

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
MATERIAIS E METALURGIA - PPGE3M**

**APLICAÇÃO de FOTOELETROOXIDAÇÃO na
DEGRADAÇÃO de *Microcystis aeruginosa* e da TOXINA Microcistina**

Ana Cristina de Almeida Garcia
Bióloga
Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2013

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof.^a Dra. Andrea Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Jane Ferreira Zoppas

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues

Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental

Universidade FEEVALE

Prof Dr. José Luís Neves Xavier-

Analista Ambiental,

Ministério do Meio Ambiente, Brasília-DF.

Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

"Valeu a pena?"

Tudo vale a pena. Se a alma não é "pequena."

"Alguns têm na vida um grande sonho e faltam a esse sonho.

"Outros não têm na vida nenhum sonho e faltam a esse também."

"Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo..."

Fernando Pessoa

"Comece fazendo o que é necessário; depois o que é possível
e, de repente, você estará fazendo o impossível."

São Francisco de Assis

AGRADECIMENTOS

No final desta grande jornada, de alguns bons anos, eu agradeço a todos que me incentivaram a não desistir do meu sonho, meus agradecimentos especiais a todos nomeados:

- Professora Dr^a Andrea Moura Bernardes que mesmo nos meus momentos mais difíceis me incentivou a continuar e teve paciência para me orientar como aluna-bióloga durante estes longos anos. A sua competência profissional é hoje o que me torna Doutora em Engenharia.

- Professor e amigo Dr. Luis Felipe Nascimento meu grande mestre que me incentivou a seguir no doutorado e que também em momentos difíceis foi um profissional que acreditou em minha capacidade de desenvolver os temas ambientais.

- Professora Dr^a Jane Zoppas Ferreira pelo apoio e acolhimento durante os longos anos na família Lacor e também pelo auxílio nas discussões dos experimentos realizados.

-Professor Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues pela amizade de longos anos, auxílio na elaboração da TESE, na análise e no apoio técnico dos experimentos.

- Professor Dr. Adão Mautone fundador do laboratório que com seus sábios conselhos e reflexões sobre o tema, também me fizeram seguir adiante neste desafio de trabalhar biologia e engenharia juntas.

-Professor Dr. José Xavier colega e amigo que foi incansável com seu apoio técnico-científico e emocional neste trabalho.

- Professor Dr Carlos Moraes colega de luta nas questões ambientais, pelo apoio nos primeiros anos da jornada do doutorado e pela amizade de muitos anos.

- Ao colega Biólogo, Dr. Alexandre Arenzon Diretor do Laboratório Ecotox, pelas discussões incansáveis e ajuda imprescindível nos ensaios de toxicidade.

-As colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais, Christa, Caroline, Tatiana, Patrícia, Salatiel, Tiago e Juliana que com alegria e companheirismo ajudaram nesta jornada.

- Aos funcionários Ivone, Regina, Virgínia, Inês e Martin que sempre estiveram como referência agradável e acolhedora no ambiente do laboratório.

-As funcionárias Beatriz secretária do PPGEM e, um especial para minha querida e amada Alda que desde o mestrado me cativou e que sempre acreditou que um dia eu seria doutora pela UFRGS.

-Aos meus irmãos, pelo incentivo e pela pergunta que me estimulava sempre a continuar e não desistir. - "Quando é que termina! ? "Terminou"

-Ao meu querido pai Júlio, *in memoriam*, que não pode esperar a minha defesa, mas que acreditava nela então... "Paiê, meu velho" aqui estou..., é chegada a hora, tenho certeza que está aqui comigo, com toda aquela alegria, de quem apoiou as minhas escolhas na vida.

- A minha mãe Lourdes, em especial, por sempre acreditar nos meus sonhos, pela presença constante na minha vida e pelo carinho acolhedor.

- A minha companheira Anna Cecília, de todas as horas difíceis e que nos momentos de "loucura" esteve sempre presente e compartilhou comigo com apoio, compreensão, com carinho e amor.

-A todos os amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste árduo trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	IX
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1 CIANOBACTÉRIAS: DESCRIÇÃO GERAL, OCORRÊNCIAS, NORMATIVAS E IMPACTO AMBIENTAL	7
3.2 MÉTODOS PARA ANÁLISE DE CIANOTOXINAS	21
3.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE CIANOTOXINAS ..	22
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POA.....	25
3.5 PROCESSO DE ELETRÓLISE.....	28
3.6 PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	29
3.7 PROCESSO DE FOTOELETROOXIDAÇÃO	31
4 MATERIAIS E METODOS	34
4.1 SOLUÇÃO DE ESTUDO PARA CIANOBACTÉRIA E CIANOTOXINA	35
4.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE FOTOELETROOXIDAÇÃO	36
4.3 MÉTODO DE ANÁLISE DA CIANOTOXINA.....	39
4.4 TAXA DE REMOÇÃO DAS CIANOTOXINAS	40
4.5 PARÂMETROS INVESTIGADOS PARA CIANOTOXINA-MICROCISTINA	40
4.6. PARÂMETROS INVESTIGADOS PARA CIANOBACTÉRIA <i>MICROCYSTIS AERUGINOSA</i>	41
4.7 CONTAGEM DAS CÉLULAS DE CIANOBACTÉRIAS.....	42

4.8 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE AGUDA – BIOENSAIOS.....	42
4.9 INTENSIDADE DA RADIAÇÃO UV	43
4.10 CONSUMO DE ENERGIA	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1 INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV	44
5.2 AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO NA DEGRADAÇÃO DE CIANOTOXINA MICROCISTINA	45
5.3-AVALIAÇÃO DE USO DE FOTOELETROOXIDAÇÃO EM <i>MICROCYSTIS AERUGINOSA</i>	57
5.4 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>MICROCYSTIS AERUGINOSA</i> E MICROCISTINA	61
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
7.SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	65
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação Esquemática das Espécies de Cianobactérias.....	8
Figura 2 - Impactos das florações em mananciais hídricos	16
Figura 3- Estrutura Química da Cianotoxina Microcistina.....	18
Figura 4-Esquema representativo da partícula de semiconductor BV: Banda de Valência e BC: Banda de condução.	30
Figura 5- Representação Esquemática das Reações de oxidação	33
Figura 6- Fluxograma das Etapas dos Experimentos.....	34
Figura 7- Lâmpada de Vapor de Mercúrio (Philips) de 250 W e Bulbo de quartzo	36
Figura 8 – Eletrodos(ânodo e cátodo) utilizados nos experimentos	37
Figura 9- Desenho Esquemático do Reator de Trabalho.....	37
Figura 10- Reator de Fotoeletrooxidação	38
Figura 11- Kit <i>Beacon</i> ®- ELISA.....	39
Figura 12- Densidade de Corrente e Concentração de Microcistina	49
Figura 13- Tempo de Degradação e Taxa de Remoção para Cianotoxina tratada por Eletrólise e por FEO.....	52
Figura 14- Comparação entre experimentos de Fotoeletrooxidação (FEO), Eletrólise (EL) e Fotocatálise Heterogênea (FC)	56
Figura 15- Contagem de Cianobactéria - <i>Microcystis aeruginosa</i> após o FEO, com densidade de corrente = $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	59
Figura 16- Contagem de Cianobactéria: <i>Microcystis aeruginosa</i> - Densidade de Corrente = $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ocorrência de <i>Mycrocystis aeruginosa</i> e <i>Cylindropermopsis raciborski</i> , no Brasil de 1991 a 2001.....	10
Tabela 2 - Pontos de Monitoramento de Balneabilidade FEPAM 2012-2013.....	11
Tabela 3- Grupo de Toxina, Órgão Alvo e Gêneros de Cianobactérias.....	19
Tabela 4 Potencial Eletroquímico dos Agentes Oxidantes	27
Tabela 5- Ensaio e Parâmetros Avaliados para a Solução de Toxina Microcistina ...	41
Tabela 6- Ensaio e Parâmetros Avaliados para <i>Microcystis aeruginosa</i>	42
Tabela 7 - Ensaio de Fotoeletrooxidação e Eletrólise em Solução de Microcistina- Densidade de Corrente= 40mA.cm ⁻²	45
Tabela 8- Ensaio de Fotoeletrooxidação e Eletrólise em Solução de Microcistina Densidade corrente =20mA.cm ⁻²	47
Tabela 9- Ensaio de Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina com Avaliação do Tempo de Exposição.....	48
Tabela 10- Ensaio de Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina – Densidade de Corrente = 10mA.cm ⁻²	48
Tabela 11- Ensaio de Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina - Densidade de Corrente 4mA.cm ⁻²	50
Tabela 12- Ensaio de Eletrólise em Solução de Microcistina – Densidade de Corrente = 4mA.cm ⁻²	51
Tabela 13- Ensaio Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina – Densidades de Corrente = 4mA.cm ⁻² , 2mA.cm ⁻² e 1mA.cm ⁻²	53
Tabela 14- Ensaio de Eletrólise em Solução de Microcistina	54
Tabela 15 - Ensaio de Fotocatálise Heterogênea em Solução de Microcistina.....	55
Tabela 16–Comparação do Consumo de Energia entre processos de Fotoeletrooxidação, Eletrólise e Fotocatálise Heterogênea.....	57
Tabela 17- Ensaio de Fotoeletrooxidação em Solução de Cianobactéria com Densidade de Corrente de 2 mA.cm ⁻²	58
Tabela 18-Ensaio de Fotoeletrooxidação em Solução de Cianobactéria com Densidade de Corrente de 1mA.cm ⁻²	60

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FEO Fotoeletrooxidação

EL Eletrólise

FC Fotocatálise Heterogênea

BC Banda de Condução

BV Banda de Valência

UV Radiação Ultravioleta

ELISA – Método Imunoensaio Enzimático

DSA *Dimensionally Stable Anodes*

h^+ lacuna positiva

i densidade de corrente

·OH Radical Hidroxila

ETA Estação de Tratamento de Água

FURG- Fundação Universidade Federal de Rio Grande

ADDA Aminoácidos Ada deaminase

RESUMO

A crescente eutrofização dos ambientes aquáticos é consequência das atividades humanas que desequilibram os ecossistemas. A descarga de esgotos urbanos, a utilização de adubos químicos, os efluentes das agroindústrias e dos diversos setores industriais promovem a entrada de quantidades significativas de nutrientes e matéria orgânica em corpos d'água, favorecendo o aumento das florações de algas, entre elas as cianobactérias. O excesso de matéria orgânica e os despejos de efluentes agroindustriais nos mananciais hídricos representam os principais fatores do excesso de floração das cianobactérias, destacando-se a *Microcystis aeruginosa* e da sua cianotoxina microcistina. Nesta tese foi aplicado o Processo Oxidativo Avançado (POA) de Fotoeletrooxidação (FEO) para a degradação de *Microcystis aeruginosa* e da cianotoxina microcistina. Investigou-se a otimização de parâmetros como tempo de tratamento e intensidade de corrente elétrica aplicada. Os resultados obtidos nas condições aplicadas demonstram valores de 99% para a degradação de *Microcystis aeruginosa* e cianotoxina Microcistina com o tempo de 10min e densidade de corrente de $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os testes de toxicidade aguda com ajuste de pH de 6,3 para 7,3 não apresentaram toxicidade para a espécie teste *Pimephales promelas*.

Palavras-chave: *Microcystis Aeruginosa*, Microcistina, Processo Oxidativo Avançado, Fotoeletrooxidação.

ABSTRACT

The increasing eutrophication of aquatic environments is a consequence of human activities that disrupt ecosystems. The discharge of urban sewage, the use of chemical fertilizers, effluents from agro-industries and other industrial sectors promote the input of significant amounts of nutrients and organic matter in water, favoring increased blooms of algae, including cyanobacteria.

Excessive organic matter and the discharge of agroindustrial effluents in the water bodies, represent the main factors for the excessive bloom of cyanobacteria, especially *Microcystis aeruginosa* and microcystin cyanotoxin. In this study, an Advanced Oxidation Process named photoelectrooxidation, was used to the degradation of *Microcystis aeruginosa* and cyanotoxin microcystin. The optimization of parameters such as, treatment time and intensity of electrical current applied in the process of PEO were evaluated. The results achieved under the conditions applied, show 99% of degradation with experimental times at 10 minutes and a current density of $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. The acute toxicity tests, with pH adjustment from 6.3 to 7.3, did not show toxicity to the species *Pimephales promelas*.

Key-Words: Cyanobacteria, Cyanotoxin, Advanced oxidation, Fotoeletrooxidation

1 INTRODUÇÃO

A crescente eutrofização dos ambientes aquáticos é consequência das atividades humanas que desequilibram os ecossistemas. A descarga de esgotos urbanos, a utilização de adubos químicos, os efluentes das agroindústrias e dos diversos setores industriais promovem a entrada de quantidades significativas de nutrientes e matéria orgânica em corpos d'água, favorecendo o aumento das florações de algas, entre elas as cianobactérias [1, 2 e 3]

As cianobactérias fazem parte do fitoplâncton, sendo assim essencial no ecossistema aquático e, em termos econômicos, estas espécies têm grande importância como fonte de compostos biomédicos, como antivírus, antibióticos, antitumorais e antifúngicos [4]

No entanto, em determinadas condições, normalmente uma combinação de elevada carga de nutrientes orgânicos, temperatura elevada e condições estáveis, podem crescer excessivamente e formar florações ou chamados *blooms*[2, 5]. A adaptação destes organismos em ambientes lacustres está associado a aspectos de sua fisiologia, pois possuem grande tolerância a condições de estresse por temperatura, baixa razão N/P e crescem mesmo com deficiência de nutrientes. Algumas espécies fixam gás nitrogênio e também podem regular sua altura na coluna d'água pelo controle de densidade [4,6].

Estudos recentes relacionam o crescimento de florações de cianobactérias e o aquecimento global [7,8]. As cianobactérias tem também a capacidade de sequestrar carbono no meio ambiente e podem agir como agentes de biorremediação.[9].

As florações excessivas causam diversos efeitos indesejados nos reservatórios de água destinada ao consumo humano e na manutenção destes sistemas de tratamento, como o entupimento de filtros, acréscimo da dosagem de reagentes químicos, produção de odores e sabores na água, etc.

Contudo, a crescente preocupação relacionada com as cianobactérias é o fato de uma proporção significativa destes organismos produzirem uma ou mais toxinas, as cianotoxinas [10,11,12].

O grupo de toxinas mais extensivamente estudado é denominado cianotoxina microcistina, que são produzidas pela espécie de cianobactéria *Microcystis aeruginosa*. Estas cianotoxinas microcistinas atuam no fígado (hepatotoxinas) e podem estar presentes em composições e concentrações diferentes, dependendo de cada cepa. A produção de toxinas por unidade de biomassa de cianobactéria é altamente variável em um mesmo ambiente é possível encontrar cepas tóxicas e não tóxicas em uma mesma espécie de cianobactéria [4,6,12].

Os episódios de envenenamentos com cianobactérias são registrados a mais de dois séculos [13,14] e nas últimas décadas as ocorrências de eventos de florações, com intoxicações relacionadas às toxinas, têm sido cada vez mais frequentes.

No ano de 1999, o rio Darling na Austrália ficou coberto por um tapete verde de cianobactérias que teve como consequência a morte de vários animais, ocasionando prejuízo no abastecimento da população, na potabilidade do reservatório e acarretando perdas de recursos financeiros em toda a região [15]. Outros episódios de intoxicações já foram descritos em países como a Inglaterra [6], China, Japão e África do Sul [16].

No Brasil, em 1996, 131 pacientes renais crônicos após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise em uma clínica de Caruaru, Pernambuco, apresentaram sintomas de hepatotoxicose e destes 76 pacientes vieram a óbito até 5 meses após o início dos sintomas. A clínica recebia água sem um tratamento completo e usualmente era feita uma cloração no próprio caminhão tanque utilizada para transportar a água, em períodos de falha no abastecimento pela rede pública [17,18]

Entretanto, a incorporação das Cianobactérias e Cianotoxinas como parâmetro de monitoramento ocorreu somente a partir da portaria do Ministério da Saúde nº.1469/2000 [19].

No ano de 2004, a portaria nº 518 revogou a anterior e incorporou definitivamente a análise, padrões e o monitoramento das Cianobactérias e Cianotoxinas nas rotinas das companhias de abastecimento público [20].

Em 2011, a nova portaria nº 2.914, que está em vigor, estabelece que todas as Estações de Tratamento e Abastecimento de Água devem realizar uma análise mensal e/ou semanal da água bruta em casos de quantidades específicas de cianobactérias. A mesma portaria estabelece um valor máximo permitido para cianotoxinas de 1µg/L [21].

No Rio Grande do Sul ocorre a entrada de diferentes tipos de cianobactérias pela região norte da Lagoa dos Patos que, ao alcançarem a região sul do estuário, encontram águas ricas em nutrientes originados dos esgotos domésticos e industriais, além de condições favoráveis que tem como consequência a produção de florações extensas. Os registros iniciais são da década de 80 [22].

Em Porto Alegre-RS, no Lago Guaíba, as ocorrências estão cada vez mais frequentes, ocasionando sérios problemas à companhia de abastecimento do município [23]. A preocupação das autoridades e gerentes das estações de tratamento de água é o fato de que algumas destas cianotoxinas não são facilmente removidas pelos processos convencionais de tratamento.

Ressalta-se aqui a importância de estudos para remoção, degradação e controle de cianobactérias e suas toxinas para contribuir no tratamento e no monitoramento da qualidade do manancial hídrico.

Neste contexto é justificável o estudo e o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, com baixo custo energético e de manutenção operacional simplificada, dentre os quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como a fotoeletrooxidação(FEO), foto-fenton, UV/O₃ e outros.

A presente tese propõe uma contribuição na pesquisa da utilização da fotoeletrooxidação para degradação de cianobactéria *Microcystis aeruginosa* e da cianotoxina microcistina.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esta tese tem como objetivo aplicar a fotoeletrooxidação (FEO) na degradação de *Microcystis aeruginosa* e da cianotoxina Microcistina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar parâmetros do processo de fotoeletrooxidação na degradação da *Microcystis aeruginosa* e da Cianotoxina Microcistina;
- Avaliar a influência de eletrólise e da fotocatalise heterogênea em relação a fotoeletrooxidação na degradação da espécie e da toxina;
- Avaliar a toxicidade aguda na espécie de *Pimephales promelas* nos tratamentos realizados com *Microcystis aeruginosa* e com a Microcistina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No Brasil e no mundo a interferência drástica no fluxo natural dos rios pela ação antrópica produz inúmeras alterações nos sistemas biológicos, atmosféricos, hidrológicos e também sociais [24].

Um dos exemplos das intervenções ou interferências humanas são exatamente os sistemas de tratamento de água para as populações. A construção de reservatórios artificiais para diversos fins é uma das mais antigas e importantes intervenções humanas nos ecossistemas naturais.

Os mananciais utilizados para o abastecimento público necessitam de acompanhamento para avaliação tanto de quantidade, quanto da qualidade da água, incluindo o monitoramento e tratamento de cianobactérias e cianotoxinas.

A incidência excessiva de florações de microalgas e de cianobactérias, a redução da quantidade de oxigênio dissolvido, perdas na biodiversidade aquática, morte intensiva de peixes e aumento no crescimento de macrófitas aquáticas são uma série de efeitos indesejáveis causados pela eutrofização dos mananciais e que em sua maioria resultam em alterações na qualidade da água.

No Brasil, principalmente nas regiões metropolitanas em decorrência do grande volume, os esgotos domésticos são os principais causadores da eutrofização dos ecossistemas aquáticos. Segundo o censo de 2008 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE [25] 45% dos municípios ainda não dispõem de coleta de esgoto e os que possuem sistema de coleta, somente 28,5% realizam o tratamento.

No restante dos municípios brasileiros os dejetos são dispostos *in natura*, comprometendo assim a qualidade das águas que serão posteriormente captadas e tratadas para abastecimento das populações.

3.1 CIANOBACTÉRIAS: DESCRIÇÃO GERAL, OCORRÊNCIAS, NORMATIVAS E IMPACTO AMBIENTAL

As algas azuis, algas cianofíceas ou cianobactérias, não podem ser consideradas nem como algas somente e nem como bactérias comuns. Existe uma confusão na nomenclatura destes seres, pois a princípio pensou tratar-se de algas unicelulares, posteriormente os estudos demonstraram que elas possuem características de bactérias [26]. Estes microorganismos tem características celulares como as bactérias (procariontes sem membrana nuclear), porém com um sistema fotossintetizante semelhante ao das algas (eucariontes com membrana celular).

