



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL –
SANEAMENTO AMBIENTAL

DAYVSON DE OLIVEIRA GUEDES

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO CONTROLE *IN SITU* DO FITOPLÂNCTON DO
AÇUDE GAVIÃO - CEARÁ

FORTALEZA

2020

DAYVSON DE OLIVEIRA GUEDES

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO CONTROLE IN SITU DO FITOPLÂNCTON DO
AÇUDE GAVIÃO - CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. José Capelo Neto.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G957p Guedes, Dayvson de Oliveira.
Peróxido de hidrogênio no controle in situ do fitoplâncton do açude Gavião - Ceará / Dayvson de Oliveira Guedes. – 2020.
51 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. José Capelo Neto.
1. Controle de cianobactérias in situ. 2. Peróxido de hidrogênio. 3. Qualidade da água. I. Título.
CDD 628
-

DAYVSON DE OLIVEIRA GUEDES

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO CONTROLE IN SITU DO FITOPLÂNCTON DO
AÇUDE GAVIÃO - CEARÁ

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 22/09/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Capelo Neto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a Dr(a). Sandra Maria Feliciano de Oliveira e Azevedo
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof.^a Dr(a). Vanessa Becker
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Dr. Silvano Porto Pereira
Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE)

A Deus.

Aos meus pais, Cláudia e Glaydson.

AGRADECIMENTOS

À Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Estado do Ceará (COGERH) e à Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE) pela disponibilização do acesso e montagem do experimento nesse estudo.

À Ma. Samylla e à mestranda Helísia, pelas incontáveis horas de trabalho que viabilizaram esse trabalho e auxílio nas análises de microscopia.

Aos amigos do SELAQUA Prof. Dr. Ismael, Prof. Dra. Andréa, Dra. Kelly, Ma. Marianna, Maria Aparecida, Jolita, Eduardo, Jéssica, Hilder, Matheus, Renan agradeço pelo companheirismo, pelo aprendizado, pelas conversas e por estarem sempre dispostos a ajudar.

A todos os professores que tive o privilégio de ter ao longo do mestrado.

Aos meus pais, Glaydson Guedes Santiago e Cláudia Lúcia de Oliveira Guedes, por todo o carinho, dedicação, apoio e amor incondicional concedido a mim.

Aos membros participantes da banca examinadora Dra. Sandra Azevedo, Dra. Vanessa Becker e Dr. Silvano Porto Pereira pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Prof. Dr. José Capelo Neto, meu Orientador, pela sua atenciosa orientação na realização deste trabalho, bem como pela sua presteza e prontidão.

Ao Conselho de Pesquisa em Engenharia e Ciências Físicas do Reino Unido (EPSRC-UK) [EP/P029280/1], à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES [PROEX 20/2016 e PrInt 88887.311806/2018-00], ao Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq [403116/2016-3 e 304164/2017-8], à Fundação de Amparo à Pesquisa do Ceará - FUNCAP [PNE-0112-00042.01.00/16] pelo financiamento desta pesquisa. Além disso, agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de estudos recebida durante o projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Conhecimento não é aquilo que você sabe,
mas o que você faz com aquilo que você
sabe.”

Aldous Huxley

RESUMO

Florações de cianobactérias em reservatórios destinados ao abastecimento humano causam preocupação pelo seu potencial de produção de metabólitos secundários e os riscos associados à saúde de mamíferos e comunidades aquáticas. A remoção desses microrganismos e metabólitos em estações de tratamento de água convencionais não é eficiente o que torna fundamental investigar técnicas alternativas de tratamento. Essas técnicas devem ter ação rápida e de curto prazo para suprimir rapidamente florações de cianobactérias, de preferência, sem efeitos negativos no restante da biota e na qualidade geral da água. Neste contexto, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) surge como um oxidante alternativo para o controle de cianobactérias no ambiente devido sua seletividade e não formação de subprodutos da desinfecção. Para avaliar o efeito do H_2O_2 no controle de cianobactérias, o presente estudo realizou experimentos *in situ* em escala piloto (mesocosmos) no reservatório Gavião, utilizado para abastecimento de parte da Região Metropolitana de Fortaleza-Ceará. Uma concentração de 10 mg L^{-1} H_2O_2 foi aplicada em mesocosmos instalados no reservatório e a qualidade da água foi monitorada por 120 horas. Os resultados indicam uma melhoria de parâmetros físicos (Cor e Turbidez) e uma supressão seletiva no fitoplâncton com maior redução na concentração de clorofila de cianobactérias (de $35\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ para $4,75\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$). Ao final do experimento, a concentração de clorofila de algas verdes foi aproximadamente 5 vezes maior que a concentração de clorofila de cianobactérias, indicando uma sucessão da comunidade fitoplanctônica, inicialmente dominada por cianobactérias, para uma comunidade dominada por algas verdes. A partir das análises de PCA, verificou-se que as cianobactérias foram controladoras do processo de geração de O_2 e consumo de CO_2 . Embora alguns estudos tenham mostrado a eficácia do tratamento com H_2O_2 em água utilizada para recreação, os resultados demonstraram que concentrações relativamente baixas podem ser usadas não só para a eliminação seletiva de cianobactérias mas também para melhoria da qualidade da água.

Palavras-chave: Controle de cianobactérias *in situ*. Peróxido de hidrogênio. Qualidade da água.

ABSTRACT

Cyanobacterial blooms in reservoirs intended for human supply are a cause of concern because of their potential secondary metabolites production and the risks associated with the health of mammals and aquatic communities. The removal of these microorganisms and metabolites in conventional water treatment plants is not efficient, which makes it essential to investigate alternative treatment techniques. These techniques should have a quick and short-term action to quickly suppress cyanobacterial blooms, preferably without negative effects on the rest of the biota and the overall water quality. In this context, hydrogen peroxide (H_2O_2) appears as an alternative oxidant for the control of cyanobacteria in the environment due to its selectivity and no formation of disinfection by-products. To evaluate the effect of H_2O_2 in the control of cyanobacteria *in situ*, the present study carried out pilot-scale experiments (mesocosms) in the Gavião reservoir, used to supply part of the Metropolitan Region of Fortaleza-Ceará. A concentration of $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ was applied to the mesocosms installed in the reservoir and the water quality was monitored for 120 hours. The results indicated an improvement in the water physical quality (Color and Turbidity) and a selective suppression in phytoplankton with a greater reduction of cyanobacterial chlorophyll (from $35 \mu\text{g L}^{-1}$ to $4.75 \mu\text{g L}^{-1}$). At the end of the experiment, the of green algae chlorophyll concentration was approximately 5 times higher than the cyanobacteria's, indicating a succession of the phytoplanktonic community, initially dominated by cyanobacteria, to a community dominated by green algae. The statistical analysis found that cyanobacteria were controlled the O_2 generating and CO_2 consumption. Although some studies have shown the effectiveness of H_2O_2 treatment in water used for recreation, the results have shown that relatively low concentrations can be used not only for the selective elimination of cyanobacteria but also for improving water quality.

Keywords: *In situ* cyanobacterial control. Hydrogen peroxide. Water quality.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Hipótese	14
1.2	Objetivo geral	14
1.2.1	Objetivos específicos	14
1.3	Estrutura organizacional do trabalho	14
2	USO DE MESOCOSMOS PARA AVALIAR A APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO <i>IN SITU</i> NO CONTROLE DE CIANOBACTÉRIAS	15
2.1	INTRODUÇÃO	16
2.2	CIANOBACTÉRIAS	17
2.3	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	17
2.4	MESOCOSMOS	18
2.5	APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM MESOCOSMOS	19
2.6	CONCLUSÃO	22
3	APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA CONTROLAR CIANOBACTÉRIAS EM UM RESERVATÓRIO TROPICAL SEMIÁRIDO POR MEIO DE UM EXPERIMENTO DE MESOCOSMO <i>IN SITU</i>	23
3.1	INTRODUÇÃO	25
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.2.1	Área de estudo	27
3.2.2	Mesocosmos - Configuração experimental	27
3.2.3	Análises físicas e químicas	29
3.2.4	Análise de concentração de Clorofila	30
3.2.5	Análise estatística	31
3.3	RESULTADOS	31
3.4	DISCUSSÃO	39
3.5	CONCLUSÃO	42
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR	51

1 INTRODUÇÃO

As cianobactérias estão presentes em diversos ambientes e são um grupo importante de organismos devido à sua abundância no planeta, à sua história evolutiva e ao seu modo de vida foto autotrófico (PADE, HAGEMANN, 2015). Nos últimos anos, tem-se observado um crescimento exacerbado de cianobactérias em diversos ecossistemas aquáticos continentais, configurando o fenômeno denominado floração (*bloom*), como resultado da eutrofização acelerada e aumento da temperatura da água devido ao aquecimento global (ANDERSON *et al.*, 2002; PAERL, PAUL, 2012; CARMICHAEL; BOYER, 2016).

As florações de cianobactérias são um desafio contínuo os sistemas de abastecimento público. Com a sua ocorrência tem-se, frequentemente, a presença de metabólitos secundários produzidos por esses organismos, podendo ser compostos que conferem odor e sabor à água ou toxicidade (FAN *et al.*, 2013a), podendo causar sérios danos à saúde humana e animal, a depender da dose e da via de exposição, e bioacumular em animais aquáticos (peixes, mariscos e etc.) aumentando os riscos de intoxicação humana (SUKENIK *et al.*, 2015). As cianotoxinas podem ser divididas em grupos de acordo com os órgãos alvo: neurotoxinas (p.e. Saxitoxina - STX), citotoxinas (p.e. Cilindrospermopcina - CYL) e hepatotoxinas (p.e. microcistinas - MCs e nodularina - NOD), sendo as MCs as mais frequentemente registradas e as mais estudadas (SPOOF, CATHERINE, 2017).

Em razão desses efeitos adversos, as autoridades competentes de diversos países estabeleceram níveis de alerta tanto para cianobactérias quanto para cianotoxinas. A partir de regras estabelecidas pela legislação brasileira (Portaria de Consolidação N^o 05, Anexo XX, de 2017 do Ministério da Saúde), as companhias de saneamento devem proteger seus usuários de eventuais contaminações por esses compostos.

Segundo Merel *et al.* (2013), as operações de tratamento de água devem remover as cianobactérias sem comprometer a integridade celular, levando à remoção simultânea de células e metabólitos intracelulares. Todavia, o tratamento convencional de água (coagulação, floculação, sedimentação e filtração) pode não ser ideal para a remoção eficiente de cianobactérias e seus metabólitos. Durante o processo de tratamento, as cianobactérias são submetidas a condições química (adição de oxidantes, coagulantes, floculantes, entre outros) e hidráulica (elevados gradientes de velocidade: ressaltos hidráulicos, agitadores mecânicos) que podem levar à lise celular e à liberação de metabólitos intracelulares para a água (QIAN *et al.*, 2014; HE *et al.*, 2016; PESTANA *et al.*, 2018). O tratamento convencional não é projetado para remover satisfatoriamente esses metabólitos dissolvidos, tornando-se

necessário o uso de etapas adicionais de tratamentos avançados, dificultando e encarecendo sobremaneira o processo (ZAMYADI *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2016).

Uma das alternativas para complementar o tratamento convencional e aumentar a eficiência de remoção de cianobactérias e metabólitos é o uso da pré-oxidação na água bruta antes da coagulação. Há inúmeras evidências de que os oxidantes podem ter um efeito positivo sobre os processos convencionais de tratamento, reduzindo a dose de coagulante e melhorando a qualidade da água tratada (MA *et al.*, 2012a; MA *et al.*, 2012b). Entretanto, para essa estratégia ser eficaz, é necessária a aplicação em doses cuidadosamente selecionadas que aumentem a remoção, mas evitem a ruptura celular (CAPELO-NETO, NEYCOMBE, 2017). Oxidantes como cloro e permanganato de potássio têm sido usados para remoção de cianobactérias e seus compostos intracelulares, porém a ação depende da fisiologia das células e do tipo de metabólito ou toxina (FAN *et al.*, 2014).

O cloro é um oxidante forte que pode levar à ruptura celular. Segundo Fan *et al.* (2013a), as taxas de lise celular utilizando o cloro foram muito mais rápidas do que todos os outros tratamentos adotados. Após um tempo de contato de 30 minutos com dose de 3 mg L⁻¹, 97% de células de *Microcystis aeruginosa* foram lisadas. Adicionalmente, a aplicação de cloro como pré-oxidante é limitada pela preocupação com a formação de subprodutos da desinfecção (ZAMYADI *et al.*, 2012). Fan *et al.* (2013b) também estudaram os impactos do permanganato de potássio na integridade das células de cianobactérias e na liberação e degradação de metabólitos intracelulares. Seus resultados demonstraram que, com uma dose entre 1 e 3 mg L⁻¹, 98% de células de *Microcystis aeruginosa* permaneciam intactas; porém, com doses acima de 3 mg L⁻¹ foi observado um aumento no número de células comprometidas, o que causou o aumento da liberação de metabólitos intracelulares.

Em função das desvantagens no uso desses oxidantes, um estudo mais aprofundado de técnicas de oxidação alternativas aplicadas de forma eficiente ao tratamento de água torna-se necessário. Uma delas é a pré-oxidação utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) realizada no próprio reservatório. A aplicação *in-situ* de H₂O₂ torna-se ainda mais recomendada devido sua cinética de reação que além de ser mais lenta que a de outros oxidantes, exige a atuação de catalizadores como o ferro ou a luz visível (CAPELO-NETO, NEYCOMBE, 2017).

O tratamento com peróxido de hidrogênio tem o potencial de ser um algicida efetivo e ecologicamente menos impactante, dado que este composto pode ser seletivo no controle de cianobactérias além de não inserir compostos que se combinem com as substâncias existentes na água para formação de subprodutos nocivos (YANG *et al.*, 2018) já

que se decompõe em H₂O e O₂, através de mecanismos biológicos, químicos e fotoquímicos durante a oxidação (LATIFI *et al.*, 2009). Os impactos do H₂O₂ nas cianobactérias incluem principalmente a diminuição da atividade metabólica, interrupção da síntese de pigmentos, perda da integridade da membrana e inibição da atividade fotossintética (QIAN *et al.* 2010; MIKULA *et al.*, 2012; CHEN *et al.* 2016b).

O efeito seletivo de H₂O₂ sobre a comunidade fitoplanctônica foi relatado por Drábková *et al.* (2007). As cianobactérias foram afetadas pelo H₂O₂ em concentrações 10 vezes menores do que as algas verdes e diatomáceas. Uma forte dependência da luz foi observada nesse processo. A inibição da fotossíntese foi mais severa em cinco espécies de cianobactérias do que em três espécies de algas verdes e uma espécie de diatomáceas testadas, reforçando a hipótese que o peróxido de hidrogênio é um composto seletivo para cianobactérias. Bauzá *et al.* (2014) submeteram amostras de água de um lago recreativo dominado pela cianobactéria *Planktothrix agardhii* a diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e observaram que 0,33 mg L⁻¹ de H₂O₂ foi a menor dose efetiva, ocasionando o decaimento da concentração de clorofila-a para metade da concentração original.

Fan *et al.* (2014), após um estudo de laboratório que avaliou o impacto do sulfato de cobre, cloro, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e ozônio em uma cepa de *Microcystis aeruginosa* concluíram que, embora todos esses agentes tenham promovido a perda da integridade da membrana cianobacteriana, apenas o H₂O₂ e o cloro não causaram aumento das toxinas dissolvidas.

Os estudos publicados que avaliam formas de controlar as florações de cianobactérias baseiam-se principalmente em lagos temperados, o que limita o entendimento sobre ecossistemas tropicais com maior temperatura e maior tendência à eutrofização (HAAKONSSON *et al.*, 2017). Em conjunto, no semiárido brasileiro, devido às características climáticas, o regime irregular de chuvas e as características do solo, a principal fonte de água para abastecimento humano tem sido os reservatórios artificiais de superfície, ou comumente chamados de açudes. A ocupação e exploração desordenada dos recursos naturais nas bacias hidrográficas, além da alta evaporação e da radiação solar, interferem negativamente na qualidade da água armazenada. Como consequência, esses reservatórios apresentam um processo de eutrofização acelerado, levando frequentemente a florações de fitoplânctons, comunidade predominantemente dominada por cianobactérias (LOPES *et al.*, 2015).

