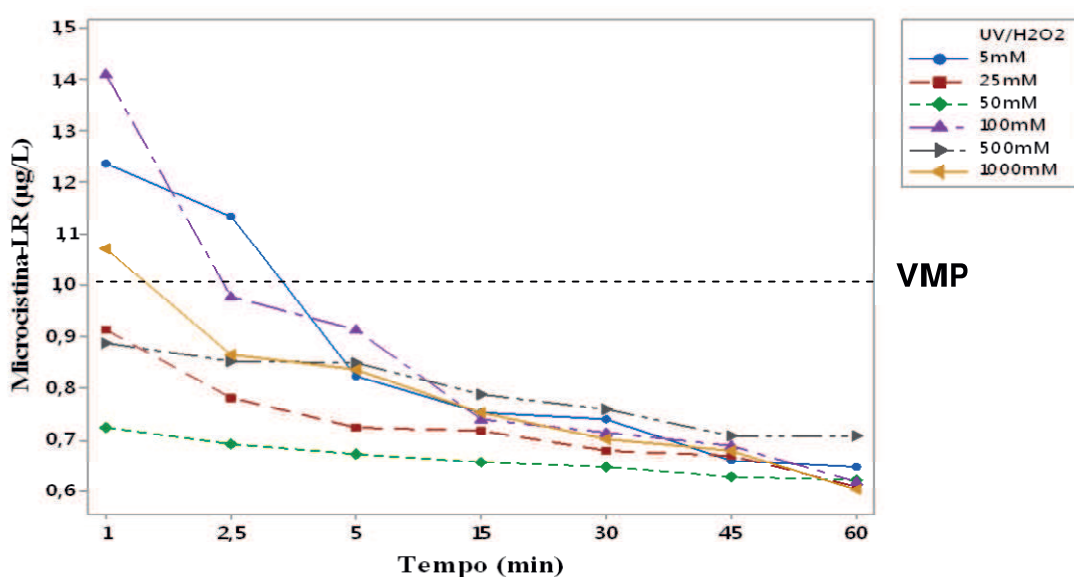
Dos seis tratamentos aplicados, apenas um, com a adição de 500mM de H₂O₂ na água e após 60 minutos de oxidação (Figura 13) conseguiu atingir um valor menor que

1,0 $\mu\text{g/L}^{-1}$ exigido pela Portaria de Consolidação 05/2017, anexo XX. A remoção foi de 48% da microcistina com valor final de 0,98 $\mu\text{g/L}^{-1}$.

Ao início do processo, no tempo de 1 minuto e com as dosagens 5, 25 e 50 mM de H_2O_2 a concentração de microcistina-LR era superiores a água do efluente AEF1 sem aplicação do processo oxidativo. Esse fato esta relacionado à concentração de células de *M. aeruginosa* que não foram totalmente removidas durante a filtração, que estavam em altas concentrações e ao entrar em contato com o oxidante foram lisadas liberando cianotoxina, não dando tempo de oxida-la por completo e aumentando assim a sua concentração. Após 2,5 min a concentração de MC-LR começou a decair, pois as células lisadas já haviam liberado toxinas, e estas foram sendo oxidadas, diminuindo sua concentração no meio.

O efluente AEF2, após tratamento no reator fotocatalítico mostrou eficiência na degradação de microcistina-LR. Após 5 minutos de oxidação dos seis tratamentos realizados, todos apresentaram a concentração de MC-LR abaixo do estabelecido pela Portaria de Consolidação 05/2017, anexo XX. No entanto a menor concentração de MC-LR foi observada no tempo de 60 min para uma dosagem de 1000 mM de H_2O_2 . A remoção de MC-LR foi de 65%, ficando um residual de 0,60 $\mu\text{g/L}^{-1}$ (Figura 16).