As cianobactérias pertencem ao reino Monera (Procariota), divisão Eubacteria, classe Cyanobacteria e são um grupo ancestral e diverso que engloba organismos microscópicos de ampla distribuição. Podem ocorrer tanto em ambientes marinhos como dulcícolas, passando por habitats hipersalinos, resistindo em ambiente de condições extremas, locais gélidos como na Antártida e fontes termais, ou até mesmo em regiões desérticas, onde aparecem em relações simbióticas com fungos [4]

Segundo Lee [27] as cianobactérias são classificadas em três ordens: Chroococcales, que compreende os organismos unicelulares e coloniais, apresentando formas irregulares e mucilaginosas (*Microcystis*); Oscillatoriales, compostas por filamentosos; e Nostocales, que agrupam as formas filamentosas que possuem células diferenciadas, tais como heterócitos e acinetos. As cianobactérias com os heterócitos são células responsáveis pela fixação de nitrogênio, possuem uma vantagem evolutiva em relação às outras espécies não heterocitadas. O acineto, célula de resistência, permite a sobrevivência das espécies em condições desfavoráveis por acumularem reservas protéicas [28].

Estes organismos ocorrem tanto em níveis planctônicos ou bentônicos, não se reproduzem apenas por esporos, por isto um filtro UV pode eliminar os

esporos, mas ainda restarão as cianobactérias, que se reproduzem através de divisão celular ou fragmentação [12,29].

Geralmente estes organismos vivem em equilíbrio e não causam problemas devido à dinâmica dos ecossistemas que regula a permanência dos indivíduos, através de vários fatores, entre os quais a reprodução e a predação [30]

São os únicos organismos procariotas com características semelhantes às algas, tais como já comentado, com a presença de parede celular, pigmentos celulares e capacidades fotossintéticas. Podem assim ocorrer de forma unicelular, isto é de vida resumida a uma célula solitária, como nos gêneros *Synechococcus* e *Aphanothece*, ou serem unicelulares coloniais como *Microcystis*, *Gomphospheria*, *Merismopedium*, ou ainda apresentar as células organizadas em uma unidade em série ou filamentos, como *Oscillatoria*, *Planktothrix*, *Anabaena*, *Cylindrospermopsis*, *Nostoc*.

Na figura 1 são apresentadas, em modelos esquemáticos, as principais espécies de cianobactérias.

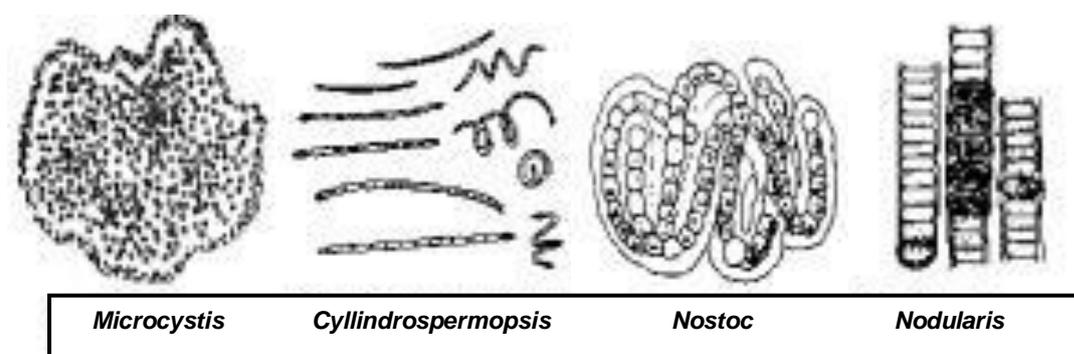


Figura 1 - Representação Esquemática das Espécies de Cianobactérias.

As cianobactérias possuem uma característica que lhes proporciona uma vantagem em relação aos demais seres vivos: na falta de nitrogênio fixado (amônia, nitritos, nitratos), elas podem obter este elemento químico aproveitando o gás Nitrogênio da atmosfera. O Nitrogênio é uma substância bastante inerte e o aproveitamento de suas propriedades pelo organismo

demanda um grande gasto energético; mas em caso de ausência de uma fonte de nitrogênio mais fácil, esta possibilidade confere as cianobactérias uma alternativa de sobrevivência em condições altamente desfavoráveis em comparação a qualquer outra espécie.

Estes organismos preferem viver fixados, pois não possuem grande capacidade de locomoção. Fixam-se através de uma camada gelatinosa que envolve e protege toda colônia, possibilitando, mesmo após um processo de separação por sifonagem, a permanência de indivíduos suficientes para formação de uma nova colônia. Além disto, as cianobactérias podem se fixar em áreas como frestas estreitas de rochas ou troncos.

A maioria destas cianobactérias são fotoautotróficas aeróbias, que precisam de água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz, para a sua sobrevivência. A fotossíntese é o seu principal modo de metabolismo de energia.

No entanto, em ambiente natural, conhecem-se espécies capazes de sobreviver longos períodos na escuridão. Assim, algumas cianobactérias apresentam uma capacidade distinta para a nutrição heterotrófica.

Nas florações de cianobactérias podem ocorrer o aparecimento de espécies tóxicas e não tóxicas ao mesmo tempo como já comentando anteriormente [31]. No entanto, acredita-se que cerca de 50 a 75% das florações são constituídas por espécies potencialmente tóxicas [32].

A importância na análise da água em relação às cianobactérias se dá pela liberação destas toxinas na água após a lise celular. Algumas dessas toxinas são de ação rápida, causando a morte por parada respiratória após poucos minutos de exposição e têm sido identificadas como alcalóides organofosforados neurotóxicos. Outras atuam menos rapidamente, são identificados como peptídeos ou alcalóides hepatotóxicos o caso das toxinas microcistinas [12].

Em países como Portugal [33], Argentina [34], Finlândia [35], Turquia [36], Senegal [37], Itália [38], França [39] há registros das florações de cianobactérias com presença de toxinas.

As espécies tóxicas que se destacam no Brasil são dos gêneros *Microcystis*, *Anabaena*, *Cylindrospermopsis*, *Oscillatoria*, *Planktothrix*, *Aphanocapsa* entre outras.

Na tabela 1 é apresentado o local e o ano de ocorrência das cianobactérias *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborski* com registro de produção de microcistina no país de 1991 a 2001.

Tabela 1 - Ocorrência de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborski*, no Brasil de 1991 a 2001.

LOCAL	ANO	CIANOACTERIA
Reservatório Funil / RJ	1991/92	<i>Microcystis aeruginosa</i>
Lagoa dos Patos / RS	1994/95	<i>Microcystis. aeruginosa</i>
Lagoa de Jacarepaguá / RJ	1996	<i>Microcystis. aeruginosa</i>
Reservatório do Irai / PR	2000	<i>Microcystis. aeruginosa</i>
Camaquã /RS	2000	<i>Cylindrospermopsis raciborski</i>
Represa de Alagados /PR	2001	<i>Cylindrospermopsis. raciborski</i>

Fonte: Adaptado da FUNASA [40]

Nos anos subsequentes de 2001 a 2009 as florações são registradas por diferentes autores nas regiões brasileiras do Nordeste, Sul e Sudeste [41,42,43,44,45,46,47].

A Fundação Estadual de Proteção Ambiental – FEPAM,RS nos anos de 2009/2010 e 2010/2011 em seus projetos de balneabilidade realizou o monitoramento de cianobactérias em balneários da Região do Uruguai, na Lagoa do Peixoto em Osório, na Lagoa dos Patos em Tapes, Pelotas e São Lourenço do Sul. Nessas ocasiões sempre foram contatadas as Secretarias Municipais de Saúde a fim de alertar quanto aos riscos de uso da área para recreação primária e monitorar quaisquer ocorrências [48]

Na campanha 2011-2012 o monitoramento da ocorrência de cianobactérias nos balneários públicos da Lagoa do Peixoto e da Lagoa do Horácio em Osório e em balneários da Lagoa dos Patos em Tapes e em São Lourenço do Sul. Foi detectada a ocorrência de florações de cianobactérias apenas no Balneário Prainha da Lagoa do Peixoto, no município de Osório/RS.

As análises de microcistinas das águas do balneário ocorreram através de Termo de Cooperação Técnica firmado entre FEPAM e Unidade de Pesquisas em Cianobactérias – Fundação Rio Grande, tendo sido identificadas que as florações da Lagoa do Peixoto foram tóxicas, com valores acima de $1\mu\text{g/L}^{-1}$ de microcistina. Desta forma, o Balneário Prainha da Lagoa do Peixoto esteve impróprio para banho em 8 campanhas do Projeto Balneabilidade FEPAM 2011-2012, devido à ocorrência de florações tóxicas de cianobactérias.

O Projeto Balneabilidade previu em 2012-2013 a análise e identificação e contagem de cianobactérias nos seguintes pontos apresentados na tabela 2:

Tabela 2 - Pontos de Monitoramento de Balneabilidade FEPAM 2012-2013

Município	Balneário	Corpo Hídrico
Tapes	Tapes – Camping do Pinvest	Lagoa dos Patos
	Tapes – em frente ao Hotel Ponta	
Osório	Praia do Peixoto	Lagoa do Peixoto

Fonte: Adaptado da FEPAM [48].

No Rio Grande do Sul as florações da cianobactéria *Microcystis* têm sido registradas na Lagoa dos Patos, segundo maior manancial natural do Brasil, desde 1987 [22]. As épocas de maior consumo de água coincidem com os registros de maior volume das florações.

No verão e no outono de 1999, florações massivas desta cianobactéria se acumularam no Rio dos Sinos, no Rio Grande do Sul, Brasil [49] causando sérios problemas ao tratamento de água. A região do Vale do Rio dos Sinos é

conhecido pólo industrial do estado e com grande aglomerado urbano. Também ocorreram registros de florações de cianobactérias entre 2005 e 2008 [50].

Entre as condições propícias para que ocorra um crescimento explosivo estão temperaturas médias acima de 25 °C, pH da água entre 6 e 9, exposição prolongada à radiação solar e principalmente a presença em excesso de compostos nitrogenados e fosfatados. Este último fator está diretamente ligado à poluição, pois o aumento populacional das cidades gera o acúmulo de resíduos e efluentes [49]

O fato que chama a atenção em relação às florações de cianobactérias é que estas têm geralmente conseqüências visíveis e prejudiciais, pois alteram o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, criando um biofilme superficial de cor verde, alterando a transparência da água e conduzindo a desoxigenação de lagos e rios [49]

Os fatores ambientais parecem afetar o crescimento e a produção de cianotoxinas pelas cianobactérias. Fatores como a idade das culturas e a temperatura são os parâmetros mais frequentemente examinados, seguidos da luz, nutrientes, salinidade, pH e concentrações de micronutrientes. As cianotoxinas normalmente permanecem contidas nas células e são liberadas em quantidade considerável após a lise celular, que ocorre durante a fase de senescência (morte natural), estresse celular, uso de algicidas, como o sulfato de cobre ou a cloração [51]

Grande parte dos estudos indica que as cianobactérias produzem a maioria das toxinas sob condições que são favoráveis ao seu crescimento, por exemplo, *Planktothrix* prefere baixas intensidades de luz para o crescimento, *Anabaena* moderadas e *Aphanizomenon* elevadas intensidades de luz e *Microcystis* com elevada carga orgânica [48].

Em Estações de Tratamento de Água (ETA's), uma série de microorganismos patogênicos é eliminada através do tratamento convencional, já as cianobactérias, nessas condições, são estimuladas a produzir suas

toxinas. Essas toxinas permanecem na rede de distribuição de água gerando risco à saúde pública.

No final do ano 2000, o Brasil era o único país que estabelecia limites para a densidade de cianobactérias e concentração de cianotoxinas em norma nacional com força de lei. A Portaria do Ministério da Saúde nº 1469, de 29/12/2000[19] que estabelecia procedimentos e responsabilidade relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano, além dos padrões de potabilidade, foi pioneira ao inserir numa norma legal a obrigatoriedade do monitoramento de cianobactérias, junto do ponto de captação, em manancial superficial.

A Portaria nº 518/2004[20], também do Ministério da Saúde, substituiu a 1469/2000 e descreve no segundo parágrafo que é vedado o uso de algicidas para o controle de crescimento de cianobactérias ou qualquer intervenção no manancial que promova a lise das células desses microorganismos, quando a densidade das cianobactérias exceder 20000 células/mL, sob pena de comprometimento da avaliação de riscos à saúde associados às toxinas.

A partir desta portaria todas as Estações de Tratamento e Abastecimento de Água devem realizar uma análise mensal da água bruta em casos onde o número de cianobactérias não exceder 10.000 células/mL e semanal, quando o número de cianobactérias exceder este valor. Acima de 20.000 células/mL, é exigido o controle semanal de toxicidade na água de saída do tratamento e nas entradas (hidrômetros) das clínicas de hemodiálise e indústrias de injetáveis, sendo que esta análise pode ser dispensada quando não houver comprovação de toxicidade na água bruta.

Para as análises e monitoramento a portaria incluiu novos parâmetros e definiu quais cianotoxinas devem ser observadas e monitoradas, conforme artigo 4:

Artigo 4 - Para os fins a que se destina esta Portaria, são adotadas as seguintes definições: XI. Cianotoxinas: toxinas produzidas por cianobactérias que apresentam efeitos adversos à saúde por ingestão oral, incluindo:

a) Microcistinas: Hepatotoxinas heptapeptídicas cíclicas produzidas por cianobactérias, com efeito potente de inibição de proteínas fosfatases dos tipos 1 e 2A e promotoras de tumores;

Em 2011, a portaria MS nº 2914[21] revoga e substitui integralmente a portaria 518/2004 estabelecendo novos procedimentos e responsabilidades relativas ao controle, vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, porém não alterou as definições do artigo 4.

A mudança da portaria incluiu obrigações específicas para os responsáveis pelo sistema ou solução alternativa coletiva de abastecimento de água para consumo humano que são as seguintes: o exercício da garantia do controle da qualidade da água; encaminhar à autoridade de saúde pública dos Estados, do Distrito Federal e dos Municípios relatórios das análises dos parâmetros mensais, trimestrais e semestrais com informações sobre o controle da qualidade da água, conforme o modelo estabelecido pela referida autoridade;

Com relação a normas ambientais, o Conselho Nacional de Meio Ambiente, através da Resolução CONAMA nº 274, de 29/11/2000, que dispõe sobre condições de balneabilidade, estabelece também restrições à recreação de contato primário quando verificada a ocorrência de florações de algas [52].

O CONAMA 357 de 17/03/ 2005 [51] em seus padrões de lançamento de efluentes também confirma o monitoramento da densidade de cianobactérias para de 20.000cel/mL ou 2mm³/L para águas doce de classe 1 e 100.000cel/mL ou 10mm³/L para classe 2.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu um valor guia provisório para a variante microcistina-LR (MCLR). A recomendação foi de 1µg/L⁻¹ desta toxina para águas de consumo humano, sendo considerado que águas com uma concentração inferior a este valor são seguras do ponto de

vista de saúde pública [53]. Países como França e o Brasil adotaram este valor como padrão.

Na Austrália e Canadá o valor guia aplicado é ligeiramente superior: 1,3µg/L e 1,5µg/L, respectivamente [59]. Por outro lado, o valor é mais elevado para águas de recreio, sendo igual a 10µg/ L [52].

Cabe salientar que o valor limite estabelecido pela OMS leva em consideração apenas os efeitos agudos da MC-LR, não contemplando os efeitos crônicos e cancerígenos.

A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) criou uma lista alvo de cianobactérias e cianotoxinas com provável potencial de risco a saúde em águas finais de sistemas de tratamento de água em quatro categorias - alta prioridade: *Microcistina*, *Cylindropermopsina*, *Anatoxina*; média a alta prioridade: *Saxitoxina*, *Anatoxina*; e as que necessitam de mais estudos: *Nodularia*, *Lyngbyatoxina*, *Aplysiatoxina*, *Debromoaplysiatoxina*, *Prymnesina* [54].

Os principais impactos a saúde humana, estéticos, econômicos e ecológicos provocados pelas florações de cianobactérias podem ser visualizados no esquema apresentado na figura 2.

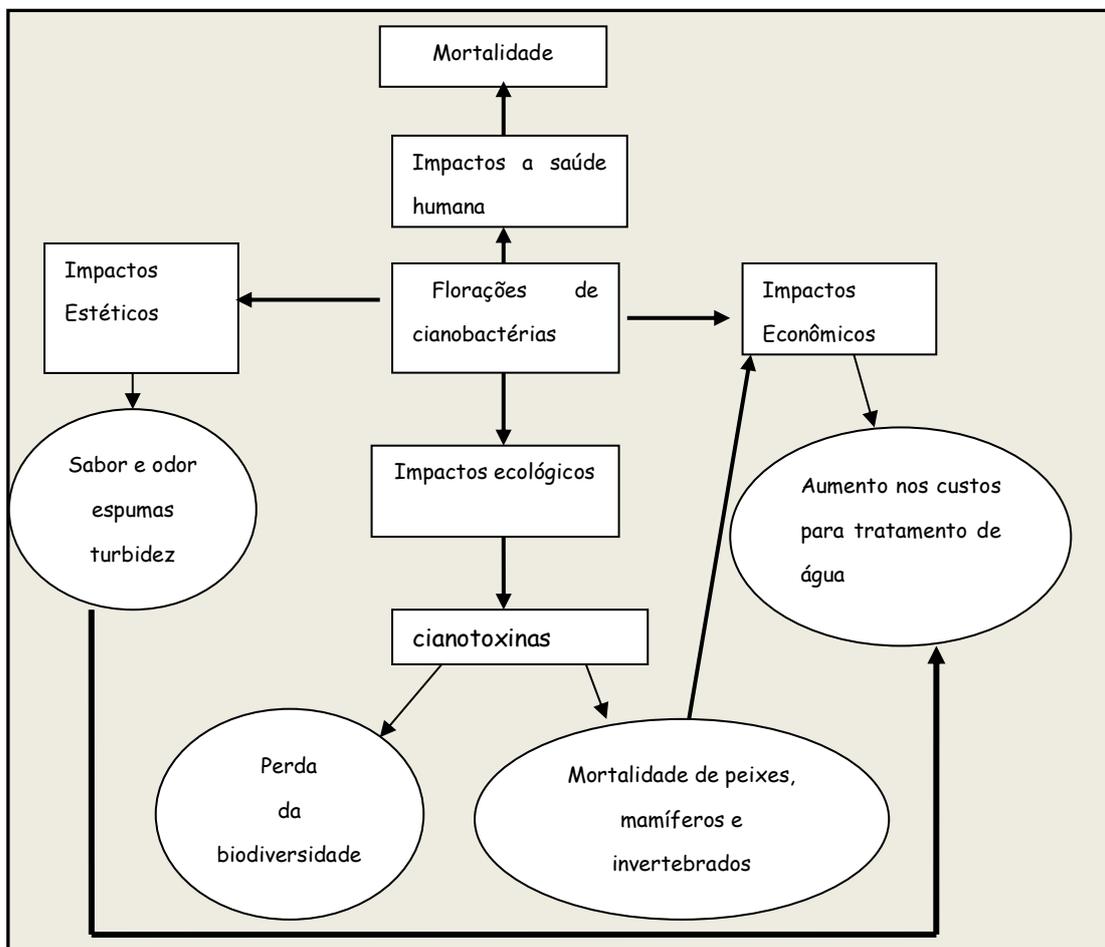


Figura 2 - Impactos das florações em mananciais hídricos

Fonte: Adaptado de *National Eutrophication Monitoring Programme – NEMP*[55]

Como exemplificado na figura 2, o excesso de crescimento destes organismos geram diferentes impactos:

- Ecológico, como perda da biodiversidade e mortalidade;
- Estético, como a produção de compostos que alteram o odor e o sabor da água, além de outros que favorecem o surgimento de espuma superficial;
- Econômico, principalmente associados aos custos de tratamento da água com compostos químicos e insumos;
- Saúde humana, em função de suas toxinas.

Segundo os autores como Tundisi [24], Costa et al [47] e a publicação do NEMP [54] algumas são as situações para o aumento da incidência de cianobactérias em mananciais de água potável:

- 1)** O aumento anormal da quantidade de componentes nitrogenados e fosfatados na água ocasionado pelos diversos efluentes orgânicos e agroquímicos;
- 2)** O aumento da matéria orgânica, que favorece o aumento da quantidade de microorganismos decompositores livres na água e nos sedimentos, que acabam consumindo o oxigênio dissolvido na água, favorecendo com isto a atividade fotossintética das cianobactérias. Além disto, nos meios anaeróbicos a disponibilidade das formas inorgânicas de nitrogênio e fósforo aumenta, facilitando as grandes infestações;
- 3)** Existem outros fatores, ligados principalmente à interferência humana sobre a natureza, tais como: construção de barragens e represamentos de rios, atividade agrícola, adensamento demográfico desordenado, mas todos eles nos remetem de volta aos dois primeiros itens citados.