Nesse sentido, avaliar a aplicação *in situ* de H₂O₂ sobre as espécies fitoplanctônicas existentes em ambientes de água doce de reservatórios tropicais do semiárido

pode contribuir para que as estações de tratamento de água não fiquem sobrecarregadas, eliminando as cianobactérias de forma antecipada.

1.1 Hipótese

O tratamento *in situ* com peróxido de hidrogênio promove uma supressão seletiva no fitoplâncton e, assim, controla a floração de cianobactérias.

1.2 Objetivo geral

Avaliar o impacto da aplicação *in situ* de peróxido de hidrogênio na qualidade da água e sobre o fitoplâncton de um reservatório tropical.

1.2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a concentração de clorofila do fitoplâncton após a aplicação do peróxido de hidrogênio;
- Verificar o impacto após a aplicação de peróxido de hidrogênio nas características físicas e químicas da água.

1.3 Estrutura organizacional do trabalho

O trabalho foi estruturado em cinco partes:

- Seção 1: Composta de introdução, hipótese, objetivo geral e estrutura do trabalho;
- Seção 2: esta seção está estruturada nos moldes de uma Revisão Bibliográfica, submetido à revista DAE, com o título “Uso de mesocosmos para avaliar a aplicação de peróxido de hidrogênio *in situ* no controle de cianobactérias”;
- Seção 3: trata-se da seção principal que permitiu cumprir os objetivos do trabalho. Foi estruturada nos moldes de um artigo a ser submetido à revista Water Research com o título “Application of hydrogen peroxide to control cyanobacteria in a tropical reservoir through a mesocosm experiment *in situ*”;
- Seção 4: esta seção é composta das considerações finais sobre o trabalho;
- Seção 5: encontram-se as referências bibliográficas e o Apêndice com o material suplementar.

2 USO DE MESOCOSMOS PARA AVALIAR A APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO *IN SITU* NO CONTROLE DE CIANOBACTÉRIAS

THE USE OF MESOCOSMS TO EVALUATE THE *IN SITU* APPLICATION OF HYDROGEN PEROXIDE FOR CYANOBACTERIA CONTROL

Resumo

As florações de cianobactérias têm aumentado em intensidade e frequência em todo o mundo, ameaçando a sustentabilidade dos recursos aquáticos e o abastecimento humano. A construção de reservatórios, o uso de fertilizantes artificiais e o descarte de esgotos não tratados são os principais fatores dessa expansão. Medidas de mitigação devem considerar os impactos sobre os outros organismos, os custos e os resíduos gerados. Nesta perspectiva, o uso de mesocosmos na avaliação da aplicação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em reservatórios artificiais traz vantagens para o estudo do controle em curto prazo, dentre elas a eliminação seletiva de cianobactérias. Este trabalho busca unir assuntos relacionados a este tema e traz experiências recentes sobre o uso de mesocosmos, mostrando que esse modelo experimental está próximo do comportamento natural dos lagos, pois está submetido à maioria dos fatores ambientais e acompanha as mudanças temporais no comportamento dos organismos aquáticos.

Palavras-chave: Condições experimentais. Processos oxidativos avançados. Controle do fitoplâncton. Peróxido de hidrogênio.

Abstract

Cyanobacteria blooms have its intensity and frequency increased worldwide, threatening the sustainability of water resources and human supply. The construction of reservoirs, the use of artificial fertilizers and the disposal of untreated wastewater are the main factors of said expansion. Mitigation measures must consider the impacts on other organisms, the costs and the produced residues. In this perspective, the use of mesocosms in the evaluation of hydrogen peroxide (H_2O_2) in artificial reservoirs presents advantages to the study in the short term, among them the selective cyanobacteria removal. This work aims to present topics related to the theme and brings recent experiments about the use of mesocosms, showing that this experimental model is close to natural lakes behavior because it is subject to most of the environmental factors and follows the time variance in the aquatic organisms behavior.

Keywords: Experimental conditions. Advanced oxidation processes. Phytoplankton control. Hydrogen peroxide.

2.1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico mundial tem provocado um aumento na demanda de água, principalmente pela geração de energia, irrigação e abastecimento público, levando a necessidade de construção de grandes reservatórios artificiais (GUO *et al.*, 2018). No entanto, as águas desses reservatórios podem armazenar nutrientes de origem natural e antropogênica, criando condições para eutrofização e crescimento exponencial de fitoplâncton, provocando o fenômeno denominado floração (PAERL, OTTEN, 2013; JI *et al.*, 2020). Essas florações provocam impactos deletérios na saúde pública, na qualidade da água e no ambiente natural, bem como nos custos econômicos devido à geração de matéria orgânica, liberação de metabólitos nocivos e tóxicos (MANTZOUKI *et al.*, 2018).

O fitoplâncton se destaca devido à sua importância na cadeia alimentar como produtores primários, e dentro desse grupo encontra-se as cianobactérias e, portanto, estudo deste grupo tem sido importante para compreender a ecologia destes ambientes (KREMER *et al.*, 2014).

De acordo com o anexo XX da portaria de consolidação nº 5 de 2017, o monitoramento de cianobactérias é obrigatório em reservatórios destinados ao abastecimento público. As cianobactérias podem produzir numerosos metabólitos secundários bioativos, incluindo toxinas (cianotoxinas) e substâncias que atribuem sabor e odor (S&O) à água, capazes de provocar efeitos deletérios sobre a saúde humana ou diminuir o consumo de uma água segura, levando a população a fontes de água não potável, respectivamente (DROBAC *et al.*, 2017). Com base nos órgãos alvo, essas cianotoxinas podem ser divididas em grupos; neurotoxinas (p.e. Saxitoxina - STX), Citotoxinas (p.e. Cilindrospermopocina - CYL) e hepatotoxinas (p.e. microcistinas - MCs e nodularina - NOD), sendo as MCs as mais frequentemente registradas e as mais estudadas (SPOOF, CATHERINE, 2017).

Em estações de tratamento de água (ETAs), as cianobactérias podem causar inúmeros problemas operacionais tais como o aumento da matéria orgânica dissolvida e consequente formação de subprodutos da desinfecção, acúmulo excessivo de células nos decantadores, colmatção dos filtros, diminuição da eficiência e aumento dos custos da ETA, além do aumento da concentração de metabólitos secundários dissolvidos (toxinas e substâncias S&O) em concentrações muitas vezes superiores àquelas permitidas (SHANG *et al.*, 2018). Por isso, há necessidade de estudos que busquem minimizar as concentrações de cianobactérias dentro do próprio reservatório. Entretanto, a aplicação *in situ* de tratamentos inovadores trazem riscos não só à qualidade da água, mas também à comunidade aquática. Neste sentido, o uso de grandes volumes de águas desconectadas do corpo do manancial

(mesocosmos), mas submetidas às mesmas condições ambientais, procuram replicar as condições naturais do reservatório e se apresenta como uma alternativa técnica para testar novos tratamentos, mais especificamente, avaliar o efeito da aplicação do H_2O_2 no controle de cianobactérias.

2.2 CIANOBACTÉRIAS

O filo Cianobactéria é um grupo de grande importância entre os organismos vivos em termos de abundância devido, principalmente, ao seu modo de vida foto autotrófico que garante sua presença em diversos ambientes (PADE, HAGEMANN, 2015). Embora tenham o papel extremamente relevante de produzir de 30% a 40% do total de oxigênio atmosférico na biosfera, esses organismos podem causar alguns efeitos nocivos nos ecossistemas aquáticos, como o fenômeno conhecido por floração ou *bloom*, inibindo grupos de organismos, limitando o acesso à luz ou liberando metabólitos tóxicos (cianotoxinas) no meio aquático (CEPOI, 2019).

Alguns táxons de cianobactérias produzem metabólitos secundários tóxicos, como microcistinas e saxitoxinas, que causam sérios problemas a organismos terrestres e aquáticos, enquanto outros produzem compostos de sabor e odor, como a geosmina e o 2-metilisoborneol (MIB), que não têm consequências negativas para a saúde humana, mas transmitem sabores e odores desagradáveis para a água potável e para produtos da aquicultura (OLSEN *et al.*, 2016). Para tanto, o controle das cianotoxinas, e, por conseguinte, o controle das cianobactérias é de suma importância para companhias de saneamento e gestores hídricos.

O enriquecimento de nutrientes dos sistemas aquáticos, a eutrofização, é um processo natural decorrente ao acúmulo de nutrientes elevando a taxa de produção primária e geração de biomassa. A eutrofização é uma situação global que tem ramificações importantes para a saúde de cadeias alimentares aquáticas, de animais e dos seres humanos (NEILAN *et al.*, 2013; IBELINGS *et al.*, 2014). Prevê-se que o aquecimento e o aumento da carga de nutrientes intensifiquem a eutrofização (MOSS *et al.*, 2011) gerando, assim, um amplo consenso de que o aquecimento global promoverá ainda mais a proliferação mundial de florações de cianobactérias (JEPPESEN *et al.*, 2011; O'NEIL *et al.*, 2012; PAERL, PAUL, 2012; BUI *et al.*, 2018; MALIAKA *et al.*, 2018).

2.3 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

O controle de nutrientes é uma estratégia sustentável para prevenir e restaurar os ecossistemas da eutrofização e, assim, impedir a proliferação de cianobactérias (HAMILTON

et al., 2016; XU *et al.*, 2016)). Porém, é uma ferramenta complexa, dispendiosa e os efeitos podem levar longos tempos para se tornarem visíveis (HUMBERT, QUIBLIER, 2019). Portanto, há a necessidade de soluções corretivas de curto prazo capazes de suprimir rapidamente a proliferação das cianobactérias, sem efeitos colaterais negativos sobre o restante da comunidade fitoplanctônica.

Dentre essas soluções, a aplicação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem se mostrado útil na redução seletiva de cianobactérias (MATTHIJS *et al.*, 2012; BARRINGTON *et al.*, 2013; BAUZÁ *et al.*, 2014). O H_2O_2 se decompõe em H_2O e O_2 através de mecanismos biológicos, químicos e fotoquímicos durante a oxidação e não deixa resíduos nocivos no meio ambiente. Sua ação algicida é por meio da formação, sob exposição à luz, de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) que inibem o transporte de elétrons e a atividade fotossintética causando a morte celular (BARRINGTON *et al.*, 2013).

Os efeitos do H_2O_2 nas respostas fotoquímicas do fitoplâncton podem ser alterados pelas condições do ambiente. No entanto, estudos anteriores sobre a remoção de cianobactérias usando H_2O_2 foram realizados em condições de laboratório em pequena escala (CHEN *et al.*, 2016a) ou em larga escala em lagos de regiões de clima temperado (MATTHIJS *et al.*, 2012) e, como tal, não quantificaram os possíveis efeitos dessas condições ambientais ou são muito amplos e não avaliam as especificidades do tratamento, respectivamente. Para simular os efeitos das variáveis ambientais na aplicação de H_2O_2 em um sistema aquático em grande escala, considerando condições ambientais e físicas de radiação e mistura sem, entretanto, haver a necessidade de aplicação do oxidante ao longo de todo o lago, tem-se utilizados aparatos experimentais com mesocosmos. Este trabalho apresenta uma revisão de diversos estudos e resultados que avaliaram o potencial algicida seletivo do peróxido de hidrogênio no controle das cianobactérias através de experimentos com o uso de mesocosmos.

2.4 MESOCOSMOS

O uso de ecossistemas modelos, como os mesocosmos, é um instrumento útil para simular e avaliar os efeitos das perturbações impostas experimentalmente, principalmente em estudos ecológicos (ODUM, BARRET, 2005). Mesocosmos são modelos experimentais mais realistas, geralmente grandes tanques ao ar livre, já que estão sujeitos a fatores ambientais, tais como luz e temperatura, e acompanham muito bem as mudanças temporais que ocorrem naturalmente no comportamento dos organismos e no metabolismo da comunidade (produção e respiração). Fornecem ferramentas úteis para estimar provisoriamente ou preliminarmente o

efeito de poluentes ou distúrbios impostos experimentalmente relacionados à atividade humana (ODUM, BARRET, 2005).

Estudos com H_2O_2 e mesocosmos têm sido desenvolvidos para diminuir a abundância de cianobactérias presentes nos corpos d'água (BARRINGTON *et al.*, 2013; SINHA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2018) sendo datados a partir da última década. A Figura 1 mostra uma série de tanques experimentais que servem como mesocosmos aquáticos.

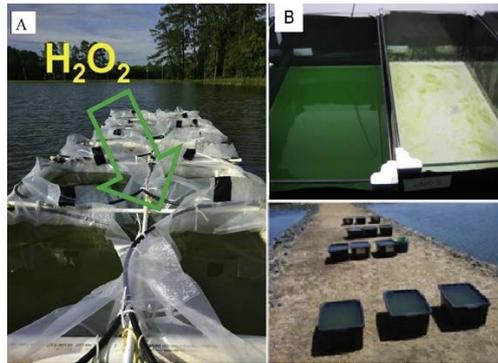


Figura 1 – (A) mesocosmos em lago (YANG *et al.*, 2018); (B) experimentos com mesocosmos, Austrália (BARRINGTON *et al.*, 2013)

2.5 APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM MESOCOSMOS

BARRINGTON *et al.* (2011) investigaram os efeitos de fatores ambientais na aplicação de peróxido de hidrogênio através de testes com mesocosmos e em escala real em uma estação de tratamento de águas residuais (Lagoa de estabilização) na Austrália. Foi adicionado H_2O_2 aos mesocosmos de 50 L nas concentrações $2,1 \times 10^{-5}$; $1,1 \times 10^{-4}$; $2,1 \times 10^{-4}$; $4,6 \times 10^{-4}$; $7,5 \times 10^{-4}$; $9,2 \times 10^{-4}$; $1,3 \times 10^{-3}$ g H_2O_2 por $\mu\text{g chl } a$. A concentração de $1,1 \times 10^{-4}$ g H_2O_2 / $\mu\text{g chl } a$ resultou em uma diminuição de 32% na concentração de cianobactérias após 24 h, e essa concentração aproximada foi aplicada no ensaio em larga escala. No experimento em larga escala, a biomassa de cianobactérias foi reduzida em 57% e a biomassa total de fitoplâncton em 70% em 48 horas após a adição. Mistura e radiação demonstraram controlar a profundidade alcançada pelo H_2O_2 . O efeito em conjunto do H_2O_2 e dos fatores ambientais aumentou a eficácia da remoção de cianobactérias em comparação com experimentos de laboratório. Porém, os autores identificaram que as condições de mistura e radiação em locais específicos precisam ser determinadas antes que uma concentração apropriada de H_2O_2 possa ser aplicada.

Para investigar se a adição de H_2O_2 era capaz de suprimir seletivamente cianobactérias, MATTHIJS *et al.* (2012) realizaram um experimento no lago Koetshuis, Holanda, que apresentava florações da cianobactéria *Planktothrix agardhii*. Conduzido em

três etapas, a primeira com testes em laboratório utilizando amostras de água do lago, para avaliar a sensibilidade da *P. agardhii* ao H₂O₂. A segunda, mesocosmos foram instalados no lago para estimar qual faixa de concentrações de H₂O₂ atingiria especificamente as cianobactérias, deixando outros fitoplâncton e zooplâncton praticamente inalterados e a terceira, a concentração de H₂O₂ identificada na etapa anterior foi adicionada em todo o lago. Com relação aos mesocosmos, oito compartimentos circulares, com um diâmetro de 1,1 metros e uma altura de 1,5 metros, foram colocados no lago a uma profundidade de água de 1,2 m e diferentes volumes de uma solução estoque de 30 g L⁻¹ de H₂O₂ foram misturados nos compartimentos para atingir concentrações finais de 0, 2,5, 5 e 8 mg L⁻¹ de H₂O₂. Os resultados mostraram que nos mesocosmos com adição de H₂O₂ houve uma redução de 98% de *P. agardhii* em comparação com o controle. Por outro lado, as espécies de fitoplâncton eucariótico (particularmente algas verdes, mas também diatomáceas, criptófitas, crisófitas e euglenófitas) aumentaram nos mesocosmos com 2,5 mg L⁻¹. Com 5 e 8 mg L⁻¹ de H₂O₂ também houve aumento em relação ao controle, mas em menor grau, e as algas verdes apresentaram danos à superfície da parede celular externa. Concluíram que baixas concentrações de peróxido de hidrogênio podem suprimir as cianobactérias sem grandes impactos no fitoplâncton eucariótico.

