



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

**SIMONE MENDES CABRAL**

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

**CAMPINA GRANDE**

**2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SIMONE MENDES CABRAL**

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

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

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

**CAMPINA GRANDE**

**2010**

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

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

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

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

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

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

21. ed. CDD 628.162

SIMONE MENDES CABRAL

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

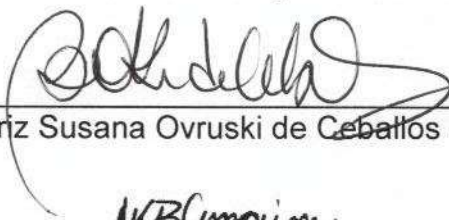
Dissertação apresentada ao Mestrado de  
Ciência e Tecnologia Ambiental da  
Universidade Estadual da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção  
do título mestre.

**Aprovada em 23 de Abril de 2010**

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Wilton Silva Lopes - Orientador



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



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



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira – Examinador Interno

CAMPINA GRANDE-PB  
2010

*Dedicatória:*

*Dedico este trabalho aos meus pais...*

*Pelo carinho e dedicação e por me ensinaram tudo que eu sei de mais importante .  
Ao meu querido esposo Benildo. Que não mediu esforços ao me apoiar neste sonho.  
A minha filha Lorena que ainda dentro do meu ventre é a razão dos meus sonhos.  
Sem vocês não teria superado mais esta etapa*

## **AGRADECIMENTOS**

Meus sinceros agradecimentos ...

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

Ao CNPq/CAPES pelo suporte financeiro.

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

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

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

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

## RESUMO

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

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

## ABSTRACT

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

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

## LISTA DE FIGURAS

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

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

## LISTA DE TABELAS

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

## SUMÁRIO

RESUMO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

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



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

## 1 INTRODUÇÃO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

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

### **2.2 Específicos**

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

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **3.2 Eutrofização**

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- capacidade de regular a flutuação, o que as protege da herbivoria pelo zooplâncton e lhes permite buscar nutrientes em diferentes profundidades;
- produção de toxinas;
- capacidade de armazenar fósforo;
- maior capacidade competitiva na absorção de nutrientes;
- maior velocidade reprodutiva.

As florações são definidas em termos de concentração de células, que podem causar danos à saúde pública. Florações superficiais que formam “natas” e que podem mudar a coloração da água são compostas por cianobactérias que possuem aerótopos (vesículas gasosas), possibilitando a sua flutuação e permanência na superfície ou seu afundamento (SOUZA, 2006). Observa-se nas Figuras 1 e 2, florações de cianobactérias.

Geralmente as florações de cianobactérias apresentam conseqüências visíveis e danosas para os organismos e o meio ambiente, dentre as quais a alteração do equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, criam uma camada superficial de vários centímetros de cor verde, que reduz a transparência, dificulta a passagem de luz na coluna de água e ocasiona uma desoxigenação nas zonas mais profundas.



FIGURA 1 Bloom de *Microcystis aeruginosa* e *Anabaena circinalis* no rio St. Johns , FL  
Fonte :<http://www-cyanosite.bio.purdue.edu>



FIGURA 2 Floração de *Microcystis* no Reservatório Armando Ribeiro Gonçalves (RN), em julho de 2004.  
Fonte:[www.cb.ufrn.br/~letma/img/floracao2.jpg](http://www.cb.ufrn.br/~letma/img/floracao2.jpg)

### 3.2.1 Cianobactérias

As cianobactérias antigamente designadas como cianofíceas ou algas azuis, pertencem à classe Cyanophyceae, filo Cyanophyta e reino Monera (BLACK, 2002). Cianobactérias, cianofíceas, cianoprocariontes ou algas azuis, são organismos procariontes, por não apresentar núcleo verdadeiro. São microrganismos aeróbios fotoautotróficos, que obtém da luz solar a energia necessária para as suas atividades metabólicas e sintetizam a matéria orgânica no processo fotossintético, a partir do dióxido de carbono, água e sais minerais.

A fotossíntese é o principal modo de obtenção de energia para o metabolismo das cianobactérias. Sua organização celular procarionte é muito semelhante na bioquímica e na estrutura às bactérias (BLACK, 2002). Suas células contêm diferentes tipos de pigmentos fotossintéticos, tais como clorofila *a* e bacterioclorofíceas, que confere coloração verde; a ficocianina, pigmento azul e a ficoeritrina, pigmento vermelho, que conferem cor verde-azul escuro. Constituem um dos três maiores grupos de bactérias pigmentadas, mas diferem das eubactérias

fotossintéticas por produzir oxigênio na fotossíntese (YOO et al, 1995). Não possuem qualquer tipo de membrana para compartimentalização de DNA, nem organelas citoplasmáticas e sua parede celular é semelhante à das bactérias, por isso são células procarióticas e recebem o nome de cianobactérias. Os ficologistas consideram as cianobactérias como algas, devido a possuírem clorofila *a* e mecanismos fotossintéticos com os das algas verdadeiras. Portanto, possuem tanto características de algas como de bactérias.

A morfologia das cianobactérias é cocóide ou filamentosa, e os filamentos podem ser com ou sem a bainha de mucilagem. Esses filamentos são denominados “tricomas” (REVIERS, 2006). Possuem vacúolos gasosos, com paredes protéicas, permeáveis aos gases e não à água, e, estabelecem equilíbrio com os gases dissolvidos no citoplasma. Esta estrutura permite controlar a sua flutuabilidade e mover-se em direção a zonas mais profundas, para se situar no ponto ótimo para a fotossíntese (ibid).

Segundo Komárek e Komárkova (2002), as cianobactérias podem ser definidas como populações que pertencem a um mesmo genótipo, com características fenotípicas estáveis e que apresentam demandas ecológicas semelhantes. Requerem somente água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz para seu metabolismo.

As cianobactérias se distribuem nos mais variados habitats, incluindo ambientes extremos terrestres e aquáticos. Ocorrem em água doce, salobra ou marinha, além de habitats extremos como fontes termais, neve e deserto (CHORUS E BARTRAM, 1999).

A evolução desses organismos ao longo de milhões de anos pode ser uma explicação do sucesso de ocorrerem em todos os tipos de ecossistemas, em locais tão extremos quanto às fontes termais e as fissuras de rochas do Ártico (WHITTON e POTTS, 2000). Isto ocorre porque desenvolveram estruturas e sistemas enzimáticos específicos que lhes conferem capacidade ampla de adaptação a diferentes ambientes: como capacidade de fixação de nitrogênio atmosférico, ou assimilação das formas disponíveis de nitrogênio, mixotrofia em condições de baixa

luminosidade, presença de aerótopos, presença de pigmentos acessórios (ficobiliproteínas), e toxinas alelopáticas (ESTEVES, 1998; CHORUS e BARTRAM, 1999). Mas os locais de maior ocorrência normalmente são ambientes de águas doces, mares e águas salobras (CARMICHAEL, 1994).

Estudos realizados com fósseis de cianobactérias, identificados em sedimentos do início do período pré-cambriano, há mais de 3,5 bilhões de anos, associam às cianobactérias com a produção de oxigênio molecular e sua acumulação na atmosfera primitiva. Logo, as cianobactérias foram, muito provavelmente, responsáveis pela maior transformação evolutiva que precedeu o desenvolvimento do metabolismo aeróbio e subsequente surgimento das plantas superiores e animais, sendo essenciais para a formação da atual biosfera (WHITTON, 2000).

No entanto, nos últimos anos o grupo tem tido destaque pelo fato de certas espécies causarem problemas ao abastecimento de água, por produzirem potentes toxinas.

Cianobactérias podem apresentar taxa de crescimento relativamente alta quando comparada com outros organismos fitoplanctônicos, principalmente quando a intensidade luminosa é baixa. Nesse caso, existe uma vantagem competitiva destas em relação a outros microrganismos fotototróficos, como as algas, por exemplo. Taxas de crescimento máximas são observadas para a maioria das cianobactérias em temperaturas acima de 25°C (CHORUS e BARTRAM, 1999). Em ambientes eutróficos e hipertróficos, as cianobactérias frequentemente dominam o fitoplâncton nos meses de verão. Normalmente, nas regiões tropicais, diferenças sazonais nos fatores ambientais não são suficientes para induzir a substituição de cianobactérias por outras espécies planctônicas.

De acordo com Sant'Anna e Azevedo (2000) foi registrada a ocorrência de pelo menos 20 espécies de cianobactérias potencialmente tóxicas, incluídas em 14 gêneros, em diferentes ambientes aquáticos brasileiros. De acordo com essas autoras, a espécie *Microcystis aeruginosa* apresenta distribuição mais ampla no Brasil, enquanto que *Anabaena* é o gênero com maior número de espécies potencialmente tóxicas (*A. circinalis*, *A. fos-aquae*, *A. planctônica*, *A. solitária* e *A.*

*spiroides*). Na última década tem sido observado aumento na ocorrência da espécie *Cylindropermopsis raciborskii* em diferentes regiões brasileiras (BOUVY et al., 1999; CHAVES et al., 2009; JARDIM et al., 1999; HUSZAR et al., 2000).

Segundo Ceballos et al (2006), dos gêneros identificados no Brasil em situações de florações merecem destaque *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Microcystis* e *Planktothrix*, *Cylindropermopsis* e *Nodularia* pela sua ampla distribuição, sua capacidade potencial de produzir toxinas e pelos efeitos que estas causam em outros organismos do ambiente aquático

*Microcystis aeruginosa* (*M. aeruginosa*) pertence à ordem Chroococcales e família Chroococcaceae e vive de modo colonial. É cosmopolita de água doce com preferência nas regiões tropicais e temperadas. Essa espécie não fixa nitrogênio atmosférico e necessita desse nutriente em formas assimiláveis disponíveis no ambiente ( $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NO}_3^-$ ) para manutenção de seus processos vitais (CHORUS E BARTRAM, 1999). *M. aeruginosa* pode produzir toxinas (hepatotoxinas) causadoras de efeitos letais em animais e humanos (BELL e CODD, 1994; CARMICHAEL, 1994; FALCONER, 1999).

Uma das principais características da *M. aeruginosa* é a presença de envoltório mucilaginoso. Sem uma função bem definida, atribui-se à presença desse envoltório como estratégia para regular a disponibilidade de nutrientes essenciais para as células (LANGE, 1979).

Tendo como objetivo o monitoramento de cianobactérias em mananciais com o uso para abastecimento público, a Portaria 518/MS estabelece em seu capítulo 5, art. 19, inciso 1 que o “monitoramento de cianobactérias na água do manancial, no ponto de captação, deve obedecer frequência mensal, quando o número de cianobactérias não exceder 10000 cél/mL, e semanal, quando o número de cianobactérias exceder este valor”.

Visto que as florações de cianobactérias causam problemas sérios nos sistemas de abastecimento de água. A 518/MS determina também que as empresas de abastecimento de águas devem promover em suas ETAs o monitoramento e análise de cianobactérias e cianotoxinas na água que é fornecida à população.

A legislação também determina que durante o monitoramento nos reservatórios, sempre que o número de cianobactérias, no ponto de captação, exceda 20.000 células/mL (2mm<sup>3</sup>/L de biovolume), será exigida a análise semanal de cianotoxinas e vetado o uso de algicidas no manancial ou de qualquer intervenção que provoque a quebra da célula, liberando as endotoxinas. Em função dessa toxicidade, a mesma portaria faz restrições quanto às concentrações de cianotoxinas na água tratada, estabelecendo o Valor Máximo Permitido (VMP) de microcistina em 1,0 µg.L<sup>-1</sup>

### **3.2.2 Cianotoxinas**

As cianotoxinas são produtos do metabolismo secundário das cianobactérias e constituem um grande grupo de toxinas naturais que apresentam estrutura química e propriedades toxicológicas diversas (SIVONEN e JONES, 1999). São, portanto, um grupo quimicamente heterogêneo. São definidas como endotoxinas, podendo ser formada em todos os estágios do crescimento da célula e somente liberadas quando ocorre o rompimento celular. As toxinas são solúveis na água, onde podem persistir por dias ou até várias semanas, dependendo de condições de pH e temperatura (KOTAK et al., 1995; CHORUS, 2001). O rompimento da parede celular das cianobactérias pode acontecer por senescência das células ou sob ação de algicidas e as cianotoxinas são então liberadas ao ambiente (DIBERNADO e DANTAS, 2005).

De acordo com sua ação farmacológica as cianotoxinas são classificadas em hepatotoxinas, neurotoxinas e dermatotoxinas.

#### **3.2.2.1 Classificação das cianotoxinas**

##### **3.2.2.1.1 Hepatotoxinas**



Dentre as hepatotoxinas encontram-se os peptídeos cíclicos que compreendem as microcistinas e as nodularinas, e um alcalóide, a cilindrospermopsina. São toxinas que causam a necrose do fígado e morte por hemorragia hepática.

### • Microcistina

De acordo com Carmichael (1994), a maioria dos envenenamentos por cianobactérias envolve hepatotoxicose aguda, causada pelas microcistinas que são peptídeos cíclicos de peso molecular pequeno e estruturalmente similares (Figura 3). Esse peptídeo cíclico base é um produto natural, de peso molecular entre 800 a 1100, que contem 7 aminoácidos, com dois aminoácidos terminais do peptídeo linear ligados para formar o composto cíclico. Essas toxinas são caracterizadas de acordo com o arranjo dos aminoácidos na molécula .

As diferentes microcistinas são identificadas por letras que correspondem à abreviatura dos dois L-aminoácidos variáveis (posição 2 e 4 da estrutura cíclica), juntamente com as metilações e demetilações dos dois aminoácidos incomuns (Adda e Mdha). Existem, ainda, outras alterações menores na estrutura química das moléculas destes compostos (CHORUS E BARTRAM, 1999). As mais frequentes são MC-LR; MC-RR; MC-YR e MC-LA. Alguns dos gêneros de cianobactérias produtores dessas toxinas são *Microcystis*, *Planktothrix*, *Nostoc*, *Anabaena*, *Anabaenopsis*.

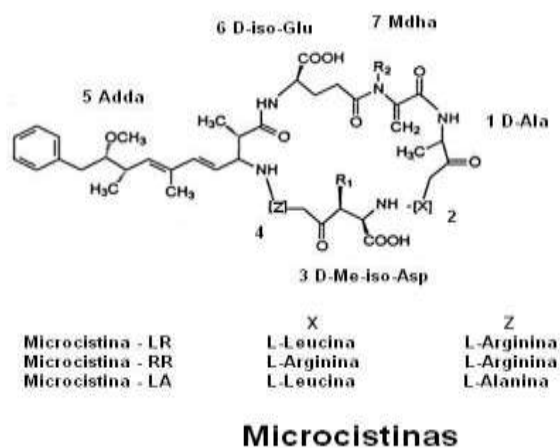


Figura 3. Estrutura de microcistinas.  
Fonte: Chorus e Bartram (1999).

As hepatotoxinas são internalizadas nos hepatócitos por meio dos receptores dos ácidos biliares e promovem a desorganização dos filamentos intermediários e microfilamentos de actina ocasionando a desestruturação do citoesqueleto dos hepatócitos, e, em consequência, o fígado perde sua arquitetura e desenvolve lesões internas e micro hemorragias (FALCONER, 1991). A perda de contato entre as células cria espaços internos que são preenchidos pelo sangue que passa a fluir dos capilares, provocando a hemorragia intra-hepática (CARMICHAEL, 1994).

Em humanos, o efeito da intoxicação por hepatotoxinas inclui distúrbios gastrointestinais, pneumonia atípica, dor de cabeça e aumento da concentração de enzimas no fígado.

Devido à similaridade dos efeitos das microcistinas como das nodularinas, assume-se que ambas conferem o mesmo risco à saúde humana. (FITZGERALD et al., 1999). Tanto as microcistinas como as nodularinas são solúveis em água e apresentam alta estabilidade química, o que traz importantes implicações sobre sua persistência no meio ambiente e exposição a humanos nos corpos d'água (CARVALHO, 2006). Além disso, há também os efeitos bioacumulativos.

Estudos realizados por LI et al., (2001), evidenciaram efeitos acumulativos da microcistina (MC-LR). Alterações como encolhimento e deformação do núcleo, articulação e transformação em espirais concêntricas de membrana do retículo endoplasmático rugoso e inchaço e rearranjo do citoesqueleto foram notadas quando os hepatócitos foram expostos a 50g da MC-LR. No entanto, quando as células foram expostas a 500 g/L de MC-LR, as membranas celulares foram quebradas, o núcleo e o citoesqueleto não podiam ser observados. Estas mudanças nas estruturas em paralelo a eventos patológicos levam a apoptose ou necrose dos hepatócitos.

Em virtude dos problemas ocasionados ao meio ambiente, ao ser humano e demais organismos por essas substâncias, a Portaria 518/MS, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, inseriu a microcistina como parâmetro obrigatório de monitoramento em águas tratadas, sendo o VMP de 1µg/L.

E também recomenda o monitoramento de cilindrospermopsina (hepatotoxina) e saxitoxinas (neurotoxina) nessas águas.

A microcistina é produzida e mantida dentro das células saudáveis das cianobactérias. Apenas cerca de 10% a 20% da microcistina é perdida por células saudáveis (RAPALA et al., 1997). Quando as células de *Microcystis* são deterioradas, a concentração de microcistina dissolvida aumenta (WATANABE, 1992).

### **3.2.2.1.2 Neurotoxinas**

São toxinas que atuam no sistema nervoso, podem causar a paralisação dos músculos esqueléticos e respiratórios e morte por parada respiratória. São alcalóides que inibem a condução nervosa por bloqueamento dos canais de sódio ao afetar a permeabilidade ao potássio ou à resistência das membranas (CARMICHAEL, 1994). Os sinais clínicos em humanos são tontura, adormecimento da boca e de extremidades, fraqueza muscular, náusea, vômito, sede e taquicardia. Entre elas se encontram Saxitoxinas e Anatoxina. Produzidas pelos gêneros *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*, *Anabaena*, *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Planktothrix*, *Lyngbya*.

- **Anatoxina-a e homoanatoxina-a**

São alcalóides (Figura 4), com potente efeito despolarizador neuromuscular, que causa excitação e fadiga dos músculos envolvidos com a respiração. Seu mecanismo de ação é o mesmo do neurotransmissor acetilcolina: agem diretamente sobre os receptores nicotínicos e colinérgicos, com a diferença que não é metabolizada pelo organismo, tornando-se um estimulante neuromuscular irreversível (CARMICHAEL, 1992; AZEVEDO, 1998).

- **Anatoxina-a(s)**

Toxina formada por um éster organofosforado natural. É caracterizada como hidroxiguanidina fosfato de metila (Figura 4). Os sinais de intoxicação incluem aqueles apresentados para a anatoxina-a, acrescida de intensa salivação, daí resultou a denominação anatoxina-a(s) (CARMICHAEL, 1994; CALIJURI, 2006). Além, de salivação intensa pode provocar falta de coordenação motora, diarreia e tremores (WHITTON e POTTS, 2000).

- **Saxitoxinas**

Este grupo de neurotoxinas é conhecido como toxinas paralisantes de mariscos, toxinas tipo PSP (Paralytic Shellfish Poison). São constituídas por um grupo de alcalóides carbamatos (Figura 4) (SIVONEN E JONES, 1999).

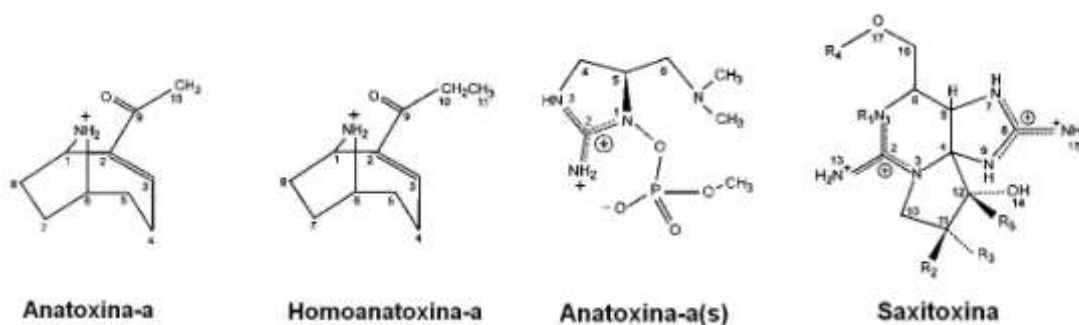


Figura 4 Estrutura química das principais neurotoxinas produzidas por cianobactérias.

Fonte: Chorus e Bartram (1999).

Todas as neurotoxinas terminam causando o mesmo efeito: a paralisação dos músculos que contribuem para respiração, e provocam a morte por asfixia (CARMICHAEL, 1994).