Figura 16: Variação da concentração de microcistina-LR em função do tempo de oxidação no reator fotocatalítico utilizando (UV/ H_2O_2) no efluente AEF2



*VMP: Valor máximo permitido

A densidade de *M. aeruginosa* apresentou-se menor no efluente AEF2, visto que a remoção foi de 68% de células antes do tratamento por POA, e nestes ensaios não ocorreu aumento na concentração de MC-LR no início do processo. Após o tempo de 5 minutos para todas as dosagens utilizadas, já não se observava fragmentos celulares.

Em estudo similar Albuquerque (2017) estudou a remoção de MC-LR em sistema convencional de tratamento de água (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) seguido de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂). No reator fotocatalítico foram realizados 6 ensaios, adicionando-se diferentes dosagens de 5 a 1000mM de H₂O₂, e tempos de exposição de 0 a 60 min. Com uma concentração de 1000 mM de H₂O₂ aos 60 minutos do processo houve uma Remoção de 83,3% da MC-LR. A concentração de MC-LR passou de 3,6 µg.L⁻¹ para 0,5 µg.L⁻¹.

He *et al.* (2012) mostraram que sob influência de radiação UV de 80 mJ .cm² e uma concentração de H₂O₂ inicial de 882 mM a toxina MC-LR em concentração inicial de 1 mM em água sintética contaminada com MC-LR apresentou remoção de 93,9% em 30 min de oxidação.

Freitas (2008) utilizou o processo UV/H₂O₂ em água deionizada, inoculada com 50 µg.L⁻¹ de MC-LR pura e obteve eficiência de remoção de 100% após 15 minutos no reator fotocatalítico do tipo borossilicato de bancada para uma concentração de 75 mgL⁻¹ de H₂O₂.

Em todos os trabalhos citados, a água de estudo ou passava pelo tratamento convencional ou era utilizada água deionizada acrescida da toxina MC-LR pura, facilitando assim, a obtenção de melhores resultados de remoção. No entanto em uma escala real, torna-se de difícil acesso, visto que requer a administração de coagulantes, alteração de pH, entre outros fatores, que dificultariam o processo de tratamento domiciliar.

6. CONCLUSÃO

- Os elementos filtrantes de ambos os filtros mostraram-se eficientes na remoção de cor (100%), turbidez (99%) e fosfato (40%) produzindo águas filtradas de melhor qualidade que a bruta e aptas para consumo humano segundo a Portaria de Consolidação nº 5 de 03/10 de 2017, anexo XX.
- Os efluentes dos filtros AEF1 e AEF2 apresentaram remoções de células de *M. aeruginosa* superior a 68% (AEF2) e de 46% (AEF1), ficaram células remanescentes, o que não corresponde com a legislação citada.
- Também não foi satisfatória a remoção de microcistina-LR em nenhum dos filtros domésticos: em AEF1 ficaram resíduos de 1,9 µg/L de MC-LR e em AEF2 de 1,7 µg/L, considerando que a Portaria de Consolidação nº 5 de 03/10 de 2017, anexo XX, estabelece para microcistinas o VMP de 1,0 µg/L⁻¹.
- Após tratamento no reator fotocatalítico o efluente AEF2 proporcionou a menor concentração de MC-LR de 0,60 µg/L, com a dosagem de 1.000 mM de H₂O₂ e tempo de oxidação de 60 minutos, enquanto que a melhor dosagem de H₂O₂ para AEF1 foi 500 mM para o tempo de oxidação de 60 minutos que permitiu atingir a concentração de 0,98 µg/L, ou seja, concentração maior que com o elemento filtrante de F2, para essa dosagem no mesmo tempo no efluente AEF1 a turbidez ficou acima da portaria, não resultando em água potável.
- Os resultados mostram que a filtração utilizando filtro doméstico de cerâmica seguida de aplicação do POA em reator fotocatalítico aliado à H₂O₂ é uma metodologia altamente eficiente para a potabilização de água de manancial eutrofizado, e com elevada cor e matéria orgânica.
- Os resultados anteriores mostram que houve diferença acentuada na eficiência dos elementos filtrantes de F1 (composta de caulim) e dos elementos filtrantes de F2 (composta de caulim, prata coloidal e carbono ativado), o qual deve ser considerado na configuração do sistema proposto.