YANG *et al.* (2018) realizaram experimentos em condições de laboratório para avaliar a toxicidade do H₂O₂ em três gêneros de cianobactérias filamentosas e um unicelular. Com base nos resultados do estudo de laboratório, um experimento em mesocosmos *in situ* em um tanque de aquicultura hipereutrófico, localizado no Centro de Pesca E. W. Shell da Universidade de Auburn, investigou o efeito de quatro concentrações de H₂O₂ na comunidade de fitoplâncton, incluindo uma floração de cianobactérias dominada pelo gênero filamentoso *Planktothrix* e pelo gênero colonial *Microcystis*, bem como a comunidade zooplânctônica associada. Doze sacos plásticos de 1500 litros selados na parte inferior e abertos na parte superior foram suspensos de uma estrutura flutuante de PVC na lagoa e preenchidos bombeando a água da lagoa através de uma peneira (500 mm) para remover pequenos peixes. Os quatro tratamentos (0, 1,3, 6,7 e 20 mg L⁻¹ H₂O₂) foram realizados em aplicação única com três repetições por tratamento. Os resultados mostraram que concentrações maiores que 1,3 mg L⁻¹ foram eficazes na redução significativa de cianobactérias, além de promover o crescimento de outros táxons fitoplânctônicos, incluindo clorófitas. Os efeitos negativos no zooplâncton na concentração mais alta (20 mg L⁻¹) destacam a necessidade de realizar estudos em pequena escala testando várias concentrações antes da aplicação em todo o sistema de tratamento.

Mesocosmos foram instalados no lago Ludoš (norte da Sérvia) para avaliar o efeito combinado do peróxido de hidrogênio e da enzima metaloprotease (MlrA) sobre a lise de cianobactérias e a capacidade de degradação de microcistina (MC). Os recipientes tinham 0,3 metros de comprimento, 0,3 metros de largura e 0,48 metros de altura com um volume de 43 litros. O topo dos recipientes foi posicionado a cerca de 10 cm acima da superfície da água. Quatro grupos experimentais foram estabelecidos: A - controle; B - água tratada com H₂O₂ (5 mg L⁻¹); C - água tratada com H₂O₂ (5 mg L⁻¹) e MlrA; D - água tratada com MlrA. Com os experimentos, verificou-se que a atividade enzimática depende das condições ambientais, especialmente do pH e da temperatura. As condições experimentais de 20 °C, pH 7,0 - 9,5, 5 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 14 unidades de MlrA por 100 L eliminaram cianobactérias e MC (10 µg de MC L⁻¹) na água do lago. Observou-se também que as cianobactérias foram significativamente mais sensíveis ao H₂O₂ que os outros fitoplâncton. O tratamento com H₂O₂ diminuiu a abundância dos táxons de cianobactérias dominantes *Limnothrix* sp., *Aphanizomenon flos-aquae* e *Planktothrix agardhii*. A concentração intracelular de MC foi reduzida ou totalmente eliminada pelo H₂O₂, enquanto a MC extracelular só foi reduzida com o tratamento H₂O₂ + MlrA. O tratamento combinado enzima e H₂O₂ foi proposto para ser aplicado em condições em que a biomassa de cianobactérias com alta concentração de MC precisa ser reduzida de forma rápida e eficientemente (DZIGA *et al.*, 2019).

FAN *et al.* (2019) realizaram experimentos em mesocosmos no Lago Taihu com duração de 15 dias para avaliar o efeito do H₂O₂ na mitigação de florações de cianobactérias, crescimento de algas e estrutura da comunidade fitoplanctônica. Quinze recipientes de plástico abertos (200 L) receberam água do lago e foram colocados em uma piscina artificial na estação, simulando a temperatura e as condições de iluminação no lago. A remoção de fitoplancton por filtração através de uma rede com tamanho de poro de 30 µm revelou que grandes colônias de *Microcystis* foram removidas, levando a um declínio na biomassa de cianobactérias e à sucessão da comunidade fitoplanctônica. Apesar do efeito mitigador da remoção de 30% e 60% durar apenas um curto período devido à disponibilização de nutrientes, o fitoplâncton tendia a se diversificar enquanto a proporção de cianobactérias não-*Microcystis* aumentava. Em comparação, o tratamento com 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ suprimiu seletivamente as cianobactérias durante todo o período experimental, levando a uma comunidade fitoplanctônica dominada por clorófitas (algas verdes). A pesquisa com mesocosmos indicou que 10 mg L⁻¹ é uma dosagem razoável para mitigar a forte proliferação de *Microcystis*, quando a eficiência da eliminação e a influência ecológica são amplamente consideradas.

Para avaliar os efeitos do H₂O₂ sobre *M. aeruginosa*, WANG *et al.* (2019) realizaram experimentos em laboratório e em mesocosmos. Mesocosmos com volume de 700 litros foram instalados em um pequeno lago, dominado por florações de *M. aeruginosa*, e o H₂O₂ foi adicionado até concentrações finais de 150 e 300 µM. As mudanças dos nutrientes e da estrutura da comunidade fitoplanctônica foram estudadas após os tratamentos com H₂O₂ nos mesocosmos. Os resultados mostraram que a concentração de 150 µM (5,1 mg L⁻¹ H₂O₂) foi ineficiente e 300 µM (10,2 mg L⁻¹ H₂O₂) foi necessária na mitigação completa da proliferação de *M. aeruginosa*. Destacaram que o peróxido de hidrogênio foi viável na mitigação da proliferação de *M. aeruginosa* e o tempo de permanência do H₂O₂ nas águas tratadas é um fator essencial para uma aplicação bem-sucedida. Indicaram que adições repetitivas podem prolongar o tempo de permanência desde que mantidas em uma escala aceitável. O enriquecimento de nutrientes após o tratamento com H₂O₂ promoveu o crescimento de clorófitas, não sendo mais observado o crescimento de *M. aeruginosa*.

Concentrações superiores às encontradas no trabalho anterior, podem causar danos à outros organismos aquáticos (WEENINK *et al.*, 2015).

2.6 CONCLUSÃO

A literatura evidenciou a importância do uso de mesocosmos para o estudo da aplicação segura de H₂O₂ em lagos para o controle de cianobactérias. O experimento é normalmente utilizado como intermediário entre os estudos em bancada e a escala real. Outro ponto importante extraído de pesquisas que adotaram este aparato experimental foi que as condições ambientais e as características da água a ser tratada interferem no tempo de permanência do H₂O₂ e na eficácia da remoção de cianobactérias e são de fundamental importância para a escolha da concentração a ser utilizada no tratamento. Adicionalmente, o peróxido de hidrogênio mostrou ser um algicida seletivo no combate às cianobactérias e ambientalmente correto pois favoreceu em todos os experimentos o crescimento do fitoplâncton eucariótico, principalmente algas verdes. Apesar do método ser amplamente utilizado, o número de gêneros de cianobactérias reportados na literatura ainda são pequenos, sendo a *M. aeruginosa* uma das espécies mais estudadas e não abordam as espécies filamentosas, mais comumente encontradas em reservatórios no nordeste do Brasil.

3 APLICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA CONTROLAR CIANOBACTÉRIAS EM UM RESERVATÓRIO TROPICAL SEMIÁRIDO POR MEIO DE UM EXPERIMENTO DE MESOCOSMO *IN SITU*

APPLICATION OF HYDROGEN PEROXIDE TO CONTROL CYANBACTERIA IN A SEMI-ARID TROPICAL RESERVOIR THROUGH A MESOCOSM EXPERIMENT *IN SITU*

RESUMO

Os crescentes eventos de florações de cianobactérias, os possíveis riscos associados, tais como a produção de metabólitos secundários tóxicos (cianotoxinas) e não tóxicos (compostos de odor e sabor), bem como a dificuldade de remoção por processos convencionais de tratamento de água, têm levado os gestores de sistemas aquáticos a buscar soluções para controlar a proliferação desses organismos. A aplicação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) *in situ* surge como uma alternativa para minimizar os problemas das cianobactérias e dos riscos gerados pela aplicação de oxidantes tradicionais, pois tem o potencial de ser um algicida seletivo no combate às cianobactérias e não produz resíduos nocivos. Embora o impacto do H_2O_2 nas cianobactérias tenha sido amplamente estudado com os cultivos realizados em laboratório, poucos estudos avaliaram o tratamento em ambientes naturais e os efeitos do H_2O_2 sobre as características físico-químicas da água em associação aos impactos sobre a comunidade fitoplânctônica em reservatórios tropicais. Portanto, este trabalho avaliou os efeitos da aplicação de $10 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$ nas características físico-químicas e sobre a parte dominante do fitoplâncton da água de um reservatório localizado em região tropical utilizando mesocosmos dentro do próprio reservatório. A aplicação impactou preferencialmente as cianobactérias, a concentração de clorofila de cianobactérias foi $35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ no tempo 0h (valores não detectáveis em alguns mesocosmos do Tratamento em 72h) e permaneceu baixa ($4,75 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) até o tempo de 120h. A clorofila de algas verdes ($8,47 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) diminuiu significativamente ($p < 0,05$) no tempo 72h ($3,18 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), seguida de aumento ($23,51 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) nos mesocosmos Tratamento 120h. Esse valor foi estatisticamente igual ($p > 0,05$) à concentração de clorofila de cianobactérias nos mesocosmos controle 120h ($26,69 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) indicando uma substituição de cianobactérias por algas verdes na comunidade fitoplânctônica. Os resultados mostraram que o H_2O_2 foi eficaz na redução significativa de cianobactérias e favoreceu, após o tratamento, uma comunidade fitoplânctônica dominada por algas verdes. Além disso, a diminuição da turbidez em até 61% e a elevação da transparência em até 84%

proporcionaram uma melhoria adicional da qualidade da água tanto para efeito de tratamento quanto do ponto de vista ecológico.

Palavras-chave: Cianobactérias. Peróxido de hidrogênio. Tratamento *in situ*.

ABSTRACT

The ever-growing events of cyanobacterial blooms, the possible associated risks, such as the production of toxic (cyanotoxins) and non-toxic (odor and taste compounds) secondary metabolites, in addition to the difficulty of removal by conventional water treatment processes have led water resources managers to seek solutions to control the proliferation of these organisms. The *in situ* application of hydrogen peroxide (H_2O_2) comes up as an alternative to minimize the problems of cyanobacteria and the risks generated by the application of traditional oxidants, as it has the potential to be a selective algacide in the control of cyanobacteria and does not produce harmful residues. Although the impact of H_2O_2 on cyanobacteria has been extensively studied in laboratory conditions, few studies have evaluated treatment in natural environments and the effects of H_2O_2 on the physical and chemical characteristics of water in association with impacts on the phytoplankton community in tropical reservoirs. Therefore, this work evaluated the effects of the application of $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ on the physicochemical characteristics and on the dominant phytoplankton in the water of a reservoir located in a tropical region using mesocosms located in the reservoir itself. The application impacted in a preferential way the cyanobacteria, and the cyanobacteria chlorophyll showed approximately $35 \mu\text{g L}^{-1}$ at 0h (values not detectable in some Treatment Mesocosms at 72h) and remained low ($4.75 \mu\text{g L}^{-1}$) up to 120h. The chlorophyll of green algae ($8.47 \mu\text{g L}^{-1}$) decreased significantly ($p < 0.05$) over 72h ($3.18 \mu\text{g L}^{-1}$), followed by an increase ($23.51 \mu\text{g L}^{-1}$) in Treatment Mesocosms at 120h. This value was statistically equal ($p > 0.05$) to the chlorophyll concentration of cyanobacteria in the 120h Control Mesocosms ($26.69 \mu\text{g L}^{-1}$) indicating a replacement of cyanobacteria by green algae in the phytoplankton community. The results showed that H_2O_2 was effective in significantly reducing cyanobacteria and favored, after treatment, a phytoplanktonic community dominated by green algae. Furthermore, the decrease in turbidity up to 61% and the increase in transparency by up to 84% provided an additional improvement in water quality both for treatment purposes and from an ecological point of view.

Keywords: Cyanobacteria. Hydrogen peroxide. *In situ* treatment.

3.1 INTRODUÇÃO

As florações de cianobactérias apresenta riscos à saúde humana e aos organismos aquáticos em todo o mundo. Agregam custos econômicos substanciais devido à necessidade de complementar o tratamento da água, à perda de receita com turismo e recreação e à diminuição dos valores das propriedades adjacentes ao corpo hídrico (DODDS *et al.*, 2009). Em virtude da intensificação das atividades agrícolas, urbanas e industriais atrelada ao crescimento econômico, a frequência e intensidade das florações desses organismos ao redor do mundo têm aumentado.

A eutrofização dos sistemas de água doce tem ramificações importantes para a saúde de ecossistemas aquáticos e das atividades humanas devido à intensificação de florações de cianobactérias, incluindo espécies conhecidas por produzirem metabólitos tóxicos, como as microcistinas, cilindrospermopsina e saxitoxinas, dentre diversos outros (NEILAN *et al.*, 2013; IBELINGS *et al.*, 2014). Algumas cianobactérias produzem compostos que atribuem sabor e odor à água, como a geosmina e o 2-metilisoborneol (MIB) que, apesar de não serem tóxicas, atribuem características organolépticas desagradáveis à água potável e a produtos da aquícolas (OLSEN *et al.*, 2016).

Além disso, existe um amplo consenso de que as mudanças climáticas tem intensificado ainda mais as florações de cianobactérias (JEPPESEN *et al.*, 2011; O'NEIL *et al.*, 2012; PAERL, PAUL, 2012; BUI *et al.*, 2018; MALIAKA *et al.*, 2018;). O aquecimento e o aumento da carga de nutrientes nos corpos hídricos podem ser as causas da intensificação da eutrofização (MOSS *et al.*, 2011) gerando um aumento na biomassa do fitoplâncton com uma dominância de cianobactérias (ELLIOTT, 2012).

Os riscos à saúde e à vida da exposição de humanos aos metabólitos secundários levaram a um esforço na busca de soluções para o controle da qualidade microbiológica da água dentro do próprio reservatório de forma que a água chegasse com melhor qualidade nas ETAs. Métodos para diminuir a abundância de cianobactérias diretamente nos corpos d'água têm sido estudados e, apesar de não atacarem a causa e sim as consequências da eutrofização, são técnicas relativamente mais baratas, mais fáceis de gerenciar e, em algumas áreas, são a única maneira de proteger a saúde humana e ambiental (JANČULA, MARŠÁLEK, 2011).

O uso da pré-oxidação da água como tratamento complementar ao tratamento convencional tem sido utilizado para aumentar a eficiência da remoção de cianobactérias e metabólitos. Muitos oxidantes como o ozônio, cloro, permanganato de potássio e dióxido de cloro têm sido empregados para diminuir a concentração de cianobactérias e seus metabólitos secundários. A eficácia de cada oxidante depende da fisiologia das células, das condições de

aplicação e do tipo de metabólito ou toxina (FAN *et al.*, 2014). Além disso, cada um destes oxidantes apresenta desvantagens no que se refere à geração de subprodutos tóxicos gerados na água após sua atuação como oxidante (CAPELO-NETO, NEWCOMBE, 2017)

Uma das alternativas para minimizar os problemas causados pelas florações de cianobactérias sem os riscos agregados pelo uso de oxidantes tradicionais é a aplicação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) diretamente no corpo hídrico (MATTHIJS *et al.*, 2012; SINHA *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2018; FAN *et al.*, 2019). O H_2O_2 tem o potencial de ser um algicida efetivo e com menor impacto ambiental, dado que este composto tem demonstrado ser seletivo no controle de cianobactérias sem agregar substâncias nocivas a partir de sua própria composição (YANG *et al.*, 2018) já que ao oxidar, se decompõe a H_2O e O_2 . Sua ação algicida se dá através da formação de radicais hidroxilas ($\cdot OH$) sob exposição à luz, inibindo o transporte de elétrons, a atividade fotossintética e causando a morte celular, principalmente de cianobactérias (LATIFI *et al.*, 2009; BARRINGTON *et al.*, 2013). As cianobactérias são mais sensíveis ao H_2O_2 do que os outros organismos fotoautotróficos presentes no fitoplâncton devido à sua estrutura celular que as impedem de neutralizar o $\cdot OH$ (DRÁBKOVÁ *et al.*, 2007; MATTHIJS *et al.*, 2012).