### 3.2.2.1.3 Dermatotoxinas

São lipopolissacarídeos (LPS), componentes da parede celular de todas as bactérias Gram-negativas, incluindo as cianobactérias. São agentes pirogênicos, capazes de induzir irritação da pele e alergias. Os principais efeitos quando ingeridas, por animais e humanos, são neutropenia, trombocitopenia, níveis anormais de glicose e mudanças metabólicas.

Na Tabela 1 é apresentado a relação das cianotoxinas e seus modos de ação.

Tabela 1: Cianotoxinas e seus modos de ação

MODO DE AÇÃO	CIANOTOXINA	SINTOMATOLOGIA	GÊNERO
Hepatotoxinas	Microcistinas	Diarréia, vômitos piloereção, fraqueza, palidez, (a morte ocorre por choque hemorrágico – a relação entre os pesos fígado/peso corpóreo aumenta de 5 para 8-10%)	<i>Microcystis</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Planktothrix</i> , <i>Nostoc</i> , <i>Hapalosiphon</i> , <i>Synechocystis</i> , <i>Aphanocapsa</i> e <i>Oscillatoria</i>
	Nodularinas	Semelhantes às microcistinas	<i>Nodularia</i>
Neurotoxinas	Saxitoxinas	Paralisia progressiva dos músculos, diminuição dos movimentos, exagerda respiração abdominal, cianose, convulsões, parada respiratória e morte.	<i>Aphanizomenon</i> , <i>Oscillatoria</i> ,
	Anatoxina homoanatoxina		<i>Anabaena</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>raciborskii</i> ,
Dermatotoxina	Pigmentos e lipossacarídeos de cianobactérias	Irritação nos olhos, na pele, febre, tontura, fadiga e gastroenterite aguda	Cianobactérias, em geral

Fonte: adaptado de Sant'Anna et al. (2006)

### 3.2.3 Florações de cianobactérias e riscos a saúde

Todas as cianobactérias são consideradas potencialmente produtoras de toxinas. Ocorrências de florações comprovadamente bioativas e intoxicações agudas em seres humanos e animais foram descritas em diversos países, como Austrália, Portugal, Canadá, Estados Unidos e Brasil (TEXEIRA et al., 1993; CARMICHAEL et al., 2001; VIEIRA, 2002; JARDIM et al., 2007). E intoxicações pelo consumo oral de água contaminada com cepas tóxicas de cianobactérias em países como Inglaterra, China e África do Sul (FALCONER, 1994). Onde espécies dos gêneros *Radiocystis*, *Microcystis* e *Sphaerocavum* podem produzir microcistinas, uma família de metabólitos secundários com efeitos hepatotóxicos.

No Brasil, o trabalho de Teixeira et al. (1993) evidência a correlação entre a ocorrência de florações de cianobactérias no reservatório de Itaparica (Bahia) e a morte de 88 pessoas, pelo consumo de água desse reservatório. O relato descreve uma grave epidemia de gastroenterite na região de Paulo Afonso (212. 500 habitantes) Bahia, em 1988. Em um período de 42 dias registraram-se cerca de 2000 casos da doença, com 88 óbitos.

O primeiro caso confirmado de mortes humanas causadas por cianotoxinas ocorreu em 1996, quando 130 pacientes renais crônicos, após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise em uma clínica da cidade de Caruaru (PE), passaram a apresentar um quadro clínico compatível com grave hepatotoxicose. Desses, 60 pacientes vieram a falecer até 10 meses após o início dos sintomas. As análises confirmaram a presença de microcistinas e cilindrospermopsina no carvão ativado utilizado no sistema de purificação de água da clínica e de microcistinas em amostras de sangue e fígado dos pacientes intoxicados (Azevedo, 1996; Carmichael et al., 1996; Jochimsen et al., 1998; Pouria et al., 1998; Carmichael et al., 2001).

Em estudo realizado em 2008 no açude Trussu, na cidade de Iguatu, Ceará foi observada floração de cianobactérias, com dominância de *M. aeruginosa* (CARVALHO et al, 2009). Segundo os autores foi o primeiro relato de floração tóxica de cianobactérias nesse estado.

Esse açude apresenta condições favoráveis para a ocorrência de florações durante todo o ano. Destacam-se a intensidade luminosa, as altas taxas de evaporação e a baixa pluviosidade que provocam a concentração de nutrientes na água.

O tipo mais comum de intoxicação envolvendo cianobactérias com cianotoxinas é ocasionado por hepatotoxinas, que apresentam ação mais lenta e podem causar morte num intervalo de poucas horas a dias ou meses. Dentre as principais cianotoxinas hepatotóxicas destacam-se as microcistinas, que são produzidas principalmente pelos gêneros *Microcystis*, *Nodularia*, *Anabaena*, *Oscillaria*, *Planktothrix* e *Nostoc* (HAIDER et al., 2003; CARMICHAEL, 1994).

Outras toxinas das cianobactérias podem causar irritação na pele e alergias (dermatotoxina), como também a morte de animais aquáticos e do ser humano, caso consumam animais (efeito bioacumulativo) ou água contaminada. As neurotoxinas afetam o sistema nervoso e podem causar lesões em órgãos como os rins, coração, pulmões e mucosa gástrica e falência respiratória.

Embora todas as cianotoxinas tenham o poder de produzir sintomas adversos em humanos, as hepatotoxinas (microcistina e nodularina) e as neurotoxinas (anatoxina, saxitoxina e cilindrospermopsina) são as mais preocupantes para a saúde pública (CHORUS E BARTRAM, 1999). A exposição contínua a níveis baixos de microcistina é considerada um risco à saúde humana, uma vez que microcistinas são acumulativas na cadeia alimentar e nos tecidos e promotoras de tumores hepáticos (ITO et al., 1997; HUMPAGE E FALCONER, 1999).

O efeito tóxico causado pela microcistina foi observado em organismos aquáticos, como microcrustáceos e camarões (MONTAGNOLLI et al., 2004; KANKAANPAA et al., 2005; CHEN e XIE, 2005), larvas de *Misgurinus mizolepis* (LIU et al., 2002), carpa (LI et al., 2004). Pode haver morte desses organismos aquáticos, prejuízo aos produtores e ao meio ambiente, e, sobretudo pode ocorrer contaminação do consumidor, que poderá apresentar desde diarreias, problemas hepáticos, câncer e até mesmo morte.

Os riscos das cianotoxinas para saúde associados com a água de beber foram descobertos há poucos anos, e atualmente a remoção de cianobactérias e suas toxinas constituem um dos grandes desafios do tratamento de água.

### **3.3 Tecnologias para o tratamento de água**

O sistema de abastecimento de água caracteriza-se pela retirada da água da natureza, adequação de sua quantidade, tratamento, distribuição e fornecimento às populações em quantidade e qualidade compatível com as necessidades (BRASIL, 2006).

O tratamento de água destinada ao abastecimento pode ser definido como o conjunto de processos e operações que tem como finalidade adequar às características físicas, químicas e biológicas da água bruta do manancial em organolepticamente agradável e que não ofereça riscos à saúde humana (DI BERNADO, 2003).

O principal objetivo dos sistemas de abastecimento de água é disponibilizar água potável aos usuários de forma contínua e em quantidade e pressão adequada (PADUA, 2006). Os principais processos e operações unitárias que podem ser utilizados no tratamento de água para abastecimento público são: micropeneiramento, oxidação/aeração, adsorção, troca iônica, coagulação, floculação, decantação, flotação, filtração em meio granular, filtração em membrana, desinfecção, abrandamento, fluoretação e estabilização química. Podem-se distinguir as técnicas de tratamento de água em função dos processos e operações unitárias que elas apresentam.

No Brasil as técnicas de tratamento de água mais empregada são as denominadas de “tratamento convencional (ou de ciclo completo)” e a filtração direta, embora outras, como a filtração lenta, a flotação e a filtração em membrana também sejam empregadas, mas em poucas ETAs (PADUA, 2006).

O conjunto das operações, designada geralmente de tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) constitui a base utilizada para tratar águas superficiais. Em alguns casos, pode-se investigar o potencial de emprego da filtração lenta, contemplando etapas de pré-tratamento como de filtração em múltiplas etapas (FiME), da flotação e processos de separação em membranas (PADUA, 2006). As águas de lagos e represas, por apresentarem uma



pré-sedimentação natural e uma qualidade mais uniforme durante o ano, podem contemplar etapas de tratamento mais simplificadas, como as de filtração lenta e variantes da filtração direta e para remoção de compostos causadores de odor e sabor é freqüentemente utilizado o carvão ativado (na forma granular ou em pó) associado, ou não, ao uso de oxidantes (ibid).

Na escolha de uma técnica de tratamento de água adequado, deve-se atentar para os organismos patogênicos e as substâncias químicas orgânicas ou inorgânicas que podem ser prejudiciais à saúde humana. É exigido que a água seja esteticamente agradável sendo necessário reduzir sua cor, turbidez, odor e sabor, para que atenda aos requisitos exigidos pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

O desinfetante mais utilizado para desinfecção da água é o cloro, que apresenta vantagens, como alta eficiência, baixo custo e residual desinfetante que assegura a boa qualidade microbiológica da água até o consumo. Uma das principais desvantagens do cloro é sua capacidade de reagir com a matéria orgânica presente na água, formando subprodutos indesejáveis.

Mesmo com os grandes avanços no desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de águas para abastecimento público nos últimos 100 anos, muito há por se caminhar na busca por soluções seguras para garantir a produção de água potável a partir de mananciais de superfície (HELLER e PADUÁ, 2006). Além disso, muitos reservatórios e lagos no mundo possuem características que dificultam sua utilização para abastecimento público, para manutenção da vida aquática e para recreação, isto em virtude das diversas formas de poluição, principalmente a eutrofização (FIGUEREDO, 2007).

De acordo com Heller e Pádua (2006), existem muitas tecnologias e processos unitários de tratamento de água para consumo humano, estas podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2. Técnicas mais usuais de tratamento de água

<b>Tratamento</b>	<b>Operações unitárias</b>
Filtração lenta	Filtração
Filtração em múltiplas etapas	Pré-filtração, filtração
Filtração direta descendente	Coagulação, filtração descendente
Filtração direta descendente com floculação	Coagulação, floculação, filtração descendente
Filtração direta ascendente	Coagulação, filtração ascendente
Dupla filtração	Coagulação, filtração ascendente, filtração descendente
Tratamento convencional	Coagulação, floculação, decantação, filtração
Tratamento com flotação	Coagulação, floculação, flotação, filtração

Fonte: Heller e Pádua (2006)

### **3.3.1 Processos e tratamentos para remoção de cianobactérias e cianotoxinas**

Devido à alta toxicidade das cianotoxinas, são desenvolvidos processos e técnicas para a remoção das cianobactérias e das toxinas da água. Entre elas, numerosos trabalhos utilizam irradiação UV, uso do solo na retenção de microcistina (filtração em margem), ozonização, oxidação e adsorção por carvão ativado. No entanto, custo, eficiência e complexidade são fatores limitantes à implantação em sistemas de tratamento de água (CAVALCANTE-SILVA et al, 2004). Vale ressaltar que os métodos preventivos no que diz respeito às cianobactérias são muito importantes e devem ser priorizados.

De acordo com Yoo et al. (1995), os métodos de prevenção com relação às cianobactérias incluem o gerenciamento da bacia, para minimizar o aporte de nutrientes (nitrogênio e fósforo) às águas do manancial destinadas ao abastecimento.

Azevedo e Gomes (2006) fazem uma abordagem sobre diferentes métodos de manejo e pré-tratamento da água que podem ser utilizados para melhoria da qualidade de água bruta, aduzida à estação de tratamento de água:

- Barreiras Múltiplas; conjunto de medidas e ações consideradas importantes para a garantia da qualidade da água, como o conhecimento da dinâmica das comunidades e de suas características físicas e químicas.

- Controle do Aporte de Nutrientes: ocorre quando há remoção ou tratamento dos lançamentos diretos de esgotos domésticos e industriais, e das fontes difusas, como as águas de drenagem de chuva e de regiões agrícolas.

- Desestratificação e Aeração: técnicas que levam à quebra da estratificação da coluna d'água através da circulação da massa de água, que promove a oxigenação da camada mais profunda e oxidação dos nutrientes nela presente.

- Aeração do hipolímnio e redução pela descarga de fundo: ocorre apenas oxigenação da camada mais profunda, sem a quebra da estratificação térmica. A descarga de fundo é a retirada da camada de água de pior qualidade.

- Dragagem ou Bloqueio do Sedimento: técnica para retirada de sedimento para favorecer a melhoria da qualidade de água.

- Barreira de Contenção: é o uso de barreiras flutuantes para contenção da massa densa de células e evitar que seja aduzida à estação de tratamento de água.

- Algicidas: os mais conhecidos são sulfato de alumínio, sulfato de cobre, quelatos de cobre ou permanganato de potássio utilizados para controlar populações de cianobactérias em reservatórios.

- Cortina de Ar: método físico que utiliza a flotação e possibilita o afastamento de florações através da injeção de ar próximo à captação.

- Controle Biológico: tem como objetivo estimular o crescimento de organismos predadores ou consumidores do fitoplâncton.

Medidas de tratamento de água deve sempre ser apenas uma opção depois de outras técnicas, tais como a seleção da profundidade de captação, uso de barreiras para restringir o movimento da espuma produzida por algumas cianobactérias (HITZFELD et al., 2004).

Ceballos et al (2009), relatam que até a primeira metade do século XX, o tratamento da água tinha como principal objetivo a clarificação e remoção de organismos patogênicos. Utilizavam-se técnicas de coagulação, floculação, decantação e desinfecção. Mas em virtude da intensa produção agrícola e industrial, após a segunda guerra o uso de novas substâncias químicas, dentre as quais os agrotóxicos, fármacos e hormônios sintéticos, levaram à necessidade de desenvolvimento e emprego de técnicas de tratamento mais específicas e/ou complexas, tais como, flotação, filtração direta, filtração em múltiplas etapas, além do emprego de novos desinfectantes.

Além da remoção dessas substâncias químicas com o surgimento de microcontaminantes houve o emprego de outras técnicas como adsorção em carvão ativado, oxidação, precipitação química e volatilização, processos de separação por membrana (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa) (CEBALLOS et al., 2009).

Estudos de tratamento de água realizados em laboratório e em escala piloto mostram que a utilização do carvão ativado granular é eficaz na eliminação de toxinas de cianobactérias. O carvão em pó ativado também se mostra eficiente para eliminar toxinas, no entanto, doses mais elevadas devem se utilizadas no tratamento de água (HIMBERG et al., 1989; KEIJOLA et al., 1989; LEHTIMÄKI et al., 1994). A utilização do carvão ativado em estações de tratamento de água pode formar biofilme e prejudicar significativamente a capacidade do filtro para absorver as toxinas.

Dentre os procedimentos de tratamento de água a cloração, micro/ultrafiltração e ozonização são considerados eficientes na remoção de cianobactérias e remoção de microcistinas, mas podem ser insuficientes durante florescimentos ou quando uma elevada carga orgânica está presente, e, os teores de toxinas devem ser monitorados (HITZFELD et al., 2004).

A coagulação e floculação envolvem a agregação de partículas menores em partículas maiores usando produtos químicos, como cloreto férrico ou sulfato de alumínio. Coagulação pode ser um método eficiente para eliminar as células de

cianobactérias em água, enquanto cianotoxinas solúveis não são eficientemente removidas (ROSITANO e NICHOLSON, 1994). A coagulação pode causar problemas adicionais como a lise de células das cianobactérias e liberação de toxinas.

O desempenho da filtração rápida, um método usualmente empregado após a coagulação para remover os flocos, não é eficaz para remover as células de cianobactérias (LEPISTÖ et al., 1994). Além disso, o tratamento de água convencional exige lavagem regular dos filtros, mas se este processo de lavagem é feito inadequadamente, a lise das células das cianobactérias nos filtros libera toxinas na água tratada (CHORUS e BARTRAM, 1999; HOGER et al., 1999).

A ozonização é eficiente na inativação das microcistinas. Aproximadamente 1,5mg/L de ozônio pode destruir toxinas presentes em  $5 \times 10^5$  células de *M. aeruginosa*/mL (HOEGER et al., 2002). Esses autores ressaltam que em água bruta, com alta densidade de cianobactérias, a ozonização pode promover a lise celular e conseqüente liberação das toxinas intracelulares, mas sem garantir sua destruição.

Tanto a filtração lenta como os chamados processos de biofiltração (que incluem a filtração em margem, filtração em carvão biologicamente ativado e filtração biológica induzida pela oxidação em filtros de taxas mais elevadas), tem sido relevantes em função da capacidade de remover micropoluentes complexos, como fármacos e toxinas (BRANDÃO et al., 2009). Há relatos positivos quanto a eficiência da filtração lenta na remoção de microalgas e cianobactérias, no entanto, há limitações na capacidade dessa técnica para tratar água com elevada concentração de fitoplâncton (ibid).

De acordo com Brandão et al., (2009), a filtração em margem é também um processo promissor para remoção de microcontaminantes orgânicos. Nesse processo, durante a passagem pelo solo, as impurezas podem ser removidas da fase aquosa por filtração, biodegradação (fazendo com que se torne um processo biológico), inativação, adsorção, sedimentação, e por diluição resultante da mistura com algas subterrâneas.

Vários trabalhos demonstram a viabilidade da remoção de microcistina, porém com limitações.

O trabalho de Kuroda (2007) mostra a eficiência na degradação de microcistina extracelular e os atributos inerentes ao emprego de cloro especialmente pelo baixo custo, simplicidade de uso e possibilidade de manutenção de um residual ativo, mostrando que a cloração pode ser uma alternativa viável. Porém a autora afirma que esse processo deve ser empregado com precaução, devendo-se verificar primeiro, o potencial de formação de subprodutos organohalogenados para cada caso. Outra alternativa é o emprego dos filtros com carvão ativado com e sem atividade biológica, CAB e CAG, que como afirma Minillo et al.,(2007) eficiência de remoção de microcistinas foi de 99%. Entretanto, não foi possível estimar a fração de cianotoxina biodegradada pelos microrganismos presentes nos filtros colonizados (MINILLO et al, 2007).

A concepção de dupla filtração (composição e espessura do material granular e taxas de filtração) e operação adequada do sistema, mediante aplicação de condições selecionadas de coagulação química, foram bastante eficiente em relação à remoção de células de *Microcystis spp.* Conseqüentemente, de microcistinas – MCs intracelulares, porém, a remoção ou degradação de microcistinas extracelulares só foi significativa com o emprego de processos complementares de oxidação e ou adsorção (KURODA et al., 2007b).

O uso do Carvão Ativado Pulverizado mostrou-se eficiente na remoção de microcistina, atingindo Valor Máximo Permitido (VMP), de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$ , segundo o trabalho de Muller et al., (2008). Os autores afirmam que a remoção de microcistina é mais eficiente atingindo 99% quando o CAP é aplicado no ponto de captação. Entretanto, o processo de adsorção quando sofre interferência do coagulante (sulfato de alumínio), diminui a eficiência de remoção de microcistina do CAP.

Calvacante-Silva et al., (2004), estudaram o controle populacional de cianobactérias tóxicas com radiação gama integrada a agentes físicos exógenos. Segundo os autores a utilização da radiação gama é uma tecnologia promissora que poderá ser direcionada ao manejo de cianobactérias tóxicas, se adequadamente ajustada: a associação de radiação gama com aquecimento provocou mais danos celulares do que se aplicados separadamente.

Além disso, os autores consideram que a agitação térmica provavelmente interfere destruindo os processos de deslocamento de enzimas reparadoras e impedem o reparo do DNA e conseqüentemente, induz a apoptose.

A investigação sobre processos de degradação fotocatalítica de cianotoxinas com emprego de dióxido de titânio mostraram resultados promissores para diferentes variantes de microcistinas (SHEPHARD et al., 1998; LAWTON et al., 2003).

O trabalho de SHEPHARD et al., (1998), evidenciou que a degradação fotocatalítica de microcistinas LR e YR em água é eficiente. Relatam também que o TiO<sub>2</sub> na ausência de radiação UV para remoção de microcistinas, remove apenas 11% em 60min, afirmando que a absorção física na superfície do catalisador desempenha papel insignificante na remoção de microcistinas. Indica também que a radiação UV é essencial a degradação.

O efeito da luz solar causa degradação fotoquímica das microcistinas de forma lenta. A taxa de biodegradação fotoquímica aumenta na presença de pigmentos fotossintéticos hidrossolúveis (provavelmente ficobiliproteínas), que parecem acelerar a fotodegradação (TSUJI et al., 1995). Estudos na presença desses pigmentos mostraram que a degradação fotoquímica de 90% da concentração total das microcistinas pode demorar entre 2 a 6 semanas, dependendo diretamente da concentração de pigmentos e toxinas. A presença de substâncias húmicas também parece acelerar a degradação das microcistinas, sob ação da luz solar (WELKER e STEINBERG, 1999).