REFERÊNCIAS

- ABDESSALEM, A. K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHRAOUI, M.; Mehmet A. OTURAN, M. A. Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes. *Desalination*, v. 250, p. 450-455, 2010.
- ABRAFIPA- Associação brasileira das empresas de filtros, purificadores, bebedouros e equipamentos para tratamento de água. 2006. Disponível em: <<http://www.abrafipa.org.br/certificacoes.asp>>. Acesso em: 16 set 2017.
- ALBUQUERQUE, M.V.C; Avaliação da degradação de microcistina – LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido por Processo Oxidativo Avançado (POA). Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA. *UEPB. Campina Grande*. 2017.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A. “The oxidation of metol (nmethyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis”, *Water Research*,v. 34, n. 2, pp. 463-472, 2000.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., et al. “Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonization and UV/H₂O₂ system”, *Water Research*, v. 37, n. 5, pg 993-1004, 2003.
- ANJOS, F. M.; BITTENCOURT-OLIVEIRA, M. C.; ZAJAC, M. P.; HILLER, S.; CHRISTIAN, B.; ERLER, K.; LUCKAS, B. & PINTO, E. Detection of harmful cyanobacteria and their toxins by both PCR amplification and LC-MS during a bloom event. *Toxicon*, v. 48: 239-245, 2006.
- ANTONOPOULOU, M. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water research*, v.53, p.215-234, 2014.
- APELDOORN, M.E.V.; EGMOND, H.P.V.; SPEIJERS, G.J.A. Toxins of cyanobacteria. *Molecular Nutrition & Food Research*, v.51, p.7-60, 2007.
- APHA, AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington, DC. American Public Health Association; American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 2012.

ARANDA-RODRIGUEZ, R.; JIN, Z.; HARVIE, J.; CABECINHA, A. Evaluation of three field test kits to detect microcystins from a public health perspective. *Harmful Algae*, v.42, p.34-42, 2015.

ARAÓZ, R.; MOLGÓ, J.; MARSAC, N.T. Neuroxic cyanobacterial toxins. *Toxicon.*, v.56 p.813–828, 2010.

ARAUJO, F. V. F.; YOK, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v.55, n. 1, p. 35-43, 2004.

AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R. & EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru, Brazil. *Toxicology*, v. 181: 441-446, 2002.

AZEVEDO, S. M. F. O.; EVANS, W. R.; CARMICHAEL, W. W. & NAMIKOSHI, M. First report of microcystins from a brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Journal of Applied Phycology*, v. 6: 261-265, 1994.

BEASLEY, V. R.; COOK, W. O.; DAHLEM, A. M.; HOOSER, S. B.; LOVELL, R. A.; VALENTINE, W. M. Algae intoxication in livestock and waterfowl. *The Veterinary Clinics of North América: Food Animal Practice*, United States, v.5, p.345-361, 1989.

BECKER V.; HUSZAR, V.L.M.; CROSSETTI, L.O. Responses of phytoplankton functional groups to the mixing regime in a deep subtropical reservoir. *Hydrobiologia*, 628: 137–151. 2009.

BELLINGIERI. Filtro de barro, invenção brasileira, é um dos melhores do mundo. *Globo Repórter*, 2017. Disponível em: < <http://g1.globo.com/globo-reporter/noticia/2017/06/filtro-de-barro-invencao-brasileira-e-um-dos-melhores-do-mundo.html>>. Acesso em: 05 set. 2017.

BIANCHI, S. A.; GOBBI, M.; CEMBRAN, M.; ARNABOLDI, A. Human lymphocyte micronucleus genotoxicity test with mixtures of phytochemicals in environmental concentrations. *Mutation Research*, v.388, p. 27–32, 2001.

BICUDO, C.E.M. ; MENEZES, M. Gêneros de Algas de Águas Continentais do Brasil – chave para identificação e descrições. 2. ed. São Carlos: Rima Editora. 2006. 502 p.