As cianotoxinas são correntemente agrupadas em classes de acordo com o seu modo de toxicidade. Os mecanismos da toxicidade das cianobactérias descritos e conhecidos são muito diversos e vão desde efeitos hepatotóxicas, neurotóxicos, dermatotóxicos e também com inibição geral da síntese de proteínas [4,10, 56, 57]. Os três grupos de estrutura química das cianotoxina são: peptídeos cíclicos, alcalóides e lipopolissacarídeos. A figura 3 apresenta a estrutura química da Microcistina.

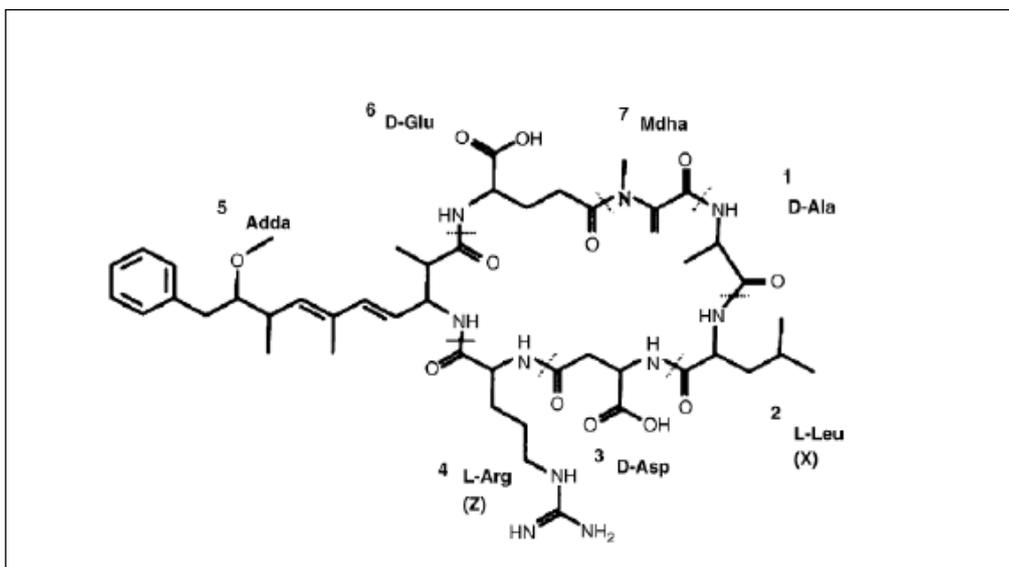


Figura 3- Estrutura Química da Cianotoxina Microcistina

Fonte: Adaptado de Codd [56] e Boaru et al. [(58)]

As microcistinas apresentam mais de 60 variantes segundo, Hoeger; Hitzfeld; Dietrich [59], sendo as microcistinas MC-RR formada pelos aminoácidos (RR) representando as argininas e MC-LR pelos aminoácidos de (L) leucina e (R) arginina, que são as duas variantes de microcistinas mais comumente encontradas nas águas.

Tais toxinas possuem uma estrutura comum que contém três D-aminoácidos, dois L-aminoácidos variáveis e outros dois aminoácidos conhecidos por Mdha e Adda [60, 61, 62].

Uma distribuição das cianotoxinas, pelos gêneros nocivos mais conhecidos de cianobactérias, é apresentada na Tabela 3:

Tabela 3- Grupo de Toxina, Órgão Alvo e Gêneros de Cianobactérias.

GRUPO DE TOXINA		ORGÃO ALVO	GÊNERO DE CIANOBACTÉRIAS
Peptídeos Cíclicos	Microcistinas	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis, Aphanocapsa.</i>
	Nodularinas	Fígado	<i>Nodularia</i>
Alcalóides	Anatoxina-a	Sinapse nervosa	<i>Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Aphanizomenon</i>
	Anatoxina-a	Sinapse nervosa	<i>Anabaena</i>
	Aplisiatoxinas	Pele	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (Oscillatoria).</i>
	Cilindrospermopsinas	Fígado	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
	Lingbiatoxinas	Pele, trato gastrointestinal	<i>Lyngbya</i>
	Saxitoxinas	Axônios nervosos	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>
Lipopolissacarídeos		Irritantes em potencial afetam qualquer tecido exposto	Todos

Fonte: Adaptado de FUNASA [40]

As microcistinas e nodularinas são, respectivamente, heptapeptídeos e pentapeptídeos cíclicos e globalmente são as cianotoxinas mais freqüentemente encontradas em florações de água doce [4]. Elas são hepatotóxicas para os animais, com sinais exteriores de envenenamento que incluem fraqueza, palidez, extremidades geladas, respiração pesada, vômitos e diarreia.

As microcistinas também são promotoras de tumores. A destruição da estrutura e função do fígado ocorre com hemorragia interna no fígado e morte por problemas respiratórios. As neurotoxinas anatoxina-a interferem com o funcionamento do sistema nervoso e causam freqüentemente morte em poucos minutos devido à paralisia dos músculos respiratórios [30].

A concentração máxima de anatoxina-a foi encontrada durante a fase exponencial de crescimento. A libertação para a água, para formar toxinas dissolvidas (extracelulares), parece ocorrer mais, se não exclusivamente, durante a velhice, morte ou lise das células, do que por excreção contínua. Até à senescência de uma floração a maioria das toxinas mantém-se dentro das células [30].

Estes estudos determinaram toxinas intracelulares e dissolvidas (microcistinas, nodularinas e saxitoxinas) em culturas saudáveis e na fase exponencial de crescimento verificou-se que 10-20% do total de toxinas é extracelular. À medida que as células entram na fase estacionária de crescimento, verificou-se que poderá ocorrer um aumento da fração dissolvida extracelular, por aumento da quantidade de células mortas [30].

Mesmo na fase exponencial de crescimento das células numa cultura, uma pequena percentagem de células de determinada população pode morrer e entrar em lise (libertando toxinas intracelulares), apesar de se verificar um crescimento geral positivo da população [30].

Sivonen e Jones [4] demonstraram que a libertação de microcistinas de uma cultura de *Microcystis aeruginosa* começa a ocorrer na fase tardia do crescimento exponencial, aumentando significativamente durante a fase estacionária. Esta libertação está relacionada com o decréscimo da integridade das células.

Em lagos e rios, as toxinas são liberadas das células e são rapidamente diluídas na água, especialmente por ação do vento e da corrente forte [63]. Na água, as florações de populações saudáveis produzem pouca quantidade de toxinas extracelulares. O intervalo de concentração medido de cianotoxinas dissolvidas, exceto em casos de senescência de florações é 0,1-10mg/L [4,64].

Cada gênero pode compor dezenas ou centenas de espécies, tóxicas ou não, devido às substâncias químicas secretadas [12]. Estas substâncias produzem gosto e odor desagradáveis (compostos como a geosmina e o 2-metilisoborneol), afetam a potabilidade dos reservatórios de uso humano e até

mesmo em áreas recreacionais balneáveis a qualidade da água fica comprometida.

A produção e liberação de toxinas de alto potencial tóxico é a característica mais marcante das florações. A determinação baseou-se, fundamentalmente, em efeitos de toxicidade aguda em animais [51].

Todas estas cianotoxinas podem ser identificadas com maior (microcistinas) ou menor (saxitoxinas, cilindrospermopsinas) facilidade por laboratórios especializados.

3.2 MÉTODOS PARA ANÁLISE DE CIANOTOXINAS

Métodos para detecção, identificação e quantificação de cianotoxinas podem variar de acordo com a sofisticação e o tipo de informações que proporcionam.

Em campo, testes rápidos e de baixo custo podem ser empregados para avaliação do grau de risco de uma floração e direcionar as medidas a serem tomadas. Por outro lado, técnicas analíticas mais sofisticadas podem determinar com maior precisão a identidade e quantidade das cianotoxinas.

Os métodos analíticos hoje disponíveis para determinação de cianotoxinas são químicos e físicos como a Cromatografia Líquida de Alta Pressão HPLC-UV; Espectrofotômetro de Massa LC/MS; bioquímicos (ensaio de inibição de fosfatase; ensaio de inibição de acetilcolinesterase - ELISA) ou biológicos.

Para quantificar as toxinas quando estão presentes em concentrações pequenas são utilizados métodos como o HPLC [1]. O que dificulta a utilização do HPLC é a necessidade de um padrão da toxina, que é caro e nem sempre disponível, além de que a avaliação é realizada para microcistina, pela ausência dos padrões para as demais cianotoxinas.

Um método mais acessível para o controle de toxinas é o método ELISA (imunensaio por acetilcolinesterase), o qual realiza uma análise quantitativa

de cianotoxinas, mas ainda não permite a distinção entre as variedades da toxina. Este método utiliza padrões da toxina microcistina com intervalo de quantificação entre 0,3 a 5,0µg/L.

A avaliação da toxicidade das amostras pode ser feita através de métodos químicos e de bioensaios. Estes últimos refletem de um modo mais real os efeitos das toxinas nos ecossistemas, embora exijam a manutenção das espécies testes em cativeiro.

Vários organismos têm se mostrado sensíveis a cianotoxinas como os trabalhos envolvendo o uso de microcrustáceos larva de *Daphnia pulex*, insetos [65], embriões e larvas de peixes [66].

Nesta tese para avaliar a concentração de cianotoxina e também da *Microcystis aeruginosa* são utilizados: o método ELISA (*Enzyme-Linked Immunoabsorbent Assay*- método de Imunoensaio), método de contagem de células da *Microcystis aeruginosa* [67] e ensaios de toxicidade aguda com *Pimephales promelas* [68].

3.3 MÉTODOS PARA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE CIANOTOXINAS

Na ocorrência das florações, uma das primeiras medidas tomadas pelas companhias de abastecimento era aplicação de algicidas, como por exemplo, o sulfato de cobre [8]. Por muito tempo, este uso de algicidas foi considerado a medida preferencial para minimizar a produção de toxinas.

Segundo os autores McGuire e Gaston [69], as experiências demonstraram que estas medidas só agravavam o problema, uma vez que induzia a liberação de mais toxinas e selecionava espécies mais resistentes ao tratamento.

Em razão destas constatações a legislação brasileira (MS 2914/2011) proíbe o uso de algicidas nos mananciais, quando a densidade de cianobactérias exceder 20.000células/mL [70].

Os métodos de tratamento para remoção das cianotoxinas são apresentados em diversos trabalhos.

Campinas [71] apresenta os tratamentos convencionais utilizados, como o tratamento convencional com pré-ozonização na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, com dosagens controladas de ozônio e cloro.

Mondardo et al [72] realizaram também teste de ozonização e cloração para a remoção de cianobactérias. O emprego da ozonização demonstrou ser uma alternativa para o pré-tratamento de água com elevada concentração de microalgas e cianobactérias que utiliza a técnica da filtração direta como processo de potabilização, produzindo água filtrada condizente com o padrão de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518/2004 [20].

Recentemente Miao e Tao [73] utilizando ozonização para remoção de cianobactéria obtiveram uma taxa de remoção de 91.2% em um tempo de 60min. Outros autores ainda concordam que a utilização de adsorção com carvão ativado em pó é efetiva na remoção de cianotoxinas [5,74,75] e a eficiência de remoção é atingida com valores superiores de 20mg/L e tempo de contato de 30min.

Em experimentos realizados por Muller et al [76] avaliando diferentes tipos de carvão demonstraram que o carvão ativado em pó de madeira são os mais eficientes na adsorção das toxinas.

Haixiang et al [77] apresentam um tratamento de carvão ativado associado à inoculação de bactérias – biodegradação com eficiência de 70% para Microcistina- LR e 40% para Microcistina-LA (A -Alanina).

Mesquita et al [78] testaram a remoção de microcistina-LR com um sistema de carvão ativado com atividade biológica, sendo que nos dez primeiros dias a remoção foi de 100%. .

Nestes casos do uso de carvão ativado, a descontaminação ocorre pela adsorção dos poluentes, transferindo o poluente do líquido para o sólido. Ou seja, há apenas a transferência da fase dos poluentes sem, contudo

destruí-lo. Neste tratamento a desvantagem é a geração e posterior disposição do sólido [79]

Os tratamentos convencionais são úteis na remoção de toxinas intracelulares, porém tem baixa eficiência para toxinas extracelulares. Himberg et al. [80], Bauer et al. [81] e Hudrey et al.[82] são autores que testaram o desempenho da coagulação/floculação e sedimentação. As doses de coagulantes como sulfato férrico, sulfato de alumínio e policloreto básico de alumínio são determinada em função do número de células de algas e da alcalinidade da água [16].

Outras técnicas aplicadas ao tratamento de cianobactérias e cianotoxina são o permanganato de potássio, o filtro biológico e a cloração.

A oxidação com permanganato de potássio, de uma maneira geral, remove microcistinas e anatoxina-a. Porém, este processo depende da dose e tempo de contato. Na presença de células vivas de cianobactérias a remoção de toxinas solúveis é baixa. Não há grande consenso com relação ao permanganato de potássio provocar ou não a lise de cianobactérias [80,83,84].

Bourne et al [85] observaram a degradação de microcistina-LR quando exposta a um biofilme gerado em um filtro de areia formado a partir de bactérias presentes no próprio manancial. Para haver uma remoção de 90% de microcistina foram necessários dois dias. Além do tempo para que ocorra remoção ser grande, filtros requerem fase de maturação das bactérias, que podem levar semanas ou até meses.

Quanto à cloração, a avaliação do COD (carbono orgânico dissolvido) é importante porque a matéria orgânica compete pelo cloro juntamente com as toxinas. A eficiência diminui com o pH (hipocloritos de cálcio e sódio são menos eficientes do que o cloro). O cloro é eficiente na degradação de toxinas. Desta forma, a eficiência de remoção depende da dosagem de cloro, da concentração de cloro residual, do tempo de contato e do pH [80,83,86,87,88,89].

O maior problema da cloração da água reside da produção de trialometanos, sendo o composto de maior preocupação o clorofórmio. O

clorofórmio é suspeito de ser carcinogênico, podendo também causar efeitos nocivos na reprodução e no desenvolvimento [71].

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - POA

Muitas tecnologias de tratamento têm sido utilizadas para remediar águas contaminadas como já citado, em diferentes graus de eficiência, desde processos biológicos por adsorção de carvão ativado ou tratamentos químicos convencionais como cloro e o permanganato de potássio. Em alguns casos estes tratamentos mesmo combinados não atingem os padrões exigidos pela legislação.

Na tentativa de solucionar este problema em relação a estes poluentes, o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem sido muito importante no contexto da degradação de poluentes. Os POAs têm sido largamente utilizados para a degradação de compostos orgânicos [90]

Podem também ser utilizados na remediação de detoxificação de águas especiais, em pequena ou média escala, também em ar e solos contaminados.

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos [91]

Vários processos de produção do radical hidroxila vêm sendo estudados e podem ser gerados através de oxidante fortes, como o ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de titânio (ZnO) e radiação ultravioleta (UV), fotocatalise, reagente de fenton, dentre outros [92,93].

Os POAs com fenton, photo-fenton e UV/ H_2O_2 demonstraram ser uma alternativa promissora de tratamento para geosmina, permitindo a degradação de 100% com 15min de exposição. Em geral os radicais que surgem neste tipo

de reações, principalmente radical hidroxila, permitem a completa degradação de substratos orgânicos, com taxas elevadas de mineralização [94].

Os autores Qiao et al [95] estudaram a degradação de microcistina-RR por UV na presença de peróxido de hidrogênio e detectaram que a combinação dos dois é muito mais efetiva na remoção de microcistina, sendo que o Peróxido de Hidrogênio(H_2O_2) sozinho não confere praticamente nenhum efeito sobre a toxina.

Já Bandala et al [96] apresentaram a degradação de microcistina-LR pelos processos de fenton e photo-fenton. Ambos foram efetivos na remoção da toxina. Os resultados encorajam a pesquisa e utilização de processos oxidativos avançados na remoção de toxinas em água para consumo. Zhong et al. [97] obtiveram 99 % de degradação com 30 min para microcistina-RR com processo fenton.

Shephard et al [98] apresentam o efeito da degradação fotocatalítica da microcistina, com UV e TiO_2 (Óxido de Titânio). A concentração de microcistina caiu para 11% em aproximadamente 15 minutos. Na comparação com a utilização de radiação UV sem catalisador, detectou-se que o sistema completo foi muito mais eficiente do que somente o UV. Nos testes com a concentração de TiO_2 de 1g/L levaram quatro minutos para que a microcistina atingisse o limite de detecção. Os experimentos somente com UV em 20min não foram suficientes para a microcistina atingir o limite de detecção do método utilizado pelos autores.

Pesquisas recentes têm apontado para o emprego de processos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos ou complementares [99].

As vantagens dos processos são descritos por Teixeira e Jardim [100] e Xavier [90]:

- Não troca o contaminante de fase, e sim o transforma quimicamente;
- Geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) do contaminante;

- Alta capacidade de oxidação de compostos persistentes e não biodegradáveis;
- Possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento (pré ou pós tratamento);
- Altas velocidades de reação, normalmente minutos;
- Melhora das propriedades organolépticas da água;
- Possibilidade de remediação *in situ*.

As desvantagens estão relacionadas com:

- Formação de subprodutos de reação;
- Custo elevado quando comparado aos processos biológicos e convencionais.

Na tabela 4, evidencia-se o alto potencial de oxidação do radical hidroxila em comparação com outros agentes oxidantes

Tabela 4 Potencial Eletroquímico dos Agentes Oxidantes

Agente Oxidante	Potencial Eletroquímico (V)
Flúor	3,06
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: Metcalf & Eddy [101]

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde o radical hidroxila é gerado com ou sem irradiação. Os processos com a presença de catalisadores sólidos são heterogêneos, os demais são homogêneos.

Dentre os POAs destaca-se a Fotoeletrooxidação, no qual são envolvidos apenas dois reagentes: o fóton e o elétron, em uma combinação dos processos de fotocatalise heterogênea e eletrólise [102].

Estes processos têm sido amplamente utilizados para descontaminação ambiental [103,104].

Sharma et al [105] em sua revisão comparando os métodos convencionais e os processos oxidativos avançados afirmam que ainda são necessários mais pesquisas antes destes métodos serem considerados economicamente viáveis e utilizados como práticas alternativas sustentáveis no tratamento de água, propondo também testes de toxicidade nas amostras finais.

Os processos de Eletrólise, Fotocatalise Heterogênea e Fotoeletrooxidação que foram utilizados neste estudo, bem como sua aplicação na descontaminação ambiental, são apresentados nos itens 3.4, 3.5 e 3.6.

3.5 PROCESSO DE ELETRÓLISE

O processo eletroquímico de eletrólise atualmente é utilizado em diversos processos de fabricação e está em crescente utilização na área ambiental, representando formas alternativas de pré-tratamento ou polimento de efluentes líquidos.

O processo eletroquímico de aplicação mais freqüente é a eletrólise, que baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse [106]. A tecnologia eletroquímica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

Além disso é possível remediar diversos tipos de efluentes de diferentes origens, tais como efluentes têxteis, de refinaria de petróleo, indústria sucoalcooleira, indústria de papel e celulose, indústria farmacêutica, galvanoplastia, chorume, entre outros [99, 107, 108, 109,110,111].

Na aplicação do tratamento eletrolítico, o modo de degradação oxidativa pode ser dividido em eletrólise direta e eletrólise indireta.

Na eletrólise direta, os poluentes são degradados por reações de transferência de cargas na superfície do eletrodo, sem o envolvimento de outras substâncias. Normalmente esta modalidade de eletrólise tem cinética lenta, tornando-se mais difícil do ponto de vista prático.

Na eletrólise indireta, a eletroxidação de compostos orgânicos pode ocorrer através de vários mecanismos, todos eles ligados à formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da descarga da água. Os radicais são adsorvidos na superfície do anodo [112], atuando como agentes oxidantes dos compostos orgânicos.

A eletrooxidação de compostos orgânicos, em meio aquoso, ocorre competitivamente com a reação de evolução do oxigênio, conseqüentemente, cresce a pesquisa de materiais semicondutores immobilizados em eletrodos visando à diminuição desta competição [113, 114].

3.6 PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem sua origem na década 70, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas são desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis. Em 1972, um trabalho de Fujishima e Honda [115] descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio[106].

A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) relativamente próximas, sendo a região entre elas chamada de “*bandgap*”.

Na figura 4 é exemplificada a reação nas bandas de valência e condução.