Grandes esforços foram direcionados para a detecção, controle e remoção de cianobactérias e de suas toxinas nos cursos de água (PEARSON e NEILAN, 2008). A escolha inadequada de tecnologia pode causar graves prejuízos à qualidade da água produzida, o que torna indispensável o desenvolvimento e domínio de tecnologias alternativas de tratamento, ou combinações destas, apropriadas às condições técnicas e econômicas locais.

Campinas et al., (2002) afirma que um projeto de tratamento de água que busque à remoção de cianobactérias e cianotoxinas necessita de investimento inicial

em conhecimentos, que incluem a identificação, análise e quantificação das cianotoxinas, no entanto ainda há poucos artigos referentes à sua remoção por processos de tratamento em escala real, e a maioria dos existentes são bastante recentes.

### **3.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)**

A desinfecção da água pode ser realizada com agentes físicos e/ou químicos. A desinfecção química utiliza principalmente cloro gasoso, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, dióxido de cloro, ozônio, iodo e outros oxidantes. Os processos físicos de desinfecção utilizam calor, radiação solar, radiação ultravioleta e radiação ionizante (raios gama), com a qual se obtém a esterilização do esgoto e da água e também de esgotos (DANIEL, 2001).

Os desinfetantes, dependendo do tipo e composição química, atuam nos microrganismos destruindo ou alterando a parede e a membrana celular, reage ou provoca alteração no protoplasma, interfere na atividade enzimática ou altera o DNA. Os dois tipos de mecanismos de desinfecção, de acordo com Daniel (2001) são a oxidação, com posterior ruptura da parede celular, e a difusão do desinfetante no interior das células, interferindo na atividade celular.

Alguns processos de desinfecção aplicam fotocatalise heterogênea, relacionada aos POAs. É uma tecnologia avançada de oxidação que envolve radiação UV e fotocatalisadores, semicondutores sólidos, na forma de pequenas partículas suspensas na solução ou fixadas em suportes para conduzir a reação.

Os processos de oxidação avançados são opções promissoras para remover poluentes persistentes da água e efluentes quando processos convencionais não são eficientes.

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos. Os heterogêneos se diferenciam dos homogêneos pela presença de catalisadores sólidos, que aumentam a velocidade da reação para atingir o equilíbrio químico sem experienciam alterações químicas. Essas reações são chamadas reações catalíticas (CIOLA, 1981).



Nos processos oxidativos avançados o radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) é o principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo ( $E = 2,8 \text{ V}$ ), que permite a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental em tempos relativamente curtos (ANDREOZZI et al, 1999).

A radiação ultravioleta possui 40 a 400 nm de comprimento de onda e está entre os raios X e a luz visível do espectro eletromagnético. A radiação ultravioleta é dividida em 4 faixas de comprimento de onda:

- UV vácuo - 40 a 200 nm;
- UV C - 200 a 280 nm;
- UV B - 280 a 315 nm;
- UV A - 315 a 400 nm.

Sirtori (2006), afirma que processos fotocatalíticos com uso de  $\text{TiO}_2$  e assistidos por radiação solar apresentam-se extremamente promissores. E consiste na geração de radicais livres hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), agentes altamente oxidantes, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

### **3.4.1 Fotocatálise heterogênea e suas aplicações**

A fotocatalise heterogênea se baseia na geração do radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), os quais podem oxidar e mineralizar poluentes orgânicos. As moléculas orgânicas são decompostas e transformadas em água, dióxido de carbono e ácidos minerais. Segundo Daniel (2001), nesse processo, um semicondutor é excitado pela absorção de fótons com energia superior à energia do “band gap”, resultando na promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ). A diferença de potenciais gerada entre as bandas é suficientemente positiva para gerar radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir da reação das

lacunas ou vazios da banda de valência do semicondutor com íons hidróxido ligados à superfície ou com moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. Os pares elétron/lacuna podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando seqüência às reações redox.

A eficiência dos processos de oxirredução está relacionada com o processo de recombinação e-/h+, pois quanto menor a recombinação maior a eficiência do condutor, e tal situação pode ser favorecida pela existência de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador. Na Figura 5, pode-se observar o que ocorre na superfície do catalisador dióxido de titânio durante o processo de fotocatalise heterogênea.

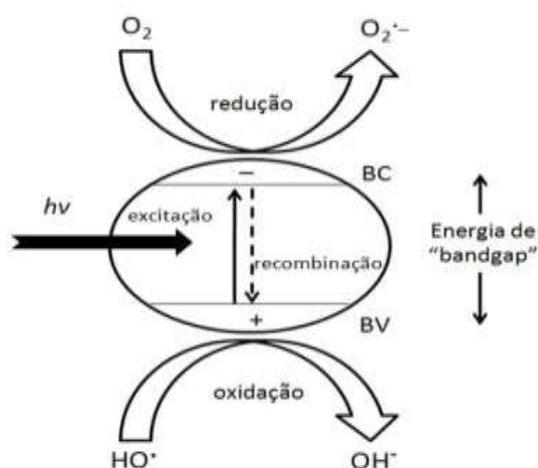


Figura 5. esquema representativo da partícula do semicondutor  
BV: banda de valência; BC: banda de condução  
Fonte adaptado de Nogueira e Jardim (1997)

Segundo Daniel (2001), a fotocatalise heterogênea possui vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais:

- ampla faixa de compostos orgânicos podem ser mineralizados
- elimina a adição de oxidantes químicos
- o catalisador pode ser reutilizado

- baixo custo no processo
- a radiação solar pode ser empregada como fonte de luz para ativar o catalisador.

A fotocatalise heterogênea, como alternativa para a desinfecção, foi estudada durante as últimas décadas (CHIOU et al., 2008). Ao utilizar radiação UV associada a um catalisador, promove-se aumento da eficiência da desinfecção quando comparado com o uso somente de UV, devido a dois mecanismos sinérgicos: pelo efeito da radiação UV e pelos sítios altamente oxidantes formados na superfície do catalisador (MONTAGNER, 2005). Mas como afirma Ibáñez (2005) apud Baracuhy (2007), a eficiência da fotocatalise heterogênea na desinfecção de microrganismos depende de vários fatores, como o desempenho do fotoreator, o tipo e forma de disposição do catalisador, a composição química e o pH do meio, a intensidade e continuidade da radiação, o modo de operação (fluxos e tempo e exposição), a temperatura, a concentração inicial dos microrganismos e as características dos mesmos.

Dos vários semicondutores utilizados no processo de fotocatalise heterogênea, o  $\text{TiO}_2$  é o mais amplamente estudado e aplicado. O  $\text{TiO}_2$  apresenta diversas vantagens, é econômico, estável, atóxico, fotocatalisador eficiente e sem poluição secundária (QIN et al, 2008). De acordo com Daniel (2001) outras vantagens são: sua insolubilidade em água, sua estabilidade química em ampla faixa de pH, a possibilidade de ser imobilizado sob suportes sólidos e sua fácil ativação por luz solar. Como semicondutor fotocatalítico na forma de pó ou como filme imobilizado, apresenta vantagens e desvantagens. Em suspensão, a resistência à transferência de massa entre o substrato e o fotocatalisador é menor quando comparado com o  $\text{TiO}_2$  impregnado, pois o catalisador encontra-se suspenso na solução (SAUER, 2006). No entanto, em altas concentrações pode conferir alta turbidez, que pode impedir a passagem de luz para a mistura aquosa. Ainda, após o tratamento, é necessário separar o fotocatalisador do substrato. Diversas pesquisas têm buscado minimizar estes problemas pela imobilização de

dióxido de titânio em vários materiais, por exemplo, placas de vidro de sílica, vidro poroso, tubos de teflon, esferas de sílica e malha de fibra de vidro.

A energia necessária para ativar o  $\text{TiO}_2$  é cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm. Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre. (FERREIRA e DANIEL, 2004).

Nos últimos anos, houve numerosos trabalhos na área da fotocatalise solar, dando ênfase para sistemas experimentais desenvolvidos para otimizar a desinfecção (BLANCO-GALVEZ, 2007). A fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ , em condições aeróbias e anaeróbias foi aplicada no tratamento de solventes clorados não-biodegradáveis (NBCS), como dicloetano, diclometano e triclorometano (RODRÍGUEZ et al., 2004). Catalisadores sintetizados, como  $\text{TiO}_2$  e Fe- $\text{TiO}_2$  foram utilizados para a fotodegradação de 1,2 dicloroetano (1,2- DCE) (HUNG et al., 2008); o processo fotocatalítico foi utilizado na degradação de dois corantes reativos, reactive Blue 8 (RB 8) e reactive Blue 220 (RB 220), utilizando UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  e um reator fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  imobilizado. O processo de fotocatalise heterogênea utilizando UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  é capaz de descoloração e mineralização dos corantes reativos RB8 e RB220 (MAHMOODI et al., 2006).

Sirtori (2006) em trabalho com fotocatalise heterogênea para remoção de 2-metilisoborneol (MIB) e geosmina afirma que estas substâncias não podem ser eficientemente removidas nas rotinas convencionais de tratamento de água.

Vários trabalhos consideram o  $\text{TiO}_2$  o fotocatalisador mais ativo. É o mais utilizado na degradação de compostos orgânicos de águas e efluentes (TEXEIRA e JARDIM, 2004), e tem grande variedade de aplicações tecnológicas, por exemplo, em estudos realizados sobre os efeitos de oxidantes e sais inorgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir (YASSUMOTO et al., 2007), na desinfecção de águas de abastecimento por fotocatalise heterogênea usando um reator de fluxo em sistema com placa de vidro com  $\text{TiO}_2$  P 25 (Degussa) imobilizado e luz solar como fonte de radiação com alta eficiência de redução da carga

bacteriológica (RODRIGUES et al., 2007), e na degradação de cianotoxinas (cilindropermopsinas) (SENOGLES et al, 2001) e de microcistinas (SHEPHARD et al., 1998; LAWTON et al., 2003; TSUJI et al., 1993). Os resultados mostraram que a aplicação do dióxido de titânio em processos de fotocatalise é um método alternativo promissor no tratamento de água para consumo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados tópicos que delinearão os fundamentos desse trabalho. Este foi desenvolvido na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES).

Para atingir os objetivos propostos, foram realizados estudos em escala de bancada, em regime de batelada. Para realização dos ensaios foi utilizada água proveniente do sistema de abastecimento, na qual era adicionada células de *Microcystis aeruginosa*.

Os ensaios foram realizados em duas etapas distintas: a primeira utilizou-se de reator do tipo PTR e fotocatalise com luz artificial para determinar a influência do pH e do tempo para remoção de células viáveis de *Microcystis aeruginosa*, e na segunda etapa foi utilizado um filtro de areia seguido do reator PTR, utilizando luz solar para remoção de células viáveis de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR. O fluxograma das atividades realizadas antes e durante as etapas experimentais é apresentado na Figura 6. Os materiais e métodos utilizados, assim como o desenvolvimento dos experimentos são abordados detalhadamente nos itens que se segue.

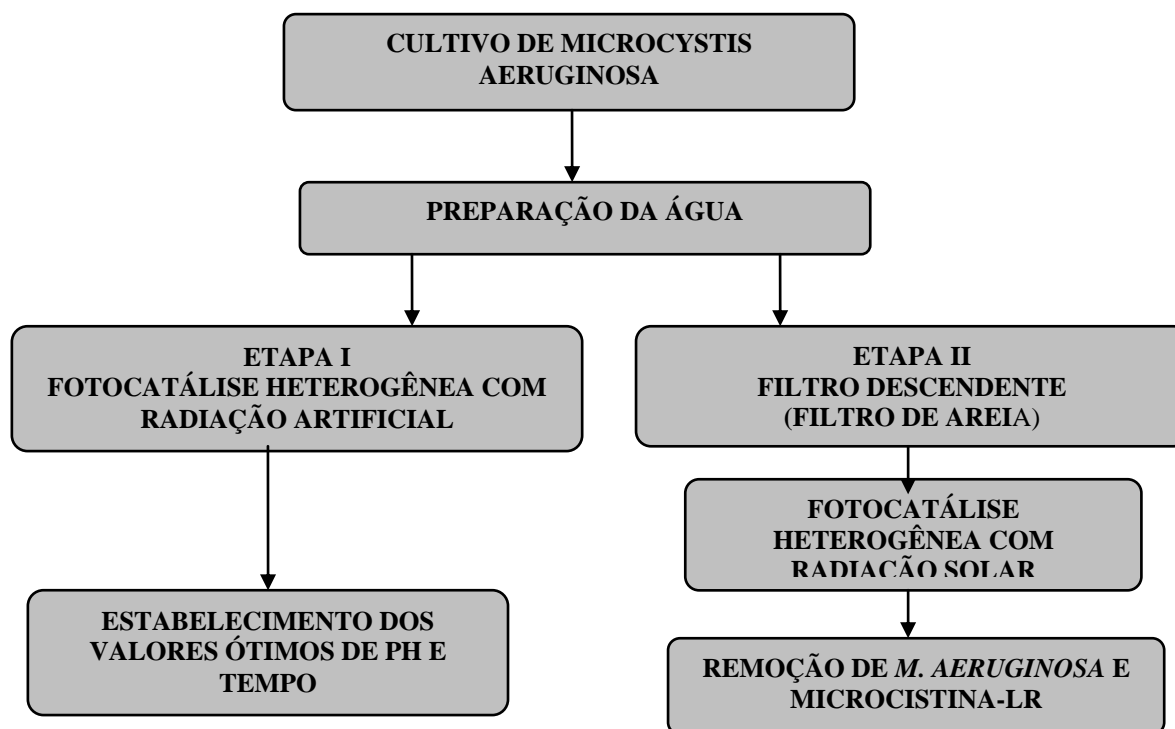


Figura 6. Fluxograma das atividades desenvolvidas nas etapas experimentais I e II

#### 4.1 Caracterização da área de estudo

O sistema experimental foi instalado e monitorado nas dependências físicas na Estação Experimental de Tratamento Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba localizada na cidade de Campina Grande (latitude 7° 13' 11" Sul e longitude 35° 52' 31" Oeste, com uma altitude média de 550 m acima do nível do mar), situada na zona do Agreste do Estado da Paraíba, distando 120 km da cidade de João Pessoa capital do estado no Nordeste do Brasil.

## **4.2 Água utilizada para tratamento e cultivo de *Microcystis aeruginosa***

A água que serviu de base para realização dos experimentos com fotocatalise heterogênea foi do próprio sistema de abastecimento público (água da torneira), na qual houve a adição de células de cianobactérias da espécie *Microcystis aeruginosa*. Para sua obtenção foi realizado cultivo de células em câmaras de cultura.

Os inóculos para cultura foram fornecidos pelo Departamento de Botânica da Universidade Federal de São Carlos. Para a realização do cultivo foram considerados fatores físicos, como luz, temperatura e aeração; fatores de nutrição, macronutrientes e micronutrientes, fatores químicos, principalmente o pH (TAVARES E ROCHA, 2003).

O cultivo de cianobactérias ocorreu com Meio Basal "Bold's". Este é empregado para cianobactérias e algas verdes (BISCHOFF e BOLD, 1963). Seis soluções estoque de macronutrientes foram preparadas em água destilada. Foi utilizado também solução estoque de micronutrientes (elementos traço) e logo após, o pH da meio basal foi ajustado e autoclavado. O método de preparação do meio é apresentado com detalhes no apêndice A.

Uma vez que as cianobactérias se desenvolvem melhor sob condições específicas de temperatura, luminosidade, pH e nutrientes, para realização do cultivo se buscaram condições ótimas. O cultivo da cepa foi monoespecífico, sob intensidade luminosa. A sala de cultura foi iluminada com lâmpadas fluorescentes da marca Sylvania F 40 W T-1, a temperatura foi de 23°C ± 1, pH 7,0 e fotoperíodo de 12 horas. Ao atingirem a fase exponencial de crescimento, que ocorre após 15 a 18 dias de cultivo, era necessário adicionar de novo meio de cultura. Nesse momento ocorria a repicagem do cultivo, com produção de volumes maiores, como apresentado na Figura 7. Esses cultivos em escalas maiores recebiam aeração por injeção de ar estéril.





Figura 7. Cultivo de *Microcystis aeruginosa*

Na Figura 8 se observa a curva de crescimento de *M. aeruginosa* e Figura 9, se mostra a diferença de coloração entre os cultivos, quando as células atingiram a fase exponencial e quando atingiram a fase estacionária.

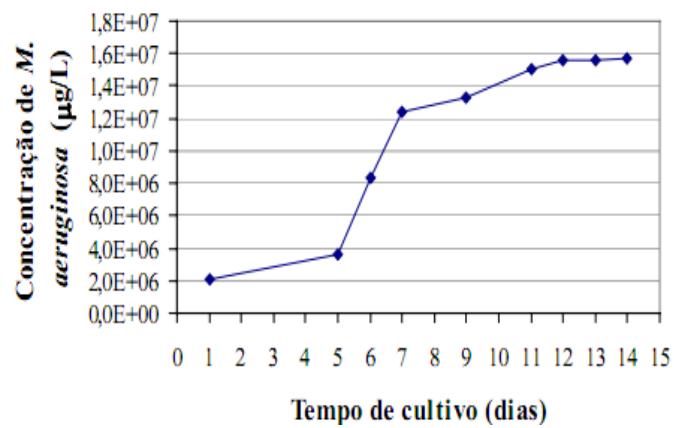


Figura 8. Comportamento do crescimento de células cultivadas de *Microcystis aeruginosa* Fonte: Sá (2006)

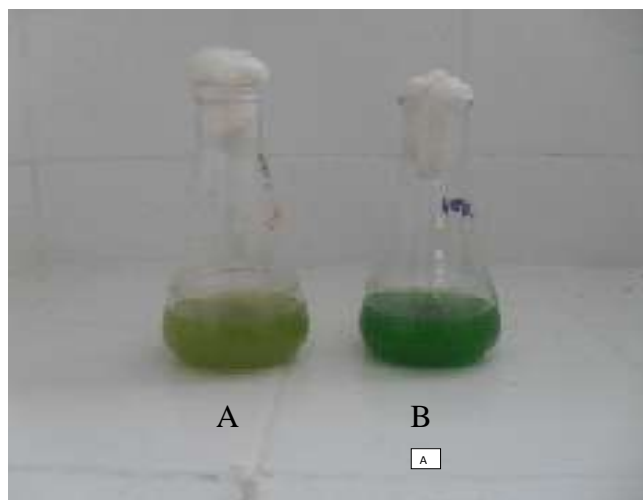


Figura 9. Coloração das células em diferentes fases de cultivo: A fase estacionária; B fase exponencial

### 4.3 Catalisador

Foi usado o  $\text{TiO}_2$  fornecido pelo LABSYNTH, com 98,5% de pureza e com perda por secagem de 0,5%. A porcentagem usada foi de 0,5% na forma de suspensão na solução. As formas alotrópicas utilizadas foram anatase e rutilo, na proporção de 70:30. A forma anatase é a mais reativa, e de acordo com Liteer (1999), isso é devido à maior energia de “band-gap” da forma anatase (3,23eV, 384nm) em relação a rutilo (3,02eV, 411nm), o que dificulta o processo de recombinação entre o elétron e a lacuna gerada.

Para a recuperação do catalisador, as amostras foram centrifugadas após o tratamento em centrífuga Damon com velocidade de 3500 RPM durante 10 minutos.

### 4.4 Descrição do reator

O reator fotocatalítico foi do tipo cilíndrico parabólico - PTR (Parabolic Trugh Reactor), que foi colocado em posição perpendicular ao eixo Leste/Oeste, para que permanecesse na linha de percurso do sol. O posicionamento levou em consideração a não existência de sombreamento por edificações próximas, assegurando a utilização de luz solar como fonte de radiação.

O reator cilíndrico parabólico concentra a luz solar em uma linha focal por meio de espelhos parabólicos e utiliza apenas a radiação direta. Originalmente foi projetado para aplicações térmicas sendo composto, basicamente, por concentrador/refletor, tubo absorvedor transparente de vidro (fotorreator), sistema para acompanhamento da posição solar e estrutura suporte (GÁLVEZ et al., 2001a, 2001b).

A intensidade de radiação foi medida através de um radiômetro de comprimento de ondas de 254 nm e 364nm Coleparmer instrument Co. Chicago, Ill, 60648.