Muitos estudos utilizaram cianobactérias cultivadas em laboratório para avaliar o efeito da aplicação do H_2O_2 (HO *et al.*, 2010; CHANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019). Entretanto, cepas cultivadas podem apresentar diferentes adaptações que alteram seu comportamento frente ao tratamento quando comparadas às cianobactérias que vivem em ambientes naturais. Outras pesquisas investigaram o uso de H_2O_2 para controlar cianobactérias em escala real em lagos de regiões de clima temperado (MATTHIJS *et al.*, 2012; WEENINK *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2018). Entretanto, no melhor conhecimento dos autores, até o presente momento não foram encontrados na literatura internacional estudos que avaliam os efeitos do H_2O_2 sobre as características físicas e químicas da água em associação aos impactos sobre a comunidade fitoplanctônica, com ênfase nas cianobactérias, em reservatórios tropicais.

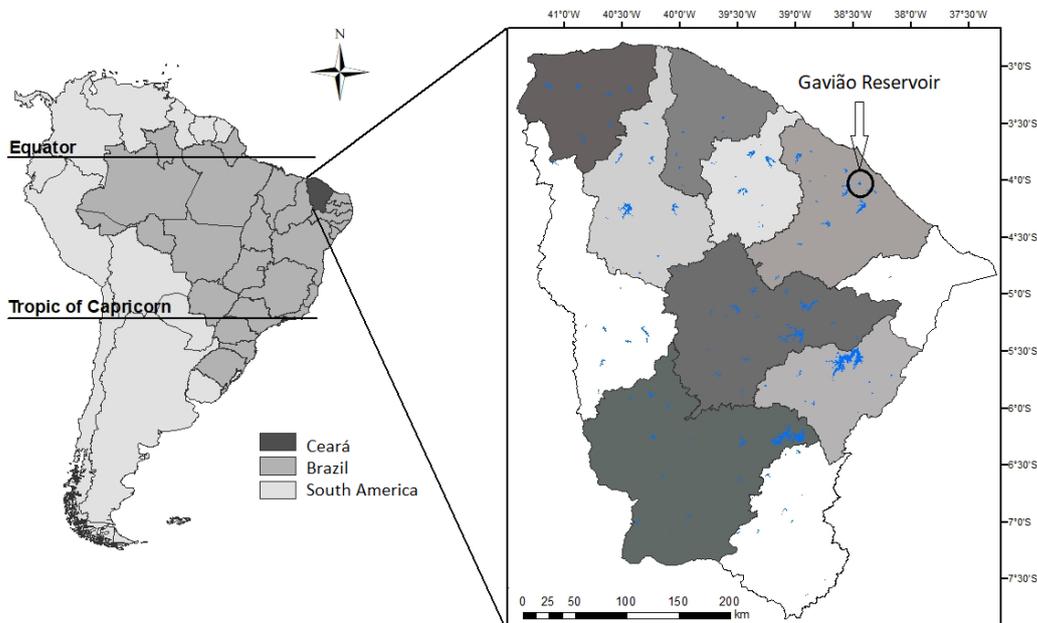
Acredita-se, portanto, ser possível que o tratamento *in situ* com H_2O_2 seja capaz de melhorar as características limnológicas da água, além de controlar a comunidade de fitoplâncton, especialmente as cianobactérias. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da aplicação do H_2O_2 nas características físicas e químicas e sobre a parte dominante do fitoplâncton da água de um reservatório localizado em região tropical semiárida utilizando experimentos em escala piloto (mesocosmos) dentro do próprio reservatório.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Área de estudo

O estudo foi realizado no açude Gavião, reservatório responsável pelo abastecimento de água da Região Metropolitana de Fortaleza, capital do estado do Ceará, Brasil (Figura 2). Está localizado em uma região tropical semiárida com precipitação pluviométrica concentrada em poucos meses do ano, distribuída de forma irregular e inferior a evaporação. Possui coordenadas geográficas 3°59'03''S de latitude e 38°37'13''W de longitude e a uma altitude de 65 metros. O açude possui capacidade de armazenamento de 33,3 milhões de m³ (COGERH, 2019).

Figura 2 – Localização do Reservatório Gavião.



Fonte: Adaptado de Barros et al. (2019)

3.2.2 Mesocosmos - Configuração experimental

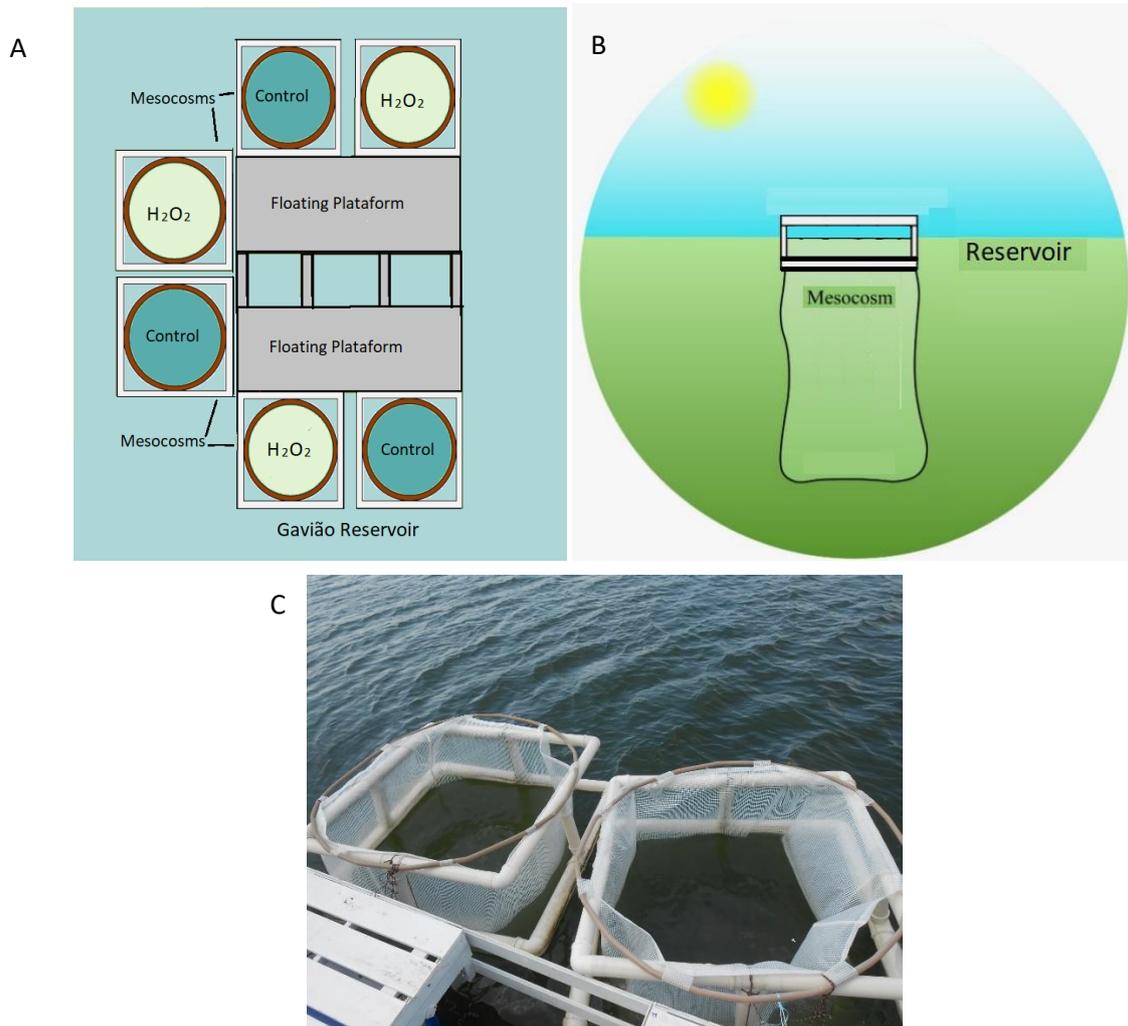
Os experimentos foram desenvolvidos em bolsas de plástico impermeável e semitransparente, construídas num formato cilíndrico com dimensões de 2 metros de comprimento e 1,5 metros de diâmetro, denominadas doravante de mesocosmos. Cada mesocosmo mantinha seu formato cilíndrico dentro da água devido à estrutura provida por dois arcos de tubos de PVC, um na parte superior do mesocosmo que ficava acima da superfície da água e aberto ao ambiente, e outro na parte inferior do mesocosmo que ficava submerso e era fechado, não permitindo troca entre a água interna com a externa (Figura 3). A borda superior do mesocosmos era mantida a cerca de 50 cm acima do nível da água por uma

estrutura flutuante construída em tubos de PVC. Estas estruturas, que mantinham os mesocosmos flutuando eram, por sua vez, ancoradas em uma plataforma flutuante localizada na zona lacustrina do reservatório Gavião, próximo à captação da estação de tratamento de água da Companhia de Água e Esgotos do Estado do Ceará (CAGECE) numa área do reservatório com uma profundidade média de 10 m.

A profundidade da coluna d'água dentro do mesocosmos de 1,5 metros foi previamente estabelecida em função da transparência do disco de Secchi (aproximadamente 50 cm) de forma que o experimento ocorresse na zona eufótica. A extensão da zona eufótica foi calculada multiplicando-se o valor da profundidade do disco de Secchi pelo fator K de 3, fator frequentemente utilizado no Brasil (ESTEVEES, 2011).

Os experimentos foram realizados entre os dias 15 e 20 de fevereiro de 2019 totalizando 120 horas. Seis mesocosmos foram instalados no açude submergindo os sacos fechados até a profundidade de 1,5 metros e depois suspendendo a parte superior (aberta) até a superfície de forma que a coluna d'água fosse coletada de forma representativa à existente no momento. Os mesocosmos foram distribuídos em grupos de dois em cada lado da plataforma flutuante retangular, um Controle e um Tratamento, fazendo assim experimentos em triplicatas. Uma solução estoque de H_2O_2 (60% em peso) foi aplicada nos três mesocosmos Tratamento de forma a atingir uma concentração inicial de 10 mg L^{-1} , pois se verificou em experimentos em escala de bancada com água do mesmo açude (ROCHA *et al.*, 2020) ser a mais adequada para o tratamento. No período do experimento, os ventos eram de fraco a moderado e não foram relatadas chuvas ou cobertura por nuvens na região do reservatório.

Figura 3 – Representação esquemática da plataforma (A) e do mesocosmo (B) mesocosmos instalados (C)



Fonte: Adaptado de Samylla Oliveira et al. (2020)

As medições *in situ* e as coletas de amostras para determinação dos parâmetros físico-químicos e biológicos foram realizadas imediatamente antes da aplicação do H₂O₂ e diariamente após, até a extinção do H₂O₂, seguida de uma última amostragem dois dias após a extinção do H₂O₂. Todas as amostras foram coletadas entre 8:00 e 9:00 da manhã, mesmo horário do início do experimento. As amostras foram coletadas no centro do mesocosmo a uma profundidade de 75 cm utilizando-se uma garrafa de Van Dorn. As amostras eram então transferidas para frascos âmbar de 1L e resfriadas.

3.2.3 Análises físicas e químicas

Dois métodos foram usados para determinar a concentração de H₂O₂. Para a solução estoque foi usado um método mais preciso, o método iodométrico proposto por Skellon e Wills (1948) e adaptado por Peróxidos do Brasil (2018). Para monitorar a concentração de H₂O₂ em campo, usou-se bastões de teste de peróxido Quantofix Peroxide 25

(Macherey-Nagel, Düren, Alemanha), um método semi-qualitativo adotado basicamente para identificar o momento da extinção do H₂O₂.

Os parâmetros físicos e químicos medidos *in situ* e em laboratório foram realizados de acordo com APHA, (2005), com exceção da transparência que foi realizada com o uso de um disco de Secchi tradicional. O número do método para cada determinação é fornecido entre parênteses após sua identificação. *In situ* foram medidos o pH (4500 H-B) e temperatura (2550 B), com o uso da sonda Modelo 60 (Yellow Springs Instruments, EUA); oxigênio dissolvido (4500 O-G) com o uso da sonda Modelo 55 (Yellow Springs Instruments, EUA); condutividade (2510 A) com o uso da sonda Modelo 105 A+ (Orion Research, EUA).

Os parâmetros físicos e químicos determinados em laboratório foram: turbidez (2130 B) com o uso do turbidímetro 2100P (Hach, EUA); cor verdadeira (2120 C) medida com o uso do espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis (Thermo Scientific, EUA); carbono orgânico total e dissolvido (5310) com uso do equipamento Sievers InnovOx Laboratory TOC Analyzer (General Eletrics, USA); amônia (4500-NH₃ C); as amostras de nitrito, nitrato e ortofosfato (4110 B) foram filtradas em filtro de fibra de vidro com porosidade de 0,45 µm e analisadas com o equipamento Dionex ICS-1100 (Thermo Scientific, EUA).

3.2.4 Análise de concentração de Clorofila

A clorofila é um pigmento essencial para a fotossíntese do fitoplâncton e pode ser relacionada com a biomassa presente na água. Para a determinação da concentração da clorofila (µg L⁻¹) foi utilizado fluorímetro de amplitude modulada (Phytoplankton Analyzer, PHYTO-PAM, Heinz Walz GmbH, Germany), equipado com a unidade de detecção PHYTO-EDF, que usa como princípio para suas medidas a Modulação de Amplitude de Pulso (PAM) utilizando a amplificação seletiva de um sinal de fluorescência que é medido com a ajuda de pulsos de luz de medição intensos, mas muito curtos (µs). Os pulsos são gerados por uma série de diodos emissores de luz (LED) apresentando 4 cores diferentes: azul (470 nm), verde (520 nm), vermelho claro (645 nm) e vermelho escuro (665 nm). Os pulsos de luz de medição com cores diferentes são aplicados alternadamente em uma alta frequência, de modo que a informação quase simultânea sobre a fluorescência da clorofila excitada nos 4 comprimentos de onda diferentes seja obtida. Esse recurso permite a distinção de grupos do fitoplâncton (cianobactérias, clorofíceas e diatomáceas) em função da diferença específica de fluorescência de seus pigmentos antena e a quantificação seletiva das concentrações de clorofila destes grupos (Walz, 2003).

3.2.5 Análise estatística

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi realizado no conjunto dos dados do experimento. A normalidade foi observada com nível de significância (α) de 5%. Para verificar se as alterações observadas nos parâmetros devidos ao tratamento com H₂O₂ foram significativas, adotou-se o teste de Willcoxon para dados não-paramétricos e teste t pareado para dados normalmente distribuídos. Para todos os testes utilizados o nível de significância (α) adotado foi de 5%. Além disso, foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA) para identificar possíveis variáveis correlacionadas.

Optou-se por agregar as variáveis em três grupos parâmetros que demonstram afinidade, ou que se correlacionam do ponto de vista físico, químico ou biológico, para desenvolver as análises de componentes principais (PCA). Os parâmetros clorofila de cianobactérias, de algas verdes e de diatomáceas foram repetidos nos três grupos com objetivo de avaliar sua interação com as demais variáveis já que os mesmos fornecem uma estimativa razoável da biomassa algal (BAUZÁ *et al.*, 2014). O critério de Kaiser foi considerado para escolher os principais componentes que melhor explicam o comportamento observado. Este critério seleciona os componentes principais com autovalores maiores do que a unidade ($\lambda_i > 1$), pois explicam a maior parte da variação no conjunto de dados (KAISER, 1958; FRAGA *et al.*, 2016). De acordo com RENCHER (2002) e Jolliffe *et al.* (2016) pelo menos 70% da variância total devem ser explicadas pelos primeiro e segundo componentes principais. Todas as análises foram realizadas utilizando o Programa Studio versão 1.3.959.