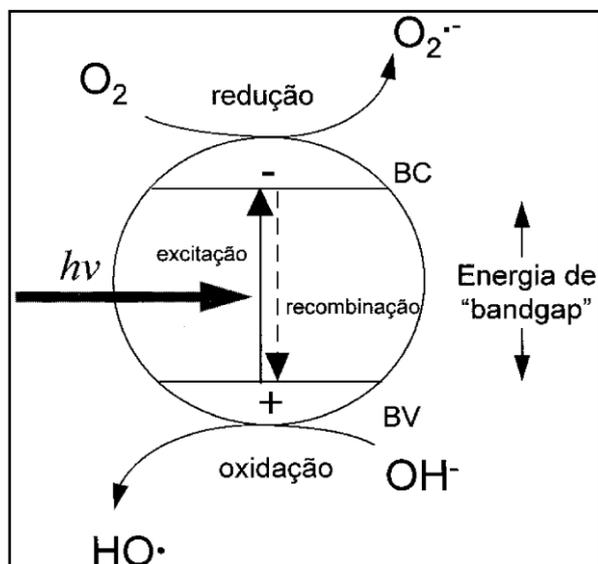


Figura 4-Esquema representativo da partícula de semicondutor BV: Banda de Valência e BC: Banda de condução.

Fonte: Nogueira e Jardim (108)

A absorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência

Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais [•]OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico.

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor [116].

No entanto, apesar de o TiO₂ ser considerado um semicondutor fotoativo, a recombinação elétron/lacuna é apontada como o principal limitante para o rendimento total do processo [116].

O semicondutor TiO₂ existe em três formas alotrópicas: anátase, rutilo e brookite, sendo a primeira a mais fotoativa e, portanto, a mais empregada

nesse tipo de processo. Como a eficiência do processo está fortemente ligada ao passo de formação e recombinação do par elétron/lacuna, a introdução de mistura de óxidos de metais nobres no revestimento do ânodo é uma maneira de inibir o passo de recombinação. Um metal muito utilizado para essa finalidade é o rutênio [110,117].

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons.

Algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes [102].

Além das classes de compostos orgânicos já citados, os radicais hidroxila gerados durante irradiação de TiO_2 são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida. O poder bactericida do TiO_2 foi comprovado na inativação de microorganismos tais como *Lactobacillus acidophilus*, *Sacharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli* [102].

O uso dos eletrodos de óxido do tipo dimensionalmente estáveis (DSA) na oxidação eletroquímica de orgânicos permite ainda, que a eletrólise possa ser assistida pela fotocatalise heterogênea quando a superfície do eletrodo apresenta fotoatividade.

3.7 PROCESSO DE FOTOELETROOXIDAÇÃO

O processo eletroquímico foto-assistido, também chamado de fotoeletrooxidação, consiste na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico onde o ânodo, revestido com óxidos metálicos, permanece sob a incidência da radiação UV e deve ser conduzido a temperaturas entre 20 e 75 °C [118].

A aplicação de eletrodo de TiO_2 – RuO_2 é de fundamental importância, pois propiciará um cenário favorável à oxidação de diferentes compostos.

Além do processo fotoquímico, viabilizado pela utilização de fontes artificiais de radiação, um componente eletroquímico é incorporado fornecendo assim um potencial externo, este potencial favorece o processo de separação de cargas e conseqüentemente a geração de radical hidroxila. Os mecanismos de degradação são complexos e envolvem reações eletroquímicas diretas e indiretas, que acabam por produzir efeitos sinérgicos de extrema relevância.

A combinação dos processos tem demonstrado um efeito sinérgico, em que as velocidades de degradação observadas são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes das aplicações individuais [106].

Segundo os autores Simond et al [112] e Ardizzone & Trasatti [119] os eletrodos de óxidos de metal que levam à oxidação direta são chamados de “ativos” (ex. SnO_2 e RuO_2), enquanto que os que promovem oxidações indiretas são denominados “inertes” ou “não-ativos” (ex. TiO_2)

Um dos óxidos ativos mais conhecidos é o RuO_2 , de estrutura rutilo. Possui propriedades eletrocatalíticas seletivas e capacidade de aumentar a estabilidade do material base, sendo considerado também um eletrocatalisador ativo para a reação de desprendimento de oxigênio, além de apresentar alta atividade, ser eletricamente inerte, ter equilíbrio ideal entre a condutividade protônica e eletrônica. Este tipo de ânodo apresenta alta resistência mecânica, elevada área superficial e longa vida útil. Além disso, estes óxidos apresentam como característica uma morfologia homogênea, com uma grande área ativa.

O processo de fotoeletrooxidação consiste em uma descarga de moléculas de água na superfície do ânodo de óxido metálico (MO_x) que forma radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são fisicamente adsorvidos.

As principais reações envolvidas no processo de fotoeletrooxidação estão apresentadas na figura 5 (A e B).

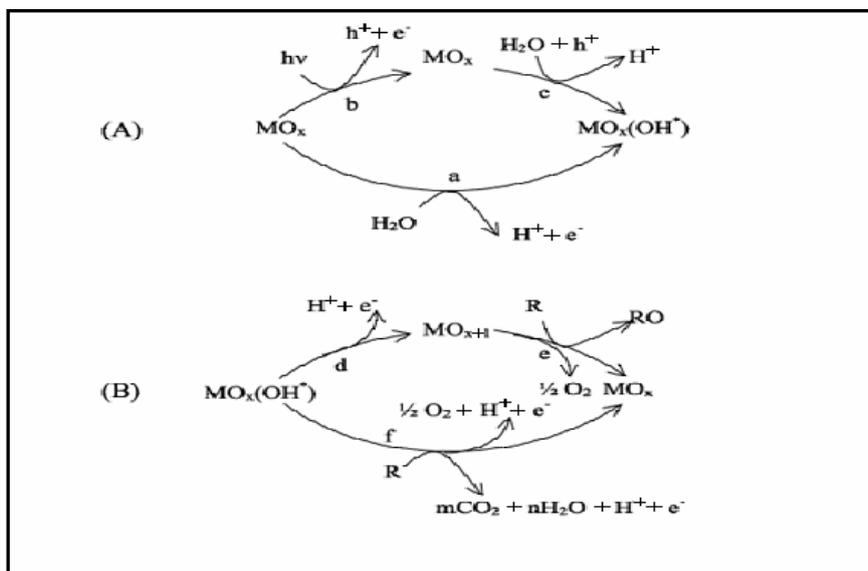


Figura 5- Representação Esquemática das Reações de oxidação

Fonte: Bertazzoli e Pelegrini [120]

A incidência de radiação ($h\nu$) sobre a superfície do semicondutor leva a formação do par de elétrons / lacuna com a promoção de elétrons para a banda de condução, como mostrado em (b).

A lacuna formada (h^+) possibilita a descarga anódica da água, de acordo com o processo representado em (c).

Os radicais hidroxilas adsorvidos no óxido podem transformar-se em óxidos superiores promovendo a oxidação gradativa (B), processos (d) e (e), ou podem oxidar compostos orgânicos (R) diretamente, como mostra (f).

Os processos com fotoeletrooxidação mostram-se eficientes no tratamento de diversos compostos, como o lixiviado de aterro sanitário [121]; efluente de indústria de celulose [116] e de curtumes [122].

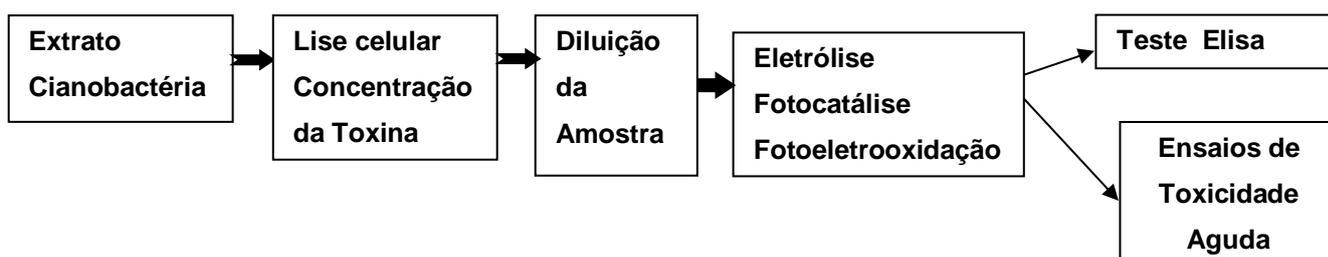
Também demonstram eficiência de degradação em corantes reativos têxteis [104,123,124], ainda em clorofenóis [125,126], em substâncias húmicas [127], ácidos orgânicos [128] e na desinfecção microbiológica da água [129]

4 MATERIAIS E METODOS

Neste capítulo é apresentado o método de obtenção da solução de estudo, descrição do equipamento utilizado na fotoeletrooxidação, métodos de análises para cianotoxina e cianobactéria, cálculo da taxa de remoção, parâmetros investigados, método de avaliação para toxicidade aguda e a intensidade da radiação UV.

A metodologia de trabalho e a sequência de procedimentos para alcançar os objetivos deste estudo estão representadas esquematicamente na figura 6 (a) e (b).

(a) Testes com Cianotoxina – Microcistina



(b) Testes com Cianobactéria - *Microcystis aeruginosa*

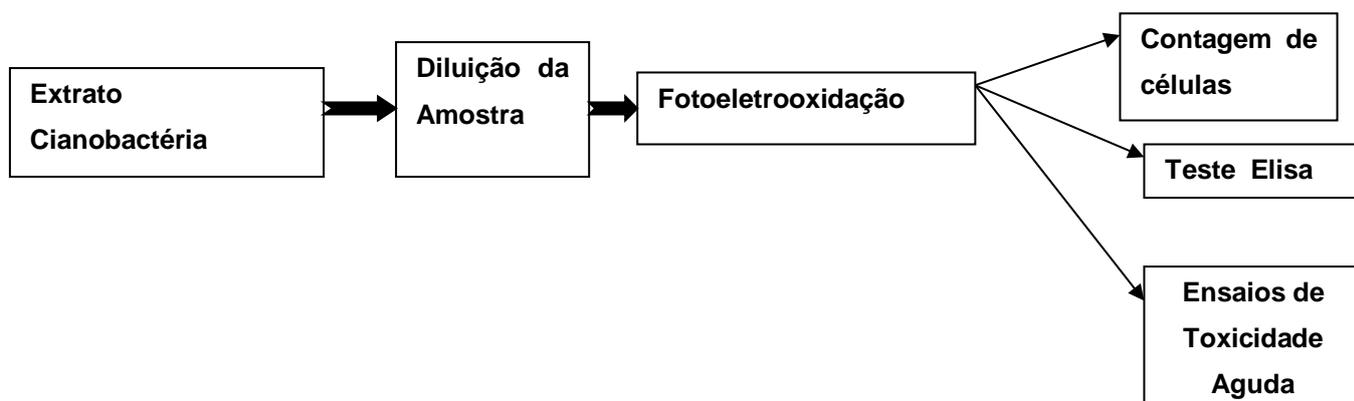


Figura 6- Fluxograma das Etapas dos Experimentos

4.1 SOLUÇÃO DE ESTUDO PARA CIANOBACTÉRIA E CIANOTOXINA

A cepa utilizada neste trabalho é de Cianobactéria - *Microcystis aeruginosa* (Cepa NPLJ-4), isolada de uma lagoa do Rio de Janeiro – RJ, fornecida pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LETC-UFRJ) e cultivada no Instituto de Pesquisas Hidráulicas – IPH/UFRGS, no meio de cultivo ASM-1.

O extrato bruto de cianobactéria foi preparado em parceria com o Laboratório de Ecologia e utilizado quando atingida a fase de crescimento exponencial de células da ordem de aproximadamente 10^7 . O extrato bruto da NPLJ-4 foi congelado em amostra de 3 litros para posterior uso no ensaio. As amostras foram descongeladas em temperatura ambiente, testadas e analisadas através do método de ensaios ELISA.

Para os experimentos com a cianotoxina a cultura foi submetida à lise celular através do processo de congelamento e descongelamento (repetido três vezes) para promover a consequente liberação da microcistina intracelular para o meio. A solução de trabalho de cianotoxina foi preparada misturando 100ml de extrato bruto após a lise celular com 900ml de água deionizada completando o volume útil do reator.

Já para o estudo da cianobactéria, a solução de trabalho foi preparada misturando 100ml de extrato bruto com 900ml de água deionizada, sem operação de lise celular.

Como eletrólito suporte para auxiliar na condutividade foi utilizado 3g de cloreto de sódio da marca Quimex. Outro fato importante a destacar é que nos experimentos de 1 a 20 foi utilizado eletrólito suporte. Nos experimentos subsequentes 21 a 24 incluindo a avaliação de degradação em cianobactéria não utilizou-se eletrólito suporte.

Todos os experimentos de degradação foram realizados em duplicata e em batelada.

4.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE FOTOELETROOXIDAÇÃO

O sistema utilizado nos testes de degradação é composto por lâmpada de mercúrio tipo HPL-N, marca *Philips*, 250 W de emissão de raios ultravioleta com fluxo luminoso de 12700 (lm) e bulbo de quartzo, banho ultratermostático (*Nova Ética-521/3D*) e eletrodos de óxidos metálicos.

Na figura 7 é apresentado a lâmpada e o bulbo de quartzo.



Figura 7- Lâmpada de Vapor de Mercúrio (Philips) de 250 W e Bulbo de quartzo

A lâmpada de vapor de mercúrio era ligada antes dos experimentos por 3 min para estabilização.

Ânodos e cátodos de óxidos metálicos de titânio e rutênio na proporção $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ em massa, com área superficial dimensional de 437cm^2 e foram empregados na montagem do sistema, os eletrodos eram colocados de forma concêntrica em torno da lâmpada, com distância aproximada de 1cm.

Os eletrodos eram submetidos à limpeza antes do experimento, em imersão por 10min em solução de ácido sulfúrico na concentração de 10% em água destilada, após era realizada lavagem com água destilada.

Na figura 8 é apresentado os eletrodos de trabalho utilizados nos experimentos.

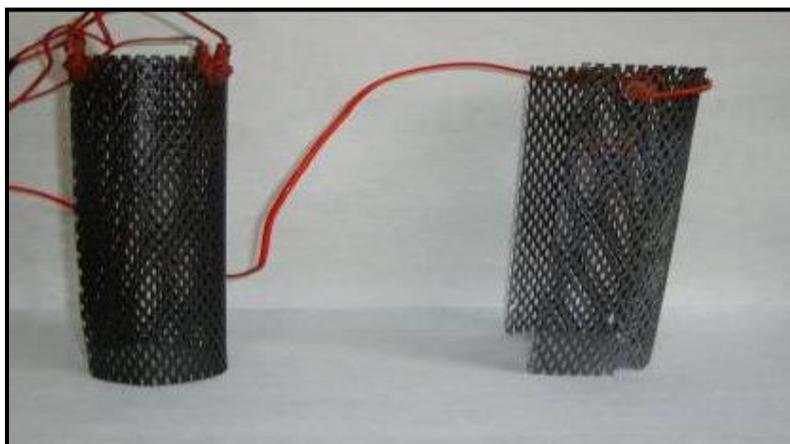


Figura 8 – Eletrodos(ânodo e cátodo) utilizados nos experimentos

A fonte de corrente utilizada era marca *Darrah Eletric Compani* – MOD R 35-10 (ICEL-PS6000) e o medidor de pH, marca PHTEK-PHS-3B.

O conjunto de eletrodos/lâmpada em colocado em um reservatório de vidro encamisado de 1,4 litros com a solução de trabalho e após aplicada a corrente elétrica.

Na figura 9 é apresentado o desenho esquemático das partes do reator de fotoeletrooxidação.

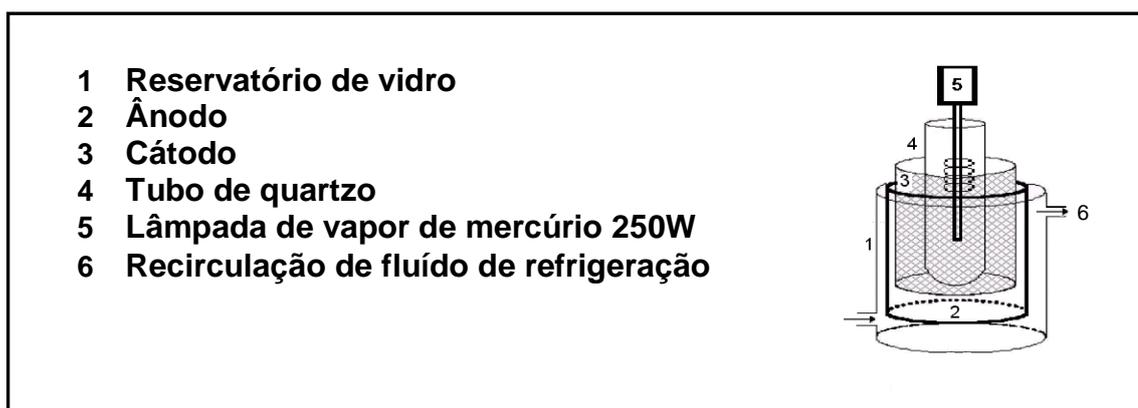


Figura 9- Desenho Esquemático do Reator de Trabalho

Na figura 10 está apresentado o reator de fotoeletrooxidação em atividade nos experimentos e o banho ultratermostático.

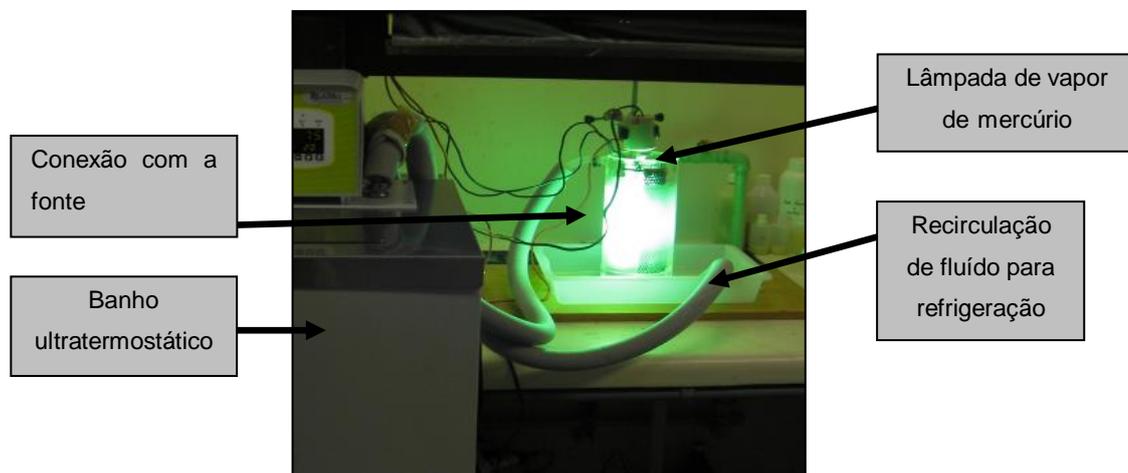


Figura 10- Reator de Fotoeletrooxidação

Pesquisadores como Pelegrini et al.(102) e Freire et al.(91) aplicaram FEO com corrente elétrica entre 20mA e 100mA para a degradação de poluentes orgânico. Zhang et al.[130] utilizaram processos de FEO com eletrodo de diamante e densidade de corrente de $46,3\text{mA cm}^{-2}$ e de $18,2\text{mAcm}^{-2}$ com tempo de 60min e 120min para a degradação de microcistina. Nesta tese optou-se iniciar com aplicação de densidade de corrente elétrica de 40mA.cm^{-2} e tempo inicial de 90min. Após os testes iniciais, densidades de corrente de 20mA.cm^{-2} a 1mA.cm^{-2} foram testadas.

Para os ensaios de Eletrólise, a solução de trabalho foi testada sem a lâmpada UV, somente com eletrodos e aplicação de corrente.

Para Fotocatálise Heterogênea, a solução de trabalho foi testada com lâmpada UV e eletrodos, sem aplicação de corrente. A voltagem permaneceu aproximadamente em 13V.

No início e no término dos experimentos os dados de pH e de temperatura. também foram observados e coletados.

Todo o material utilizado nas amostras era descartado em bombonas específicas identificadas e enviadas à Central de Resíduos da UFRGS.

4.3 MÉTODO DE ANÁLISE DA CIANOTOXINA

O método de imunoensaio ELISA proposto por CHU et al. [131] é oferecido comercialmente sob a forma de um kit enzimático em placas ou em tubos. Nesta Tese utilizamos o Kit *Beacon Analytical Systems Inc.*® Microcistina – Tubo. Os padrões com concentrações de $0,3\mu\text{gL}^{-1}$, $0,8\mu\text{gL}^{-1}$, $1,0\mu\text{gL}^{-1}$, $2,0\mu\text{gL}^{-1}$ e $5,0\mu\text{gL}^{-1}$ são pipetados nos tubos que estão previamente impregnados com solução enzimática em suas paredes. A reação das amostras com a solução enzimática é inversamente proporcional ao desenvolvimento da cor, ou seja, quanto menor a intensidade de cor desenvolvida na amostra, maior a concentração de microcistina.