O reator fotocatalítico possui 0,70m por 0,23m com suporte móvel regulado por varetas de alumínio ajustadas a cada 15°. A configuração do fotoreator tem o propósito de concentrar os raios solares usando uma lâmina de alumínio em formato de parábola de alumínio, com um foco de 10,5cm. Este era ajustado 15° a cada meia hora durante o processo fotocatalítico com luz solar, para melhor aproveitamento da radiação incidente. Sobre a parábola passa um tubo de vidro (pirex), no interior do mesmo passa a amostra. Este tubo mede 67cm de comprimento e 1,1cm de diâmetro, volume de aproximadamente 64 ml (Tabela 3). Na figura 10 pode ser visto o esquema do reator.

Tabela 3. Características do reator

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Comprimento do reator	0,70m
Altura do reator	0,23m
Tubo de vidro (comprimento)	67cm
Tubo de vidro (diâmetro)	1,1cm
Volume do tubo	64 mL

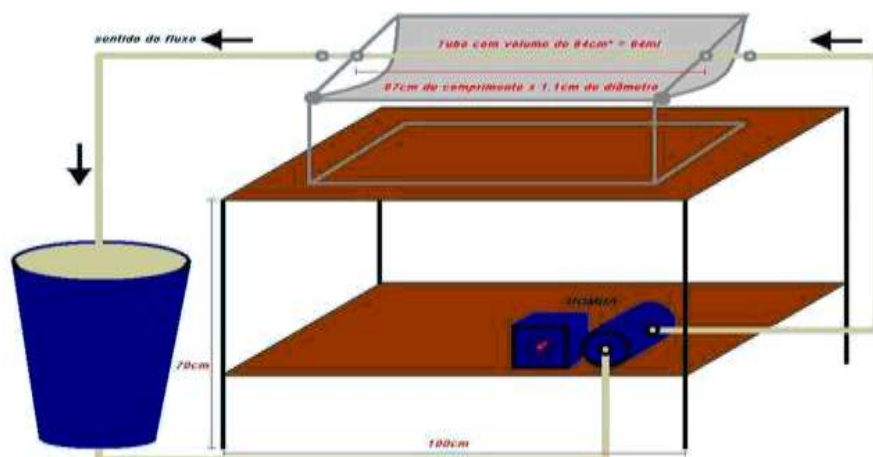


Figura 10. Esquema do reator PTR (Parabolic Trugh Reactor)

#### 4.5 Descrição do filtro descendente de areia

O tamanho dos grãos da areia do filtro foi de 0,6 – 1,2mm. O filtro foi operado com taxa de filtração de  $218\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$ , preenchido com 90 cm do meio filtrante composto por areia, 40 cm de pedregulho, que foi utilizado como camada suporte: camada suporte 1- 20 cm de brita 1(cascalhinho), camada suporte 2 - 20cm de brita 4 (Tabela 4). Pode ser observado na Figura 11 um esquema do filtro descendente de areia utilizado durante a etapa experimental II.

Tabela 4. Características do filtro de areia

Características	Valores
Tamanho dos grãos de areia	0,6 – 1,2mm
Taxa de filtração	$218\text{m}^3/\text{m}^2\text{d}$
Altura da camada filtrante	90cm
Altura da camada suporte 1	20cm
Altura da camada suporte 2	20cm

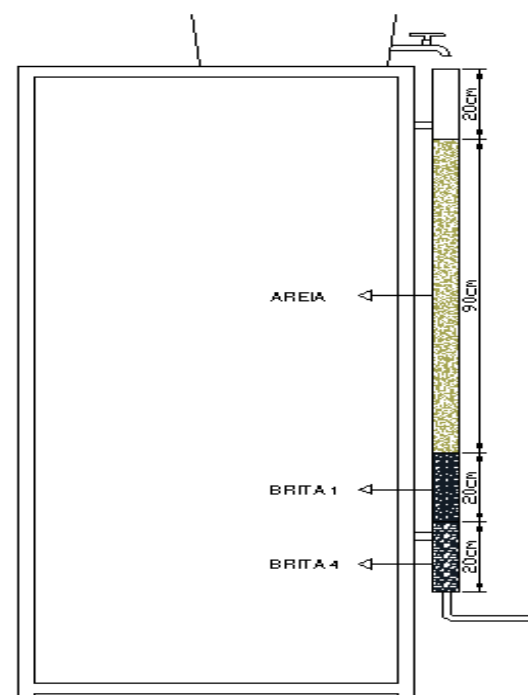


Figura 11. Filtro descendente de areia

#### 4.6 Descrição do sistema experimental

O sistema experimental constou do reator fotocatalítico (tipo cilíndrico parabólico - PTR (Parabolic Trugh Reactor), uma bomba centrífuga, um tanque de decantação, um regulador de tensão (VARIAC), uma câmara de madeira, na qual ficavam acopladas as lâmpadas e que foi utilizada durante o processo fotocatalítico com radiação artificial e um filtro de areia.

O trabalho foi realizado em duas etapas, descritas no item 4.4.1 e 4.4.2. Na primeira foi utilizado um reator fotocatalítico com radiação artificial e na segunda utilizou-se o mesmo reator, com luz solar. Nessa etapa do processo fotocatalítico foi considerado o período de 10:00 às 14:00h de maior incidência solar e de raios UV na região.

Durante as duas etapas o sistema foi alimentado com água contendo *Microcystis aeruginosa*.

#### **4.6.1 Descrição da etapa I: Avaliação do pH e do tempo de exposição**

Nessa etapa foram estudados dois fatores que podem influenciar na remoção da matéria orgânica durante o processo fotocatalítico: tempo de exposição à intensidade de radiação UV e pH inicial da amostra.

Durante essa etapa foi montado um sistema experimental, no qual foi utilizada uma câmara de madeira de 0,65m de altura, 1m de comprimento e 0,60m de largura, na qual foram acopladas nove lâmpadas fluorescentes germicidas tubulares do tipo FL T8 de 15W cada, que emitem radiação UV com pico de 254 nm. A distância entre as lâmpadas e o reator foi de 35cm. Foi utilizado no sistema o reator tipo PTR. O sistema operou em batelada e a amostra, com células de *M. aeruginosa*, recirculou durante tempo pré-estabelecido em cada batelada, de 2h e 4h. A vazão foi de 1,94 L/min, a velocidade de recirculação foi de 0,375 m/s e a amostra recirculou pelo reator 66 vezes/hora.

A concentração do catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) foi de 0,5%, a intensidade de radiação foi de  $5,75 \text{ mW/cm}^2$ . Esses valores foram definidos de acordo com estudos anteriores realizados por Brito (2009), que determinou as maiores eficiência de remoção de cor, clorofila *a*, DQO e outros parâmetros para essa concentração de catalisador (0,5%). No entanto, as intensidades de radiação usadas, de  $4,94 \text{ mW/cm}^2$  e  $7,70 \text{ mW/cm}^2$  não apresentaram diferenças estatísticas significativas. Os dados operacionais utilizados durante os experimentos da etapa I podem ser observados na Tabela 5.

No início e término de cada batelada foram feitas análises físicas, químicas e análises biológicas (contagem de *M. aeruginosa*). Na Figura 12, pode-se observar um esquema do reator utilizado durante essa etapa.

Tabela 5. Dados operacionais do sistema experimental da etapa I

DADOS OPERACIONAIS	VALORES
Carga do catalisador (%)	0,5
Quantidade da amostra (L)	2
TDH (horas)	2 e 4
Vazão (L/min)	1,94
Velocidade de recirculação (m/s)	0,375
Intensidade de radiação (mW/cm <sup>2</sup> )	5,75
Carga do catalisador (%)	0,5

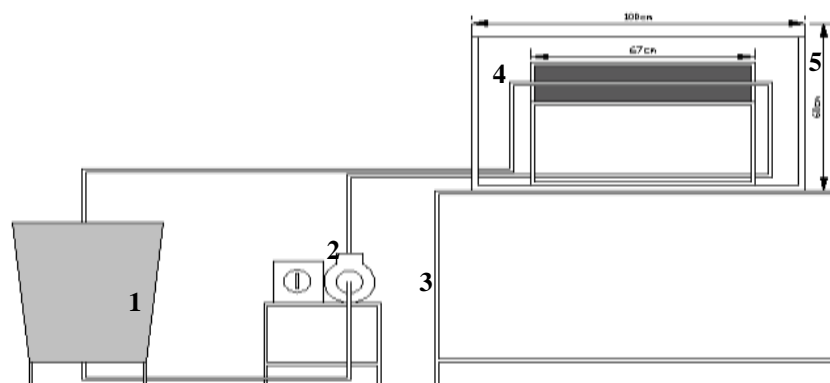


Figura 12. Reator de fotocatalise com luz artificial: 1- reservatório, 2-Variac, 3-bomba centrífuga, 4- câmara de madeira, 5-reator fotocatalítico.

Na etapa I foram utilizados 3L de amostra, que continham 300mL da cultura de *M. aeruginosa*. Desta, retirou-se 1L para análises e adicionou-se o catalisador TiO<sub>2</sub> (0,5%) aos 2L restantes, que foram submetidos à fotocatalise com luz artificial. A preparação das amostras durante a etapa I é apresentada na Figura 13.



Figura 13. Sequência da preparação da amostra na etapa I

Realizou-se um planejamento fatorial  $2^2$  na primeira etapa do trabalho, o qual apresenta dois fatores: tempo de cada batelada e pH. Cada fator apresentou dois níveis: tempo de 2 e de 4h, e pH de 6,0 e de 9,0, portanto foram 4 experimentos, realizados em triplicatas, totalizando 12 experimentos. Para obtenção dos valores de pH houve ajuste com a utilização de soluções de NaOH e HSO<sub>4</sub> a 0,1%. O planejamento e o tratamento estatístico dos dados foram realizados com o auxílio do software estatístico Minitab 15. Esse planejamento é apresentado na Tabela 6 e a geratriz do planejamento é apresentada na Tabela 7.

Tabela 6. Planejamento experimental

Fatores	Níveis	
Tempo (h)	2	4
pH	6,0	9,0

Tabela 7. Geratriz do planejamento experimental

Tratamento	Tempo (h)	pH
T1	2	6,0
T2	4	6,0
T3	2	9,0
T4	4	9,0

#### 4.6.2 Descrição da etapa II: Tratamento fotocatalítico com radiação solar

Nessa etapa foram utilizados um filtro de areia e um reator tipo PTR. Foi utilizada luz solar como fonte de energia para ativação do catalisador. A cada 30min a posição do reator era regulada de acordo com a posicionamento do sol. Esta etapa teve como principal finalidade testar a eficiência da radiação solar na remoção de *M. aeruginosa* e de microcistinas. Foram considerados para o estudo os resultados obtidos na primeira etapa.



A média de intensidade de radiação solar foi de 4,01 mW/cm<sup>2</sup>, medida através de um radiômetro de comprimento de ondas 364nm. A medição da intensidade de radiação foi realizada a cada 15 minutos durante a realização de cada batelada, ao término era feita a média, logo após todos os experimentos foi feita uma média geral. Os estudos foram realizados de outubro a dezembro de 2009. O tempo de cada batelada foi de 2:00h ( 11:00 às 13:00). A vazão e o tempo de recirculação da amostra no reator foi o mesmo utilizado na primeira etapa. A concentração do catalisador foi também de 0,5%. Estes dados operacionais utilizados durante os experimentos da etapa II podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados operacionais do sistema experimental da etapa II

<b>DADOS OPERACIONAIS</b>	<b>VALORES</b>
Carga do catalisador (%)	0,5
Quantidade da amostra (L)	2
TDH (horas)	2
Vazão (L/min)	1,94
Velocidade de recirculação (m/s)	0,375
Intensidade de radiação (mW/cm <sup>2</sup> )	4,94
Carga do catalisador (%)	0,5

A quantidade inicial da amostra foi de 4 litros, a qual continha 400 mL do cultivo das cianobactérias em fase exponencial de crescimento e 3600mL de água, que foram filtradas pelo filtro de areia, para reter as células das cianobactérias da amostra ou parte delas, deixando no líquido as cianotoxinas liberadas pela lise celular. Para analisar microcistina-LR no início de cada batelada se fez o procedimento de congelamento/descongelamento da amostra, por três vezes consecutivas. Esse procedimento promove o rompimento da membrana celular e a microcistina sai da célula, juntamente com os demais componentes intracelulares (OLIVEIRA, 2005; AZEVEDO e MAGALHÃES, 2006). Logo após, a amostra passou pelo filtro de areia e depois pelo reator fotocatalítico sob ação da radiação solar (Figura 14). Na Figura 15 é apresentado de forma esquemática o sistema utilizado na etapa II dos experimentos.

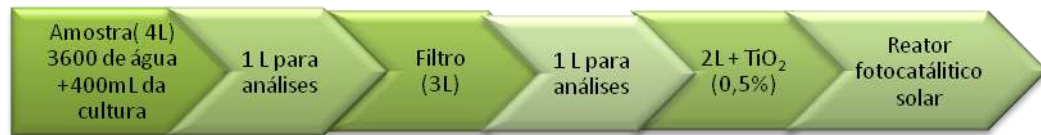


Figura 14. Seqüência da preparação da amostra na etapa II

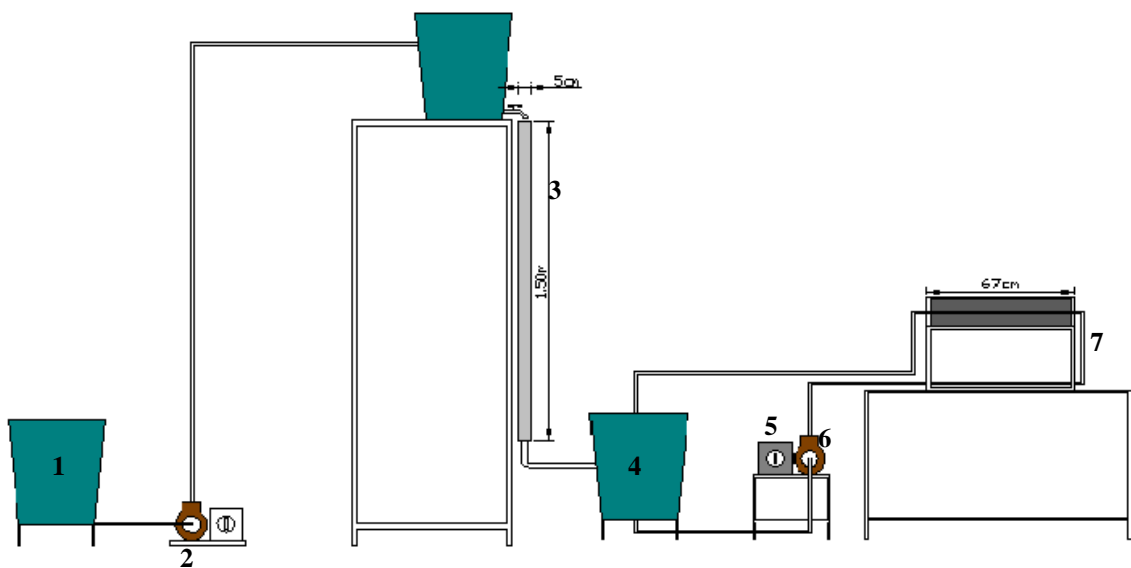


Figura 15. Esquema do processo fotocatalítico com luz solar: 1- reservatório contendo a amostra inicial, 2-bomba pulsátil, 3-filtro de areia, 4- reservatório, 5-VARIAC, 6-bomba centrífuga, 7-reator fotocatalítico

## 4.7 Análises

### 4.7.1 Análise quantitativa do fitoplâncton

A contagem do fitoplâncton foi realizada em microscópio triocular invertido coleman NIB -100, com aumento de até 400X pelo método da sedimentação de Utermöhl (1958). Usando-se transectos horizontais e verticais, tantos quantos forem necessários para que sejam contados, no mínimo, 100 indivíduos da espécie mais freqüente, de modo que o erro seja inferior a 20% e o coeficiente de confiança acima de 95%.

O tempo de sedimentação foi de três horas para cada centímetro de altura da câmara (MARGALEF, 1983). Os resultados foram expressos em densidade (org./ml) e calculados de acordo com a fórmula descrita por Ross (1979).

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

Onde: n= número de indivíduos efetivamente contados;

s= área do campo em mm<sup>2</sup>

c= número de campos contados;

h= altura da câmara de sedimentação em mm;

F= fator de correção para mililitro (10<sup>3</sup> mm<sup>3</sup>/1 ml)

Em relação a unidade de contagem, as algas são classificadas em unicelulares, coloniais e filamentosas. Para estudos populacionais, a unidade de contagem é o organismo. Em situações em que os organismos são unicelulares, o organismo é a célula de contagem, enquanto que para aqueles multicelulares, a colônia ou filamento representa a unidade de contagem.

#### **4.7.2 Análise de cianotoxinas**

Para a quantificação de microcistina extracelular foi utilizado o método ELISA. Esse método foi selecionado por ser reconhecido como um dos mais confiáveis na detecção de microcistina (HARADA et al, 1999).

Para análise das cianotoxinas foi utilizado o Kit Beacon Microcistina – Tubo, que consiste de um teste imunológico laboratorial para quantificação de microcistinas em água.

O Kit Tubo é um kit quantitativo, que detecta concentrações de Microcistina a partir de 0,3 µg/L(ppb), analisa amostras individualmente, com tempo de ensaio de aproximadamente 60 minutos.

O ensaio do imunoadsorvente ligado à enzima (ELISA- Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay) é um método imunológico de grande sensibilidade, que baseia-se na propriedade de que antígenos e anticorpos podem ser ligados a vários tipos de superfície, como polivinil ou poliestireno, enquanto a especificidade dos anticorpos ligados aos sítios antigênicos sejam preservados. De acordo com Amorim (1997), o teste ELISA baseia-se na alta especificidade que os anticorpos possuem para os antígenos contra os quais são produzidos.

Os métodos bioquímicos específicos do teste ELISA, possibilitam obter informações sobre a toxicidade das cianobactérias, sejam estas provindas de amostras coletadas em ambiente natural ou de cultivos em laboratório (MINILLO, 2005).

#### 4.7.3 Análises físicas e químicas

Os parâmetros físicos e químicos estudados são apresentados na Tabela 9. Foram usados os métodos preconizados por APHA (1998), com exceção da clorofila *a*, que foi obtida pelo método de extração a quente com metanol (JONES, 1979).

Tabela 9. Parâmetros físico-químicos

<b>PARAMÊTROS</b>	<b>MÉTODO</b>
Turbidez	Nefelométrico
Cor	Espectrofotométrico
pH	Potenciométrico
Alcalinidade total	Titulométrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,02M)
Clorofila <i>a</i>	Extração com metanol, a quente
SDT	Gravimétrico
DQO	Titulométrico de refluxação fechada

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Etapa I – Reator fotocatalítico com radiação artificial

#### 5.1.2 Valores de alcalinidade, turbidez e DQO

Os valores médios de entrada e saída de alcalinidade, turbidez e DQO e as médias das eficiências de remoção são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Valores médios de entrada e saída de alcalinidade, turbidez e DQO

Tratamento	Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)		Turbidez (UTN)			DQO (mg/L)		
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	% Remoção	Entrada	Saída	% Remoção
T1	43	44	60	35	41,7	57	32	43,8
T2	43	40	64	25	61,0	55	31	44,0
T3	105	89	56	21	62,5	95	26	72,6
T4	106	85	52	19	63,5	74	35	52,7

A alcalinidade pode influenciar no processo, pois os íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> podem ser adsorvidos na superfície do TiO<sub>2</sub>, competir com a matéria orgânica pelos radicais hidroxilas e consumi-los. Dessa forma se compromete a eficiência do processo uma vez que esses radicais são os oxidantes envolvidos e não apresentaram grandes variações (BEKBÖLET et al., 1996)

Em todos os tratamentos houve boa eficiência de remoção de turbidez e de DQO. O melhor resultado de remoção de DQO ocorreu com o tratamento T3 (menor tempo de exposição à radiação e maior pH) o qual removeu 72,6%, enquanto que o tratamento T1 (menor tempo e menor pH) apresentou eficiência de 43,8%. A remoção de turbidez foi considerada melhor no T4 com 63,5%, quando se utilizou maior tempo e maior valor de pH.

### 5.1.3 Valores de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*

Na Tabela 11 são apresentadas os valores médios de entrada e saída de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*. Na Tabela 12 se apresentou as médias de eficiência de remoção.