3.3 RESULTADOS

A extinção do peróxido de hidrogênio ocorreu 72 horas após sua aplicação no início do experimento. Os valores e as estatísticas descritivas e inferenciais dos parâmetros apresentados neste trabalho encontram-se descritos com maiores detalhes na Tabela A dos Materiais Suplementares.

A temperatura não variou significativamente ($p= 0,1807$) tanto ao longo do tempo quanto entre os mesocosmos Controles e Tratamentos, com mediana 31,3 °C. A condutividade elétrica ($p= 0,0015$) variou significativamente entre controle e tratamento. Apesar da condutividade ter sido significativamente diferente, esta variação foi pequena entre mesocosmos Controle ($571\pm 4 \mu\text{S cm}^{-1}$) e Tratamento ($577\pm 7 \mu\text{S cm}^{-1}$), além de apresentarem baixos desvios padrões dentro das triplicatas.

As concentrações de clorofila de cianobactérias ($p= 0,0039$), de algas verdes ($p= 0,0313$) e de diatomáceas ($p= 0,0025$) variaram significativamente entre Controle e

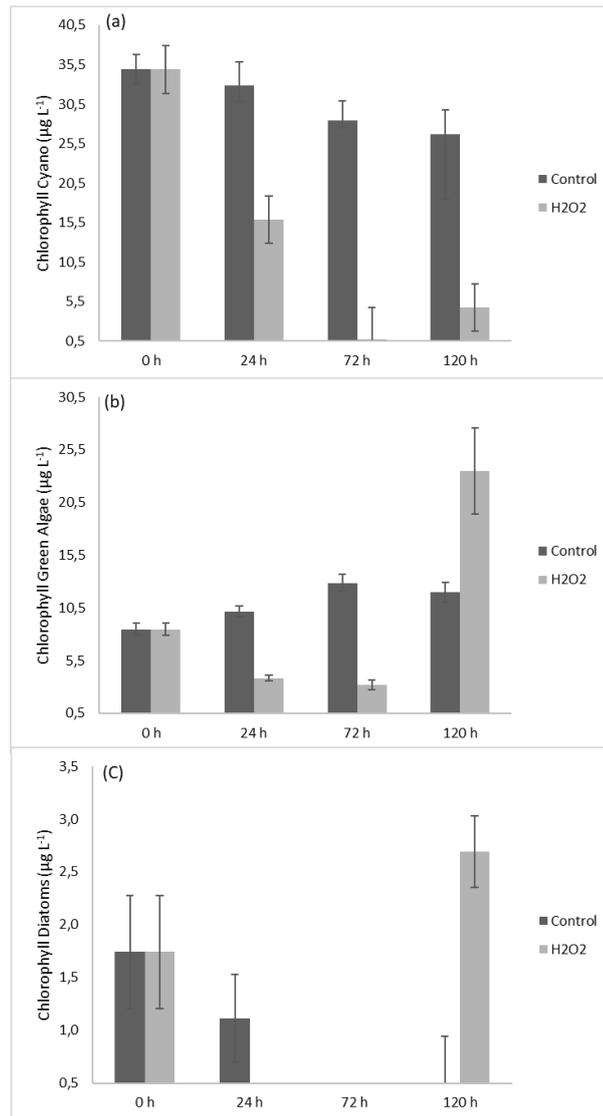
Tratamento (Figura 4) indicando que o tratamento foi efetivo na alteração do fitoplâncton. A clorofila de cianobactérias foi de aproximadamente $35 \mu\text{g L}^{-1}$ no tempo 0h a valores não detectáveis ($\text{LD} > 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) em alguns mesocosmos do Tratamento em 72h, permanecendo baixa ($4,75 \mu\text{g L}^{-1}$) até o tempo de 120 h. A clorofila de cianobactérias nos mesocosmos Controle também sofreu variação significativa ($p= 0,0166$) ao longo do tempo, mas numa proporção menor (de $34,89$ para $26,69 \mu\text{g L}^{-1}$) que no Tratamento, provavelmente devido aos efeitos do isolamento da água do restante do ecossistema (Figura 4a).

Em relação ao tempo 0h, a clorofila de algas verdes ($8,47 \mu\text{g L}^{-1}$) diminuiu significativamente ($p= 0,0002$) no tempo 72h ($3,18 \mu\text{g L}^{-1}$) e depois aumentou ($p= 0,0032$) no tempo de 120h, para $23,51 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse valor foi estatisticamente igual ($p= 0,3416$) à concentração de clorofila de cianobactérias nos mesocosmos Controle no mesmo tempo ($26,69 \mu\text{g L}^{-1}$) indicando que, dois dias após a extinção do H_2O_2 , uma substituição massiva da comunidade fitoplactônica foi observada. Nos mesocosmos Controle, a clorofila de algas verdes apresentou um aumento ($p= 0,0044$) de concentração entre os tempos 0h e 120h, sugerindo também uma interferência do isolamento da água (Figura 4b).

Com relação à clorofila de diatomáceas, também foram observadas diferenças significativas ($p= 0,0025$) entre o Controle e o Tratamento. Não se pode admitir, entretanto, que essas diferenças sejam devido à aplicação do H_2O_2 , já que também foram observadas quedas substanciais da concentração dessa clorofila no Controle, especialmente nos tempos 72h e 120h. Por outro lado, é visível o incremento significativo ($p= 0,0025$) de clorofila de diatomáceas no tempo 120h do Tratamento ($2,69 \mu\text{g L}^{-1}$) em comparação ao grupo Controle ($0,50 \mu\text{g L}^{-1}$) no mesmo tempo (Figura 4c).

O Grupo 1 foi composto pelas variáveis transparência, turbidez, cor verdadeira e temperatura, além das clorofilas. Foram escolhidos os dois primeiros componentes segundo o critério de Kaiser. O primeiro componente é o mais importante, respondendo por 46,50% da variação dos dados. Juntos, os dois primeiros componentes expressam 73,63% da variância total das observações (Figura 5a). O plano definido por esses dois componentes representa uma parte significativa da variabilidade dos dados.

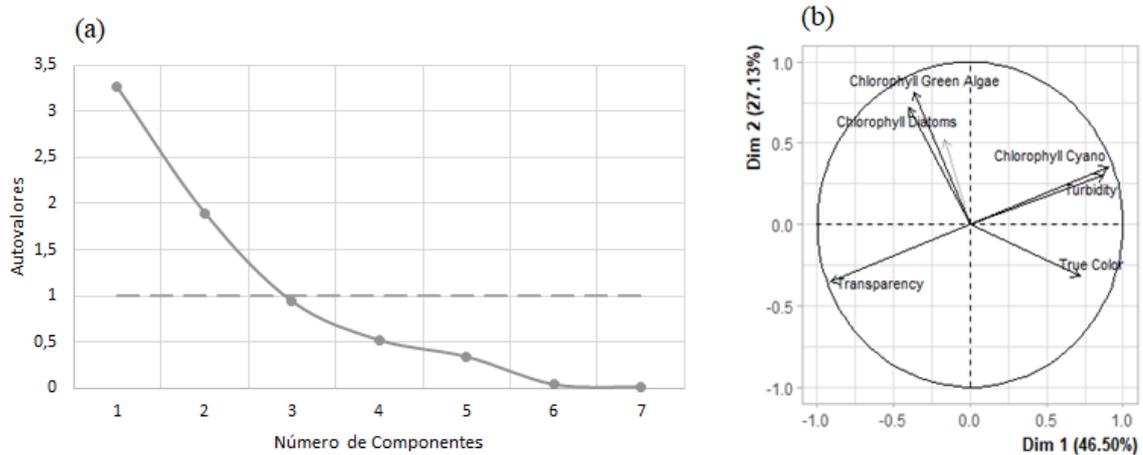
Figura 4 – Efeito do peróxido de hidrogênio na concentração de clorofila de diferentes grupos de Fitoplâncton.



(a) Cianobactérias; (b) Algas Verdes; (c) Diatomáceas.

De acordo com a Figura 5b, a concentração de clorofila das cianobactérias e a turbidez foram inversamente correlacionadas com a transparência (os autovetores formam um ângulo próximo a 180°), indicando que a turbidez é fortemente influenciada pelas cianobactérias e não teve correlação com as algas verdes e diatomáceas (os vetores formam um ângulo próximo a 90°). A correlação inversa entre a turbidez e a transparência, apesar de trivial do ponto de vista físico, serve para confirmar a validade do método estatístico adotado. A cor verdadeira demonstrou independência da turbidez ou transparência. O autovetor temperatura (vetor menor e de cor cinza próximo aos vetores de clorofila de algas verdes) não foi significativo neste grupo e, portanto, não demonstrou associação com as outras variáveis.

Figura 5 – Componentes Principais das variáveis do grupo 1 (a) definição do número de componentes principais onde a linha tracejada representa o critério de Kaiser; (b) cada autovetor representa uma variável.



A Figura 6a mostra a formação de dois *clusters* bem definidos referentes ao Controle (preto) e ao Tratamento (vermelho). O *cluster* Controle está associado às observações de altos autovalores (definidos pelo tamanho das setas) de clorofila de cianobactérias e turbidez enquanto o *cluster* Tratamento está associado, principalmente, à observação de altos autovalores de transparência, indicando uma melhoria significativa do tratamento sobre a qualidade da água.

A Figura 6b apresenta *clusters* com relação ao tempo, preto (0h), vermelho (24h), verde (72h) e azul (120h). Observa-se que à medida que avançamos no tempo, de 0h para 120h, há uma rotação horária dos *clusters*, ficando o *cluster* de 72h (tempo da extinção do H_2O_2) no sentido oposto ao de 0h. Isso aponta para o fato de que esse tempo (72h) apresentou a melhor qualidade de água em relação aos outros tempos de tratamento. Já o *cluster* de 120h rotacionou para o primeiro quadrante, se afastando do tempo de melhor qualidade (72h) e se aproximando ao estado inicial (0h). Observou-se que o tempo 120 horas está associado com a clorofila de algas verdes e diatomáceas indicando um recrescimento preferencial desses organismos, conforme demonstrado anteriormente na Figura 4.

A transparência nos mesocosmos Tratamento apresentou um aumento significativo ($p= 0,0002$) de até 84% (Figura 7a) enquanto a turbidez foi reduzida ($p< 0,05$) em até 61% quando comparado ao Controle (Figura 7b). O maior impacto do tratamento, ou seja, o menor valor de turbidez e maior valor na transparência, foi observado no tempo 72 horas, corroborando com a avaliação do PCA do Grupo 1 (Figura 6b).

Figura 6 – PCA do grupo 1 avaliando as variáveis Amostra (a) e Tempo (b).

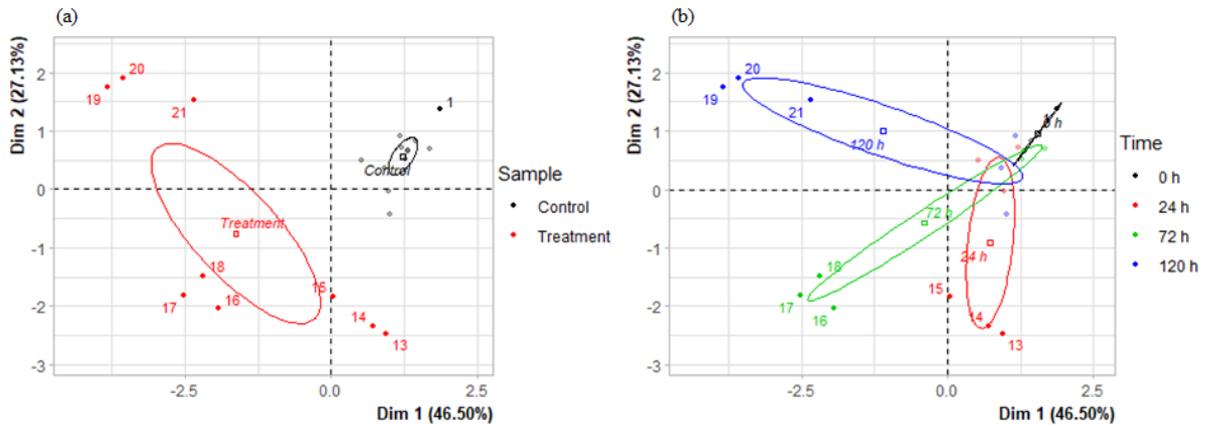
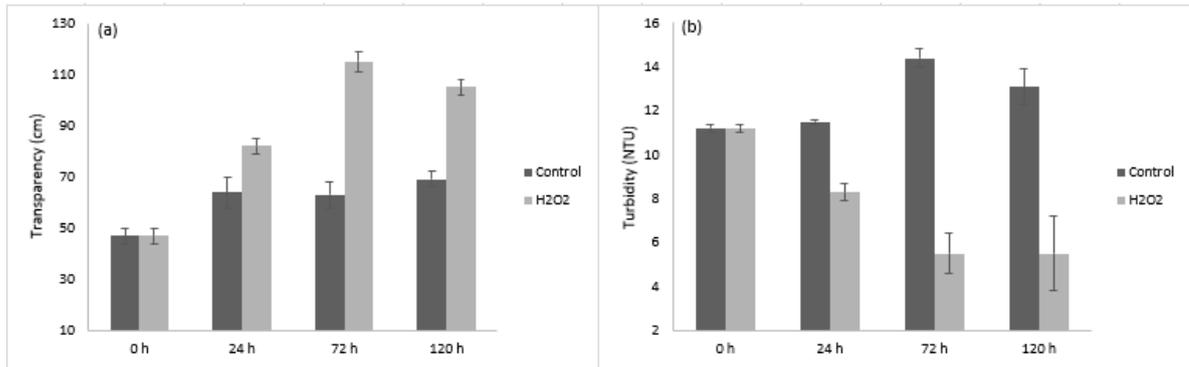


Figura 7 – O efeito do tratamento com H_2O_2 na Transparência (a) e na Turbidez (b) ao longo do tempo



O Grupo 2 foi composto pelas variáveis pH, oxigênio dissolvido, carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD), além das clorofilas. Para esse Grupo, também foram escolhidos dois componentes principais (Figura 8a) já que o plano definido por eles representa 70,88% da variabilidade dos dados. A Figura 8b mostra que o oxigênio dissolvido e o pH foram diretamente correlacionados com a clorofila de cianobactérias, mas não apresentaram nenhuma correlação com a clorofila de algas verde e diatomáceas, indicando que as cianobactérias foram controladoras do processo de geração de O_2 e consumo de CO_2 . Os parâmetros COT e COD não foram relevantes para a avaliação das variações observadas no grupo (observar a pequena seta cinza no gráfico da Figura 8b).

O *cluster* Controle compartilha o mesmo quadrante dos autovetores pH, oxigênio dissolvido e clorofila das cianobactérias, e oposto à posição do *cluster* Tratamento (Figura 9a), indicando novamente um impacto significativo do tratamento sobre o fitoplâncton, mais especificamente sobre as cianobactérias. A Figura 9b indica uma diminuição dos valores de pH, oxigênio dissolvido e clorofila das cianobactérias no tempo de 72h e um aumento no tempo 120h, reforçando a hipótese levantada na avaliação do Grupo 1 a qual aponta para o

retorno às condições iniciais (0h) após a extinção do H₂O₂, desta feita com uma maior presença das clorofilas de algas verdes e diatomáceas.