BITTENCOURT-OLIVEIRA, M.C; SANTOS, D.M.S; MOURA, N.A. Toxic cyanobacteria in reservoirs in northeastern Brazil: detection using a molecular method. *Braz. J. Biol.*, vol.70, n. 4, p. 1005-1010, 2010.

BRANDÃO, C.C.S.; SILVA, A.S. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. In: PÁDUA, V.L. (Org.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, p. 415-465. 2005.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria de Consolidação nº 05/2017. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Diário Oficial da União, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano. – Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2003.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v.3, p.36-47, 2012.

BURCH, M. D. Effective doses, guidelines and regulations. In: HUDNELL, H. K. (Ed.). *Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs*. New York: Springer Science, 2008

CALIJURI, M. C.C.; ALVES, M.S.A.; DOS SANTOS, A.C.A. Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais. Ed. Rima. 109 p. 2006.

CARMICHAEL, W. W. The toxins of cyanobacteria. *Scientific American*, v. 270: 78-86, 1994.

CARMICHAEL, W.W.; AZEVEDO, S.M.F.O.; AN, J.S.; MOLICA, R.J.R.; JOCHIMSEN, E.M.; LAU, S.; RINEHART, K.L.; SHAW, G.R.; EAGLESHAM, G.K. Human fatalities from cyanobacteria: chemical and biological evidence for cyanotoxins. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. 7, p. 663-668, 2001.

CHIARADIA, M.C.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Quim. Nova*, v.31, p.623-636, 2008.

CHIRON, S. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art, *WaterRes.* 34(2), 366-377, 2000.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. Chorus, E. & Bartram, J. (Eds.) World Health Organisation, E&FN Spon London & New York. 1999.

CHRISTINE, C. Toxicity of iron and hydrogen peroxide: The Fenton reaction. *Toxicology Letters*, v. 82/83, p.969-974, 1995.

CODD, G.A.; AZEVEDO, S.M.F.O.; BAGCHI, S.N.; BURCH, M.D.; CARMICHAEL, W.W.; HARDING, W.R.; KAYA, K.; UTKILEN, H.C. South and Central America: Toxic cyanobacteria. In: Codd, G.A. *et al.* (ed.) *Cyanonet: a global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management*. Paris: IHP Unesco, p.115-126, 2005.

CORAL, L.A.; LAPOLLI, F.R.; RECIO, L.A.M. *Cianobactérias em Mananciais de Abastecimento – Problemática e Métodos de Remoção*. DAE. 2014.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. v.1, 2.ed. São Carlos: Rima, 2005.

DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A.D.B. *Florações de algas e cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento*, São Carlos: LDIBE, 2010.

DIAS, T. A tradição e o frescor da cerâmica. *Revista e portal meio filtrante*, ano VI, edição n. 30, Janeiro/Fevereiro 2008.

DRIKAS, M. et al. Using Coagulation, Flocculation, and Settling to Remove Toxic

Environmental Health Perspectives, v. 109, n. 7, p. 663-668, 2001.

ERIKSSON, J. E., GRONBERG, L., NYGARD, S., SLOTTE, J. P., MERILUOTO, J.

FALCONER, I.R., and A.R. Humpage. Cyanobacterial (blue-greenalgal) toxins in watersupplies: *Cylindrospermopsis*. Environmental Toxicology 21. 2006.

FILHO, A.S.F. Bioacumulação de cianotoxinas e seus efeitos em organismos aquáticos. Oecol. Bras., v.13, p.272-312, 2009.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E.P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v.18, p.79-91, 2014.

FISKESJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. Hereditas., v.102, p. 99 -112, 1985.

FREITAS, Adriane Martins. Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com toxinas produzidas por cianobactérias. UFC. 2008.

GUERRA, A.B; TONUCCI, M.C; CEBALLOS, B.S.O; GUIMARÃES, H.R.C; LOPES, W.S ; AQUINO,S.F. Remoção de microcistina-LR de águas eutrofizadas por clarificação e filtração seguidas de adsorção em carvão ativado granular. Engenharia Sanitária e Ambiental. v20, p. 603-612, 2015.