Tabela 11. Valores médios de entrada e saída de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*

Tratamento	Cor (uH)		Clorofila <i>a</i> (mg/L)		M. <i>aeruginosa</i> (cel/mL)	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
T1	47	15	250	79	85.157	15.931
T2	67	13	244	116	826.044	30.227
T3	50	15	224	51	40.842	894
T4	43	12	240	60	72.613	19.302

Tabela 12. Médias da eficiência de remoção de cor verdadeira, clorofila *a* e *Microcystis aeruginosa*

Tratamento	% Remoção cor	% Remoção clorofila <i>a</i>	% Remoção M. <i>aeruginosa</i>
T1	68,1	68,4	81,3
T2	80,6	52,5	96,3
T3	70,0	77,2	97,8
T4	62,1	75,0	73,4

A presença de cor na água pode ser de origem vegetal ou mineral associada à substâncias como ferro, manganês, matérias húmicas, algas, protozoários e plantas aquáticas, ou ainda, por resíduos de indústrias. A cor, também pode ser um indicador da presença de cianobactérias. De acordo com Yogi et al. (2008), a cor pode ser causada pela presença de sólidos dissolvidos, principalmente por materiais coloidais orgânicos e inorgânicos.

Observa-se nos resultados que todos os tratamentos apresentaram eficiência de remoção de cor, e a maior eficiência ocorreu com o tratamento T2 com 80,6%. O resultado indica que para maior tempo de exposição à radiação UV e pH=6 há maior eficiência na remoção de cor. De forma geral o processo foi eficiente na remoção de cor. Diversos trabalhos relatam a elevada eficiência dos processos oxidativos avançados na descoloração, como os corantes índigo carmim (VAUTIER et al., 2001), ácido Orange 7 (AZAN e HAMID, 2006), reativo orange 16, entre outros (BILGI e DEMIR, 2005).

As maiores eficiências de remoção de clorofila *a* e células de *Microcystis* ocorreram no tratamento T3. A remoção foi de 97,8% para *M. aeruginosa* e de 77,2% para clorofila *a*. A clorofila *a* utilizada para estimar a concentração de biomassa do fitoplâncton, em média 1% da biomassa de algas é clorofila *a*.

Observa-se também que com exceção do tratamento T2, os demais tratamentos atingiram os VMP estabelecidos pela Portaria N°518/2004 do Ministério da Saúde para a densidade de células de cianobactérias.

## **5.2 Tratamento estatístico dos dados**

### **5.2.1 Remoção de clorofila *a***

A Figura 16 representa o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de clorofila *a*, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo  $2^2$ . A magnitude de cada efeito é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas corresponde ao valor de  $p= 2,306$  indica o quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico.

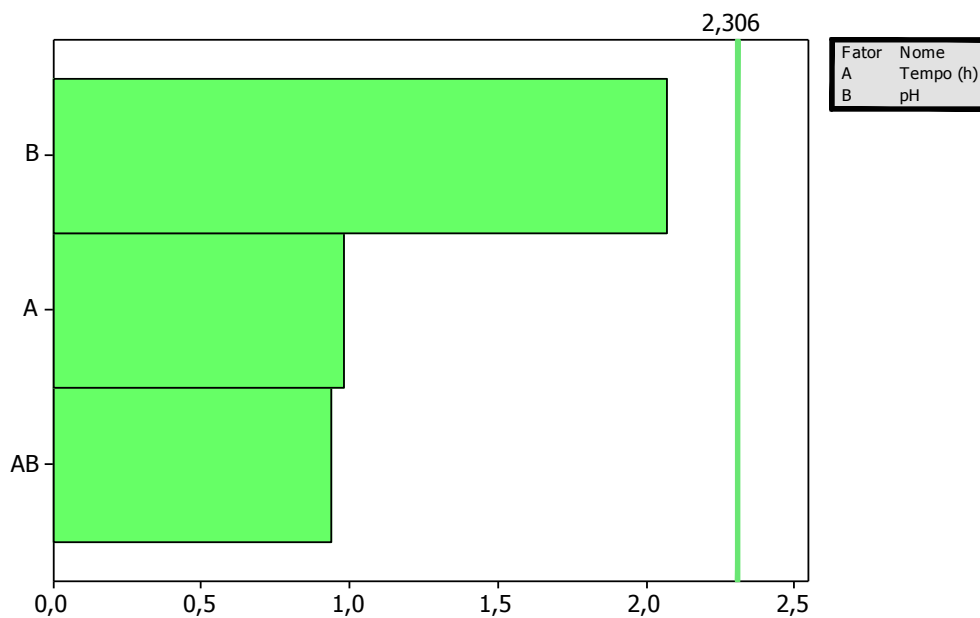


Figura 16. Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de clorofila *a*.

Na Figura 16 verifica-se que nas condições estudadas nenhum dos fatores apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção de clorofila *a*. O fator que mais influenciou isoladamente no processo foi o pH e o que menos influenciou foi a interação entre o pH e o tempo.

Na Figura 17 é apresentado o gráfico da interação para remoção de clorofila *a*.



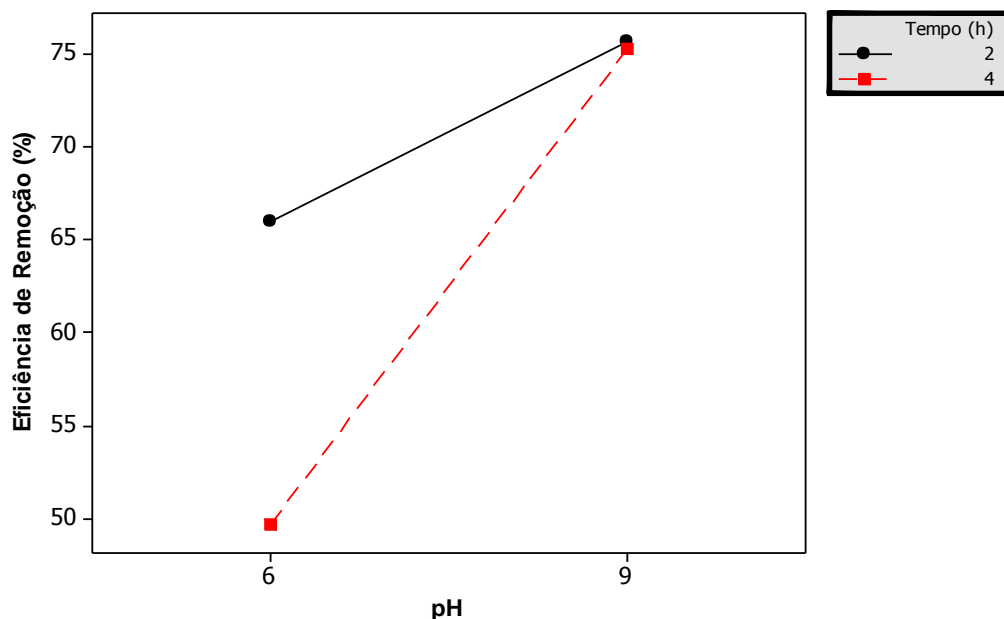


Figura 17. Gráfico de interação para remoção de clorofila a.

O gráfico da Figura 17 mostra que o fator que apresentou maior efeito significativo na remoção de clorofila a foi o pH, confirmando os resultados observados no diagrama de pareto (Figura 16).

De acordo com valores calculados para os efeitos se observa que nenhuma variável influenciou estatisticamente na eficiência de remoção de clorofila a, a qual se apresenta elevada para todas as condições ensaiadas. Houve maior eficiência quando foi adotado pH 9,0 (76%) e tempo de 2 horas, ou seja, no T3. A menor eficiência foi de 49% quando se aplicou pH 6,0 e tempo de 4h, que corresponde ao T2. A literatura mostra que se utilizando pH ácido há maior eficiência, no entanto, deve ser considerado que são tratamentos diferentes e os efluentes estudados também. Bekbölet et al. (1996) em estudo para o tratamento do chorume através do processo fotocatalítico com o  $\text{TiO}_2$  verificaram que a maior taxa de degradação ocorreu com pH igual a 5,0 e que em pH mais elevado (9,0 e 11) a taxa de degradação foi muito menor. Em trabalho realizado por Sauer (2002) a porcentagem de descoloração do corante safira e de um corante industrial foi maior em pH igual a

### Resultados e Discussão

5,0, enquanto que para pH de 9,0 e 11 a porcentagem de descoloração foi menor, concluindo que em pH ácido ocorre uma maior porcentagem de descoloração através do processo fotocatalítico.

#### 5.2.2 Remoção de *Microcystis aeruginosa*

Na Figura 18 é apresentado o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de *Microcystis aeruginosa*, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo  $2^2$ .

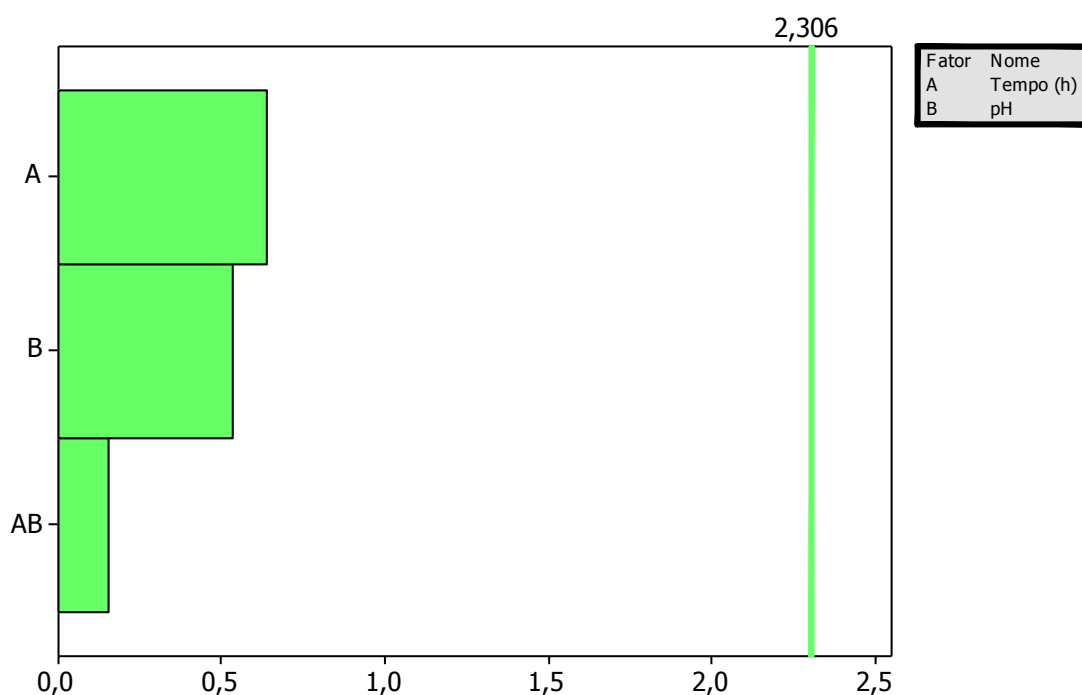


Figura 18. Diagrama de pareto dos efeitos padronizados para a remoção de *Microcystis*

Observando o diagrama de pareto, pode-se afirmar que da mesma forma que na remoção de clorofila *a*, nenhum dos fatores apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção de *Microcystis aeruginosa*. No entanto, o fator tempo isolado foi o que mais influenciou e a interação entre os dois fatores (tempo e pH) foi o que menos influenciou.

O gráfico de interação para remoção de *Microcystis aeruginosa* é apresentado na Figuras 19.

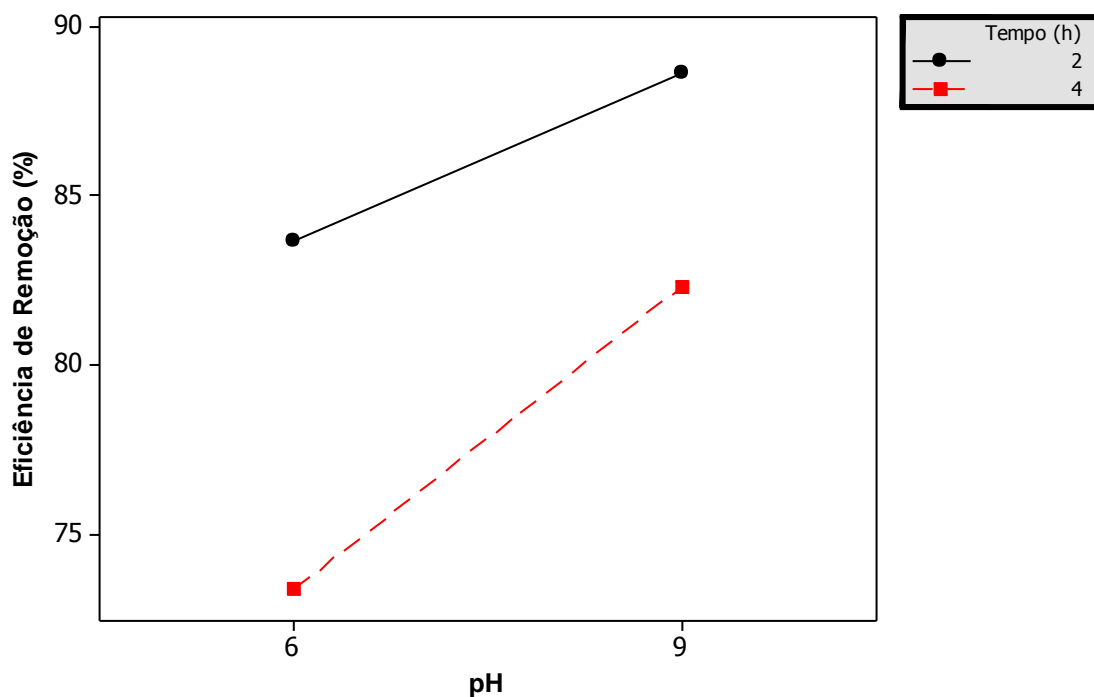


Figura 19. Gráfico de interação para remoção de *Microcystis aeruginosa*

Na Figura 19 observa-se que em 2 horas a eficiência de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* é maior para ambos os valores de pH. Percebe-se também que em pH 9,0 a eficiência de remoção foi maior nos dois tempos utilizados. A maior eficiência de remoção de *M. aeruginosa* foi de 89%, obtida com pH 9,0 e tempo de 2 horas, que corresponde ao tratamento T3.

### 5.2.3 Remoção de Cor Verdadeira

Pode-se observar na Figura 20 o diagrama de pareto dos efeitos padronizados para remoção de cor.

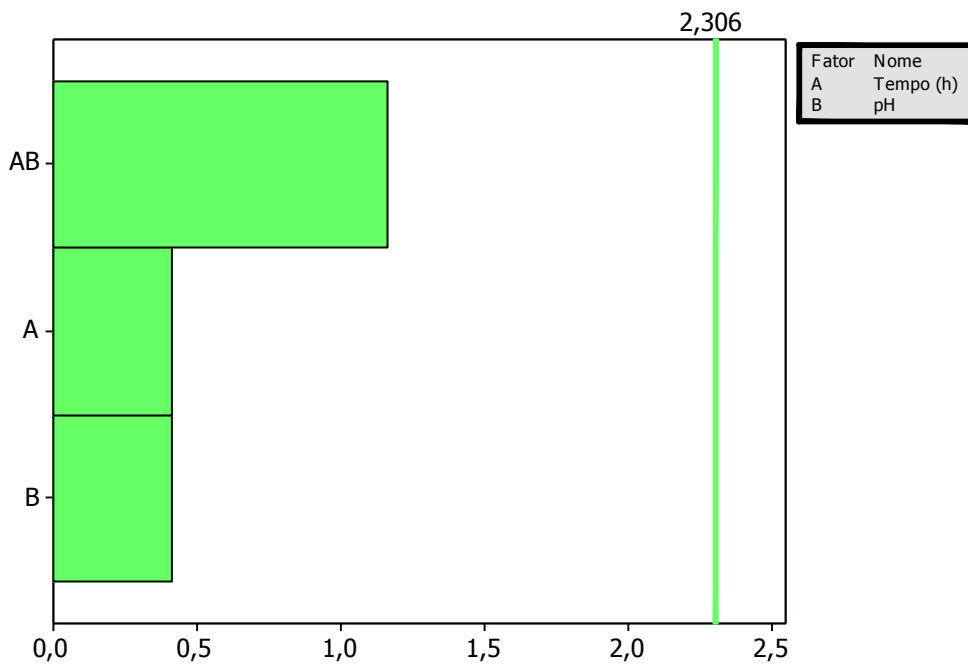


Figura 20. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a remoção de cor

O diagrama de Pareto (Figura 20) indica que nas condições estudadas não houve efeito estatisticamente significativo na remoção de cor verdadeira com nenhum dos fatores e também na interação dos mesmos. No entanto, a interação entre os dois fatores foi a que mais influenciou no processo de remoção de cor verdadeira, mesmo assim, não houve efeitos estatísticos significativos.

Na Figura 21 é apresentado o gráfico de interação para remoção de cor verdadeira.

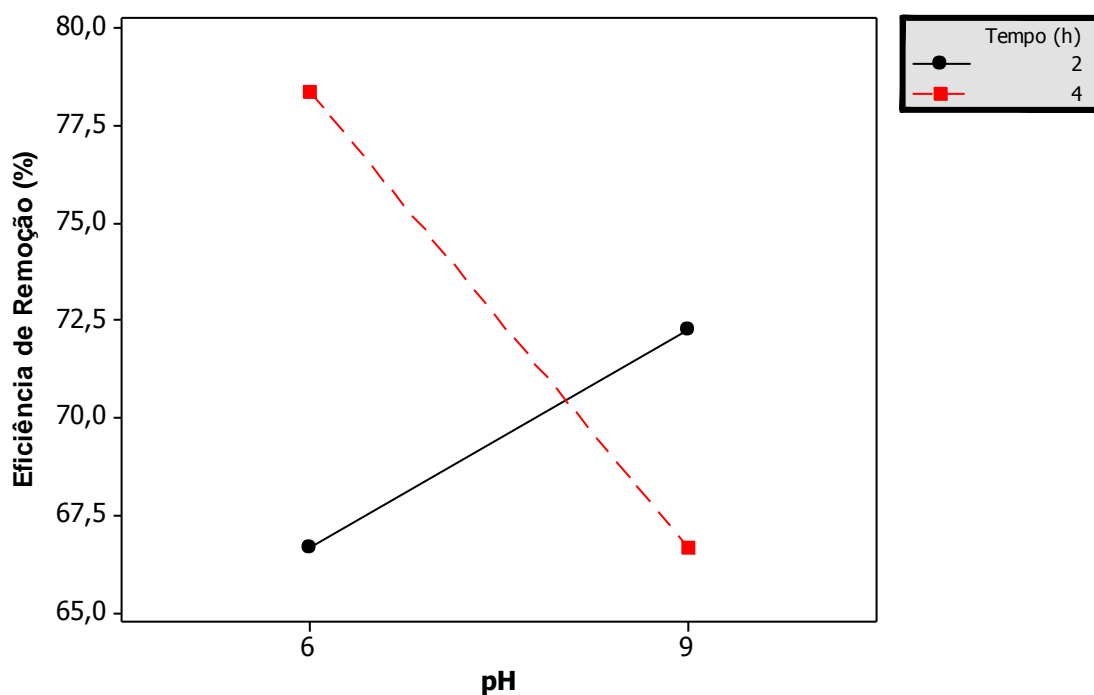


Figura 21. Gráfico de interação para remoção de cor

Na Figura 21 observa-se que a maior eficiência de remoção de cor ocorre quando se utiliza o menor valor de pH e o maior valor de tempo. Quando se aplica tempo de 2 horas, a maior eficiência de remoção é alcançada com o maior valor de pH.

### 5.3 Resultados da etapa II – Filtro descendente de areia e reator fotocatalítico com radiação natural

#### 5.3.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os dados relacionados ao pH podem ser observados na Figura 22. O pH da solução é um importante parâmetro da reação fotocatalítica. O pH é a medida de concentração de íons  $H^+$  na água. O balanço dos íons hidrogênio determina quão ácida ou básica está a água.

Na água quimicamente pura os íons  $H^+$  estão em equilíbrio com os íons  $OH^-$  e seu pH é neutro, ou seja, igual a 7.

Durante a primeira etapa foi demonstrado que não houve diferenças estatísticas significativas, na remoção dos parâmetros estudados, utilizando-se pH na faixa entre 6,0 – 9,0. Dessa forma, nesta etapa do tratamento fotocatalítico não foi realizado controle do pH, uma vez que todos os valores de pH da água utilizada situaram-se dentro dessa faixa.

O pH do meio reacional tem efeito complexo na velocidade de oxidação fotocatalítica. O efeito observado é, geralmente, dependente do tipo de poluente, bem como o ponto de carga zero (pcz) do semicondutor usado no processo de oxidação mais especificamente na interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o poluente. Para alguns poluentes fracamente ácidos, a velocidade de oxidação fotocatalítica aumenta para baixos pHs, devido ao aumento na capacidade de adsorção sob condições ácidas. Alguns poluentes que sofrem hidrólise sob condições alcalinas ou sofrem decomposição sob uma certa faixa de pH, podem mostrar aumento na velocidade de oxidação fotocatalítica com aumento de pH. Porém o efeito do pH não pode ser generalizado (GOGATE e PANDIT, 2004).