Na figura 11 é apresentado o Kit *Beacon*® utilizado no experimento.



Figura 11- Kit *Beacon*® - ELISA

Para a leitura de absorbância das amostras foi utilizado espectrofotômetro de absorção atômica marca *Varian*, modelo –FS 240.

4.4 TAXA DE REMOÇÃO DAS CIANOTOXINAS

O cálculo da taxa de remoção aplicado neste experimento é descrito a seguir:

$$\text{Taxa de remoção (\%)} = \left(\frac{C_o - C_f}{C_f} \right) \times 100$$

Onde:

(Co) - Concentração Inicial

(Cf) - Concentração Final

4.5 PARÂMETROS INVESTIGADOS PARA CIANOTOXINA-MICROCISTINA

A Tabela 5 apresenta os diferentes ensaios preparados com a solução de trabalho com toxina microcistina e os parâmetros investigados de densidade de corrente elétrica, uso da radiação UV e tempo de exposição.

Tabela 5- Ensaio e Parâmetros Avaliados para a Solução de Toxina Microcistina

Ensaio com Cianotoxina – Microcistina			
ENSAIOS	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	Radiação UV (250 W)	Tempo (min)
1	40	NÃO	90 min
2	40	SIM	90min
3	20	SIM	90min
4	20	NÃO	90min
5	20	SIM	10min
6	20	SIM	20min
7	20	SIM	30min
8	20	SIM	40min
9	10	SIM	10min
10	10	SIM	20min
11	10	SIM	30min
12	4	SIM	1min
13	4	SIM	3 min
14	4	SIM	10min
15	4	NÃO	1min
16	4	NÃO	3 min
17	4	NÃO	10min
18	4	SIM	10min
19	2	SIM	10min
20	1	SIM	10min
21#	1	SIM	10min
22#	1	NÃO	10min
23#	NÃO	SIM	10min
24#	NÃO	SIM	20min

sem eletrólito de suporte

4.6. PARÂMETROS INVESTIGADOS PARA CIANOBACTÉRIA *MICROCYSTIS AERUGINOSA*

Para testar o sistema na degradação da Cianobactéria - *Microcystis aeruginosa*, optou-se por densidades de corrente e tempo semelhantes aos utilizados para a cianotoxina.

A Tabela 6 apresenta os ensaios preparados com a solução de trabalho com *Microcystis aeruginosa*, avaliando intensidades de aplicação de densidade de corrente, uso da radiação UV e tempo de exposição.

Nestes experimentos não foi adicionado eletrólito suporte, para evitar o uso futuro de aditivos que podem interferir no tratamento e aumentar custos operacionais.

Tabela 6- Ensaios e Parâmetros Avaliados para *Microcystis aeruginosa*

Ensaios com <i>Microcystis aeruginosa</i>			
ENSAIOS	Densidade de Corrente (mA.cm ⁻²)	Radiação UV (250 W)	Tempo (min)
1 A	2	SIM	10min
2 A	2	SIM	20min
3 A	2	SIM	30min
4 A	2	SIM	60min
5 A	1	SIM	10min
6 A	1	SIM	20min
7 A	1	SIM	30min
8 A	1	SIM	60min

4.7 CONTAGEM DAS CÉLULAS DE CIANOBACTÉRIAS

A contagem das cianobactérias foi realizada pelo Laboratório de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e avaliadas diretamente a partir das amostras iniciais e finais coletadas ao longo dos experimentos.

Os procedimentos de contagem são baseados em *APHA-Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [67].

4.8 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE AGUDA – BIOENSAIOS

O uso de bioensaio juntamente com técnicas qualitativas e quantitativas auxiliam nas informações sobre a toxicidade das amostras permitindo assim melhor compreensão do impacto no ambiente e nos mecanismos de ação nos

diversos organismos envolvidos e que sofrem diretamente com as contaminações com cianotoxinas.

As avaliações foram realizadas pelo Laboratório de Ecotoxicologia da UFRGS, através da metodologia ABNT/NBR 15.088/2011 para Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade Aguda - Método de ensaios com peixes [132]

O manuseio das amostras seguiu a norma ABNT/NBR 15469/2007 [133].

4.9 INTENSIDADE DA RADIAÇÃO UV

A intensidade de radiação UV sobre a superfície do ânodo foi medida utilizando o radiômetro da marca *Instruterm* – MRUR 203 e, considerada a distância entre a superfície do tubo de quartzo e do eletrodo de 1,5cm.

A medida foi realizada em um béquer de dois litros com dois tubos de quartzo a uma distância igual a 1,5cm sendo que em um dos tubos foi colocada a lâmpada e no outro a sonda do radiômetro. Foram realizadas medidas para três condições: com reator vazio (sem água e sem solução), com água e com a solução de microcistina.

4.10 CONSUMO DE ENERGIA

Segundo Bolton et al [134], o consumo de energia por ordem de magnitude por m^3 ($E_{EO} = kWh / m^3 \text{ ordem}^{-1}$) é definido como a energia elétrica em quilowatt hora (kWh) requerida na degradação de um contaminante por uma ordem de grandeza de $1m^3$ de água contaminada, onde: P - potência em kW/h; V - volume tratado em L; t - tempo do processo em minutos, C_0 - Concentração Inicial e C - Concentração Final.

Fórmula:

$$E_{EO} = \frac{P.t.1000}{V.60.\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste estudo são analisados separadamente os fatores de maior importância nos processos fotoeletroquímicos que influenciam na degradação de cianobactéria e cianotoxina, avaliando a influência da corrente elétrica nos experimentos de eletrólise, a radiação UV na fotocatalise heterogênea e seus efeitos quando associados nos experimentos de fotoeletrooxidação.

Visando a otimização do processo de fotoeletrooxidação pesquisou-se ainda um comparativo da eficiência utilizando ou não eletrólito suporte, como já mencionado, para evitar o uso de aditivos que podem interferir no tratamento causando a formação de compostos clorados e tóxicos e ainda aumentar custos operacionais.

Com o intuito de aperfeiçoar o sistema para ser utilizado em larga escala avalia-se o consumo de energia dos experimentos que é outro fator importante para viabilização do tratamento.

Os dados de temperatura e pH também são considerados importantes no sistema. A maior temperatura atingida durante os experimentos foi de 55°C e a menor medição inicial foi de 18°C. O menor pH das amostras foi 5 e o maior 6.

5.1 INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV

Nesta tese foram obtidos os seguintes resultados com as medidas de intensidade de radiação UV, sobre a superfície do eletrodo: com reator vazio 5,0mW.cm⁻², com água 5,0mW.cm⁻² e na amostra com solução de Cianobactéria: 5,0mW.cm⁻²

Observa-se pelas medições realizadas que a solução não absorve UV. Desta forma, provavelmente a Fotólise, quando aplicada isoladamente, sem geração do radical hidroxila, não deverá atuar na degradação da cianobactéria.

5.2 AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO NA DEGRADAÇÃO DE CIANOTOXINA MICROCISTINA

No sistema de FEO deste estudo, nas condições específicas dos experimentos há degradação de 99% da toxina Microcistina em 10min de ensaio, apresentando taxas de remoção superiores às encontradas por diversos autores que serão citados ao longo da discussão dos resultados.

Na Tabela 7 são apresentados dos resultados dos ensaios denominados 1 e 2 para degradação da cianotoxina microcistina com o processo de FEO e eletrólise respectivamente. A densidade de corrente inicial aplicada é de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A ação e eficiência dos sistemas de eletrólise e fotoeletrooxidação são comparados nestes primeiros experimentos.

Tabela 7 - Ensaios de Fotoeletrooxidação e Eletrólise em Solução de Microcistina- Densidade de Corrente= $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Parâmetros	Ensaio 1-FEO	Ensaio 2-EL
Tempo [min]	90	90
Densidade de Corrente [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	40	40
Radiação UV [250W]	Sim	Não
Amostra inicial Microcistina [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	8,7	8,7
Amostra Final Microcistina [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99	99

* Limite de detecção do método ELISA Beacon®

Nos experimentos realizados obtivemos eficiência de 99% para Microcistina, tanto para o processo de Fotoeletrooxidação, quanto para Eletrólise (não utilizando radiação UV).

A vantagem do sistema de degradação com POA com eletrodo de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ e UV é a ausência de aditivos de alto custo e de resíduos de tratamento que ocorrem quando é utilizado como catalisador o TiO_2 em pó.

Em trabalhos de Liu et al [135] comparando a eficácia do pó de TiO_2 para a destruição de toxinas, verificou-se que o TiO_2 *Degussa* P25 apresentou ser o catalisador mais eficiente, com destruição de 90% de microcistina obtido dentro de 20min.

Estudos recentes evidenciaram preocupações acerca da possível toxicidade de nanopartículas residuais como o pó de TiO_2 , autores como Long et al e Nogueira [136,137] apresentam estudos que descrevem os efeitos adversos oriundos da exposição às nanopartículas de TiO_2 , tais como citotoxicidade, tumores, inflamações, reações alérgicas, enfisema pulmonar, entre outros.

Considerando-se que houve degradação de 99% nos resultados encontrados nos ensaios 1 e 2, foram propostas e investigadas novas condições com a utilização de uma densidade de corrente elétrica menor ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e ainda a contribuição do uso de radiação UV, no intuito de otimizar o processo de degradação. A redução da densidade de corrente e também a não utilização da radiação UV poderá ajudar a reduzir custos no sistema.

Fraga et al [138] apresentam em seus estudos com FEO a completa degradação do substrato de microcistina em tratamentos com tempo de 20 e 60min, utilizando TiO_2 imobilizado em um eletrodo de titânio, com densidade de corrente de $30\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e uso de radiação UV.

Na tabela 8 estão apresentados os resultados dos ensaios 3 e 4 com densidade de corrente de $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e avaliando-se o uso e a importância do uso de UV.

Tabela 8- Ensaios de Fotoeletrooxidação e Eletrólise em Solução de Microcistina
Densidade corrente =20mA.cm⁻²

Parâmetros	Ensaio 3-FEO	Ensaio 4-EL
Tempo [min]	90	90
Densidade de Corrente [mA.cm ⁻²]	20	20
Radiação UV [250W]	Sim	Não
Amostra inicial Microcistina [µg.L ⁻¹]	8,7	8,7
Amostra Final Microcistina [µg.L ⁻¹]	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99	99

* Limite de detecção do método *ELISA Beacon*[®]

Nota-se que a utilização de densidade de corrente de 20mA.cm⁻², comparando com os resultados anteriores dos ensaios 1 e 2 com corrente de 40mA.cm⁻², e aplicação ou não da radiação UV não apresentam alterações dos dados, já que a taxa de remoção foi mantida em 99%, dentro dos limites estabelecidos pela portaria MS, 2914/2011.

Senogles et al [89] conseguiram resultados com a degradação de *Cilindrospermopsina* utilizando radiação ultravioleta e dióxido de titânio e o sistema em cinco minutos já alcançava taxa de remoção de 95% das cianotoxinas da amostra atingindo os padrões de potabilidade.

Cabe salientar que estes resultados obtidos são importantes, pois são alcançadas concentrações dentro dos limites estabelecidos na norma (1µg.L⁻¹). A indicação da possibilidade de reduzir a densidade de corrente e o não uso da radiação artificial possibilita uma redução no custo do equipamento, consumo energético e manutenção do processo de tratamento proposto deste trabalho.

Visando também um sistema em larga escala como uso nas estações de tratamento, o tempo de degradação é determinante.

Na tabela 9 estão os resultados dos ensaios 5 / 6 / 7 e 8, onde avalia-se o tempo de degradação, com densidade de corrente de 20mA.cm⁻².

Tabela 9- Ensaios de Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina com Avaliação do Tempo de Exposição.

Parâmetros	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8
Tempo [min]	10	20	30	40
Densidade de Corrente [mA.cm^{-2}]	20	20	20	20
Radiação UV [250W]	SIM	SIM	SIM	SIM
Amostra inicial Microcistina [μgL^{-1}]	8,7	8,7	8,7	8,7
Amostra Final Microcistina [μgL^{-1}]	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99	99	99	99

* Limite de detecção do método ELISA Beacon®

Observa-se na tabela 9, que nos primeiros 10 minutos de experimento a taxa de remoção já atingiu níveis de 99%, alcançando níveis abaixo do exigido na legislação.

O tempo de 10min, se comparado com os trabalhos de Antoniou *et al.* [139] e Feng *et al.* [140] é muito bom. Esses autores utilizaram o processo de Fotocatálise Heterogênea (FH) para degradar uma solução de microcistina e o tempo de degradação máxima foi de 250min (4h)

Nos ensaios 9, 10 e 11 (Tabela 10) trabalhou-se com um novo extrato que apresentava uma concentração de $16,46\mu\text{g/mL}^{-1}$ de microcistinas. Nesta etapa de investigação reduzimos a densidade de corrente foi reduzida para 10mA.cm^{-2} , com diferentes tempos de exposição (10min, 20min e 30min).

Tabela 10- Ensaios de Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina – Densidade de Corrente = 10mA.cm^{-2}

Parâmetros	Ensaio 9	Ensaio 10	Ensaio 11
Tempo [min]	10	20	30
Densidade de Corrente [mA.cm^{-2}]	10	10	10
Radiação UV [250W]	SIM	SIM	SIM
Amostra inicial Microcistina [μgL^{-1}]	16,46	16,46	16,46
Amostra Final Microcistina [μgL^{-1}]	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99	99	99

* Limite de detecção do método ELISA Beacon®

Nos resultados obtidos, mesmo dobrando a concentração inicial de cianotoxina, em relação aos ensaios anteriores a taxa de remoção está abaixo dos padrões da norma brasileira. A partir da análise dos resultados evidenciados na tabela 10, pode-se concluir que mesmo com a densidade de corrente aplicada de $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e uso de radiação UV nos tempos estabelecidos de 10min, 20min, 30min houve degradação de 99%.

Na figura 12 é apresentado a redução de microcistina com as densidades de corrente de $20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e também a relação com a concentração.

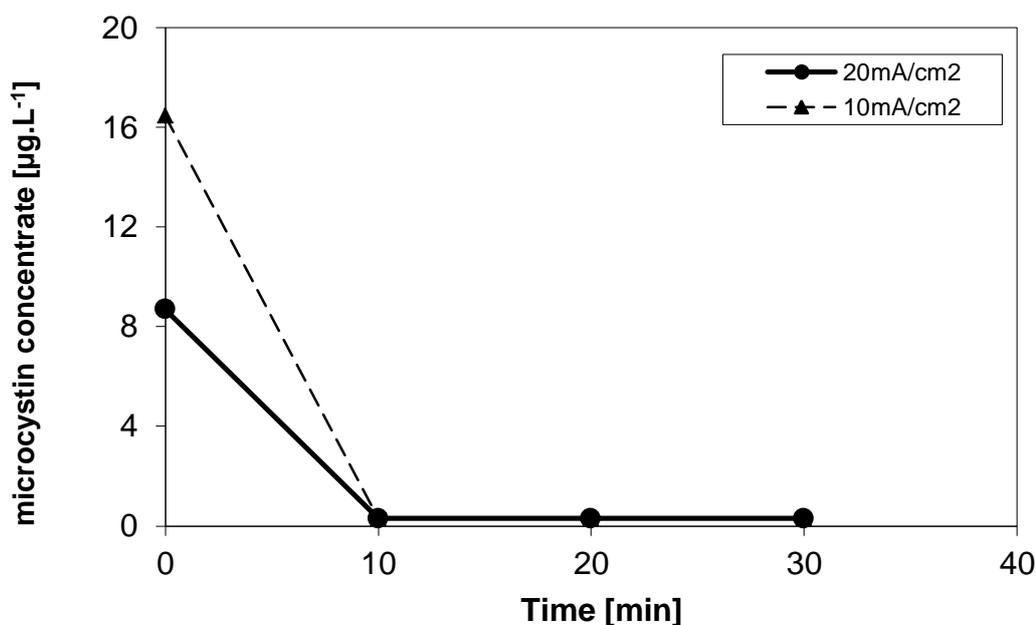


Figura 12- Densidade de Corrente e Concentração de Microcistina

Buriti [141], avaliando as condições da água bruta de um reservatório de água observou valores diferenciados de concentração da cianobactéria entre 18 a $20\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Como apresentado na figura 12, a alteração na concentração não influencia. Mesmo com $16\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e densidade de corrente de $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, ocorreu degradação nos 10 min de exposição.

Para dar sequência na otimização dos parâmetros, nos experimentos 12,13 e 14 foi investigada uma densidade de corrente menor ($4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), com tempos menores de exposição que os testados anteriormente. A Tabela 11 apresenta os resultados.

Tabela 11- Ensaio de Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina - Densidade de Corrente $4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Parâmetros	Ensaio 12	Ensaio 13	Ensaio 14
Tempo [min]	1	3	10
Densidade de Corrente [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	4	4	4
Radiação UV [250W]	SIM	SIM	SIM
Amostra inicial Microcistina [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	14,52	14,52	14,52
Amostra Final Microcistina [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99%	99%	99%

* Limite de detecção do método ELISA Beacon®

Os ensaios de 12 a 14 demonstram que já no primeiro minuto de exposição ocorre à redução de 99% da microcistina com valores abaixo do padrão da norma. Este resultado pode ser comparado ao trabalho de Senogles et al [89] que obtiveram 95% de remoção de *Cilindrospermopsisina* em 5 minutos, com dióxido de Titânio.

Nos tempos de 3min e 10min a degradação também é de 99 %. Quanto menor o tempo de contato, menor será o consumo de energia. A radiação UV também é determinante no custo final de tratamento. As condições ideais em escala de tratamento para abastecimento público devem ser tempo de remoção ou degradação, tipo de equipamento, custo aceitável de manutenção e operacionalização do sistema.

Na sequência dos experimentos buscando a condição ideal, a Tabela 12 apresenta os resultados dos experimentos 15, 16 e 17, nos quais não houve a aplicação de radiação UV, caracterizando somente a eletrólise, com densidade de corrente de $4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabela 12- Ensaios de Eletrólise em Solução de Microcistina – Densidade de Corrente = 4mA.cm⁻²

Parâmetros	Ensaio 15	Ensaio 16	Ensaio 17
Tempo [min]	1	3	10
Densidade de Corrente [mA.cm ⁻²]	4	4	4
Radiação UV [250W]	NÃO	NÃO	NÃO
Amostra inicial Microcistina [µgL ⁻¹]	13,04	13,04	13,04
Amostra Final Microcistina [µgL ⁻¹]	0,99	0,60	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	92	95	99

* Limite de detecção do método ELISA Beacon[®]

Estes resultados demonstram que o uso da radiação UV é determinante para atingir porcentagens maiores de degradação, com a redução do tempo de exposição.

Em estudos similares sem aplicação de UV, somente com uso de um processo de eletrólise, os autores Liang et al [142] usaram para remoção de cianobactéria *Microcystis aeruginosa* eletrodos de Ti/RuO₂ e uma densidade de corrente de 10 a 1 mA.cm⁻², com tempo de 52min a 140min em voltagem entre 3,5 e 9,2 atingindo 90% de remoção. Estes autores concluíram que a morte da alga foi devido ao stress oxidativo e devido a geração de espécies oxidantes pela eletrólise, como •OH. O tempo de degradação é fator determinante.

Resultados melhores foram obtidos nesta tese sem a aplicação de UV no ensaio 16, com 3min e taxa de remoção de 95%, no ensaio 17, com tempo de 10min e taxa de remoção de 99%.

Na figura 13 é apresentada a relação do tempo de tratamento com a concentração das cianotoxinas, nas condições específicas de 4mA.cm⁻² (Tabela 12), sem aplicação de radiação UV que foram realizados nos ensaios 15, 16 e 17.