GUSMÃO, P.T.R. Manual de Orientações: Filtro Doméstico. Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2008.

HE, X.; PELAEZ, M.; WESTRICK, J.A.; O'SHEA, K.E.; HISKIA, A.; TRIANTIS, T.; KALOUDIS, T.; STEFAN, M.I.; DE LA CRUZ, A.A.; DIONYSIOU, D.D. Efficient removal of microcystin-LR by UV-C/H₂O₂ in synthetic and natural water samples. Water research, v.46 p.1501-1510, 2012.

Hepatocellular uptake of 3H-dihydro microcystin-LR a cyclic peptide toxin. Biochim. Biophys. Acta. v.1025. n.1, p. 60-66, 1990.

HILLER, S.; KROCK, B.; CEMBELLA, A.; LUCKAS, B. Rapid detection of cyanobacterial toxins in precursor ion mode by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, v. 42, p. 1238-1250, 2007.

HO, L; Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. *Water Research*. 2011.

IBELINGS, B.W.; CHORUS, I. Accumulation of cyanobacterial toxins in freshwater “seafood” and its consequences for public health: A review. *Environmental Pollution*, v.150 p.177-192, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE (2008). Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. *Catalysis Today*, v. 161, p. 241-246, 2011.

LAMPARELLI, M. C. Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de monitoramento. (Tese de Doutorado) 238 p. Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo. Departamento de Ecologia. São Paulo, 2004.

LAPOLLI, F.R.; CORAL, L.A.; RECIO, M.A.L. Cianobactérias em mananciais de abastecimento – problemática e métodos de remoção. *Revista Dae*, São Paulo, n. 185, p.09-17, jan. 2011.

LeCLAIRE, R. D.; PARKER, G. W.; FRANZ, D. R. Hemodynamic and colorimetric changes induced by microcystin-LR in the rat. *Journal of Applied Toxicology*, Chichester, v.15, n.4, p.303-311, 1995.

LEE, D.K., KIM, S.C., CHO, I.C., KIM, S.J., KIM, S.W., 2004. Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO₂-coated activated carbon. *Separation and Purification Technology* 34 (1-3): 59-66.

LEÓN, J. A. C. Calidad de aguas para estudiantes de ciencias ambientales. Bogotá: Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2005.

LI, L.; GAO, NAI-YUN; DENG, Y.; YAO, JUAN-JUAN; ZHANG, KE-JIA; LI, HAI-JUN; YIN, DI-DI; OU, HUA-SE; GUO, JIAN-WEI. Experimental and model comparisons of H₂O₂ assisted UV photodegradation of Microcystin-LR in simulated drinking water. *Journal of Zhejiang University. SCIENCE*, v.10, p.1660-1669, 2009.

LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento da água. Campinas: Átomo, 3ed. 2010.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; STAHL, D.; CLARK, D.P. *Microbiology Brock*. 13.ed. Pearson Education, 2012.

MARGALEF, R. *Limnologia*. Barcelona, Ediciones Omega, 1983.

MELLO, V. P. *Historia do Saneamento de Pernambuco*. Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), 1991.

MENG; JIANFENG, W. U.; JIANHUA, J. I. N.; XINMING, L. I. U.; Preparation and Application of new porous environmental ceramics filter medium; *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* Sepm 2005. Vol. 20 n. 3

MEREL. S.; CLÉMENT, M.; THOMAS, O. State of the art on cyanotoxins in water and their behavior towards chlorine. *Toxicon*. n. 55, p. 677–691, 2010.

METCALF, J.S.; CODD, G.A. Cyanotoxins. In *Freshwater Benthic Environments*. In: WHITTON, B.A. (Org.) *Ecology of Cyanobacteria II: Their Diversity in Space and Time*, New York: **Springer**, p.1-13, 2012.

MINILLO, A.; FERREIRA, A. H. F.; YOGUI, G. T. & YUNES, J. S. Concentração de microcistinas e toxicidade nas formas coloniais de *Microcystis aeruginosa* de florações no estuário da Lagoa dos Patos, RS. In: E.L.G. Espindola, C. M. R. B. & Paschoal, O. R., M.B.C. Bohrer & A.L. Oliveira Neto (Ed.). *Ecotoxicologia - Perspectivas para o Século XXI*. RIMA Editora, São Carlos, pp. 521-533, 2000.