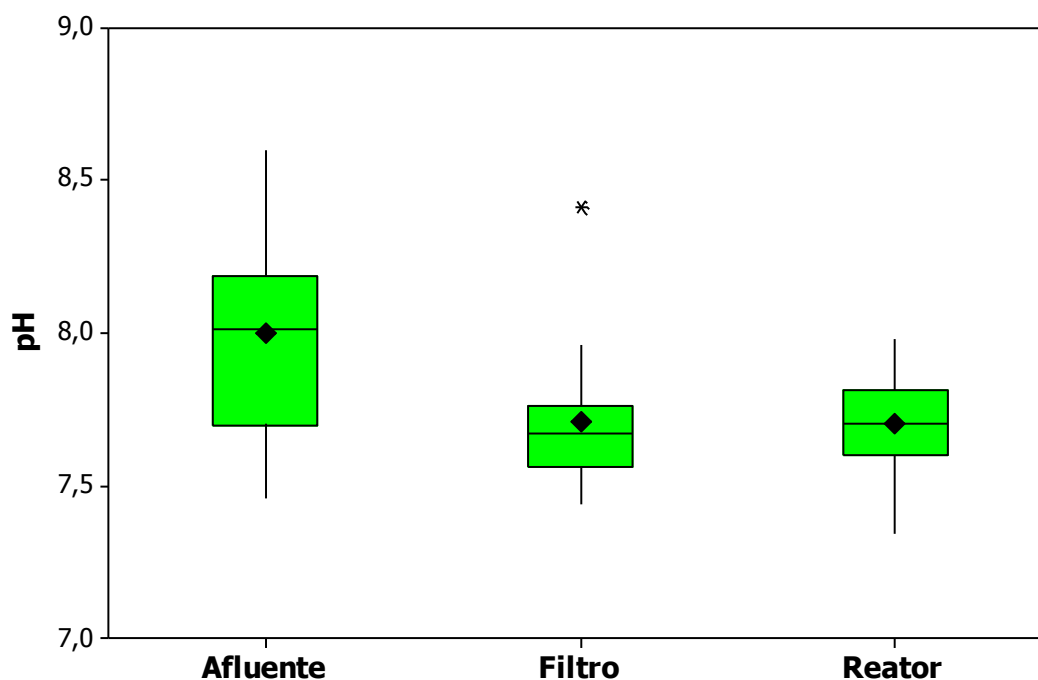


Figura 22: Gráfico de distribuição dos valores de pH obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator

Ao longo do tratamento, tanto no efluente do filtro como no efluente do reator, não houve grande variação do pH. Os valores médios no afluente, filtro e reator foram de 8,0, 7,7 e 7,7 respectivamente. E variou entre 7,5 e 8,6 no afluente, 7,4 e 8,4 no efluente do filtro e 7,3 e 7,9 no efluente do reator. Esses valores se situam dentro dos limites recomendados pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde que estabelece uma faixa de pH de 6,5 a 9,0 unidades para água destinada ao consumo humano. Hoffmann et al., (1995) afirmam que a interação de  $\text{TiO}_2$  com doadores de elétrons catiônicos e aceitação de elétrons seria favorecida na fotocatalise heterogênea em pH elevado maior que o ponto de carga zero de  $\text{TiO}_2$ , enquanto que ânions doadores de elétrons e receptores de elétrons seria favorecida em pH baixo inferior ao ponto de carga zero de  $\text{TiO}_2$ . No entanto, os resultados da primeira etapa do presente trabalho demonstraram que utilizando-se do pH tanto ácido como básico (6,0 e 9,0), ocorreram boas remoções dos parâmetros biológicos, físicos e químicos estudados.

Estudos realizados por Xiao et al., (2008), para degradação fotocatalítica com luz solar do azul de metileno com o uso de  $\text{TiO}_2$  dopado com carbono mostram que utilizando um pH básico e menor concentração inicial de azul de metileno se obtém bons resultados.

O pH é um fator chave para reação fotocatalítica e podem afetar a adsorção de poluentes na superfície do fotocatalisador (KASHIF e OUYANG, 2009). Em estudo realizado por esses autores a taxa de degradação diminuiu com o aumento do pH com relação a degradação do fenol, a maior eficiência de degradação ocorreu em  $\text{pH} = 5$ .

### 5.3.2 Alcalinidade Total

Alcalinidade é a capacidade de uma água em consumir ou neutralizar ácidos, ou seja, a capacidade de tamponamento da água. Na Figura 23 são apresentados os dados de alcalinidade.

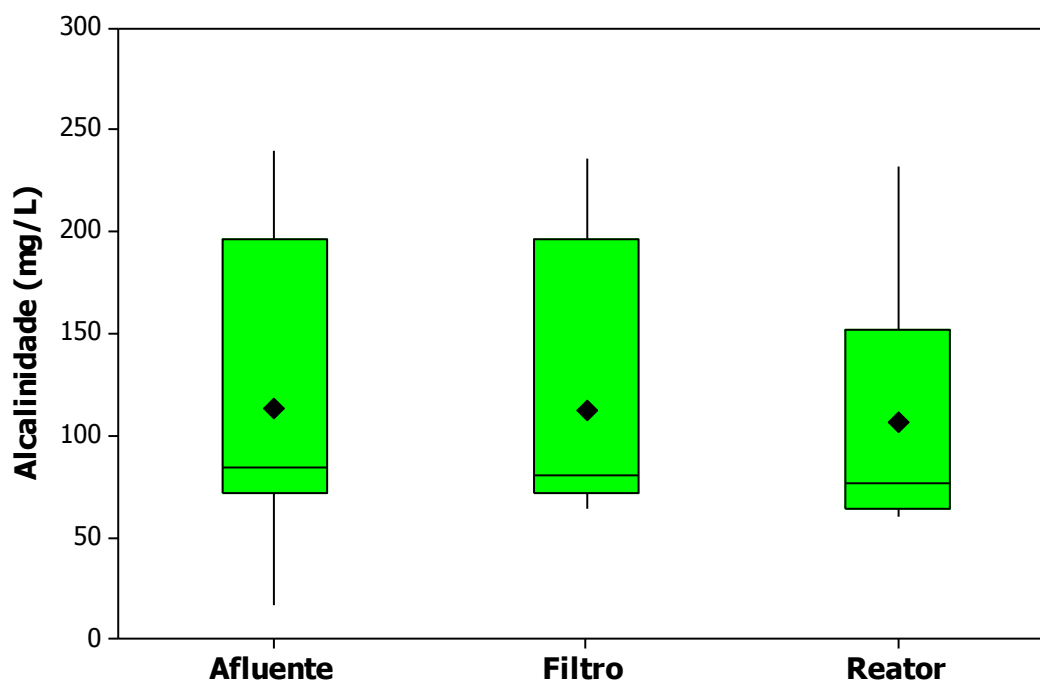


Figura 23. Gráfico de distribuição dos valores da alcalinidade obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator



Observa-se, na Figura 23, que houve uma pequena diferença na alcalinidade total, sendo as médias no afluente, no filtro e no reator de 113,6, 112 e 107 mgCaCO<sub>3</sub>/L, com variação de 222 e 57, 213 e 52, 124 e 47 mgCaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente.

### 5.3.3 Sólidos Dissolvidos Totais

Na Figura 24 pode-se observar o gráfico de sólidos dissolvidos totais.

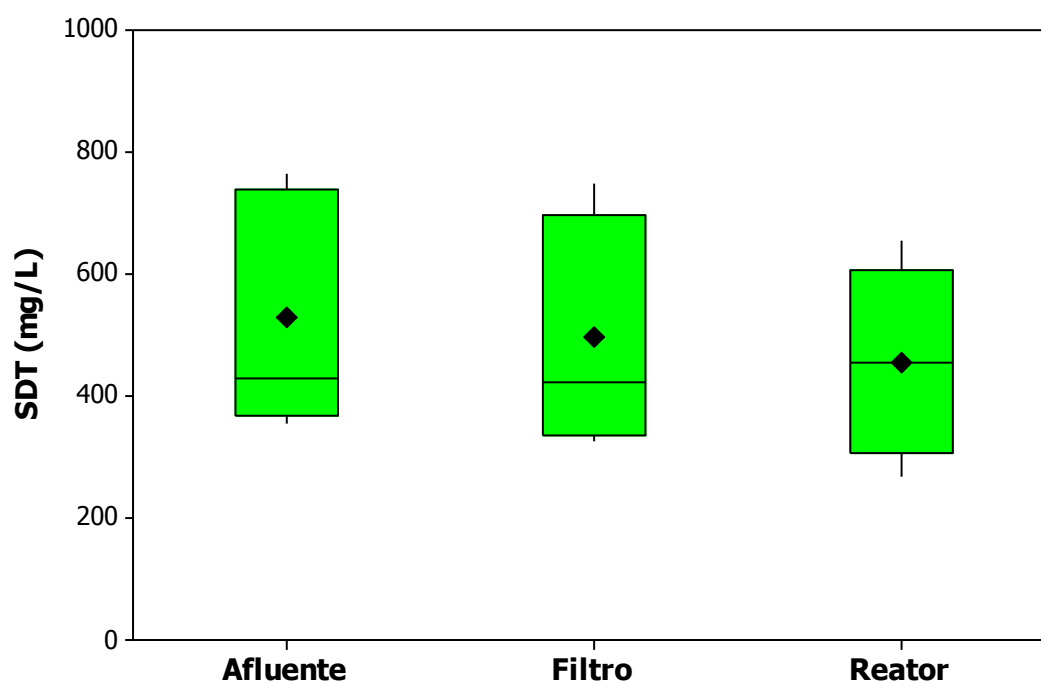


Figura 24. Gráfico de distribuição dos valores de sólidos dissolvidos totais no afluente, efluente do filtro e efluente do reator

Ao observar o gráfico da Figura 24 verifica-se que os valores médios relacionados com os sólidos dissolvidos totais foram de 497 no afluente, 472 no efluente do filtro e 431 no efluente do reator. Pode-se notar que não houve uma boa eficiência de remoção da fração dos sólidos dissolvidos. Isso fica claro quando se observa as médias de eficiências do efluente do filtro (5%) e do efluente do reator (8,7%).

### 5.3.4 Demanda Química de Oxigênio

Na Figura 25 são apresentados os dados de DQO do afluente, do efluente final do filtro e do efluente do reator.

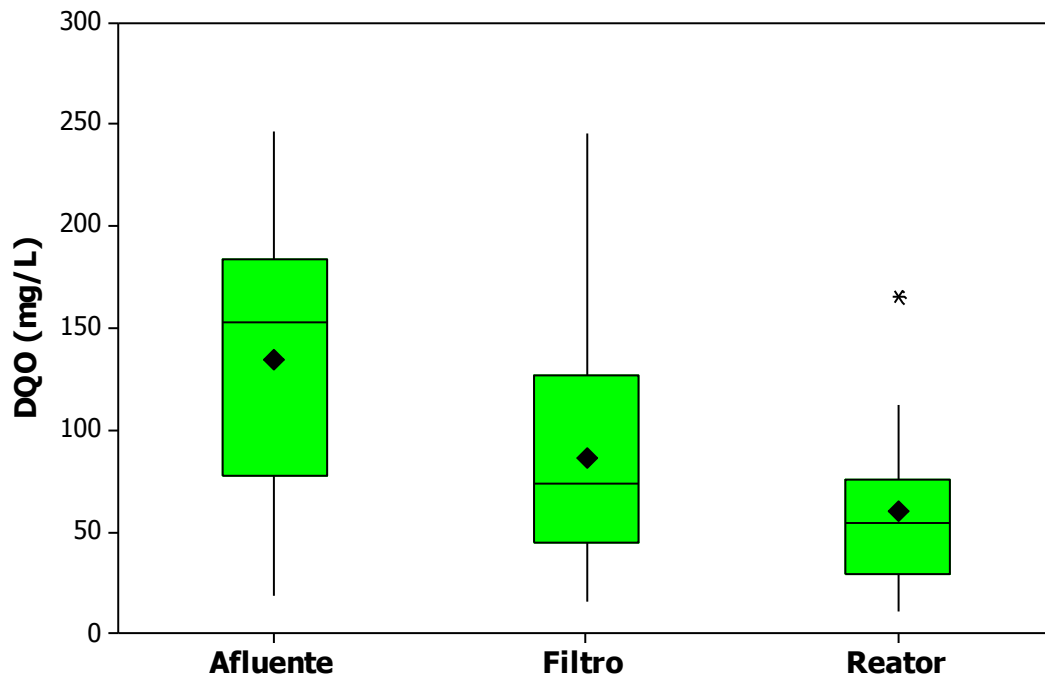


Figura 25. Gráfico de distribuição dos valores de DQO obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator

Os valores médios do afluente relacionados a DQO foi de 134mg/L, no efluente do filtro de 86mg/L e no efluente do reator fotocatalítico de 59mg/L. As eficiências de remoção no filtro foi de 35%, já no reator foi de 31%. E a remoção total foi de 56%. Trabalho realizado por Ferreira (2005) utilizando fotocatalise heterogênea no tratamento de esgoto doméstico proveniente de reator anaeróbio, mostrou remoção média de DQO de 41%. Em seu estudo comparou a eficiência dos processos de fotocatalise heterogênea e fotólise, e concluiu que a fotocatalise heterogênea é mais eficiente na remoção de DQO. Salgado et al. (2009), tiveram remoção de 17% da DQO de um corante Têxtil, 70% da DQO do corante vermelho congo e 80% do corante índigo carmin, aplicando o processo fotolítico.

---

**Resultados e Discussão**

O trabalho de Sauer (2006), tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguidas por adsorção em carvão ativado demonstrou que maior remoção de DQO (81,82%) ocorre no tratamento  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , seguindo em ordem de eficiência pelos tratamentos  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{UV}$ , tratamentos realizados em uma das fases do trabalho que tinha com objetivo comparar a eficiência do processo combinado, fotocatalise (pré-tratamento) seguida por adsorção. Os métodos baseados na destruição química proporcionam a destruição dos poluentes, diferentes daqueles em que apenas uma separação de fases é realizada com o conseqüente problema de disposição final (HERRMANN, 1999).

### 5.3.5 Cor Verdadeira

Os dados sobre cor verdadeira são apresentados na Figura 26. A cor de uma água é conseqüência de substâncias dissolvidas. A alteração da cor na água pode ocorrer por contaminação mineral ou vegetal, sendo que as substâncias dissolvidas refletem o que se chama de cor verdadeira.

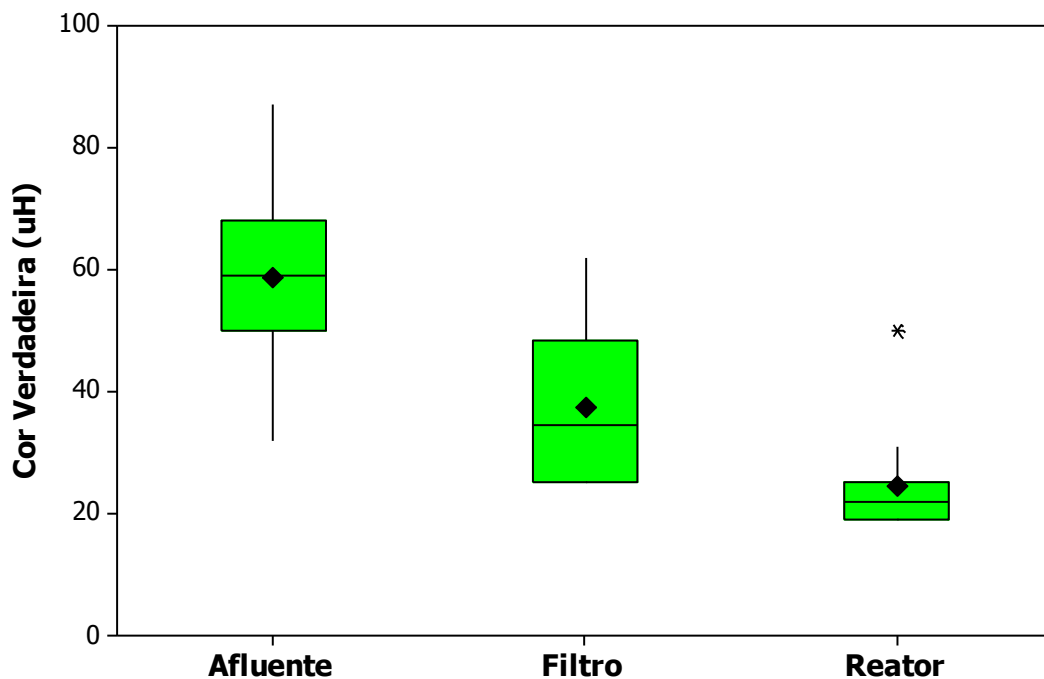


Figura 26. Gráfico de distribuição dos valores de cor verdadeira obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator

Os valores médios do afluente, efuente do filtro e efluente do reator foram de 59uH, 37uH e 25uH. As eficiências de remoção de cor verdadeira foram de 36% no filtro e 34% no reator, sendo a remoção ao final dos dois processos de 58%.

A coagulação, seguida da separação por flotação ou sedimentação são eficientes na remoção do material particulado dos diversos efluentes. No entanto, para remoção de cor e compostos orgânicos é necessário aplicar tratamentos complementares (NOGUEIRA et al., 2007). Portanto, a fotocátalise é uma alternativa complementar na remoção de cor.

SAUER (2006), obteve bons resultados na remoção de cor (superior à 88%) e de compostos aromáticos utilizando o catalisador  $TiO_2/UV$  em suspensão, pH 2,5, após 3 horas.

### **5.3.6 Clorofila a**

Os dados de clorofila *a* são apresentados na Figura 27. A clorofila *a* é um pigmento fotossintético presente nas algas e cianobactérias, que pode ser considerada como uma medida indireta da concentração de células de *M. aeruginosa*.

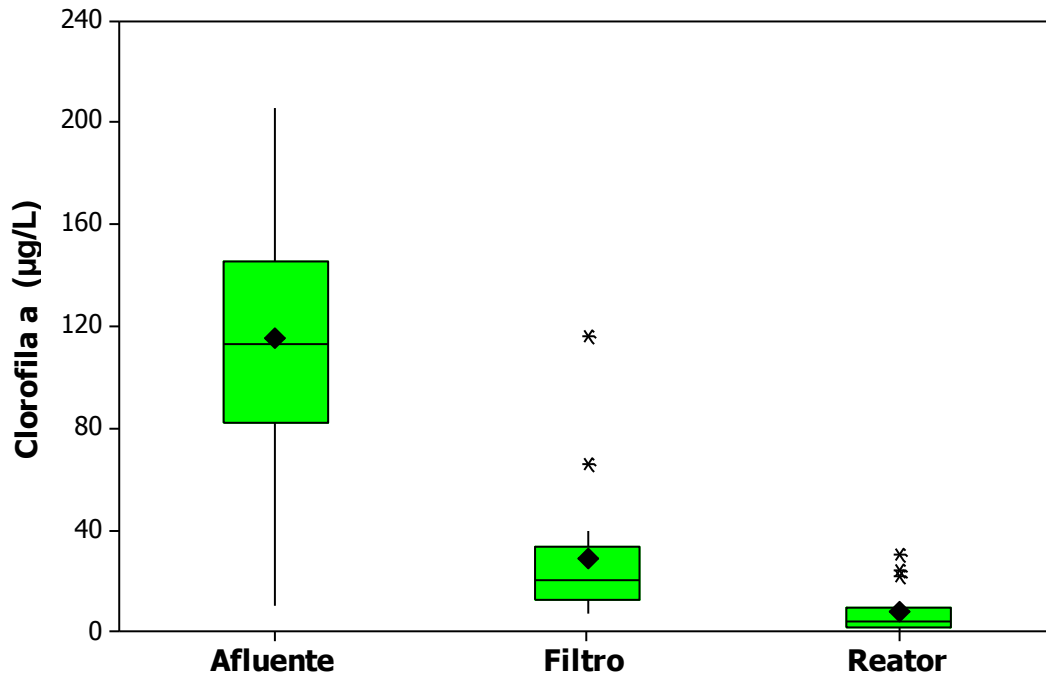


Figura 27. Gráfico de distribuição dos valores de clorofila a obtidos no afluente, efluente do filtro e efluente do reator

Na Figura 27 observa-se que a médias de clorofila a no afluente foi de  $115\mu\text{g/L}$ , no efluente do filtro foi de  $28\mu\text{g/L}$  e de  $7,5\mu\text{g/L}$  no efluente do reator. As porcentagens das eficiências de remoção foram de 75% no filtro e de 73% no reator, e, a eficiência remoção total foi de 93%, revelando boa eficiência de remoção da biomassa de *M. aeruginosa*. Os valores de clorofila a nos efluentes estão dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/2005, para águas de classe I ( $10\mu\text{g/L}$ ) e classe II ( $30\mu\text{g/L}$ ).