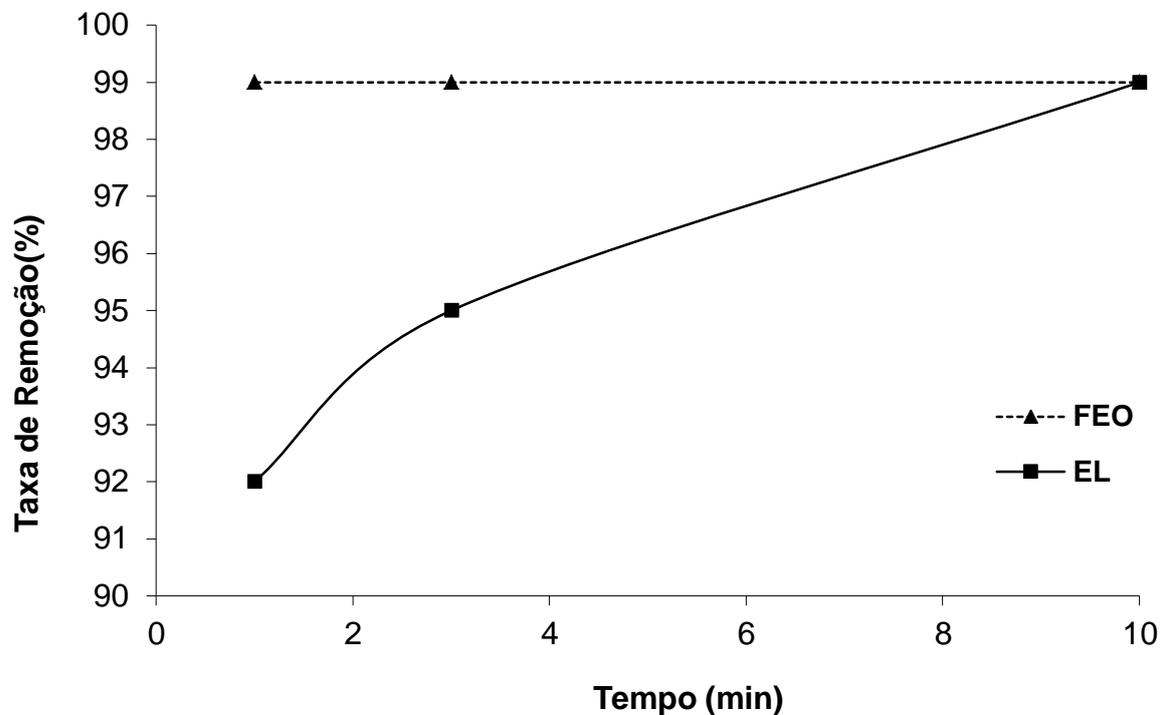


Figura 13- Tempo de Degradação e Taxa de Remoção para Cianotoxina tratada por Eletrólise e por FEO

Em função desta avaliação analisa-se a possibilidade de reduzir a densidade de corrente, pois auxiliaria na redução de custos em larga escala.

Como o intuito é determinar as melhores condições para degradar por completo as cianotoxinas e posteriormente as cianobactérias, os fatores importantes na avaliação e definição das melhores condições é a densidade de corrente e o tempo de degradação.

Nos experimentos 18, 19, e 20 estabeleceu-se o tempo ideal em 10min e reduziu-se a densidade de corrente de $4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Importante observar que a amostra inicial também tem menor concentração de microcistina. Todos os ensaios até este momento (experimentos de 1 a 20) foram realizados com a solução de estudo contendo a e adição de NaCl como eletrólito de suporte.

A partir do ensaio 21 investiga-se também a possibilidade de não utilizar o eletrólito suporte, os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Ensaios Fotoeletrooxidação em Solução de Microcistina – Densidades de Corrente = 4mA.cm⁻², 2mA.cm⁻² e 1mA.cm⁻²

Parâmetros	Ensaio 18	Ensaio 19	Ensaio 20	Ensaio 21#
Tempo [min]	10	10	10	10
Densidade de Corrente [mA.cm ⁻²]	4	2	1	1
Radiação UV [250W]	Sim	Sim	Sim	Sim
Amostra inicial Microcistina [µg.L ⁻¹]	6,91	6,91	6,91	6,91
Amostra Final Microcistina [µg.L ⁻¹]	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99	99	99	99

* Limite de detecção do método ELISA Beacon[®]

sem eletrólito suporte

Os resultados dos ensaios 18, 19 e 20 com taxas de remoção de 99% e com densidades de correntes aplicadas de 4mA.cm⁻², 2mA.cm⁻² e 1mA.cm⁻² demonstram que mesmo com redução da densidade de corrente ocorre a degradação em índices abaixo dos padrões da norma brasileira.

No ensaio 21, pode-se observar que o eletrólito de suporte não é necessário nestas condições, pois a taxa de remoção obtida foi de também 99%, abaixo dos padrões da norma e comparável com o ensaio 20 que utilizou eletrólito.

Estes dados são relevantes, pois sem utilização de eletrólito de suporte reduzimos a formação de compostos indesejáveis no tratamento e o consumo de insumos ou produtos químicos. Já com aplicação de densidade de corrente elétrica menor reduzimos o consumo de energia.

No ensaio 22, apresentado na tabela 14 o processo de eletrólise foi realizado com a menor densidade de corrente para degradação de cianotoxina e considerada a ideal para a degradação com FEO (1mA.cm⁻²), no tempo de 10min, neste ensaio foi removida a fonte UV.

Tabela 14- Ensaio de Eletrólise em Solução de Microcistina

Parâmetros	Ensaio 22#
Tempo [min]	10
Densidade de Corrente [mA.cm ⁻²]	1
Radiação UV [250W]	Não
Amostra inicial Microcistina [µg.L ⁻¹]	6,91
Amostra Final Microcistina [µg.L ⁻¹]	3,49
Taxa de Remoção [%]	49

sem eletrólito suporte

A taxa de remoção nestas condições é de 49% e com valores acima do estabelecido pela norma, o que é um resultado insatisfatório em relação ao obtido nos ensaios anteriores (99%) com valores abaixo da legislação, isso demonstra que a redução de corrente só poder efetuada na presença de UV.

Cabe salientar que nestes experimentos não foi utilizado NaCl como eletrólito suporte. Na presença de cloretos em solução pode haver a produção de íons hipoclorito oxidantes no ânodo, conforme apresentado nas reações abaixo[143]:



A presença de agentes oxidantes em conjunto com UV pode aumentar a degradação de toxinas.

Shephard et al [144] afirmam que, na ausência de UV, apenas 11% da concentração de toxina diminuiu e, com a adição de TiO₂ no processo houve um aumento de 79% na degradação.

Na tabela 15 estão apresentados os ensaios 23 e 24 com os resultados processo de fotocatalise heterogênea, com a influência da radiação UV sobre

os eletrodos, sem aplicação de corrente e com tempo de exposição de 10 e 20 minutos.

Tabela 15 - Ensaio de Fotocatálise Heterogênea em Solução de Microcistina

Parâmetros	Ensaio 23#	Ensaio 24#
Tempo [min]	10	20
Densidade de Corrente [mA.cm^{-2}]	Não	Não
Radiação UV [250W]	Sim	Sim
Amostra inicial Microcistina [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	6,91	6,91
Amostra Final Microcistina [$\mu\text{g.L}^{-1}$]	4,06	3,12
Taxa de Remoção [%]	41	54

sem eletrólito suporte

Nesta situação, avaliando a fotocatalise heterogênea, observa-se que o tempo de exposição é determinante para a degradação. No ensaio 23 e 24 mesmo reduzindo a concentração de $6,91\mu\text{g.L}^{-1}$ para $3,12\mu\text{g.L}^{-1}$ este valor ainda está acima da norma. As taxas de remoção de 41% com 10min e 54% com 20min não são satisfatórias em comparação com a fotoeletrooxidação dos ensaios anteriormente realizados neste estudo. O tempo de exposição é determinante para remoção neste caso

VILELA et al [145], em estudos com uso de UV-A utilizando energia solar para a fotocatalise heterogênea (TIO_2), obtiveram 90% de remoção com tempo de 150min.

Mazur-Marzec et al [146] testaram a degradação da cianotoxina nodulária quando exposta à radiação UVA, UVB e luz fluorescente durante 48 horas e constataram que a UVB é a mais efetiva e tem a maior taxa de remoção (70%).

Nas condições de pesquisa realizadas nesta tese, os melhores resultados são obtidos na fotoeletrooxidação, que apresentou taxas satisfatórias de degradação da cianotoxina e considerando os parâmetros otimizados, é densidade de corrente de 1mA.com^{-2} , 10min de tempo de exposição, uso de radiação UV e sem adição de eletrólito de suporte.

A figura 14 apresenta uma comparação dos experimentos de eletrólise, fotocatalise heterogênea e fotoeletrooxidação.

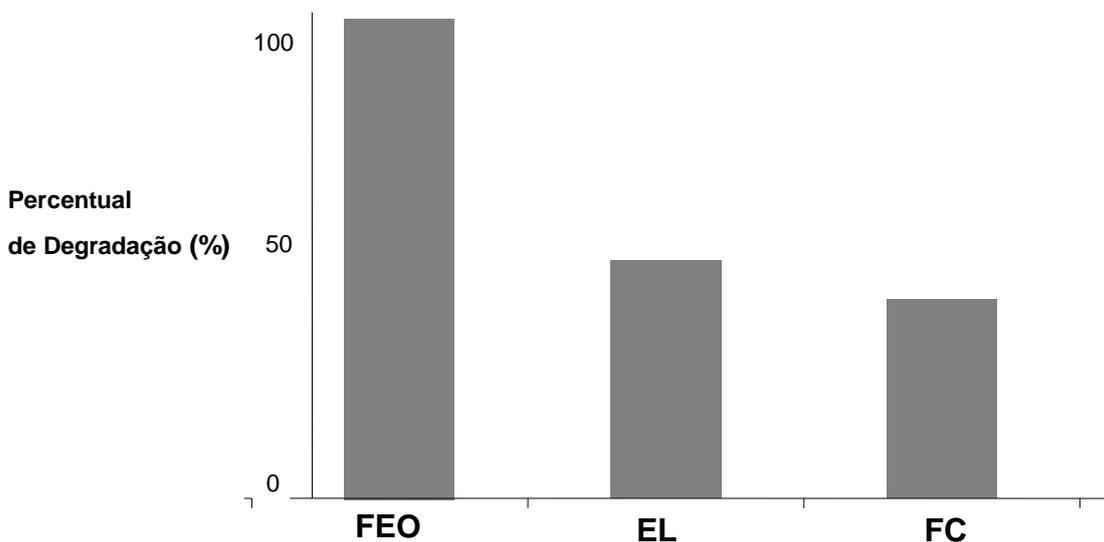


Figura 14- Comparação entre experimentos de Fotoeletrooxidação (FEO), Eletrólise (EL) e Fotocatálise Heterogênea (FC)

Parâmetros: $I = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$; $[\text{microcistina}]_{\text{inicial}} = 6,91 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, tempo 10 min.

Fonte de UV: 250W

Nos resultados dos ensaios utilizando estes Processos Oxidativos Avançados e nestas condições é evidente o efeito sinérgico dos processos, em que a soma da eficiência de degradação da eletrólise (41%) e a da fotocatalise heterogênea (49%) é de 89%, menor que da fotoeletrooxidação que é de 99%.

Uma das variáveis a ser observada nos projetos futuros de reatores para FEO também será a energia utilizada. Nesta tese desde o primeiro experimento com 40mA.cm^{-2} até os parâmetros otimizados com densidade de corrente de 1mA.cm^{-2} houve uma redução do consumo de energia.

A tabela 16 apresenta os resultados do consumo de energia para tratar 1m^3 de solução, com densidade de corrente de 1mAcm^{-2} para os processo de eletrólise, fotocatalise heterogênea e fotoeletrooxidação.

Tabela16–Comparação do Consumo de Energia entre processos de Fotoeletrooxidação, Eletrólise e Fotocatálise Heterogênea

	Concentração Inicial de Cianotoxina ($\mu\text{g. L}^{-1}$) Co	Concentração Final de Cianotoxina ($\mu\text{g. L}^{-1}$) C	P (kW)	t (h)	V (L)	E_{EO} ($\text{kWh/ m}^{-3}\text{ ordem}^{-1}$)	Taxa remoção (%)
Fotoeletrooxidação [250W / 1mA.cm^2]	6,91	0,30	0,263	0,17	1,30	0,171	99
Eletrólise [1mA.cm^2]	6,91	3,49	0,013	0,17	1,30	0,041	41
Fotocatálise Heterogênea [250W]	6,91	4,06	0,25	0,17	1,30	1,025	49

Verifica-se na tabela 16 que o processo que obteve menor consumo energético foi a Eletrólise ($0,041 \text{ kWh/m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) com uma taxa de remoção de cianotoxinas de 41%; a Fotoeletrooxidação tem o segundo melhor desempenho energético ($0,171 \text{ kWh/m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) e taxa de remoção de 99%; o processo com maior gasto energético foi a Fotocatálise Heterogênea ($1,025 \text{ kWh/m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) e taxa de remoção de 49%.

O uso do processo de FEO é justificado, mesmo com maior consumo energético, porque neste processo foi obtida uma taxa de remoção 2,4 vezes maior que no processo de EI e 2,02 vezes maior que o processo de FH.

5.3-AVALIAÇÃO DE USO DE FOTOELETROOXIDAÇÃO EM *MICROCYSTIS AERUGINOSA*

A FEO pode ocasionar a lise celular, liberando toxina para o meio. Neste caso o tratamento deverá degradar tanto a espécie quanto a toxina.

Para avaliar a FEO nas amostras com cianobactéria forma testadas as melhores condições apresentadas para cianotoxina microcistina, com densidade de corrente reduzida de 2mA.cm^{-2} e 1mA.cm^{-2} , tempo de exposição de 10 a 60min e sem a adição de eletrólito suporte.

Os autores como Xu et al [147], pesquisando a eficácia do método eletroquímico para a cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, obtiveram degradação de 91,5%, com densidade de corrente de 12mA.cm^{-2} em 30min.

A constatação da redução de cianotoxina microcistina contida na amostra foi realizada também pelo método *ELISA*[®], além da contagem das células, pois, como comentado, ocorre a liberação de toxinas após a lise celular.

Na tabela 17 estão apresentados os ensaios de 1A a 4A, com 2mA.cm⁻² e com tempo de exposição de 10, 20, 30 e 60min.

Tabela 17- Ensaios de Fotoeletrooxidação em Solução de Cianobactéria com Densidade de Corrente de 2 mA.cm⁻²

Parâmetros	Ensaio 1A	Ensaio 2A	Ensaio 3A	Ensaio 4A
Tempo [min]	10	20	30	60
Densidade de Corrente [mA.cm ⁻²]	2	2	2	2
Radiação UV [250W]	SIM	SIM	SIM	SIM
Amostra inicial <i>Microcystis aeruginosa</i> [µgL ⁻¹]	8,49	8,49	8,49	8,49
Amostra Final <i>Microcystis aeruginosa</i> [µgL ⁻¹]	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99	99	99	99

* Limite de detecção do método ELISA Beacon[®]

No caso de FEO, mesmo sem a presença de cloretos e portanto sem a possibilidade de produção de hipoclorito, foi possível alcançar taxas de remoção de 99%.

As taxas de remoção de 99% comprovam os experimentos anteriores que mesmo com uma massa algácea e sem o procedimento inicial de concentração (congelamento e descongelamento) a toxina está presente, comprovando o citado anteriormente pelos autores como XU et al.[147] que afirmam que em função da senescência e reprodução ocorre a liberação da toxina.

Os dados são evidenciados na figura 15 pela média de indivíduos por litro, após a exposição de 10, 20 e 30min. O tempo de 60min é excluído da figura por não apresentar dado significativo.

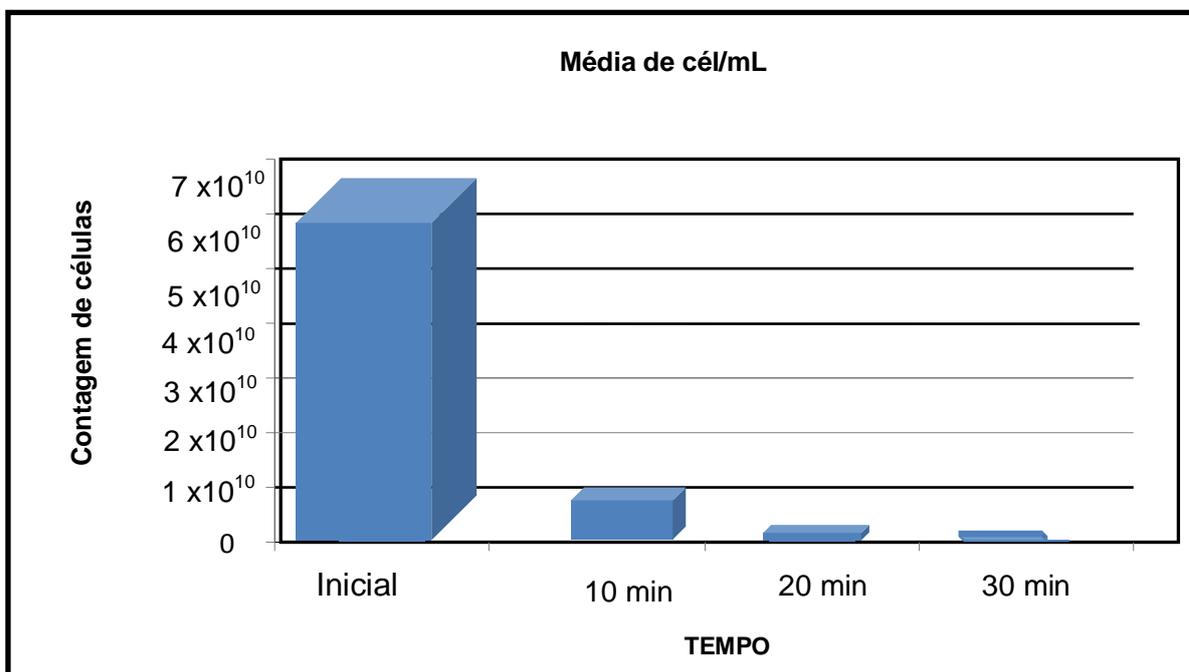


Figura 15- Contagem de Cianobactéria - *Microcystis aeruginosa* após o FEO, com densidade de corrente = $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Após 10min de tratamento, a quantidade de células ainda apresenta valores acima dos padrões de monitoramento de 20.000células/mL.

Após 20min a degradação das células é quase total e abaixo dos padrões estabelecidos.

Na tabela 18 é apresentado os resultados dos ensaios de 5A a 8A com cianobactéria *Microcystis aeruginosa*, com densidade de corrente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e com diferentes tempos de exposição em 10, 20, 30 e 60min.

Tabela 18-Ensaio de Fotoeletrooxidação em Solução de Cianobactéria com Densidade de Corrente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Parâmetros	Ensaio 5A	Ensaio 6A	Ensaio 7A	Ensaio 8A
Tempo [min]	10	20	30	60
Densidade de Corrente [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	1	1	1	1
Radiação UV [250W]	SIM	SIM	SIM	SIM
Amostra inicial <i>Microcystis aeruginosa</i> [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	8,49	8,49	8,49	8,49
Amostra Final <i>Microcystis aeruginosa</i> [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *	< 0,3 *
Taxa de Remoção [%]	99	99	99	99

* Limite de detecção do método *ELISA Beacon*[®]

Nesta situação já nos primeiros 10min ocorre a degradação de 99% da cianotoxina que está presente na amostra, mesmo com a concentração de $8,49\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a cianotoxina reduziu para os níveis aceitáveis de $0,3\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, no limite do método Elisa.

Na figura 16 é apresentada a média de indivíduos por mililitro, após o tempo de exposição de 10min, 20min, 30min e 60min demonstrando a redução da concentração média dos indivíduos.

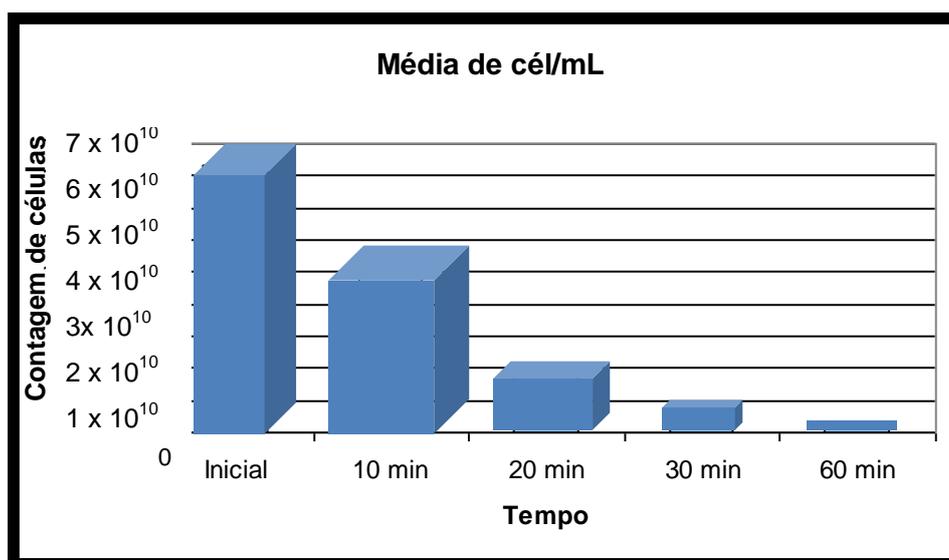


Figura 16- Contagem de Cianobactéria: *Microcystis aeruginosa*- Densidade de Corrente = $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Como demonstrado na figura 16, a densidade inicial de células é de 7×10^{10} e reduziu para níveis aceitáveis abaixo do exigido pela norma MS. 2914/2011. A melhor eficiência de degradação foi obtida após 30min de exposição de tratamento.