MSAGATI, T. A.; SIAME, B. A. & SHUSHU, D. D. Evaluation of methods for the isolation, detection and quantification of cyanobacterial hepatotoxins. *Aquatic Toxicology*, v. 78: 382-397, 2006.

NAVARRO, R. R.; ICHIKAWA, H.; TATSUMI, K. Ferrite formation from photo-Fenton treated wastewater. *Chemosphere*, v. 80, p. 404-409, 2010.

NEWCOMBE, G.; NICHOLSON, B. Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 2, n. 5-6, p. 271-275, 2004.

NOGUEIRA, R.F.P. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

OLLER, I.M.S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. *Science of the Total Environment*, v.409, p.4141-4166, 2011.

PONTES, R. F. F.; PINTO, J. M. Optimal synthesis of Fenton reactor networks for phenol degradation. *Chemical Engineering Research and design*, v. 89, p. 706-721, 2011.

PORFIRIO, Z.; RIBEIRO, M. P.; ESTEVAM, C. S.; HOULY, R. L. S. & SANT'ANA, A. E. G. Hepatosplenomegaly caused by an extract of cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* bloom collected in the Manguaba Lagoon, Alagoas - Brazil. *Revista de Microbiologia*, v. 30: 278-285. 1999.

QIAO, R.P.; Li, N.; Qi, X.H.; WANG, Q.S.; ZHUANG, Y.Y., 2005. Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Toxicon*, 45, 745-752.

RAMSDORF, Wanessa. Utilização de duas espécies de *Astyanax* (*Astyanax sp* e *A. altiparanae*) como bioindicadores de região contaminada por agrotóxico. Dissertação (Mestrado em Genética). Curso de Pós- graduação em Genética, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

RENKE, G. Estudos sugerem que consumir água alcalina gera benefícios para a saúde. *Globo Esporte*, 2017. Disponível em: < <http://globoesporte.globo.com/eu-atleta/saude/noticia/2016/08/estudos-sugerem-que-consumir-agua-alcalina-gera-beneficios-para-saude.html> >. Acesso em: 10 set. 2017.

SÁ, L. L. C.; VIEIRA, J. M. S.; MENDES, R. A.; PINHEIRO, S. C. C.; VALE, E. R.; ALVES, F. A. S.; JESUS, I. M.; SANTOS, E. C. O. & COSTA, V. B. Occurrence of toxic cyanobacterial bloom in the left margin of the Tapajós river, in the Municipality of Santarém (Pará State, Brazil). *Revista Pan-Amazônica de Saúde*, v. 1: 159-166, 2010.

SANT'ANNA, C.L.; AZEVEDO, M.T.P.; WERNER, V.R.; DOGO, C.R.; RIOS, F.R.; CARVALHO, L.R. Review of toxic species of Cyanobacteria in Brazil. *Algol Studies*. v.126, p.251-265, 2008.

SANTOS, A.P.M.E.; BRACARENSE, A.P.F.R.L. Hepatotoxicidade associada à microcistina. *Semina: Ciências Agrárias, Londrina*, v.29, n.2, p.417-430, 2008.

SCOTT, A.J.T.; MARCARELLI, M. Cyanobacteria. In *Freshwater Benthic Environments*. In: WHITTON, B.A. (Org.) *Ecology of Cyanobacteria II: Their Diversity in Space and Time*, New York: Springer, p.271-289, 2012.

SILVA, A. G. Avaliação do pH de oxidação do processo fenton na remoção de microcistina-LR de água de abastecimento. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Campina Grande. 2015.

SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial toxins. *Toxic cyanobacteria in water*. London: E & FN Spon. p.41-112, 1999.