### 5.3.7 *Microcystis aeruginosa*

Pode-se observar os dados referentes à densidade de células de *M. aeruginosa* na Figura 28.

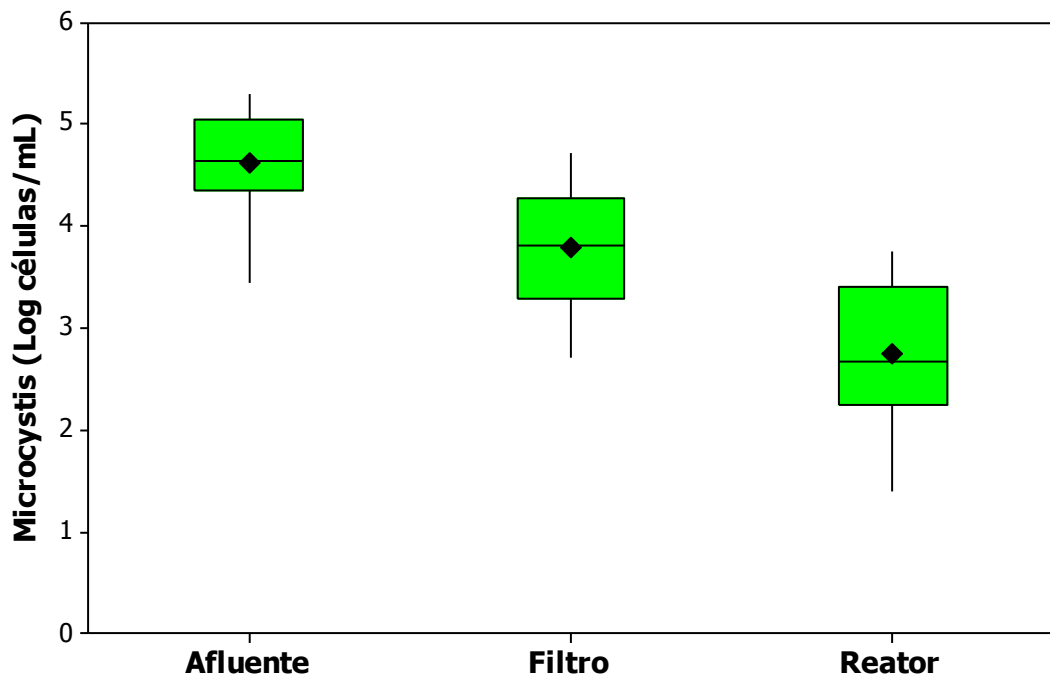


Figura 28. Gráfico de distribuição dos valores de células de *Microcystis aeruginosa* no afluente, efluente do filtro e efluente do reator

Verifica-se que os valores médios do afluente, do efluente do filtro e do efluente do reator foram de 68.793, 12.743 e 1.388mg/L, respectivamente. As eficiências de remoção foram de 81% no filtro e de 89% no reator. Sendo a eficiência total de remoção de 98%.

Alam et al., (2001) utilizando a dose UV-A de 75 mW cm<sup>-2</sup> s afirmam que esta dose é letal para *M. aeruginosa*. Os autores demonstraram que três dias após aplicação da dose UV de 75 mW cm<sup>-2</sup> s, quase todas as células foram destruídas, estas eram mantidas em tubos de ensaio. Verificou-se que a radiação UV pode aumentar a gravidade específica das células e, portanto, pode afetar negativamente a capacidade das células de permanecer em suspensão. Determinaram que é viável do uso de radiação UV na remoção e/ou contenção do florescimento de algas em fontes de água potável, utilizando como organismo teste *Microcystis aeruginosa*.

Observa-se que as densidades de *M. aeruginosa* no efluente do filtro e no efluente do reator estão abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/2005

para águas doces classe I, que é de 20.000 cél/mL ou 2mm<sup>3</sup>/L.E seguem os parâmetros estabelecidos pela portaria nº 518/MS, no que se refere a potabilidade.

A degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos e inorgânicos diversos utilizando a energia solar foi relatada por muitos autores (Neppolian et al., 2002; Sakthivel et al., 2003; Kuo e Ho, 2001). A degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos utilizando irradiação solar pode ser altamente econômica comparada com a utilização de processos de irradiação UV artificial, a qual necessita de energia elétrica substancial (XIAO et al., 2008; NOGUEIRA et a., 2007).

### 5.3.8 Microcistina

Os dados referentes a microcistinas podem ser observados na Figura 29, por meio de gráfico com intervalo de confiança de 95% para média.

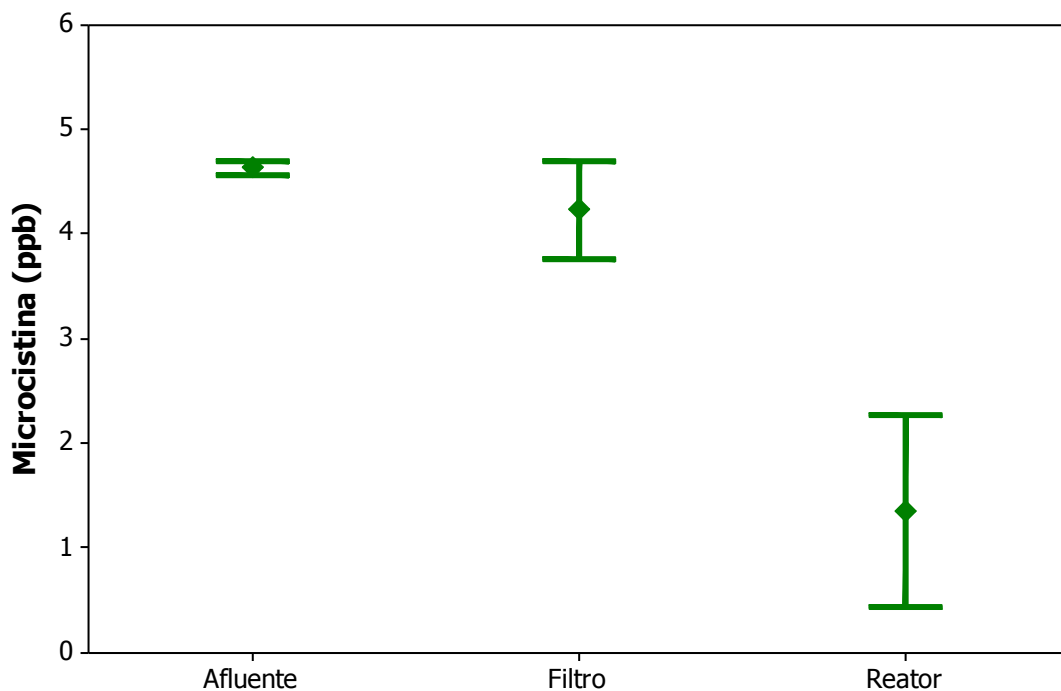


Figura 29. Gráfico de distribuição dos valores de microcistina no afluente, efluente do filtro e efluente do reator

Os valores da concentração de microcistina LR detectados, no afluente, no efluente do filtro e no efluente do reator, respectivamente, foram de 4,64 ppb, 4,23 ppb e 1,35 ppb. As médias revelam que no afluente e efluente do filtro não houve diferenças, mas houve eficiência de remoção no processo fotocatalítico. Vale ressaltar que o valor médio não atinge o padrão estabelecido pela portaria nº 518 que é de 1 ppb, havendo, assim, necessidade de rever os parâmetros operacionais (principalmente tempo de exposição a luz solar e radiação UV) para a remoção de microcistinas.

Com relação as eficiências de remoção foram obtidos 8,8% no filtro e 70% no reator, isso demonstra que o processo de fotocatalise heterogênea é eficiente na remoção de microcistina.

Trabalhos utilizando fotocatalise heterogênea mostraram a destruição da microcistina LR usando o fotocatalisador  $\text{TiO}_2$ . O trabalho de Robertson et al., (1997), demonstrou que o processo é extremamente eficiente, iniciando com altas concentrações de toxinas, que se tornam indetectáveis dentro de 10-40 minutos. As soluções utilizadas foram de microcistina-LR, iluminadas (Lâmpadas xenon UV) e na presença de ar e catalisador  $\text{TiO}_2$  (1%). A destruição foi observada para todas as concentrações utilizadas, até o mais alto nível testado de microcistina (200 mg/L). Demonstraram também que as amostras iluminadas sem a presença de  $\text{TiO}_2$  não exibiam nenhuma degradação. Esse resultado mostra a importância da presença do catalisador na eficiência do processo.

A remoção de microcistina LR, YR e YA de água contaminada foi investigada através do reator fotocatalítico "falling film", com injeção de oxigênio, radiação UV e  $\text{TiO}_2$  e demonstrou que as microcistinas foram rapidamente decompostas (SHEPHARD et al, 1999). A decomposição seguiu cinética de primeira ordem de reação com uma meia-vida de menos de 5 minutos com o reator funcionando em modo de circuito fechado (ibid).



## 6 CONCLUSÕES

O processo de fotocatalise heterogênea com luz artificial foi eficiente na remoção de DQO, cor verdadeira, clorofila *a*, de células de *M. aeruginosa* e turbidez. Todos os tratamentos se mostraram eficientes, mas o T3, com 2 horas de duração e pH 9,0 foi melhor, principalmente pela maior eficiência de remoção de DQO, clorofila *a* e *M. aeruginosa*. Dos fatores estudados nenhum apresentou efeito estatisticamente significativo na remoção dos parâmetros em estudo. Com exceção do tratamento T2, todos os demais forneceram valores das variações limites dos VMP da Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde para o número de células de *M. aeruginosa*. A primeira etapa do processo foi considerada importante, uma vez que determinou o melhor tempo de exposição à radiação (2h) e o melhor valor de pH (9,0) para o processo.

Quando se utilizou o reator com luz solar com 2 horas a remoção de SDT tanto no filtro como no reator, não foram eficientes, sendo no filtro 3% e no reator 8,7% de eficiência. As eficiências de remoção de DQO foram de 35% no filtro e 31% no reator, já a de cor verdadeira foram de 36% no filtro e 36% no reator fotocatalítico. Os resultados comprovam que com relação a esses parâmetros o uso da fotocatalise com luz solar foi menos eficiente que a artificial.

O emprego da fotocatalise heterogênea usando radiação solar, nas condições estudadas, mostrou-se eficiente em relação à remoção de clorofila *a* (76%) e de células de *Microcystis aeruginosa* (89%).

O processo de fotocatalise heterogênea apresenta grande potencial para o tratamento de água contendo cianobactérias e cianotoxinas. Entretanto é imprescindível o reajuste dos parâmetros operacionais, principalmente o tempo de exposição à luz solar e radiação UV para remoção de microcistina. Dessa forma, é importante a realização de novos estudos que indiquem limites seguros para utilização da fotocatalise heterogênea na remoção de microcistina, para que esta não ofereça risco e suas concentrações não ultrapassem os limites (VMP) estabelecidos pela portaria 518/04-MS.

---

**REFERÊNCIAS**

ALAM, M. Z. B.; OTAKI, M.; FURUMAI, H.; OHGAKI, S. Direct and indirect inactivation of *Microcystis aeruginosa* by UV-Radiation. **Water Research**. [S.l.] n. 4. v.35, 2001

AMORIN, A. M. G. **Acumulação e Depuração de Microcistinas por *Mytilus Galloprovincialis* Lamarck**. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Portugal. 69p. 1997.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today** . n 53, p. 51-59, 1999.

AZAN, A.; HAMID, A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C. I. acid orange 7 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, 2006.

APHA, AWWA. WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 15ed. Washington, DC. American Public Health Association. American Water Works Association, Water Pollution control Federation, 1998.

AZEVEDO, S. M. F.O. **Toxinas de cianobactérias: causas e conseqüências para a Saúde Pública**. Medicina On Line, v.1, Ano 1, n.3 . jun/ago/set. 1998.

AZEVEDO, S. M.F.O; MAGALHÃES. Metodologia para quantificação de cianotoxinas. In: PÁDUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

AZEVEDO, S. M. F. O.; GOMES, L. N. L. Técnicas de manejo e pré-tratamento no manancial. In: PÁDUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

BARACUHY, C. E. P. **Efeito bactericida da luz solar e de lâmpada ultravioleta usando TiO<sub>2</sub> sobre diferentes materiais suportes**. Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Civil da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2007.

BELL, S. G.; COOD, G. A. **Cyanobacterial Toxins and Human Health**. Rev. In Med. Microbiol. 5 (4), 1994.

---

**Referências**

BILGI, S.; DEMIR, C. Identification of photooxidation degradation products of C. I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry. **Dyes and Pigments**, v. 66, 2005.

BISCHOFF, H. W. & BOLD, H. C. Physiological studies. IV. **Some algae from Enchanted Rock and related algae species**. University of Texas Publications, v. 6318, p. 1-95, 1963.

BLANCO-GALVEZ, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; RODRÍGUEZ, S. M. Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview. **J. Sol. Energy Eng.** v. 129, Fev. 2007.

BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic detoxification with the Thin-Film Fixed-Bed Reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO<sub>2</sub>-photocatalyst. **Solar energy**, v. 56, 1996.

BOUVY, M.; MOLICA, R.; OLIVEIRA, S.; MARINHO, M.; BEKER, B. Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (*Cylindropermopsis raciborskii*) in a shallow reservoir in the semi-arid region of northeast Brazil. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 20, p. 285-297, 1999.

BRANDÃO, C. C. S.; MORDADO, R. I.; BASTOS, R. K. X.; TANGERINO, E. P. Tratamento de águas e remoção de cianobactérias e cianotoxinas. In.: PADUA, V. L. **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. 152-183p

BRAGA, B.; HESPANHOL, I; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N. e EIGER. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2007.

BRASIL. **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 portabilidade, e das outras providências. In: Diário Oficial da União, n.59, p.166-176, Seção I. 26 de março 2004.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde/FUNASA. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção em água para consumo humano**. – Brasília: 2003.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006, 212p.

\_\_\_\_\_. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 308**. Brasília, 2002.

\_\_\_\_\_. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Censo, 2000.

BRITO, D. F.; **Avaliação da Fotocatálise Heterogênea na Remoção de Material Orgânico de Águas Eutrofizadas**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental-UEPB, 2009.

BURSILL, D. Drinking water treatment – Understanding the processes and meeting the challenges, water science and technology. **Water Supply**, v. 1, p. 1-7, IWA Publishing and the authors, 2001.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S. A.; SANTOS, A. C. A. **Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais**. São Carlos, Rima, 2006.

CAMPINAS, M.; RIBAU TEIXEIRA, M.; LUCAS, H.; ROSA, M. J.. **Previsão da capacidade de remoção de cianobactériase cianotoxinas na ETA de alcantarilha** . In Actas do 10º Encontro Nacional de Saneamento Básico. Associação Portuguesa de Saneamento Básico. Universidade do Minho, 16-19 de Setembro 2002.

CARMICHAEL, W.W. The toxins of cyanobacteria. **Scientific American**. New York v. 270, n.1, p 78-86, 1994.

CARMICHEL, W.W. Cyanobacteria Secondary Metabolites – the Cyanotoxins. **Journal of Applied Bacteriology**, v. 72, p. 445-459, 1992.

CARNEIRO, T. e LEITE, F. **Cianobactérias e suas toxinas**. São Paulo. 2007

CAVALCANTE-SILVA, E.; HEREMAN, T. C., BUCH, B., GOUVÊA-BARROS, S., ARTHUR, V., BITTENCOURT-OLIVEIRA, M. C. , ARRUDA-NETO, J. D. T. **Controle populacional de cianobactérias tóxicas através de radiação gama integrada a agentes físicos exógenos**. In: IX Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. 2004

CARVALHO, L. R de. Cianotoxinas. . In: SANT'ANNA, C. L. et al. **Identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras**. Rio de Janeiro: Interciência. 2006.

CARVALHO, S. M. de C.; PEREIRA, M. de O.; SAMPAIO, M. B.; XIMENES, M. C A.; QUEIROZ, S. R. de M. **Primeiro relato de floração tóxica de *Microcystis aeruginosa* no Estado do Ceará.** In.: anais do 25 Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental/ABES, 2009.

CEBALLOS, B. S. O.; AZEVEDO, S. M. F. O.; BENDATE, M. M. A. Fundamentos biológicos e ecológicos relacionados às cianobactérias. In: PADUA, V. L. **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano.** PROSAB 4, Rio de Janeiro – RJ , 2006.

CEBALLOS, B. S. O.; DANIEL, L. A.; BASTOS, R. K. C. X. Tratamento de água para consumo humano: panorama mundial e ações do PROSAB. In.: PADUA, V. L. **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano.** Rio de Janeiro: ABES, 2009. 392p.

CHAVES, P. F.; ROCHA, S. B. DE L.; 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. In.: **Oecol. Bras.**, 13(2): 319-328, 2009

CHEN, J. e XIE, P. Tissue Distributions and Seasonal Dynamics of the Hepatotoxic Microcystins-LR and -RR in two Freshwater Shrimps, *Palaemon modestus* and *Macrobrachium nipponensis*, from a Large Shallow, Eutrophic Lake of the Subtropical China. **Toxicon.** 2005; 45:615-625.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. **Toxic Cyanobacteria in Water: A Guide to their Public Health Consequences, Monitoring and Management.** E e FN Spon on behalf of WHO, London, 416 pp., 1999.

CHORUS, I. **Cyanotoxins: occurrence, causes, consequences.** Berlin: Springer. 2001.

CHIOU, C. H; WU, C. Y; JUANG, R. S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 322-329, 2008.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise.** 1.ed. [S.l.], Ed. Universidade de São Paulo, 1981.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** In.: Métodos alternativos de desinfecção da água. PROSAB. São Paulo: Rima, 2004.

- 
- DI BERNADO, L.; DANTAS, A. Di B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. Ed. São Carlos: RiMa, 2005.
- DI BERNARDO, L. **Algas e suas influências na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. Ed. ABES, Rio de Janeiro, 1995. 181p.
- ESTEVES, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.
- FALCONER, I.R. Tumor promotion and liver injury caused by oral consumption of cyanobacteria. **Environmental Toxicology and Water Quality**, New York, v.6, n.2, p.177-184, May. 1991.
- FALCONER, I.R.; BURCH, M.D.; STEFFENSEN, D.A.; CHOICE, M. & COVERDALE, O.R. Toxicity of the blue-green algae (Cyanobacterium) *Microcystis aeruginosa* in drinking water to growing pigs, as an animal model for human injury and risk assessment. **Environmental Toxicology and Water Quality**. Inter. 1994.
- FALCONER, I. A. **An overview of problems caused by toxic blue-gree algae (cyanobacteria) in drinking and recreation water**. Environmental Toxicology, Hoboken, v.14, n.1, p.5-12 feb, 1999.
- FERREIRA, I. V. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2005.
- FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com Tio<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, out/dez 2004.
- FIGUEIREDO, M.C.B.; TEIXEIRA, A.S.; ARAÚJO, L.F.P.; ROSA, M.F.; PAULINO, W.D.; MOTA, S.; ARAÚJO, J.C. Avaliação da vulnerabilidade ambiental de reservatórios à eutrofização. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, n.4, Rio de Janeiro out./dez. 2007.
- FITZGERALD, D. J.; CUNLIFE, D. A.; BURCH, M. D. Development of health alerts for cyanobacteria and related toxins in drinking water in south of Australia. **Environmental Toxilogy**, Hoboken, v.14, n.1, p. 203-209, feb, 1999.
- FRANCO, E. S.; LIRA, V. M. de. PORDEUS R. V.; LIMA, V. L. A. de.; NETO, J. D.; AZEVEDO, C. A. V. de. Diagnóstico socioeconômico e ambiental de uma microbacia no Município de Boqueirão – PB. **Revista de Engenharia Ambiental**. Espírito Santo do Pinhal, v. 2, n. 1, p. 100-114, jan/dez 2005.
-

---

*Referências*

- GÁLVEZ, J.; RODRIGUES, S.M.; GASCA, C.A.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. (2001a). Purificación de agua por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, RED CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap 3, p. 51-76.
- GÁLVEZ, J.; RODRIGUES, S.M.; PERAL, J.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A.I. (2001b). Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, RED CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap 11, p. 243-66.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B.; (2004) A review of imperative technologies for wastewater treatment In: **oxidation Technologies at ambient conditions**. Advances in Environmental Research, v.8, p. 501-551.
- GRAHAM, L.E; WILCOX L. W. **Algae. Upper Saddle River**, NJ:Prentice Hall. 2000.
- HAIDER, S.; NAITHANI, V.; VISWANATHAN, P. N.; KAKKAR, P. Cyanobacterial toxins: a growing environmental concern. **Chemosphere**, 52, 1-21. 2003.
- HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.
- HELLER, L. Abastecimento de água, sociedade e ambiente. In: HELLER, L.; PADUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006, p. 29-61.
- HERRMANN, J. M.; (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129.
- HIMBERG , K.; KEIJOLA, A.M.; HSVIRTA, L.; H. 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**, v. 29 p. 979–984, 1999.
- HITZFELD, B. C.; HÖGER, S. J.; DIETRICH, D. R. Cyanobacterial Toxins: Removal during Drinking Water Treatment and Human Risk Assessment. In.: **Environmental Health Perspectives Supplements**, v.108, n. 1, March, 2000.
- HÖGER, S.; DIETRICH, D.; HITZFELD, B. Effect of ozonation in drinking water treatment on the removal of cyanobacterial toxins [Abstract]. **Toxicol Science**, v. 48 p. 33, 1999.