A densidade inicial de nossa amostra em comparação com reservatórios ou mananciais, pode-se citar Ferreira [148], que analisou o reservatório de Americana-SP, em que as células de *Microcystis aeruginosa* por mililitro apresentaram uma densidade de 4×10^{10} .

Para *Microcystis aeruginosa*, de acordo com a contagem de células e comparando os resultados em relação a densidade de corrente $2 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (figura 15) e a densidade de $1 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (figura 16) a melhor situação de degradação é $2 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ em 20 min.

A redução na quantidade de células pela fotoeletrooxidação demonstra a possibilidade de uso da técnica, já que no Brasil em pelo menos 63 mananciais de abastecimento em 17 estados brasileiros, as cianobactérias estão presentes. Isso significa um risco permanente de geração de toxinas [149].

As Estações de Tratamento de Água que captam água em mananciais de superfície, onde há probabilidade de ocorrência destes organismos, podem expor as populações a sérios riscos de saúde, pois a eficiência de sua remoção depende das condições de captação e das técnicas do tratamento.

5.4 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM *MICROCYSTIS AERUGINOSA* E MICROCISTINA

Segundo Liu et al [134] em determinada intensidade de luz (254nm), no tratamento com UV/ O_3 ocorre a formação de subprodutos tóxicos ou compostos não degradados, mas a toxina microcistina é totalmente degradada sob determinadas condições de pH, temperatura e intensidade de luz.

Tsuji et al [63] apresentam que altas intensidades de radiação UV são necessárias para a decomposição considerável de microcistinas com

toxicidade reduzida, mas não há degradação da estrutura Adda (aminoácidos) e sub-produtos podem ser formados.

Logo, apesar dos experimentos demonstrarem a degradação das cianotoxinas, outros compostos podem ser formados durante o processo de tratamento e podem gerar toxicidade. Desta forma, testes de avaliação de toxicidade são importantes e devem ser realizados após o tratamento por POA's.

Foi utilizado como bioindicador *Pimephales promelas*, já que os peixes são os principais representantes dos consumidores secundários nas cadeias alimentares. *Pimephales promelas* é popularmente conhecido como "*Fathead minnow*". O parâmetro avaliado nos testes de toxicidade aguda com peixes é a mortalidade em 48h os testes de toxicidade crônica com esses organismos requerem longos períodos de tempo, uma vez que seu ciclo de vida e seu período reprodutivo são longos quando comparados aos de outras espécies [150].

Nos experimentos testados na melhor condição para degradação de cianobactéria *Microcystis.aeruginosa* e também para a cianotoxina microcistina os resultados que não apresentam toxicidade aguda são os parâmetros usados no processo de FEO com densidade de corrente de $2\text{mA}/\text{cm}^{-2}$, no tempo de 10min, com uso de radiação UV. As amostras não apresentaram toxicidade aguda para *Pimephales promelas* com pH ajustado de 6,3 para 7,3.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese o uso de processos oxidativos avançados como a FEO na degradação de *Microcystis aeruginosa* e cianotoxina Microcistina apresentou resultados promissores, pois obteve-se um tempo reduzido de degradação com baixa densidade de corrente aplicada. Otimizou-se, assim, os parâmetros de tempo de exposição e densidade de corrente para utilização do sistema de fotoeletrooxidação. Os efeitos sinérgicos dos métodos de fotocatalise heterogênea e eletrólise foram comprovados.

A medida de intensidade de radiação UV ($5\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) evidenciou que a solução de estudo não absorve UV. A fotólise aplicada isoladamente, sem geração da radical hidroxila, não será suficiente para a degradação da cianobactéria.

Nos experimentos testados a melhor condição para degradação de *Microcystis aeruginosa* e da cianotoxina microcistina é densidade de corrente de $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, no tempo de 10 min com radiação UV. Estas amostras não apresentaram toxicidade aguda para *Pimephales promelas*. Para redução na contagem de células, a melhor condição é com mesma densidade de corrente ($2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e tempo de exposição de 20min.

No processo de FEO, mesmo sem a presença de cloretos e portanto sem a possibilidade de produção de hipoclorito, foi possível alcançar taxas de remoção de 99%.

Outro aspecto da otimização do sistema é o consumo de energia dos diferentes processos de FEO, EL e FH, mesmo com consumo maior de energia a FEO obteve taxas de remoção de 99%. O processo de FEO justifica o seu uso, mesmo com maior consumo energético, porque obteve uma taxa de remoção 2,4 vezes maior que o processo de EI e 2,02 vezes maior que o processo de FH. O uso do processo de FEO é justificado, mesmo com maior consumo energético, porque neste processo foi obtida uma taxa de remoção

2,4 vezes maior que no processo de EI e 2,02 vezes maior que o processo de FH.

Para o tratamento eficaz com tecnologias alternativas como o FEO na descontaminação das cianobactérias ou suas toxinas, é de suma importância, o entendimento de que um padrão de potabilidade verdadeiramente seguro à saúde pública, não poderá ser observado e realizado apenas numa Estação de Tratamento de Água. Um programa eficiente de saneamento básico, com gerenciamento de bacia hidrográfica e avaliação de impacto ambiental deve ser fundamentado num controle rigoroso do destino dos efluentes domésticos, agrícolas e industriais que aumentam significativamente os processos de eutrofização artificial, propiciando as florações de cianobactérias tóxicas.

7.SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Utilização de diferentes potências de lâmpadas, com geração de diferentes intensidades de radiação UV.

Utilização de extratos de amostras de cianobactéria com coletas de florações naturais *in loco*.

Avaliação da atividade genotóxica das amostras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ CORREIA F, DELGADO P, CASTRO V. **Impacto do Desenvolvimento e Toxicidade das Cianobactérias.** Ecotoxicologia. Lisboa. Toxicologia 2000/2001.
- ² LEMES GAF, YUNES JS, **O meio ambiente e as cianobactérias.** Unidade de pesquisa em Cianobactérias UPC/FURG. ECOS, agosto, 2006.
- ³ LIU Y., CHEN,W., LI D., HUANG, Z., SHEN,Y.**Cyanobacteria / cyanotoxin-Contaminations and Eutrophication Status Before Wuxi Drinking Water Crisis in lake Taihu, China.** Journal of Enironmental Sciences.23(4)575-581.2011.
- ⁴ SIVONEN K. e JONES G. **Cyanobacterial toxins, in Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management,** ed. Ingrid Chorus e Jamie Bartram, London, E & FN SPON, 41-91, 1999.
- ⁵ DRIKAS M, CHOW CWK, HOUSE J, BURCH MD. **Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria.** Journal of American Water Works Association, 100-111, 2001.
- ⁶ REYNOLDS,C.S. **Functional morphology and adaptative strategies of freshwater phytoplankton.** In: SANDGREN,C.D (ed) **Growth and reproductive strategies of freshwater phytoplankton.** Cambridge: Cambridge University Press, p.388-433.1988.

- ⁷REHAB EI-S., Gorokhova, E., Fernández-Piñas, F., Del Campo, F.. **Global warming and hepatotoxin production by cyanobacteria: What can we learn from experiments?** Water Research, Volume 46, Issue 5, 1 April, Pages 1420-1429. 2012.
- ⁸NEWCOMBE, G.; CHORUS, I.; FALCONER, I.; LIN, T.-F. **Cyanobacteria: Impacts of climate change on occurrence, toxicity and water quality management.** Water Research, Volume 46, Issue 5, 1 April, Pages 1347-1348. 2012.
- ⁹SURESH R. S., BALASUBRAMANIAN RAMAKRISHNAN, MALLAVARAPU MEGHARAJ, KADIYALA VENKATESWARLU, RAVI NAIDU. **Mixotrophic cyanobacteria and microalgae as distinctive biological agents for organic pollutant degradation.** Environment International, Volume 51, Pages 59-72. January 2013.
- ¹⁰CARMICHAEL WW. **Cyanobacterial secondary metabolites - The cyanotoxins.** J. Appl. Bacteriol., 72:445–59, 1992.
- ¹¹AZEVEDO S.M.F.O.; Evans W.R.; Carmichael W.W.; Namikoshi M. First.. **Report of Microcistins From a Brazilian Isolate of the Cyanobacterium Microcystis aeruginosa.** Journal of Applied Phycology; 6:261-5. 1994
- ¹²CHORUS I, BARTRAM J. **Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management.** Published by E & FN Spon, London, on behalf of the World Health Organization, Geneva, 1999.
- ¹³FRANCIS, G. **Poisonous Australian Lake.** Nature, V.18, p.11-12. 1878.

- ¹⁴YOO,R.S.,CARMICHAEL,W.W.;HOEHN,R.C.;HUDREY,S.E. **Cyanobacterial (Blue Green Algal) Toxins: A Resource Guide**.Denver: AWWA Research Foundation –American Water Works Association. p.92.1995.
- ¹⁵STEFFENSEN,D.;BURCH,M.;NICHOLSON,B.;DRIKAS,M.;BAKER,P. **Management of toxic blu-green algae (cyanobacteria) in Australia**. Environmental Toxicology, n.14,v.1,p.183-196.1999.
- ¹⁶FALCONER I.R.; BURCH M.D.; STEFFENSEN D.A.; CHOICE M. **Toxicity of the Blue-green Alga (cyanobacterium) Microcystis aeruginosa in Drinking Water to Growing Pigs, as an Animal Model for Human Injury and Risk Assessment**. J.Environ. Toxicol. Wat. Qual. 9, 131–139. 1994.
- ¹⁷CARMICHAEL, W.W; AZEVEDO, S.M.F.O.; AN J.S; MOLICA R.J.R.; JOCHIMSEN E.M.; LAU S; RINEHART KL; SHAW GR and EAGLESHAM G.K. (2001). **Human Fatalities from Cyanobacteria: Chemical and Biological Evidence for Cyanotoxins**, Environmental Health Perspectives, Vol. 109, Nº. 7 (Jul., 2001) pp. 663-668.
- ¹⁸SANT'ANNA, C.L, AZEVEDO, M.T.P. **Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil**. Nova Hedwigia; 71(3-4):359-85. 2000
- ¹⁹BRASIL.**PORTARIA nº.1469** de 29 de dezembro de 2000: **do Ministério da Saúde** aprova o controle e vigil,ncia da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2001.32 p.

- ²⁰BRASIL. **Portaria nº 518 de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde.** Estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e das outras providências. In: Diário Oficial da União, n.59, p.166-176, Seção I. 26 de março 2004.
- ²¹BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde.** Estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e das outras providências. In: Diário Oficial da União, n.63, p.166, Seção I. 26 de dezembro 2011.
- ²²YUNES JS, SALOMON PS, MATTHIENSEN A, BEATTIE KA, RAGGETT SL, CODD GA. **Toxic blooms of cyanobacteria in Patos Lagoon Estuary, southern Brazil.** Journal of Aquatic Ecosystem Health. 5:223-229. 1996.
- ²³CYBIS, L. F. II. Bendati, M. M., Maizonave, C. R., Marodin I.V. Werner, R.V., Domingues, C. D. **Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba de Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.** Rio de Janeiro: ABES, 64p. 1 il. 2006.
- ²⁴TUNDISI, J. G. **Limnologia no século XXI: perspectivas e desafios.** São Carlos: Instituto Internacional de Limnologia, São Carlos, SP, 24 pp. 1999.
- ²⁵IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - **Censo 2008.** Disponível em www.ibge.gov.br/censo/ . Acesso em 03 de novembro de 2013.

- ²⁶ROUND F.E., **Biologia das Algas**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara
Dois. 263 p. 1983.
- ²⁷LEE, R. E. **Phycology**. 4ª ed. Cambridge, 547 p. 2008
- ²⁸CALIJURI, M. C.; ALVES, M. C. A.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e
Cianotoxinas em Águas Continentais**. Rima, São Carlos, 118p. 2006.
- ²⁹HITZFELD B. C, HÖGER SJ, DIETRICH DR **Cyanobacterial toxins:
removal during drinking water treatment and human risk
assessment**. Environmental Health Perspectives Supplements, 108(S1):
113-122. 2000.
- ³⁰MUR, L.R.; SKULBERG, O.M. & UTKILEN, H. **Cyanobacteria in the
environment**. In: **CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Eds.). Toxic
cyanobacteria in Water: Guide to their public health consequences,
monitoring and management**. London: E & FN Spon, cap. 2, p. 14-40.
1999.
- ³¹YOO, R. S.; CARMICHAEL, W. W.; HOEHN, R. C.; HRUDEY, S. E.
Cyanobacterial (bluegreen algal) toxins: A resource guide. Denver.
American Water Works Association, 229p. 1995.
- ³²GRAHAM, L. E.; WILCOX, L. W. **Algae**. Prentice Hall Press. New Jersey,
736p. 2000.
- ³³VASCONCELOS, V. M. **Cyanobacterial toxins in Portugal: effects on
aquatic animals and risk for human health**. Brazilian Journal of Medical
and Biological Research, v. 32, p. 249-254. 1999.

- ³⁴PIZZOLON, L.; TRACANNA, B.; PRÓSPERI, C.; GUERRERO, J. M. **Cyanobacterial blooms in Argentinean inland waters.** Research and Management. v. 4, p. 101-105. 1999.
- ³⁵JAANUS, A., PELLIKKA, K. **Does excessive phosphorus necessarily cause increasing biomass of diazotrophic cyanobacteria?** Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Biology, Ecology, v. 52, n. 3, p. 205-217. 2003
- ³⁶AKCAALAN, R.; YOUNG, F. M.; METCALF, J. S.; MORRISON, L. F.; ALBAY, M.; CODD, G. A. **Microcystin analysis in single filaments of Planktothrix spp. in laboratory cultures and environmental blooms.** Water research, v. 40, p. 1583-1590. 2006.
- ³⁷RONDEL, C.; ARFI, R.; CORBIN, D.; LE BIHAN, F.; NDOUR, E. H.; LAZZARO, X. A **Cyanobacterial Bloom Prevents Fish Trophic Cascades.** Freshwater Biology, v. 53, p. 637-651. 2008.
- ³⁸MESSINEO, V.; ALLI, S.; MELCHIORRE, S.; SECHI, N.; LUGLIÈ, A.; CASIDDU, P.; MARIANI, M. A.; PADEDDA, B. M.; DI CORCIA, A.; MAZZA, R.; CARLONI, E.; BRUNO, M. **Cyanobacterial toxins in Italian freshwaters.** Limnologica, v. 39, p. 95-106. 2009.
- ³⁹ POBEL, D., ROBIN J., HUMBERT, J.-F. **Influence of sampling strategies on the monitoring of cyanobacteria in shallow lakes: Lessons from a case study in France.** Water Research, Volume 45, Issue 3, January, Pages 1005-1014. 2011.

- ⁴⁰ FUNASA. Fundação Nacional de Saúde, 2003. **Cianobactérias Tóxicas para Consumo Humano na Saúde Pública e Processos de Remoção para Consumo Humano.** Disponível em <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicações/cianobactériastoxicas-gua.pdf>. Acesso em novembro de 2013.
- ⁴¹BOUVY, M.; NASCIMENTO, S. M.; MOLICA, R. J. R.; FERREIRA, A.; HUSZAR, V.; AZEVEDO, S. M. F. O. **Limnological features in Tapacurá reservoir (northeast Brazil) during a severe drought.** *Hydrobiologia.*, v. 493, p. 115-130. 2003.
- ⁴²TUCCI, A.; SANT'ANNA, C. L. **Cylindrospermopsis raciborskii (Woloszynska) Seenayya e Subba Raju (Cyanobacteria): Variação semanal e relações com fatores ambientais em um reservatório eutrófico, São Paulo, SP, Brasil.** *Revista Brasileira de Botânica*, v. 26, n.1.2003.
- ⁴³BECKER, V.; CARDOSO, L. S.; MOTTA MARQUES, D. **Development of Anabaena Bory ex Bornet ; Flahault (Cyanobacteria) blooms in a shallow, subtropical lake in southern Brazil.** *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 16, n. 4, p. 306-317. 2004.
- ⁴⁴PANOSSO, R.; COSTA, I. A. S.; SOUZA, N. R.; ATTAYDE, J. L.; CUNHA, S. R. S.; GOMES, F. C. F. **Cianobactérias e cianotoxinas em reservatórios do estado do Rio Grande do Norte e o potencial controle das florações pela Tilápia do Nilo (Oreochromis niloticus).** *O ecologia Brasiliensia*, v. 11, n. 3, p. 433-449. 2007.

- ⁴⁵CHELLAPPA, N. T.; CHELLAPPA, S. L.; CHELLAPPA, S. **Harmful Phytoplankton Blooms and Fish Mortality in a eutrophicated reservoir of Northeast Brazil.** Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 51, n. 4, p. 833-841. 2008a
- ⁴⁶FERNANDES, V. O.; CAVATI, B.; SOUZA, B. D.; MACHADO, R. G.; COSTA, A. G. **Lagoa Mãe-Bá (Guarapari-Anchieta, ES): Um ecossistema com potencial de floração de cianobactérias?** Oecologia Brasiliensis, v. 13, n. 2, p. 366-381. 2009.
- ⁴⁷COSTA, I. A. S.; AZEVEDO, S. M. F. O.; SENNA, P. A. C.; BERNARDO, R. R.; COSTA, S. M.; CHELLAPPA, N. T. **Occurrence of toxin-producing Cyanobacteria blooms in a Brazilian semiarid reservoir.** Brazilian Journal of Biology, v. 66, n. 1B, p. 211-219. 2006.
- ⁴⁸FUNDAÇÃO DE ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL LUIS HENRIQUE ROESSLER./RS- FEPAM. **Qualidade Ambiental. Balneabilidade, Avaliação de Cianobactéria em Áreas Destinadas a Balneabilidade no Rio Grande Do Sul.** Disponível em <http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/cianob.asp>. Acessado em novembro de 2013.
- ⁴⁹CONTE, S.M et al. **Anais do XXVII Congresso Internacional Engenharia Sanitária e Ambiental**, Porto Alegre, Brasil. Pág. 469.2000.
- ⁵⁰CHAVES, F. P.; ROCHA, S. B., DUTRA, A. T M, YUNES, J. S. **Ocorrência de cianobactérias produtoras de toxinas no Rio dos Sinos (RS) entre os anos de 2005 e 2008.** Oecologia brasiliensis V. 13, Issue: 2, p.: 319-328.2009

- ⁵¹KUIPER-GOODMAN,T, I. FALCONER & J. FITZGERALD, Human health aspects. In.: CHORUS, I. & BARTRAM(ed) - **Toxic Cyanobacteria in Water: a guide line to public health signicance, monitoring and management.** World Health Organization, London and New York, p.113-154.1999.
- ⁵²BRASIL - CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução 274, de 29 de novembro de 2000.** Publicado do D.O.U de 08 de janeiro de 2001.
- ⁵³WHO **Cyanobacterial toxins: Microcystin-LR in drinking-water. Background document fordevelopment of WHO guidelines for drinking-water quality.** World Health Organization, Geneve. 1998. Disponível em: www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals.pdf
Acessado em novembro 2013.
- ⁵⁴USEPA, **Meeting Summary: Creating a Cyanotoxin Target List for the Unregulated Contaminant Monitoring Rule.** USEPA- Technical Service Center, Cincinnati (May 17-18,2001).
- ⁵⁵NEMP - National Eutrophication Monitoring Programme, 2002. Disponível em [http:// www.dwaf.gov.za/iwqs/eutrophication/NEMP/default.htm](http://www.dwaf.gov.za/iwqs/eutrophication/NEMP/default.htm). Acessado em novembro de 2013.
- ⁵⁶CODD, G. A. - **“Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control”.** Ecological Engineering, 16, pp. 51.2000.

- ⁵⁷ORR P.T.; JONES G., **Release and degradation of microcystin following algicide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay.** *Water Research*. 28 (4):871-876. 1994.
- ⁵⁸BOARU, D.A. DRAGOS, N., SCHIRMER, K .**Microcystin-LR induced cellular effects in mammalian and fish primary hepatocytes cultures and cell lines: A comparative study** *Toxicology*, 218, pp. 134–148. 2006.
- ⁵⁹HOEGER SJ, SHAW G, HITZFELD C, DIETRICH DR . **Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants.** *Toxicon*, **43**: 639-649.2005.
- ⁶⁰RINEHARTH,K.L.;HARADA,K.;NAMIKOSHI,M.;CHEN,C.;HARVIS,C.A.
Nodularin, microcystin and configuration of Adda. *Journal of American Chemical Society*,110, 8557-8.1988.
- ⁶¹HARADA, K.-I.; OHTANI, I.; IWAMOTO, K.; SUZUKI, M.; WATANABE, M.F.; TERAO, K.. **Isolation of cylindrospermopsin from cyanobacterium *Umezakaia natans* and its screening method.** *Toxicon*.32: 73. 1994.
- ⁶²NISHIWAKI-MATSUSHIMA, R.; OHTA, T.; NISHIWAKI, S.; SUGUNUMA, M.; KOHYAMA, K.; ISHIKAWA, T.; CARMICHAEL, W.W. & FUJIKI, H. **Liver tumor promotion by the cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin-LR.** *J. Cancer Res. Clin. Oncol.*, 118:420-424. 1992.