Figura 8 – Componentes Principais das variáveis do grupo 2 (a) definição do número de componentes principais onde a linha tracejada representa o critério de Kaiser; (b) cada autovetor representa uma variável

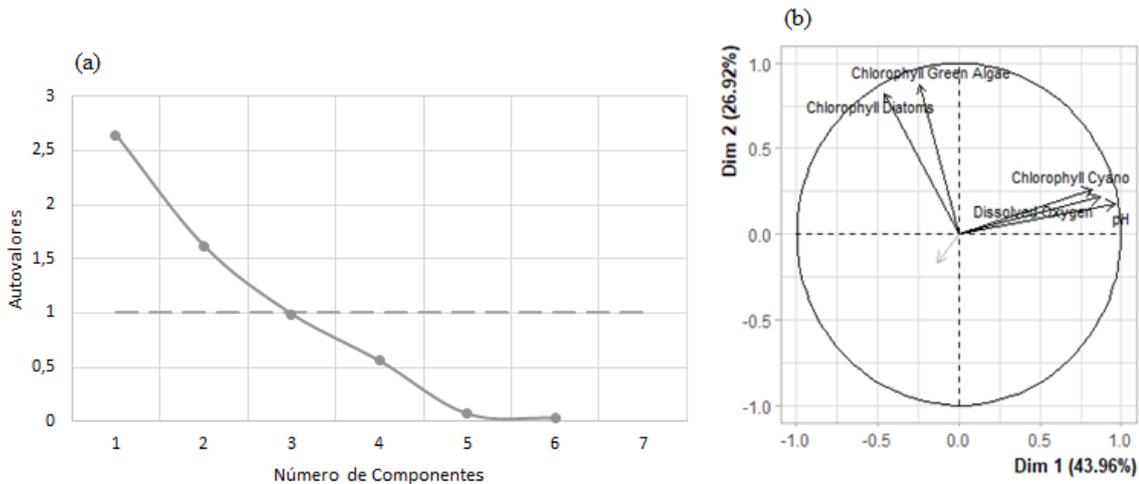
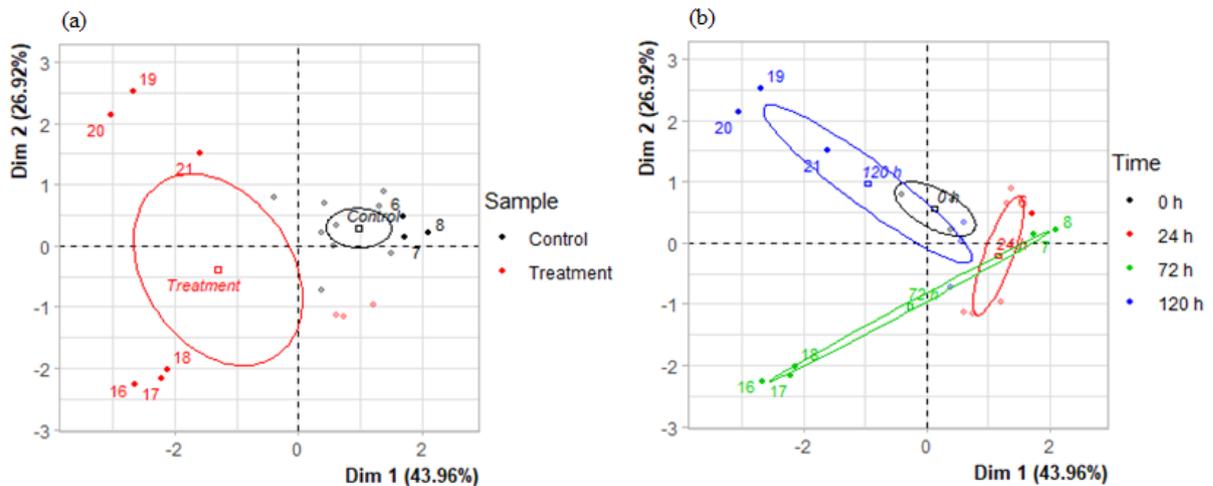


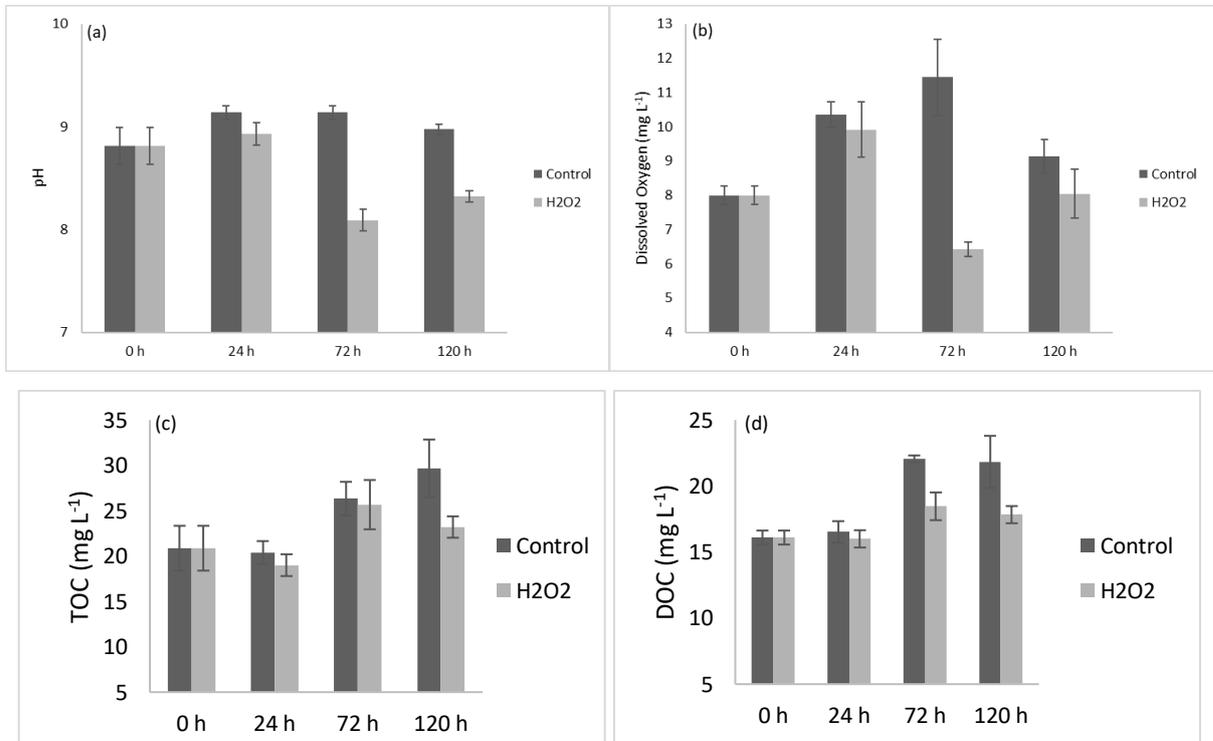
Figura 9 – PCA do grupo 2 avaliando as variáveis qualitativas Amostra (a) e Tempo (b).



O tratamento com H₂O₂ promoveu uma diminuição significativa do pH ($p=0,0040$), passando de 9,14 no Controle para 8,09 no tempo de 72h do Tratamento (Figura 10a). O oxigênio dissolvido também apresentou uma redução significativa ($p=0,0242$), chegando a cair de 11,45 para 6,64 mg L⁻¹, também no tempo de 72 horas, (Figura 10b). Essa diminuição pode estar associada à redução da ação fotossintética do fitoplâncton evidenciada pela redução da clorofila durante o tratamento. Foram observadas variações significativas do COT ($p=0,0288$) e do COD ($p=0,0117$) entre os mesocosmos Controle e do Tratamento (Figura 10c e 10d). Apesar desta diferença, não é possível afirmar que o tratamento teve eficácia na remoção de matéria orgânica já que as concentrações de COT e do COD no

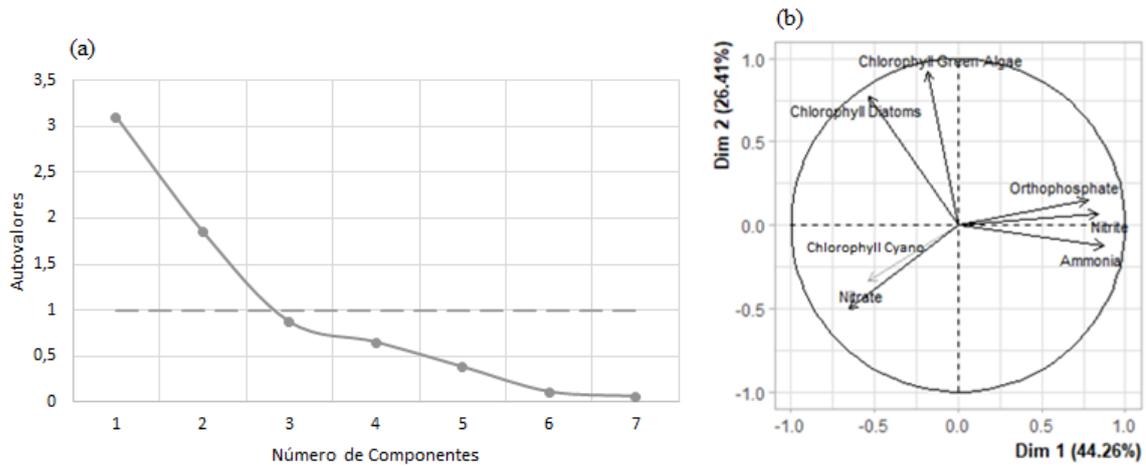
Tratamento nos tempos 0h e 120h foram estatisticamente iguais para ambos os parâmetros, $p=0,2144$ e $p=0,0598$ respectivamente.

Figura 10 – O efeito do tratamento com H_2O_2 no pH (a), Oxigênio Dissolvido (b), COT (c) e COD (d) ao longo do tempo.



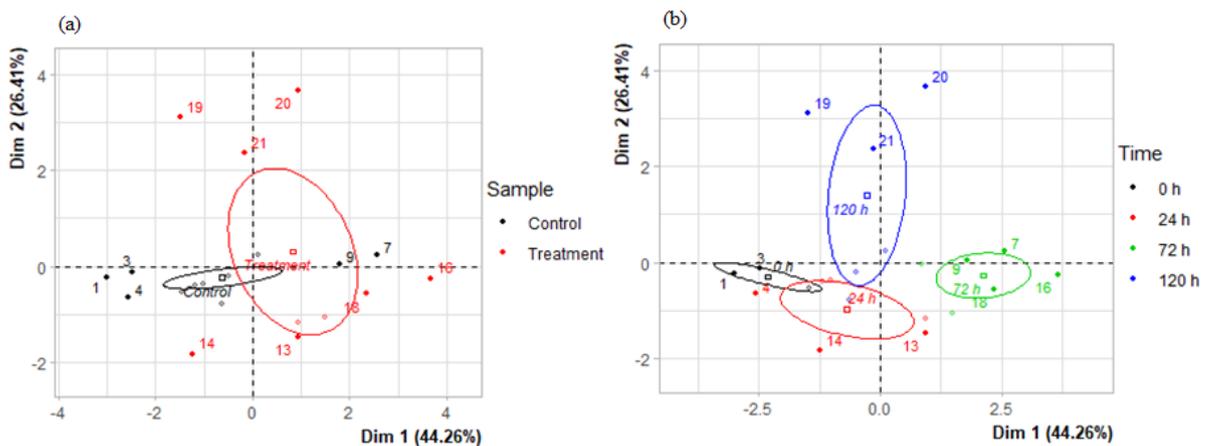
O Grupo 3 foi composto pelos nutrientes amônia, nitrito, nitrato e ortofosfato, além das clorofilas. Para esse grupo foram escolhidos também dois componentes principais (Figura 11a) os quais expressaram 70,66% da variação total do conjunto dos dados. Novamente, os autovetores de clorofila de algas verdes e diatomáceas, apesar de significantes para PCA do Grupo 3, ficaram praticamente perpendiculares aos outros autovetores indicando uma baixa associação com os nutrientes e reforçando a ideia da baixa interferência destes organismos na bioquímica da água do açude. O autovetor clorofila de cianobactérias apresentou baixa significância no Grupo 3 (autovetor menor mostrado em cinza ao lado do vetor Nitrate), diferente do protagonismo que teve nos Grupos 1 e 2. O autovetor nitrato foi, de forma previsível, inversamente correlacionado com os autovetores ortofosfato, nitrito e amônia, devido aos diferentes estados de oxidação necessários para a predominância do nitrato e do grupo ortofosfato, nitrito e amônia.

Figura 11 – Componentes Principais das variáveis do grupo 3 (a) definição do número de componentes principais onde a linha tracejada representa o critério de Kaiser; (b) cada autovetor representa uma variável.



É possível observar na Figura 12a que o *cluster* Controle está associado ao autovetor nitrato enquanto o *cluster* Tratamento está associado principalmente às observações de nitrito, amônia e ortofosfato. Observa-se na Figura 12b que à medida que avançamos de 0h para 120h, há uma rotação anti-horária dos *clusters* tempo, diferente do comportamento do Grupo 1 que foi anti-horário. O *cluster* de 72h se posicionou no quadrante oposto ao 0h, indicando novamente que no tempo da extinção do H_2O_2 houve a alteração máxima da condição inicial.

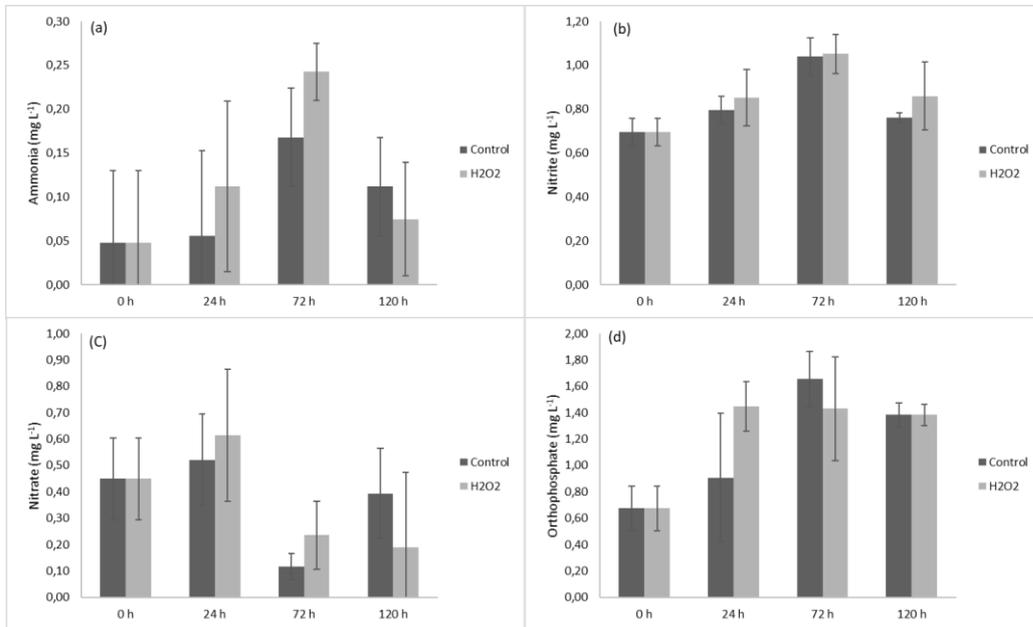
Figura 12 – PCA do grupo 3 avaliando as variáveis qualitativas Amostra (a) e Tempo (b).



Não foram observadas diferenças significativas entre os grupos Controle e Tratamento para os parâmetros amônia ($p=0,5235$), nitrito ($p=0,0940$), nitrato ($p=0,9691$) e ortofosfato ($p=0,7344$) ao longo de todo experimento (Figura). Assim, as variações destes parâmetros não podem ser atribuídas ao tratamento aplicado e sim a outros fatores tais como o clima ou até mesmo o isolamento da água em mesocosmos. Por outro lado, uma variação significativa dos parâmetros amônia ($p=0,0183$), nitrito ($p=0,0010$), nitrato ($p=0,0271$) e

ortofosfato ($p= 0,0364$) aconteceu ao longo do tempo em ambos os grupos, principalmente entre os tempos 0h e 72h.

Figura 13 – Concentrações de amônia (a), nitrito (b), nitrato (c) e ortofosfato (d) nos mesocosmos Controle e Tratamento ao longo do experimento.



3.4 DISCUSSÃO

Este estudo teve como meta promover uma melhoria na qualidade da água do açude Gavião, principalmente a redução de cianobactérias, utilizando experimentos em escala piloto, ou mesocosmos, adicionando uma concentração de 10 mg L⁻¹ de H₂O₂. Embora haja relato de que o uso de concentrações superiores a 5 mg L⁻¹ afetem negativamente as comunidades não-alvos, fitoplâncton eucariótico e o zooplâncton herbívoro (WEENINK *et al.*, 2015), verificou-se em experimentos em escala de bancada com água do mesmo açude (ROCHA *et al.*, 2020), que somente com uma dose de 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ as concentrações de clorofila de cianobactérias foram diminuídas significativamente, sem causar alterações na concentração de clorofila de algas verdes e diatomáceas.