- 
- HUNG, Wen-Chi; CHEN, Yu-Chun; CHU, Hsin; TSENG, Ting-Ke. **Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> and Fe/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane** Applied Surface Science 255 (2008) 2205–2213. journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)
- HUSZAR, V. L. M.; SILVA, L.H. S.; MARINHO, M.; DOMINGOS, P.; SANT'ANNA, C. L. Cyanoprokaryonte assembleges in eight productive tropical Brazilian waters. **Hydrobiologia**, v. 424, p. 67-77, 2000.
- HUMPAGE, A. R. e FALCONER, I. R. Microcystin-LR and liver tumor promotion: effects on cytokinesis, ploidy and apoptosis in cultured hepatocyte. **Environmental Toxicology** 14(1), p. 61-75, 1999.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2008. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. acesso em: 24 de fevereiro.
- ITO, E.; KONDO, F.; TERAOKA, K. e HARADA, K. **Neoplastic nodular formation in mouse liver induced by repeated intraperitoneal injections of microcystin-LR**. Toxicon 35 (9): 1453 – 1457, 1997.
- JARDIM, F. A.; MOREIRA, A. A.; BRAGA, J. M. S.; AZEVEDO, S. M. F. O., **Avaliação preliminar da ocorrência e toxicidade de cianobactérias em amostras de séston**. In: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental; AIDIS. Desafios para o saneamento ambiental no terceiro milênio. Rio de Janeiro, ABES, 1999, P.1-10 Ilus., tab CEPIS – 034864.
- JARDIM, F. A.; MOREIRA, A. A.; SANTOS, D. M.; PIMENTA, M. C. A.; GIANI, A. **Avaliação Química das Florações de Cianobactérias- uma ferramenta útil para o monitoramento**. In anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
- JOCHIMSEN, E. M. Liver failure and death after exposure to microcystins at a haemodialysis center in Brazil. **New England Journal of Medicine**, Waltham, v.338, n.13, p.873-878.
- JONES, J. G. **A Guide to methods for estimating microbial numbers and biomass in fresh water**. Lodon, freshwater Biological Association. n. 39, 1979.
- KANKAANPAA, HT.; HOLLIDAY, J.; SCHRODER, H.; GODDARD, TJ.; FISTER, R. Von; CARMICHAEL, W. W. Cyanobacterial and prawn farming in Norten New South Wales, Autralia- a Case study on Cyanobacteria Diversity and Hepatotoxin Bioaccumulation. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 203 p. 243-256, 2005.



---

KASHIF N.; OUYANG F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenolin aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21 p. 527–533, 2009.

KEIJOLA, A.M. ; HIMBERG, K.; ESALA, A. L.; K. SIVONEN, K.; HIISVIRTA, L. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot-scale experiments, **Toxic. Assess**, v. 3, p. 643–656, 1988.

KOMÁRKOVÁ, J.; LAUDARES-SILVA, R.; SENNA, P. A. C.; Extreme morphology of *Cilindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanobacteria) in Lagoa do Peri, a freshwater coastal lagoon, Santa Catarina, Brasil. **Algological**, v. 94, p. 207-22, 1999.

KOMÁREK, J.; KOMÁRKOVA, J. Review of the European Microcystis morphospecies (Cyanoprokaryotes) from nature. Czech **Phycology Olomoue**, v.2, p.1-24, 2002.

KOTAK, B.G. et al. Variability of the hepatotoxina microcystin-LR in hypereutrophic drinking water lakes. **Journal of Phycology**, v. 31 (1), p. 148-163, 1995.

KURODA, E. K. TAKENAKA, R. A.; ROCHA, O.; BERNADO, L. D. **Remoção de células de *Microcystis spp.* e Microcistina por dupla filtração, oxidação e adsorção**. In. Anais do 24<sup>o</sup> Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

KURODA, E. K.; TROFINO, J. C.; BERNADO, L. D. **Efeito da oxidação de águas contendo *Microcystis spp.* e Microcistinas com cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio por meio de ensaios de bancada**. In. Anais do 24<sup>o</sup> Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

KUO, W.S; HO, P.H., 2001. **Chemosphere** , v. 45, p. 77.

LANGE, W. Speculations on a Possible Essential Function of the Gelatinous Sheath of Blue-Green Algal. **Can. J. Microbiol**, v. 22, p. 1181-1185, 1979.

LAWTON L.; ROBERTSON P. K. J.; CORNISH B. J. P. A.; JASPARS M. Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation. **Environmental science e technology**. 2003, vol. 33, n<sup>o</sup>5, pp. 771-775.

LEHTIMÄKI J, SIVONEN K, LUUKAINEN R, NIEMELÄ SI. The effects of incubation time, temperature, light, salinity, and phosphorus on growth and hepatotoxin production by Nodularia strains. **Arch Hydrobiol**, v. 130, p. 269-282, 1994.

LEPISTÖ L, LAKTI K, NIEMI J. Removal of cyanobacteria and other phytoplankton in four Finnish waterworks. **Algolog Studies**, v. 75 p. 167-181, 1994.

---

**Referências**

LI, X. Y.; CHUNG, I. K.; KIM, J. I.; LEE, J. A. Subchronic Oral Toxicity of Microcystin in Common Carp (*Cyprinus carpio* L.) Exposed to Microcystin under Laboratory Conditions. **Toxicol**, v. 44, p. 821-827, 2004.

LI, X. Yu.; LIU, Y. D.; SONG, L. R. Cytological Alterations in Isolated Hepatocytes from Common Carp (*Cyprinus carpio* L.) Exposed to Microcystin-LR. **Environ Toxicol**, v. 16, p. 517–522, 2001.

LITTER, M. **Heterogeneous photocatalysis (Review)**. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 23, 1999.

LIU, Y.; SONG, L.; LI, X.; LIU, T. The toxic effects of microcystin-LR on embryo-larval and juvenile development of loach, *Misgurnus mizolepis* Gunther. **Toxicol**, v. 40, p. 395-399, 2002.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEI, N. Y.; TABRIZI, N. S.; Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dye in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295 p. 159–164. Elsevier, 2006.

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

MINILLO, A. **Análise da distribuição, densidade e toxicidade de florações de cianobactérias e suas toxinas nos reservatórios de médio e baixo nível (SP) e relação com as características limnológicas do sistema**. Tese- Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos-SP. 2005.

MINILLO, A.; MESQUITA, E. A. C.; MENAIA, J. A. G. F.; TANGERINO, E. P. **Avaliação do potencial de remoção de microcistinas da água em tratamento utilizando-se filtros de carvão com atividade biológica**. In. Anais do 24<sup>o</sup> Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

MINILLO, A. **Concentração de Toxinas e o Efeito das Variáveis Climáticas e Ambientais sobre a Ocorrência das Florações de *Microcystis Aeruginosa* (Cyanoprokaryota) – Kütz. Emend Elenkin – no Estuário da Lagoa dos Patos, RG**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande-RS, 2000.

MOLICA, R.J.R. **Efeitos da intensidade luminosa no crescimento e produção de microcistinas em duas cepas de *Microcystis aeruginosa* (Cyanophyceae)**. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Vegetal. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1996.

- MOLICA, R. J. R.; OLIVEIRA, E. J. A.; CARVALHO, P. V. V. C.; COSTA, A. N. S. F.; CUNHA, M. C. C.; MELO, G. L.; AZEVEDO, S. M. F.O. Occurrence of saxitoxins and anatoxin-a (s) like anticholinesterase in a Brazilian drinking water supply. **Harmful Algal**, v. 4, p. 743-753, 2004.
- MONTAGNOLLI, W.; ZAMBONI, A.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; YUNES, JS. Acute effects of *Microcystis aeruginosa* from the Patos lagoon estuary, southern Brazil, on the microcrustacean *Kalliapseudes shubartii* (Crustácea: Tanaidacea). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 46, p.463-469, 2004.
- MULLER, C. C.; ANDRADE, H. M. S.; CYBIS, L. F. **Avaliação da remoção de microcistina utilizando carvão ativado pulverizado em água de abastecimento público**. In. Anais do 24º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**, Quím. Nova. vol.21, n.1, pp. 69-72 1998.
- NOGUEIRA, R. F.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. da.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- NEPPOLIAN, B.;CHOI, H. C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V.; 2002. **Chemosphere** , v. 46, 1173.
- OLIVEIRA, J. M. B. de. **Remoção de *cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e flotação**. Dissertação. Mestrado em tecnologia ambiental e recursos hídricos.Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia de Universidade de Brasília. 2005.
- PADUÁ, V. L.; In.: HELLER, L. e PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.
- PEARSON, L. A; NEILAN B. A. **The molecular genetics of cyanobacterial toxicity as a basis for monitoring water quality and public health risk**. Curr Opin Biotechnology, doi:10.1016/j.copbio 2008.
- POURIA, S. **Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil**. The Lancet, London, v. 352, n. 9121, p.21-26, jul, 1998.
- QIN, Hao-Li; GU, Guo-Bang; LIU, Song. Preparation of nitrogen-doped titania using sol-gel technique and its photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v.112, p. 346-352, 2008.

- RAPALA, J.; SIVONEN, K.; LYRA, C. ; NIEMELA, S. L. Variation of microcystins, cyanobacterial hepatotoxins. In *Anabaena* spp. as a function of growth stimuli. **Appl Environ Microbiol** v. 63, p. 2206–2212, 1997.
- REBOUÇAS, A. C.; BRAGA B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil**. 3. ed. Editora Escrituras, 2006.
- REVIERS, Bruno de. **Biologia e filogenia das algas**. Porto Alegre: Artemed, 280p. 2006.
- ROBERTSON, P. J. K.; LAWTON, L. A.; MUNCH, B.; ROUZADE, J. Destruction of cyanobacterial toxins by semiconductor photocatalysis. **Chemical Commun**, p. 393-394, 1997.
- RODRIGUES, C. P.; ZIOLLI, R. L. ; GUIMARAES, J. R.. Inactivation of *Escherichia coli* in water by TiO<sub>2</sub>-assisted disinfection using solar light. **J. Braz. Chem. Soc.** [online]. 2007, v. 18, nº. 1. <http://www.scielo.br/scielo>.
- RODRIGUEZ, S. M.; BLACO-GALVEZ, J.; RUBIO, M. I. M.; IBÁÑEZ, P. F.; GERNJAK, W.; ALBEROLA, I. O. **Treatment of chlorinated solvents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant**. Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), Carretera Senés, km 4. 04200 Tabernas (Almería), Spain, 2004.
- ROSITANO J.; NICHOLSON, B. **Water Treatment Techniques for the Removal of Cyanobacterial Toxins from Water 2/94**. Salisbury, S.A., Australia:Australian Centre for Water Quality Research, 1994.
- SÁ, J. C. **Influência das características da camada filtrante e de taxa de filtração na eficiência da remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina na filtração lenta em areia**. Tese de doutorado. Centro de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Brasília-DF, abril/ 2006.
- SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; ROGRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, jan/mar, 2009.
- SANT'ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P. Identificação e Ilustração dos principais gêneros. In: SANT'ANNA, C. L. **Identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras**. Rio de Janeiro: Interciência. 2006.

---

**Referências**

- SANT' ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P. Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**, v. 71, p. 359-385, 2000.
- SAKTHIVEI, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M. V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V.. **Sol. Energy Mater. Sol. Células** v. 77, p. 65, 2003.
- SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente Têxtil**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, fev. 2002.
- SAUER, T. **Tratamento de Efluentes de Curtume através do Processo Combinado de Degradação Fotocatalítica seguidas por Adsorção em Carvão Ativado**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico. UFSC- SC, 2006.
- SENOGLES, P. J. et al. Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation. **Water Research**, v. 35, n. 5, p. 1245 – 1255, 2001.
- SENOGLES, P.; SMITH, M. & SHAW, G. Physical, chemical and biological methods for the degradation of the cyanobacterial toxin, cylindrospermopsin. In: **Proceedings of the Water Quality Technology Conference**, November 10-14, Seattle, Washington, USA. 2002.
- SETTI, A. A. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica; Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas. 2.ed. 2000.
- SHEPHARD, G. S.; STOCKENSTROM, S.; VILLIERS, D. DE.; ENGELBRECH, W. J.; SYDENHAM, E. W.; WESSELS, G. F. S. Photocatalytic degradation of cyanobacterial microcystin in water. **Toxicon**, v. 36. n 12. p. 1998.
- SOUZA, R. C. R. Introdução. In: SANT'ANNA, C. L. et al. **Identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras**. Rio de Janeiro: Interciência. 2006
- SIRTORI, C. **Estudo da potencialidade do processo fotoeletroquímico para remediação de águas contaminadas por cianobactérias**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual do Paraná, Curitiba, 2006.

---

**Referências**

SIVONEN, K. e JONES, G. **Cyanobacterial toxins**. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (ed.). *Toxic cyanobacteria in water*. London: E e FN Spon. p. 41-112. 1999.

TAVARES, L.H. S. e ROCHA, O. **Produção de Plâncton (Fitoplâncton e Zooplâncton) para Alimentação de Organismos Aquáticos**. São Carlos: Rima, 2003.

TRAVERSO, H. P. **Água y salud em América Latina y el Caribe: Enfermedades infecciosas transmitidas por el agua**. In: ILSI Press. *La Calidad del Agua Potable en América Latina. Poderación de los Riesgos Microbiológicos contra los Riesgos de los Subproductos de la Desinfección Química*. Washington, DC. 222p.1996

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. Caderno Temático v. 3. Laboratório de Química Ambiental. Instituto de Química, universidade Estadual de Campinas, 2004.

TEXEIRA, M. da G. L. C.; COSTA, M. da C. N.; CARVALHO, V. L. P. de; PEREIRA, M. dos S.; HAGE, E. **Gastroenteritis epidemic in the área of the Itaparica – Bahia, Brazil**. Artigo no Bulletin of the Pan American Health Organization, vol. 27, n -3, 1993.

TSUJI, K.; WATANUKI, T.; KONDO, F.; WATANABE, M. F.; SUZUKI, S.; NAKAZAWA, H.; SUZUKI, M.; UCHIDA, H.; HARADA, K-I. Stability of microcystins from cyanobacteria—II. Effect of UV light on decomposition and isomerization. **Environmental science e technology**. 1995

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. São Carlos/SP: RIMA, 2003.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. Eutrophication of lakes and reservoirs: a coparative analysus, case studies, perspectives. In: CORDEIRO-MARINO, M. et al. **Algae and environment: a general approach**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Ficologia. 1992.

TUNDISI, J.G. **Limnologia no século XXI: perspectivas e desafios**. **International Institute of Ecology**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE LIMNOLOGIA, 7., 1999, Florianópolis. *Resumos...* Florianópolis: UFSC. p.24. 1999.

TUNDISI, J. G; MATSUMURA-TUNDISI, T. Represas Artificiais. In:\_\_\_\_\_. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008, 631p.

UTERMÖHL, H. Zur vervollkommer der quantitativen phytoplankton methodik. **Mitt it Verein. Theor. Angew. Limnol**, 9: 1-38. 1958.

---

**Referências**

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and indigo carmine. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 1, 2001.

VOLLENWEIDER, R. A. **Eutrophication: a global problem**. Water Qual. Bull. 6. pp.59-62. 1981.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFMG, 1996.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. Editora do Depto. De Eng. Sanitária UFMG. Belo Horizonte, 243p. 1995.

VIERA, J. M. S. **Toxicidade de cianobactérias e concentração de microcistinas em uma represa de abastecimento público da região amazônica do Brasil**. Tese. São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Ciências Biomédicas, 2002. 177p.

XIAO, Q.; ZHANG, J.; XIAO, C.; SI, Z.; TAN, X. Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped. **Solar Energy** , v. 82 p. 706–713, 2008.

WATANABE, M. F.; TSUJI, K.; WATANABE, Y.; HARADA K. I.; SUZUKI M. Release of hepatotoxin (microcystin) during the de- composition process of *Microcystis aeruginosa*. **Natural Toxins**, v.1, p. 48–53, 1992.

WHITTON, B. A.; POTTS, M. Introduction to cyanobacteria. In: WHITTON, B. A.; potts, M. (ed.). **The ecology of cyanobacteria**. Dordrecht: Kluwer Academic. 2000.

[www-cyanosite.bio.purdue.edu](http://www-cyanosite.bio.purdue.edu); acesso em 15 de setembro de 2009.

[www.cb.ufrn.br/~letma/img/floracao2.jpg](http://www.cb.ufrn.br/~letma/img/floracao2.jpg); acesso em 15 de setembro de 2009.

YASSUMOTO, L.; OSAJIMA, J. A.; TAKASHIMA, K.. **Efeitos de oxidantes e sais inorgânicos na degradação fotocatalítica do herbicida imazetapir mediada por dióxido de titânio**. Eclét. Quím., São Paulo, v. 32, n. 1, 2007.

YOO, R. S.; CARMICHAEL, W. W.; HOEHN, R. C.; HRUDEY, S. E. **Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins: A resource Guide**. AWWA Research Foundation and American Water Works association, Denver, E.U.A, 1995.

YOGI, F.; TAVARES, M. B.; TANGERINO, E. P. **Avaliação da cor verdadeira na coluna de manta de lodo da filtração em múltiplas etapas (FIME) em ensaios com e sem aplicação de cianobactérias**. XXXI Congresso Interamericano AIDIS, Chile, outubro, 2008.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova** [online] v.21, n.3, p. 319-325, 1998.

## APÊNDICE A

### Meio Basal “Bold’s”

Utilizado para cultivo de cianobactérias e algas verdes de águas naturais (BISCHOFF e BOLD, 1963). O meio de cultura foi preparado a partir de 6 soluções de macronutrientes e 4 soluções de micronutrientes.

Inicialmente foram preparadas as seis soluções de estoque de macronutrientes em água destilada, cada uma contendo um dos seguintes sais em 400mL:

Solução 1: Na NO<sub>3</sub> - 10g (290mM) em 400mL de água destilada

Solução 2: CaCl<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O - 1g (17mM) em 400mL de água destilada

Solução 3: MgSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O - 3g (30 mM) em 400mL de água destilada

Solução 4: K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> - 3g (43 mM) em 400mL de água destilada

Solução 5: KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - 7g (129mM) em 400mL de água destilada

Solução 6: NaCl - 1g (27mM) em 400mL de água destilada

Em seguida foram preparadas as soluções de micronutrientes, conforme abaixo:

Solução A: 50g de Na<sub>2</sub>EDTA (134mM) e 31g de KOH (553mM) foram dissolvidos em 1 litro de água destilada;

Solução B: 4,98g de FeSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O (18mM) foram dissolvidos em 1 litro de água acidificada (água acidificada: 1,0mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dissolvido em 1 litro de água destilada);

Solução C: 11,42g de H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> (184mM) foram dissolvidos em 1 litro de água destilada;

Solução D: foram dissolvidos em 1 litro de água destilada as seguintes quantidades de elementos traço:

- ZnSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O - 8,82g (31mM)
- MnCl<sub>2</sub> . 4H<sub>2</sub>O - 1,44g (7mM)
- MoO<sub>3</sub> - 0,71g (0,05mM)
- CuSO<sub>4</sub> . 5H<sub>2</sub>O - 1,57g (6mM)
- Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O 0,49g (2mM)

Posteriormente, para cada 936mL de água destilada, 10mL de cada solução estoque de macronutrientes e 1mL de cada solução de micronutrientes (elemento traço) foi adicionado. Logo após o pH foi ajustado para 7,0 e o meio autoclavado.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)