SOARES, M.C.S.; ROCHA, M.I.A.; MARINHO, M.M.; AZEVEDO, S.M.F.O.; HUSZAR, V.L.M. Changes in species composition during annual cyanobacterial dominance in a tropical reservoir: physical factors, nutrients and grazing effects. *Aquat. Micro. Ecol.*, 57: 137-149. 2009.

SOUZA, I. D; FAZA, L.P; JUSTO, R. M. POA Processos Oxidativos Avançados. UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. 2014.

STEFFENSEN, D.A; NICHOLSON, B.C. *Proceedings of Toxic Cyanobacteria – A global perspective*. Center of Water Quality Research; 1994.

TAMBOSI, J. L YAMANAKA, L. Y., MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J. SCHRÖDER, H. F. R. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, v. 33. p. 411-420. 2010.

TAVARES, M.B.; TANGERINO, E.P.; Remoção de algas e cianobactérias pela tecnologia de filtração lenta com inovações, 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – Belo Horizonte, MG – 2007.

TEIXEIRA, C.P. E JARDIM, W.F. Caderno Temático volume 03 – Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas; Unicamp, Instituto de Química; Laboratório de Química Ambiental, 2004.

TEIXEIRA, M.G.L.; COSTA, M.C.N.; CARVALHO, V.L.P.; PEREIRA, M.S.; HAGE, E. Epidemia de gastroenterite área da barragem de Itaparica, Bahia. Boletín de la Oficina Sanitaria Panamericana, v.114, p.502-512, 1993.

TUNDISI, J.G. Água no século XXI: enfrentando a escassez. RIMA/IIIE, 2003.
UTERMÖHL, H. Zur Vervollkommung der quantitative phytoplankton methodik. Mitteil, ungen Internationale Vereinigungfur Theoretischeund Angewandte. Limnologie, v.9.p. 1-38, 1958.

VAN DER MERWE, D. Cyanobacterial (Blue-Green Algae) Toxins. In: GUPTA, R.C. (ed.). Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents, 2.ed., p.421-429, 2015.

VANNUCCHI, H.; MONTEIRO, T.H. Funções Plenamente Reconhecidas de Nutrientes – Magnésio. Brasil International Life Sciences Institute do Brasil (ILSI Brasil), v.16, p.1-19, 2010.

VASCONCELOS, J.F.; BARBOSA, J.E.L.; DINIZ, C.R.; CEBALLOS, B.S.O. Cianobactérias em reservatórios do Estado da Paraíba: ocorrência, toxicidade e fatores reguladores. Boletim da Sociedade Brasileira de Limnologia, n.2, v.39, p.1-20, 2011.

WALTER, J.M.; LOPES, C.L.; FERREIRA, M.L.; , LÍVIA, M.; LEOMIL, V.L.; MELO, F.; AZEVEDO, G.S.; ROSSANDRA, M. S.; OLIVEIRA, J. MEDEIROS, A.L.; MELO, A.S.O.; REZENDE, C.E. Occurrence of Harmful Cyanobacteria in Drinking Water from a Severely Drought-Impacted Semi-arid Region. Frontiers in Microbiology. 2018.

WEIRICH, C.A.; MILLER, T.R. Freshwater Harmful Algal Blooms: Toxins and Children's Health. *Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care*, v.44, p.2-24, 2014.

YUNES, J. S.; SALOMON, P. S.; MATTHIENSEN, A.; BEATTIE, K. A.; RAGGETT, S. L. & CODD, G. A. Toxic blooms of cyanobacteria in the Patos Lagoon Estuary, southern Brazil. Journal of Aquatic Ecosystem Health, v. 5: 223-229, 1996.

ZEGURA, B.; STRASER, A. & FILIPIC, M. Genotoxicity and potential carcinogenicity of cyanobacterial toxins - a review. Mutat Res, v. 727: 16-41. 2011.

ZHANG, J.; WANG, Z.; SONG, Z.; XIE, Z.; LI, L.; SONG, L. Bioaccumulation of microcystins in two freshwater gastropods from a cyanobacteria-bloom plateau lake, Lake Dianchi. *Environmental Pollution*, v.164, p.227-234, 2012.