Foi observado um aumento na transparência e diminuição da turbidez da água com o tratamento, especialmente no tempo 72h, momento da extinção do H₂O₂. Matthijs *et al.* (2012), ao estudar o efeito do H₂O₂ em um lago na Holanda dominado por florações de *Planktothrix agardhii*, observaram que com uma concentração de 2 mg L⁻¹ a transparência do lago permaneceu estável durante quase todo o período da investigação. O mesmo comportamento ocorreu no estudo de Sinha *et al.* (2018), onde a transparência da água permaneceu relativamente inalterada para os tratamentos com 2,5 e 4,0 mg L⁻¹. Essa

contradição pode sugerir que apenas em maiores concentrações o H₂O₂ pode promover mudanças mais intensas nas características físicas da água principalmente em águas com elevadas concentrações de matéria orgânica.

Não houve variação significativa das concentrações de nutrientes entre Controle e Tratamento ao longo do experimento, ao contrário do observado por Bauzá *et al.* (2014). Os autores observaram um aumento do fósforo total dissolvido no final dos experimentos, devido à liberação durante o processo de autólise ou lise bacteriana. Adicionalmente, Matthijs *et al.* (2012) observaram que após a adição de H₂O₂ a concentração de amônia aumentou rapidamente e diminuiu algumas semanas depois. Segundo os autores, o aumento inicial de amônia pode estar associado à lise de células de cianobactérias após a adição do oxidante. A concentração de nitrato permaneceu baixa durante os primeiros 10 dias após a adição de H₂O₂ e depois aumentou gradualmente devido ao processo de nitrificação. A diferença entre os dois experimentos citados anteriormente, nos quais houve um aumento da concentração de nutrientes, foi que no nosso experimento houve uma substituição intensa da biota fitoplanctônica e, dessa forma, é provável que os nutrientes inicialmente liberados pelas cianobactérias foram absorvidos pelas algas verdes.

O tratamento promoveu uma diminuição do pH e do oxigênio dissolvido (OD) durante o tratamento. O mesmo comportamento foi evidenciado por Crafton *et al.* (2019) após o tratamento utilizando 6,2 mg L⁻¹ de H₂O₂. Pflaumer (2016) também constatou que o pH foi significativamente menor em todos os tratamentos com H₂O₂ comparado ao controle. O pH e o OD diminuem quando há uma diminuição da atividade fotossintética do fitoplâncton, concomitante à geração de dióxido de carbono. No espectro oposto, alguns pesquisadores relataram uma elevação dos valores de pH (> 9) e OD (>14 mg L⁻¹) quando houve o aumento das populações de cianobactérias (PAERL *et al.*, 2001; GAO *et al.*, 2012).

As variações das concentrações de clorofila indicam que as cianobactérias são mais sensíveis ao H₂O₂ do que as algas verdes e diatomáceas, corroborando com pesquisas anteriores em lagoas e lagos naturais e em lagoas de estabilização as quais demonstraram maior impacto do H₂O₂ sobre a comunidade cianobacteriana (BARRINGTON *et al.*, 2013; GEER *et al.*, 2016; DZIGA *et al.*, 2019;). No estudo de Sinha *et al.* (2018), a diminuição das cianobactérias foi acompanhada de um aumento na abundância do fitoplâncton eucariótico, sugerindo que estas espécies aproveitaram o colapso das cianobactérias para mobilizar os nutrientes disponíveis e crescer. Wang *et al.* (2019) destacaram que o peróxido de hidrogênio foi viável na mitigação da proliferação de *M. aeruginosa* e o enriquecimento de nutrientes após o tratamento com H₂O₂ promoveu o crescimento de algas verdes, não sendo mais

observado o crescimento de *M. aeruginosa*. Fan *et al.* (2019) também concluíram que a aplicação de 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ inibiu efetivamente o crescimento de cianobactérias durante um experimento de 15 dias, levando a uma comunidade fitoplanctônica dominada por algas verdes, fato também observado em nosso experimento até o momento da extinção do H₂O₂.

Uma explicação para esta seletividade do tratamento, proposta por Matthijs *et al.* (2012), foi atribuída ao fato de as cianobactérias não serem capazes de produzir enzimas em quantidades suficientes para eliminar espécies reativas de oxigênio (ERO) formadas pelo H₂O₂. As ERO estimulam a oxidação de lipídios e proteínas nas células levando à perda da integridade da membrana celular e inativação de enzimas e, por fim, à morte celular. As cianobactérias utilizam principalmente a catalase ou a catalase-peroxidase como enzimas de desintoxicação citoplasmática causada pelo H₂O₂. O fitoplâncton eucariótico utiliza o ascorbato peroxidase, o qual não é encontrado nas cianobactérias, para degradar rapidamente o H₂O₂ antes de atingir o aparelho fotossintetizante (SHIGEOKA, 2002; PASSARDI *et al.*, 2007). Outra explicação proposta por Matthijs *et al.* (2012) pode ser fornecido pela reação de Mehler. Em algas eucarióticas o O₂⁻ formado durante a reação de Mehler é convertido posteriormente em H₂O₂ pela superoxide dismutase (LATIFI *et al.*, 2009). Nas cianobactérias, a formação de O₂⁻ é impedida pelas flavoproteínas (HELMAN *et al.*, 2003; ALLAHVERDIYEVA *et al.*, 2011) resultando em menores níveis de estresse oxidativo durante a fotossíntese (WEENINK *et al.*, 2015) e induzindo a alta sensibilidade das cianobactérias ao H₂O₂.

A matéria orgânica presente nos mesocosmos Tratamento apresentou uma diminuição significativa do COT e do COD em relação ao Controle, apesar de pequena (COT=11% e COD=13%). Entretanto, não houve variação significativa entre os tempos inicial (0h) e final (120h) no mesocosmos Tratamento para ambos os parâmetros. Em ambientes com elevadas concentrações de matéria orgânica (COD > 5mg L⁻¹), muito comumente encontradas em regiões tropicais, tem sido observada uma diminuição na eficácia do tratamento com H₂O₂ devido à maior demanda do oxidante pela matéria orgânica presente na água a qual compete pelas ERO formadas (WEENINK *et al.*, 2015). Apesar do radical •OH ser um dos oxidantes mais poderosos conhecidos, ele não é muito seletivo quanto a que substância é preferencialmente atacada, sendo possível um número elevado de reações (PARSONS, 2004).

3.5 CONCLUSÃO

Com eventos de florações de cianobactérias tornando-se cada dia mais frequentes nos reservatórios utilizados para abastecimento público nas regiões semiáridas, o que eleva sensivelmente os riscos e os custos de tratamento de água, faz-se necessária à adoção de medidas mitigadoras diretas no reservatório de forma a controlar a floração desses organismos. A aplicação de $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ em mesocosmos localizados dentro do reservatório impactou preferencialmente as cianobactérias, permitindo, após a extinção do oxidante, uma retomada das algas verdes. Adicionalmente, a diminuição da turbidez e a elevação da transparência apresentaram uma melhoria adicional da qualidade da água tanto para efeito de tratamento quanto do ponto de vista ecológico já que com uma maior transparência deve ocorrer uma maior penetração de luz na coluna d'água, a ampliação da zona eufótica e a geração de oxigênio em extratos mais profundos do lago, mesmo que a geração de oxigênio na superfície seja diminuída. Entretanto, a retomada do fitoplâncton a partir das 72h até as 120h, mesmo sem a participação intensa das cianobactérias, indica que os riscos devido às toxinas e a outros metabólitos secundários foram diminuídos, mas os problemas causados ao tratamento de água pela matéria orgânica particulada e dissolvida permaneceram. Embora alguns estudos tenham mostrado a eficácia do tratamento com H_2O_2 em água utilizada para recreação, nossos resultados demonstraram que concentrações relativamente baixas além de eliminarem seletivamente as cianobactérias também melhoram parâmetros físicos e químicos importantes para o tratamento da água.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação *in situ* de peróxido de hidrogênio em mesocosmos mostrou ser eficaz no controle de cianobactérias e na melhoria da qualidade da água. Para as condições experimentais, uma concentração de 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ mostrou-se seletiva no combate às cianobactérias já que o impacto causado na clorofila de cianobactérias foi significativo. Após o tratamento, a diminuição das cianobactérias favoreceu o crescimento do fitoplâncton eucariótico, principalmente algas verdes. A retomada do fitoplâncton sem a participação intensa das cianobactérias diminui os riscos associados às toxinas e a outros metabólitos secundários, mas pode manter os riscos envolvidos com o tratamento convencional de água devido a permanência da matéria orgânica dissolvida e particulada.

A análise de PCA mostrou que o oxigênio dissolvido e o pH foram diretamente correlacionados com a clorofila de cianobactérias indicando que estes organismos foram controladores do processo de geração de O₂ e consumo de CO₂. Além disso, o tratamento proporcionou uma melhoria na qualidade da água que pode impactar nas ETAs pois houve diminuição da turbidez e elevação da transparência.

REFERÊNCIAS

ALLAHVERDIYEVA, Y., ERMAKOVA, M., EISENHUT, M., *et al.* "Interplay between Flavodiiron Proteins and Photorespiration in *Synechocystis* sp. PCC 6803", **Journal of Biological Chemistry**, v. 286, n. 27, p. 24007–24014, 8 jul. 2011. DOI: 10.1074/jbc.M111.223289.

ANDERSON, D.M.; GLIBERT, P.M.; BURKHOLDER, J.M. Harmful algal blooms and eutrophication: Nutrient sources, composition, and consequences. **Estuaries**. v. 25, n. 4b, p. 562–584, 2002.

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington, DC, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2005.

BARRINGTON, D. J., GHADOUANI, A., IVEY, G. N. "Environmental factors and the application of hydrogen peroxide for the removal of toxic cyanobacteria from waste stabilization ponds", **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. 10, p. 952–960, 2011. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000401.

BARRINGTON, D. J., REICHWALDT, E. S., GHADOUANI, A. "The use of hydrogen peroxide to remove cyanobacteria and microcystins from waste stabilization ponds and hypereutrophic systems", **Ecological Engineering**, v. 50, p. 86–94, 2013. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.04.024.

BARRINGTON, D. J., REICHWALDT, E. S., GHADOUANI, A. "The use of hydrogen peroxide to remove cyanobacteria and microcystins from waste stabilization ponds and hypereutrophic systems", **Ecological Engineering**, v. 50, p. 86–94, 2013. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2012.04.024.

BARROS, Mario U. G, WILSON, A. E., LEITÃO, J. I. R., *et al.* "Environmental factors associated with toxic cyanobacterial blooms across 20 drinking water reservoirs in a semi-arid region of Brazil", **Harmful Algae**, v. 86, n. December 2018, p. 128–137, jun. 2019. DOI: 10.1016/j.hal.2019.05.006.

BARROS, Mario Ubirajara Gonçalves, LOPES, I. K. C., CARVALHO, S. M. de C., *et al.* "Impact of filamentous cyanobacteria on the water quality of two tropical reservoirs", **Rbrh**, v. 22, n. 0, 2017. DOI: 10.1590/2318-0331.011716072.

BAUZÁ, L., AGUILERA, A., ECHENIQUE, R., *et al.* "Application of hydrogen peroxide to the control of eutrophic lake systems in laboratory assays", **Toxins**, v. 6, n. 9, p. 2657–2675, 2014. DOI: 10.3390/toxins6092657.

BRASIL. Portaria de Consolidação Nº 05, Anexo XX, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.

BUI, T., DAO, T. S., VO, T. G., *et al.* "Warming affects growth rates and microcystin production in tropical bloom-forming microcystis strains", **Toxins**, v. 10, n. 3, 2018. DOI: 10.3390/toxins10030123.

CAPELO-NETO, J.; NEYCOMBE, G. Oxidação de cianobactérias e seus metabólitos em sistemas de tratamento de água: O estado da arte. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 829–840, 2017.

CAREY, C. C., IBELINGS, B. W., HOFFMAN, E., HAMILTON, D. P., BROOKES, J. D. Ecophysiological adaptations favour cyanobacteria in a changing climate. **Water Research**. v. 46, p. 1394-1407, 2012.

CARMICHAEL, W.W.; BOYER, G.L. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: implications for the North American Great Lakes. **Harmful Algae**, v. 54, p. 194–212, 2016.

CEPOI, L., "Environmental and Technological Stresses and Their Management in Cyanobacteria". **Cyanobacteria: From Basic Science to Applications**, [S.l.], Academic Press - Elsevier, 2019. p. 217–244. DOI: 10.1016/B978-0-12-814667-5.00011-8.

CHANG, C.W., HUO, X., LIN, T.F. Exposure of *Microcystis aeruginosa* to hydrogen peroxide and titanium dioxide under visible light conditions: Modeling the impact of hydrogen peroxide and hydroxyl radical on cell rupture and microcystin degradation. **Water Research**. 141, 217–226, 2018.

CHEN, B., FENG, M., SHANG, L., KE, F., WU, X., LI, Y. "Effects on cyanobacterial growth and water quality after harvesting accumulated cyanobacteria in autumn: an in-situ experiment in Lake Chaohu", **J. Lake Sci**, v. 28, p. 253–262, 2016a.

CHEN C, YANG Z, KONG F, ZHANG M, YU Y, SHI X. Growth, physiochemical and antioxidant responses of overwintering benthic cyanobacteria to hydrogen peroxide. **Environ Pollut.**, 2016b, 219, p. 649-655.

COGERH. **Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos**. 2019. Disponível em: <https://portal.cogerh.com.br/ficha-tecnica-dos-acudes-158/>. Acesso em: 14 out. 2019.

CONLEY, D. J. ., PAERL, H. W. ., HOWARTH, R. W. ., *et al.* "Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus", **Science**, v. 323, p. 1014–1015, 2009.

CRAFTON, E. A., CUTRIGHT, T. J., BISHOP, W. M., *et al.* "Modulating the Effect of Iron and Total Organic Carbon on the Efficiency of a Hydrogen Peroxide-Based Algaecide for Suppressing Cyanobacteria", **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 230, n. 3, 2019. DOI: 10.1007/s11270-019-4112-2.

DODDS, W. K., BOUSKA, W. W., EITZMANN, J. L., *et al.* "Eutrophication of U. S. freshwaters: Analysis of potential economic damages", **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 12–19, 2009. DOI: 10.1021/es801217q.

DRÁBKOVÁ, M., ADMIRAAL, W., MARŠÁLEK, B. "Combined exposure to hydrogen peroxide and light-selective effects on cyanobacteria, green algae, and diatoms", **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 1, p. 309–314, 2007. DOI: 10.1021/es060746i.

DROBAC, D.; TOKODI, N.; KIPROVSKI, B.; MALENČIĆ, D.; VAŽIĆ, T.; NYBOM, S.; MERILUOTO, J.; SVIRČEV, Z. " Microcystin ccumulation and potential effects on antioxidant capacity of leaves and fruits of *Capsicum annum*", **J. Toxicol. Environ. Health**, v. 80, p. 145–154, 2017. DOI: 10.1080/15287394.2016.1259527.

DZIGA, D., TOKODI, N., DROBAC, D., *et al.* "The Effect of a Combined Hydrogen Peroxide-MlrA Treatment on the Phytoplankton Community and Microcystin Concentrations in a Mesocosm Experiment in Lake Ludoš", **Toxins**, v. 11, n. 12, p. 725, 11 dez. 2019. DOI: 10.3390/toxins11120725.

ELLIOTT, J. A. "Is the future blue-green? A review of the current model predictions of how climate change could affect pelagic freshwater cyanobacteria", **Water Research**, v. 46, n. 5, p. 1364–1371, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2011.12.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.018>.

ESTEVEES, F. de A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2011.

FAN, J.; DALY, R.; HOBSON, P.; HO, L.; BROOKES, J. Impact of potassium permanganate on cyanobacterial cell integrity and toxin release and degradation. **Chemosphere**, v. 92, n. 5, p. 529–534, 2013a.