- ⁶³TSUJI K, SETSUDA S, WATANUKI T, KONDO F, NAKAZAWA H, SUZUKI M, HARADA KI. **Microcystin levels during 1992-95 for lakes Sagami and Tsukui-Japan.** Natural Toxins.; 4:189-194. 1996.
- ⁶⁴LAHTI K, RAPALA J, FARDIG M, NIEMELA M, SIVONEN K. **Persistence of cyanobacterial hepatotoxin, microcystin-LR in particulate material and dissolved in lake water.** Water Research., 31(5):1005-1012, 1997.
- ⁶⁵ DELANEY, J M; WILKINS, R M **Toxicity of microcystin-LR, isolated from Microcystis aeruginosa, against various insect species.** Toxicon : official journal of the International Society on Toxinology 1995;33(6):771-8. 1995:
- ⁶⁶KEIL,C.,FORCHERT, A.,FASTNER,J.,ROTARD,W.,CHORUS,I. **Toxicity and Microcystin content of extracts from *Planktothrix* bloom and laboratory strains.** Water Research. 36. 2133-39.2002.
- ⁶⁷ APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed. Washington, D. C.: American Public Health Association , 1998.
- ⁶⁸ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15088 **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes.**19p. Publicada em 04 de fevereiro de 2011.
- ⁶⁹MCGUIRE, M.J.,GASTON, J.M. **Overview Technology for controlling off-flavors in drinking water.** Water Science and Technology.20, 8/9,215-228.1998

- ⁷⁰IZAGUIRRE, G., C.J. HWANG, S.W. KRASNER AND MCGUIRE, M.J.,
Geosmin and 2-methylisoborneol from cyanobacteria in three water supply systems. Appl. Environ. Microbiol., 43: 708–714.1982.
- ⁷¹CAMPINAS M, RIBAU TEIXEIRA M, LUCAS H, ROSA MJ. **Previsão da Capacidade de Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas na ETA de Alcantarilha.** Actas do 10º Encontro Nacional de Saneamento Básico. Associação Portuguesa de Saneamento Básico. Universidade do Minho, 16-19 de Setembro. 2002.
- ⁷²MONDARDO RI, SENS ML, MELO FILHO LC. **Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias** Eng. Sanit. Ambiental. 11 (4):337-342, 2006.
- ⁷³ MIAO, H., TAO,W. **The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal.** Separation and Purification Technology 66 187–193. 2009.
- ⁷⁴FALCONER I.R., RUNNER, M.T.C,BUCKLEY,T.,HUYN,V.L.,BRADSHAW,P.-
Using activated carbon to remove toxic cyanobacteria. Journal of American Water Works Association,2, p.102-105.1989.
- ⁷⁵DONATI, C. DRIKAS, M., HAYES, K. R.,NEWCOMBE, G. – **Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon.** Water Reserch. 28, 8, p.1735-1742,1994.

- ⁷⁶MULLER,C.C.;RODRIGUEZ-RAYA,M.T.,CYBIS,L.F., **Adsorção em Carvão Ativado em Pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público.** Engenharia Sanitária e Ambiental.v.14 n.1.jan-fev.29-38.2009.
- ⁷⁷HAI XIANG, W. LIONEL, Ho. LEWIS, D. BROOKES, J. NEWCOMBE,G. **Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins.** Water Research 41, 4262-4270.2007.
- ⁷⁸MESQUITA E, MENAIA J, ROSA MJ. **Biodegradação de Microcistina-LR em Filtros de Carvão Activado com Actividade Biológica.** Disponível em:http://www.ext.lnec.pt/LNEC/60anos/dia_bolseiro/Resumo_Elsa_Mesquita.pdf, 2008.
- ⁷⁹ZIOLLI RL, JARDIM WF. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂.** Química Nova. 21 (3):319-325.1998.
- ⁸⁰HIMBERG K, KEIJOLA A-M, HIISVIRTA L, PYYSALO H, SIVONEN K. **The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study.** Water Research.,23(8):979-984.1989.
- ⁸¹BAUER, M. J., BAYLEY, R., CHIPPS, M. J. E. A., SCRIVEN, R. J., RACHWAL, A. J. -"Enhanced rapid gravity filtration and dissolved air flotation for pre-treatment of river Thames reservoir water". Water Science and Technology, 37, 2, pp. 35-42. 1998

- ⁸²HRUDEY SE, BURCH M, DRIKAS M, GREGORY R. **Remedial Measures.** *In: Toxic Cyanobacteria in Water*, ed. Ingrid Chorus e Jamie Bartram, London e New York, E & FN SPON, 275-306.1999.
- ⁸³LAM AKY, PREPAS EE, SPINK D, HRUDEY SE. **Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: implications for human health.** *Water Research.* 29(8):1845-1854.1995.
- ⁸⁴ROSITANO J, NICHOLSON BC, PIERONNE P. **Destruction of cyanobacterial toxins by ozone.** *Ozone Science & Engineering.*; 20:223-238.1998
- ⁸⁵BOURNE DG, BLAKELEY RL, RIDDLES P, JONES GJ. **Biodegradation of the cyanobacterial toxin microcystin LR in natural water and biologically active slow sand filters.** *Water Res.* ; 40(6):1294-302. 2006.
- ⁸⁶NICHOLSON BC, ROSITANO J, BURCH MD. **Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine.** *Water Research.*; 28(6):1297-1303.1994.
- ⁸⁷LAMBERT TW, HOLMES CFB, HRUDEY SE. **Adsorption of microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment.** *Water Research.*; 30(6):1411-1422.1996.
- ⁸⁸TSUJI K, WATANUKI T, KONDO F, WATANABE MF, NAKAZAWA H, SUZUKI M, UCHIDA H, HARADA K-I. **Stability of microcystins from cyanobacteria - IV. Effect of chlorination on decomposition.** *Toxicol.*; 35(7):1033-1041.1997.

- ⁸⁹SENOGLES P, SHAW G, SMITH M, NORRIS R, CHISWELL R, MUELLER J, SADLER R, EAGLESHAM G. **Degradation of the cyanobacterial toxin cylindrospermopsin, from *Cylindrospermopsis raciborskii*, by chlorination.** *Toxicon*. 38:1203-1213, 2000.
- ⁹⁰XAVIER JLN. **O uso da fotoeletrooxidação no tratamento de efluentes de curtumes.** Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia..UFRGS-PPGEM. UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- ⁹¹FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA L.T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*; 23 (4):504-511.2000.
- ⁹²MANSILLA,H.D.;YEBER,M.C.;FREER,J.;RODRIGUEZ,J.;BAEZA,J., **Homogeneous and Heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry.** *Water Science and Technology*,35,4,273-278. 1997
- ⁹³NOGUEIRA,R.F.P.;TROVÓ,A.G.;SILVA,M.R.A.;VILLA,R.D., **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos de Fenton e Foto-fenton.***Química Nova*,30,2,400-408. 2007.
- ⁹⁴FREITAS, A. M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias.** Tese de Doutorado. UFPR. 132p. .2008

- ⁹⁵QIAO RP, LI N, QI XH, WANG QS, ZHUANG Y. **Degradation of microcystin-RR by UV radiation in the presence of hydrogen peroxide.** *Toxicon.* ; 45(6):745-52. 2005
- ⁹⁶BANDALA ER, MARTÍNEZ D, MARTÍNEZ E, DIONYSIOU DD. **Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes.** *Toxicon.* ; 43(7):829-32. 2004.
- ⁹⁷ZHONG,Y., JIN, X., QIAO, R., QIA, X., ZHUANGA, Y., **Destruction of microcystin-RR by Fenton oxidation.** *Journal of Hazardous Materials* 167 1114–1118.2009.
- ⁹⁸SHEPHARD GS, STOCKENSTRÖM S, DE VILLIERS D, ENGELBRECHT WJ, SYDENHAM E W, WESSELS GF. **Photocatalytic degradation of cyanobacterial microcystin toxins in water.** *Toxicon.* ; 36(12):1895-901. 1998
- ⁹⁹WANG, L., Hung, Y., SHAMMAS, N., **Advanced physicochemical treatment technologies**, Humana Press, New Jersey, ISBN 1-59745-173-8, 2007.
- ¹⁰⁰TEIXEIRA,C.P.A.B.;JARDIM,W. **F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004.
- ¹⁰¹ METCALF & EDDY **“Wastewater Engineering”**. Ed. Mc Graw , Hill,2003.

- ¹⁰²PELEGRINI RT, FREIRE RS, DURAN N, BERTAZZOLI R. **Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft mill effluent.** Environ Sci Technol. ; 35(13):2849- 53.2001.
- ¹⁰³LAWTON,L.A.;ROBERTSON,P.K.J.;CORNISH,B,J.P.A.;MARR.I.L.;JASPAR S,M. **Process influencing surface inreaciona and prhotocatalytic destruction of microcystins on titanium dioxide photocatalysts.** Journal of Catalysis, 213 (1):109-113. 2003.
- ¹⁰⁴BERTAZZOLI,R.,PELEGRINI,R., **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico.** Química Nova, 25,3,477-482. 2002.
- ¹⁰⁵VIRENDER K. SHARMA A, THEODOROS M. TRIANTIS B, MARIA G. ANTONIOU C, XUEXIANG HE D, MIGUEL PELAEZ D,CHANGSEOK HAN D, WEIHUA SONG E, KEVIN E. O'SHEA F, ARMAH A. DE LA CRUZ G, TRIANTAFYLLOS KALOUDIS H,ANASTASIA HISKIA B,↑, DIONYSIOS D. DIONYSIOU **Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review .** Separation and Purification Technology 91 (2012) 3–17.
- ¹⁰⁶ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F., **Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂,** Química Nova, v. 21 (3), p 319-325, 1998.

- ¹⁰⁷ NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICZ L.; ZILIO-GRANDI, F. **Electrochemical treatment of textile wastewater.** Water Science & Technology, v. 34, n. 11, p. 17-24, 1996.
- ¹⁰⁸ BIDOIA, E. D., MARCONATO, J. C., ROCHA-FILHO, R. C. **Electrolytic treatment of wastewater from a fowl slaughterhouse using cast-iron electrodes.** Bulletin of Electrochemistry, v. 14, n. 6, p. 228-230, 1998.
- ¹⁰⁹ MORAES, P. B. **Tratamento de Chorume Proveniente de Aterro Sanitário através de Eletrólise assistida por Fotocatálise.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 118p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). 2004.
- ¹¹⁰ LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. **Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, n. 1, p.22-26, 2002.
- ¹¹¹ MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. **Electro-degradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor.** Chemosphere, v.58, n. 1, p. 41 - 46, 2005.
- ¹¹² SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. **Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes.** Electrochimica Acta. v. 42 n. 13, p.2009-2012, 1997.
- ¹¹³ CHEN, G.; **Electrochemical technologies in wastewater treatment,** Separation and Purification Technology, V. 38, p. 11-41, 2004.

- ¹¹⁴DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D.; **Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment**, Waste Management, Volume 27, Issue 3, Pages 380–388.2007.
- ¹¹⁵ FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; **Nature** (London), 238, V. 37, 1972.
- ¹¹⁶NOGUEIRA RFP, JARDIM WF. **A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental**. Química Nova. 1998; 21 (1):69-72.1998.
- ¹¹⁷LASSALI, T. A.; BOODTS, J. F.; CASTRO, S. C., **UV And Electrochemical Studies Of The Surface Properties Of Ru+Pt+Ti Mixed Oxide Electrodes**, Landers, R.; Trasatti, S., Electrochimica Acta, V. 39, P. 95-102, 1994.
- ¹¹⁸CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A., **Photo induced Reactivity of Titanium Dioxide**, Progress in Solid State Chemistry, v 32, p. 33–177,2004.
- ¹¹⁹ARDIZONE,S.;TRASATTI,S., **Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry**. Advances in Colloids and Interfaces Science,54,173-251. 1996
- ¹²⁰BERTAZZOLI,R.,PELEGRINI,R., **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Química Nova, 25,3,477-482. 2002.
- ¹²¹TAUCHERT, E., SCHNEIDER, S., MORAIS, J. L., PERALTA-ZAMORA, P., **Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate**. Chemosphere (2006) in press.

- ¹²²RODRIGUES,M.A.S.;AMADO,F.D.R.;XAVIER,J.L.N.;STREIT,K.F.;BERNARD
ES,A.M.;FERREIRA,J.Z.,**Application of photoelectrochemical-
electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from
tannery effluents.** Journal of Cleaner Production,16, 5,605-611. 2008.
- ¹²³CATANHO,M.;MALPASS,G.R.P.;MOTHEO,A.J.,**Photoelectrochemical
treatment of the reactive red 198 using DSA[®] electrodes.**Applied
Catalysis B:Environmental,62,3-4,193-200. 2006.
- ¹²⁴CARNEIRO,P.A.;OSUGI,M.E.;SENE,J.J.;ANDERSON,M.A.;ZANONI,M.V.B.,
**Evaluation of color removal and degradation of reactive textile azo
dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes.**
Electrochimica.Acta,49,22-23,3807-3820. 2004.
- ¹²⁵HICHMAN,M.L.;TIAN,F., **Studies of TiO₂ thin films prepared by chemical
vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic
degradation of 4-chlorophenol.** Journal of Electroanalytical
Chemistry,538-539,165-172. 2002.
- ¹²⁶YANG,S.,LIU,Y.;SUN,C., **Preparation of anatase TiO₂/Ti nanotube-like
electrodes and their high photoelectrocatalytic activity for the
degradation of PCP in aqueous solution.**Applied Catalysis A:
General,301,2,284-291. 2006.
- ¹²⁷PINHEIRO,L.;PELEGRINI,R.,BERTAZZOLI,R.;MOTHEO,A.J.,
**Photoelectrochemical degradation of humic acido on a TiO₂)_{0.7} (Ru
O₂)_{0.3} dimensionally stable anode.** Applied Catalysis
B:Environmental,57,2,75-81. 2005.

- ¹²⁸ HE, C.; XIONG, Y.; CHEN, J.; ZHA, C.; ZHU, X., **Photoelectrochemical performance of Ag-TiO₂/I to film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157, 1, 71-9. 2003.
- ¹²⁹ CHRISTENSEN, P.A.; CURTIS, T.P. ; EGERTON, T.A.; KOSA, S.A.M.; TINLIN, J. R. **Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of *E.coli* suspensions by titanium dioxide.** Applide Catalysis B: Environmental, 41, 4, 371-386. 2003.
- ¹³⁰ ZHANG, C., FU, D., GU, Z., **Degradation of microcystin-RR using boron-doped diamond electrode.** Journal of Hazardous Materials 172 847–853. 2009
- ¹³¹ CHU, F. S. X. HUANG AND R.D.J. WEI , **Enzime-linked imunoabsorbant assay for microcystins in blue-green algal blooms.** Assoc. Anal. Chem. 73, pp. 451- 456. 1990.
- ¹³² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. NBR 15088: **Ecotoxicologia Aquática: toxicidade aguda - método de ensaio com peixes.** Rio de Janeiro, 2004b. 19p.
- 133 ABNT. NBR 15469: Ecotoxicologia aquática - **Preservação e preparo de amostras.** Rio de Janeiro, 2007.
- ¹³⁴ BOLTON, JAMES R., BIRCHER, KEITH G., TUMAS, WILLIAM, AND TOLMAN, CHADWICK A. **FIGURES-OF-MERIT FOR THE TECHNICAL DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION TECHNOLOGIES FOR BOTH ELECTRIC- AND SOLAR-DRIVEN SYSTEMS.** Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 4, pp. 627–637, 2001.

- ¹³⁵ LIU I., LAWTON, L. A., BAHNEMANN, D. W., PROFT, B., ROBERTSON, P. K.J. **The photocatalytic decomposition of microcystin-LR using selected titanium dioxide materials.** Chemosphere 76, 549–553. 2009.
- ¹³⁶ LONG, T.C.; SALEH, N.; TILTON, R.D.; LOWRY, G.V.,WOLBERT, D. **Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity.** (2006) In Antoniou, M. G.; Persoulla, N.A; Shoemaker, J. A.; De La Cruz, A. A; Diounysiou, D. D.. **Impact of the morphological properties of thin TiO₂ photocatalytic films on the detoxification of water contaminated with the cyanton, microcystin-LR.** Applied Catalysis B: Environmental, **91**, 165-173. (2009)
- ¹³⁷ NOGUEIRA, C.M., **Ação de Micro e Nanopartículas de Dióxido De Titânio sobre a Resposta Inflamatória no Intestino Delgado de Camundongos.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Medicina de Universidade de São Paulo. (2010)
- ¹³⁸FRAGA,L.E.ANDERSON,M.A.,BEATRIZ,M.L.P,PASCHOAL,F.M.,ROMÃO,L. P.,ZANONI,M.V. **Evaluation of the photoelectrocatalytic method for oxidizing chloride and simultaneous removal of microcystin toxins in surface waters.** Electrochimica Acta 54 2069–2076.(2009)
- ¹³⁹ ANTONIOU, M. G.; PERSOULLA, N.A; SHOEMAKER, J. A.; DE LA CRUZ, A. A; DIOUNYSIOU, D. D. **Impact of the morphological properties of thin TiO₂ photocatalytic films on the detoxification of water contaminated with the cyanton, microcystin-LR.** Applied Catalysis B: Environmental, **91**, 165-173. 2009.

- ¹⁴⁰ FENG, X. RONG, F.; FU, D., YUAN C.; HU, Y. **Photocatalytic degradation of trace-level of Microcystin-LR by nano-film of titanium dioxide.** Chinese Science Bulletin, **51**, 1191-1198. 2005.
- ¹⁴¹ BURITI, J. S. **Remoção de microcistina-LR de água utilizando coagulação com reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular.** 88p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, Brasil.2012.
- ¹⁴² LIANG, W.; QU, J.; CHEN, L.; LIU, H.; LEI, P. **Inactivation of Microcystis aeruginosa by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO₂ electrodes.** Environmental Science & Technology, v. 39, p. 4633-4639, 2008.
- ¹⁴³ DASH, B.P.; CHAUDARI, S.: **Electrochemical denitrification of simulated groundwater.** Water Research 39.4065-4072. 2005.
- ¹⁴⁴ SHEPHARD, S. STOCKENSTROM, D. DE VILLIERS, W.J. ENGELBRECHT, G.F.S. WESSELS, **Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst,** Water Res. 36 (2002) 140–146.
- ¹⁴⁵ VILELA, W. F. D. MINILLO A., ROCHA O., VIEIRA E. M., AZEVEDO, E. B. **Degradation of [D-Leu]-Microcystin-LR by solar heterogeneous photocatalysis (TiO₂).** Solar Energy 86 (2012) 2746–2752.

- ¹⁴⁶ MAZUR-MARZEC H, MERILUOTO J, PLIŃSKI. **The M. Degradation of the cyanobacterial hepatotoxin nodularin (NOD) by UV radiation** Chemosphere. 65(8):1388-1395.2006.
- ¹⁴⁷ XU,Y.YANG,J.,OU,M.,WANG,Y.,JIA, J.**Study of *Microcystis aeruginosa* inhibition by electrochemical method.** Biochemical Engineering Journal, Volume 36, Issue 3, 1 October Pages 215-220. 2007.
- ¹⁴⁸ FERREIRA, R.A.R. et al. **Monitoramento de fitoplâncton e microcistina no reservatório da UHE Americana.** Planta daninha [online], vol.23, n.2, pp. 203-214. ISSN 0100-8358. 2005.
- ¹⁴⁹ MURAKAMI, E. A.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BRANDÃO, C. C. S. & SILVER, L. D. **Prevalência de Cianobactérias em Água Bruta de Abastecimento em 17 Estados Brasileiros.** Seminário Latino-Americano sobre Cianobactérias Tóxicas, Qualidade da Água e Saúde Pública, Rio de Janeiro. 2001.
- ¹⁵⁰ HARMEL, V. C.; **Padronização de um Teste de Toxicidade Crônica com a Bactéria Luminescente *Vibrio fischeri* para Análise de Qualidade de Águas Superficiais.** Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, Brasil, 2004.