FAN, J.; DALY, R.; HOBSON, P.; HO, L.; BROOKES, J. Impact of potassium permanganate on cyanobacterial cell integrity and toxin release and degradation. **Chemosphere**, v. 92, n. 5, p. 529–534, 2013b.

FAN, J., HOBSON, P., HO, L., *et al.* "The effects of various control and water treatment processes on the membrane integrity and toxin fate of cyanobacteria", **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 313–322, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.059.

FAN, F., SHI, X., ZHANG, M., *et al.* "Comparison of algal harvest and hydrogen peroxide treatment in mitigating cyanobacterial blooms via an in situ mesocosm experiment", **Science of the Total Environment**, v. 694, p. 1-8, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133721.

FRAGA, A. B., DE LIMA SILVA, F., HONGYU, K., *et al.* "Multivariate analysis to evaluate genetic groups and production traits of crossbred Holstein × Zebu cows", **Tropical Animal Health and Production**, v. 48, n. 3, p. 533–538, 30 mar. 2016. DOI: 10.1007/s11250-015-0985-2.

GAO, Y., CORNWELL, J. C., STOECKER, D. K., *et al.* "Effects of cyanobacterial-driven pH increases on sediment nutrient fluxes and coupled nitrification-denitrification in a shallow fresh water estuary", **Biogeosciences**, v. 9, n. 7, p. 2697–2710, 2012. DOI: 10.5194/bg-9-2697-2012.

GEER, T. D., KINLEY, C. M., IWINSKI, K. J., *et al.* "Comparative toxicity of sodium carbonate peroxyhydrate to freshwater organisms", **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 132, p. 202–211, out. 2016. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.05.037.

GER, K. A., URRUTIA-CORDERO, P., FROST, P. C., *et al.* "The interaction between cyanobacteria and zooplankton in a more eutrophic world", **Harmful Algae**, v. 54, p. 128–144, 2016. DOI: 10.1016/j.hal.2015.12.005.

GUO, J., ZHANG, C., ZHENG, G., XUE, J., ZHANG, L. "The establishment of season-specific eutrophication assessment standards for a water-supply reservoir located in Northeast China based on chlorophyll-a levels" **Ecological Indicators**, v. 85, p. 11, 2018. DOI: 10.1016/j.ecolind.2017.09.056.

HAAKONSSON, S. *et al.* Temperature and precipitation shape the distribution of 74 harmful cyanobacteria in subtropical lotic and lentic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 609, p. 1132–1139, 2017.

HAMILTON, D.P., SALMASO, N. & PAERL, H.W. "Mitigating harmful cyanobacterial blooms: strategies for control of nitrogen and phosphorus loads", **Aquat Ecol.**, v. 50, p. 351–366, 2016. DOI: 10.1007/s10452-016-9594-z.

HE, X.; LIU, Y. L.; CONKLIN, A.; WESTRICK, J.; WEAVERS, L. K.; DIONYSIOU, D. D.; LENHART, J. J.; MOUSER, P. J.; SZLAG, D.; WALKER, H. W. Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. **Harmful Algae**, v. 54, p. 174–193, 2016.

HELMAN, Y., TCHERNOV, D., REINHOLD, L., *et al.* "Genes Encoding A-Type Flavoproteins Are Essential for Photoreduction of O₂ in Cyanobacteria", **Current Biology**, v. 13, n. 3, p. 230–235, fev. 2003. DOI: 10.1016/S0960-9822(03)00046-0.

HUMBERT, J. F., QUIBLIER, C. "The Suitability of Chemical Products and Other Short-Term Remedial Methods for the Control of Cyanobacterial Blooms in Freshwater

Ecosystems", **Frontiers in Environmental Science**, v. 7, n. October, p. 1–4, 2019. DOI: 10.3389/fenvs.2019.00176.

HO, L., KAYAL, N., TROLIO, R., NEWCOMBE, G. Determining the fate of *Microcystis aeruginosa* cells and microcystin toxins following chloramination. **Water Sci. Technol.** 62, 442–450, 2010. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.448>.

IBELINGS, B. W., BACKER, L. C., KARDINAAL, W. E. A., *et al.* "Current approaches to cyanotoxin risk assessment and risk management around the globe", **Harmful Algae**, v. 40, p. 63–74, 2014. DOI: 10.1016/j.hal.2014.10.002.

JANČULA, D., MARŠÁLEK, B. "Critical review of actually available chemical compounds for prevention and management of cyanobacterial blooms", **Chemosphere**, v. 85, n. 9, p. 1415–1422, 2011. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.08.036.

JEPPESEN, E., KRONVANG, B., OLESEN, J. E., *et al.* "Climate change effects on nitrogen loading from cultivated catchments in Europe: Implications for nitrogen retention, ecological state of lakes and adaptation", **Hydrobiologia**, v. 663, n. 1, p. 1–21, 2011. DOI: 10.1007/s10750-010-0547-6.

JI, X., VERSPAGEN, J.M., VAN DE WAAL, D.B., ROST, B., HUISMAN, J. "Phenotypic plasticity of carbon fixation stimulates cyanobacterial blooms at elevated CO₂" **Sci. Adv.**, v. 6, eaax2926, 2020. DOI: 10.1126/sciadv.aax2926.

JOLLIFE, I. T., CADIMA, J. "Principal component analysis: A review and recent developments", **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 374, n. 2065, 2016. DOI: 10.1098/rsta.2015.0202.

KAISER, H. F. "The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis", **Psychometrika**, v. 23, n. 3, p. 187–200, set. 1958. DOI: 10.1007/BF02289233.

LATIFI, A., RUIZ, M., ZHANG, C. C. "Oxidative stress in cyanobacteria", **FEMS Microbiology Reviews**, v. 33, n. 2, p. 258–278, 2009. DOI: 10.1111/j.1574-6976.2008.00134.x.

LIU, M., SHI, X., CHEN, C., *et al.* "Responses of *Microcystis* Colonies of Different Sizes to Hydrogen Peroxide Stress", **Toxins**, v. 9, n. 10, p. 306, 27 set. 2017. DOI: 10.3390/toxins9100306.

LOPES, I. K. C., BARROS, M.U.G, PESTANA, C. J., CAPELO-NETO, J. Prevalence of paralytic shellfish poison-producing *Planktothrix agardhii* and *Cylindrospermopsis raciborskii* in a Brazilian semi-arid reservoir. **Acta Limnologica Brasiliensia**, 2015, 27(2), p. 238-246.

MA, M.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J. Effect of moderate peroxidation on the removal of *Microcystis aeruginosa* by KMnO₄-Fe(II) process: significance of the in-situ formed Fe(III). **Water Research**, 2012a, v. 46, p. 73-81.

MA, M.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J.; JEFFERSON, W. Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter. **Separation and Purification Technology**, 2012b, v. 86,

p. 19-25.

MALIKA, V., FAASSEN, E. J., SMOLDERS, A. J. P., *et al.* "The impact of warming and nutrients on algae production and microcystins in seston from the iconic lake lesser Prespa, Greece", **Toxins**, v. 10, n. 4, p. 1–16, 2018. DOI: 10.3390/toxins10040144.

MANTZOUKI, E., LÜRLING, M., FASTNER, J., DE SENERPONT DOMIS, L., WILKWOZNIAK, E., KOREIVIENE, J., SEELLEN, L., TEURLINCX, S., VERSTIJNEN, Y., KRZTOŃ, W., *et al.* "Temperature effects explain continental scale distribution of cyanobacterial toxins", **Toxins**, v. 10, p. 156, 2018. DOI: 10.3390/toxins10040156.

MATTHIJS, H. C. P., VISSER, P. M., REEZE, B., *et al.* "Selective suppression of harmful cyanobacteria in an entire lake with hydrogen peroxide", **Water Research**, v. 46, n. 5, p. 1460–1472, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.016.

MEREL, S; WALKER, D; CHICANA, R; SNYDER, S; BAURÈS, E; THOMAS, O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v.59, p. 303–332, 2013.

MOSS, B., KOSTEN, S., MEERHOFF, M., *et al.* "Allied attack: climate change and eutrophication", **Inland Waters**, v. 1, n. 2, p. 101–105, 2011. DOI: 10.5268/iw-1.2.359.

NEILAN, B. A., PEARSON, L. A., MUENCHHOFF, J., *et al.* "Environmental conditions that influence toxin biosynthesis in cyanobacteria", **Environmental Microbiology**, v. 15, n. 5, p. 1239–1253, 2013. DOI: 10.1111/j.1462-2920.2012.02729.x.

O'NEIL, J. M., DAVIS, T. W., BURFORD, M. A., *et al.* "The rise of harmful cyanobacteria blooms: The potential roles of eutrophication and climate change", **Harmful Algae**, v. 14, p. 313–334, 2012. DOI: 10.1016/j.hal.2011.10.027.

ODUM, E. P., BARRET, G. W. **Fundamentals of Ecology**. 5th. ed. Belmont, CA, Thomson Brooks/Cole, 2005.

OLSEN, B. K., CHISLOCK, M. F., WILSON, A. E. "Eutrophication mediates a common off-flavor compound, 2-methylisoborneol, in a drinking water reservoir", **Water Research**, v. 92, p. 228–234, 2016. DOI: 10.1016/j.watres.2016.01.058.

OLSEN, R. L., CHAPPELL, R. W., LOFTIS, J. C. "Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis - literature review and Illinois River watershed case study", **Water Research**, v. 46, n. 9, p. 3110–3122, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.028.

PADE, N., HAGEMANN, M. "Salt acclimation of cyanobacteria and their application in biotechnology", **Life**, v. 5, n. 1, p. 25–49, 2015. DOI: 10.3390/life5010025.

PAERL, H. W., FULTON, R. S., MOISANDER, P. H., *et al.* "Harmful Freshwater Algal Blooms, With an Emphasis on Cyanobacteria", **The Scientific World Journal**, v. 1, p. 76–113, 2001. DOI: 10.1100/tsw.2001.16.

PAERL, H. W., PAUL, V. J. "Climate change: Links to global expansion of harmful

cyanobacteria", **Water Research**, v. 46, n. 5, p. 1349–1363, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.002.

PAERL, H.W., OTTEN, T.G. "Harmful cyanobacterial blooms: Causes, consequences, and controls", **Microb. Ecol.**, v. 65, p. 995–1010, 2013. DOI: 10.1007/s00248-012-0159-y.

PASSARDI, F., ZAMOCKY, M., FAVET, J., *et al.* "Phylogenetic distribution of catalase-peroxidases: Are there patches of order in chaos?", **Gene**, v. 397, n. 1–2, p. 101–113, ago. 2007. DOI: 10.1016/j.gene.2007.04.016.

PARSONS, S. (2004) **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. IWA Publishing, London.

PESTANA, C. J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L., *et al.* "The effect of water treatment unit processes on cyanobacterial trichome integrity", **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 1403–1414, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.337.

PFLAUMER, A. L. **Hydrogen peroxide in eutrophic lake Taihu, China: addition effects on phytoplankton and diel variability in natural concentrations**. Masters Thesis, 2016. 95 f. University of North Carolina, 2016. DOI: 10.17615/g1cg-ga61.

PHYTO-PAM. **System Components and Principles of Operation**. Effeltrich, Heinz Walz GmbH. , 2003.

QIAN H, YU S, SUN Z, XIE X, LIUW, FU Z. Effects of copper sulfate, hydrogen peroxide and N-phenyl-2-naphthylamine on oxidative stress and the expression of genes involved photosynthesis and microcystin disposition in *Microcystis aeruginosa*. **Aquat Toxicol**, 2010, 99, p. 405-412.

QIAN, F.; DIXON, D. R.; NEWCOMBE, G.; HO, L.; DREYFUS, J.; SCALES, P. J. The effect of pH on the release of metabolites by cyanobacteria in conventional water treatment processes. **Harmful Algae**, v. 39, p. 253–258, 2014.

RENCHER, A. C. **Methods of Multivariate Analysis**. 2. ed., JOHN WILEY & SONS, INC. PUBLICATION, 2002.

ROCHA, M. A. M.; CAPELO-NETO, J., *et al.* (2020). **Effects of hydrogen peroxide on the phytoplankton community of a reservoir in the tropical semi-arid region of Brazil**.

SHANG, L.; FENG, M.; XU, X.; LIU, F.; KE, F.; LI, W. "Co-occurrence of microcystins and taste-and-odor compounds in drinking water source and their removal in a full-scale drinking water treatment plant", **Toxins**, v. 10, p. 26, 2018. DOI: 10.3390/toxins10010026.

SHIGEOKA, S. "Regulation and function of ascorbate peroxidase isoenzymes", **Journal of Experimental Botany**, v. 53, n. 372, p. 1305–1319, 15 maio 2002.

SINHA, A. K., EGGLETON, M. A., LOCHMANN, R. T. "An environmentally friendly approach for mitigating cyanobacterial bloom and their toxins in hypereutrophic ponds: Potentiality of a newly developed granular hydrogen peroxide-based compound", **Science of The Total Environment**, v. 637–638, p. 524–537, out. 2018. DOI:

10.1016/j.scitotenv.2018.05.023.

SPOOF, L.; CATHERINE, A. Appendix III. Tables of microcystins and nodularins. In: Meriluoto, J., Spoof, L., Codd, G.A. (Eds.), *Handbook on Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis* Chichester. **Wiley**, pp. 526–537, 2017. DOI: 10.1002/9781119068761.

SUKENIK, A.; QUESADA, A.; SALMASO, N. Global expansion of toxic and nontoxic cyanobacteria: effect on ecosystem functioning. **Biodiversity and Conservation**, v. 24, n. 4, p. 889–908, 2015.

WANG, B., SONG, Q., LONG, J., *et al.* "Optimization method for Microcystis bloom mitigation by hydrogen peroxide and its stimulative effects on growth of chlorophytes", **Chemosphere**, v. 228, p. 503–512, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.138.

WEENINK, E. F. J., LUIMSTRA, V. M., SCHUURMANS, J. M., *et al.* "Combating cyanobacteria with hydrogen peroxide: a laboratory study on the consequences for phytoplankton community and diversity", **Frontiers in Microbiology**, v. 6, n. JUN, p. 1–15, 22 jul. 2015. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00714.

WEJNEROWSKI, L., CERBIN, S., WOJCIECHOWICZ, M., *et al.* "Effects of Daphnia exudates and sodium octyl sulphates on filament morphology and cell wall thickness of *Aphanizomenon gracile* (Nostocales), *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales) and *Planktothrix agardhii* (Oscillatoriales)", **European Journal of Phycology**, v. 53, n. 3, p. 280–289, 3 jul. 2018. DOI: 10.1080/09670262.2018.1442585.

WERT, E. C., DONG, M. M., ROSARIO-ORTIZ, F. L. "Using digital flow cytometry to assess the degradation of three cyanobacteria species after oxidation processes", **Water Research**, v. 47, n. 11, p. 3752–3761, jul. 2013. DOI: 10.1016/j.watres.2013.04.038.

YAN, X. XU, X. WANG, M. WANG, G. WU, S. LI, Z. SUN, H. SHI, A. YANG, Y. Climate warming and cyanobacteria blooms: Looks at their relationships from a new perspective. **Water Research**, v. 125, p. 449–457, 2017.

YANG, Z., BULEY, R. P., FERNANDEZ-FIGUEROA, E. G., *et al.* "Hydrogen peroxide treatment promotes chlorophytes over toxic cyanobacteria in a hyper-eutrophic aquaculture pond", **Environmental Pollution**, v. 240, p. 590–598, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.05.012.

XU, H., PAERL, H. W., ZHU, G., QIN, B., HALL, N. S., ZHU, M. "Long-term nutrient trends and harmful cyanobacterial bloom potential in hypertrophic Lake Taihu, China", **Hydrobiologia**, v. 787, n. 1, p. 229–242, 2016. DOI:10.1007/s10750-016-2967-4.

ZAMYADI, A., MACLEOD, S. L., FAN, Y., *et al.* "Toxic cyanobacterial breakthrough and accumulation in a drinking water plant: A monitoring and treatment challenge", **Water Research**, v. 46, n. 5, p. 1511–1523, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.012.

ZAMYADI, A.; HENDERSON, R.; STUETZ, R.; HOFMANN, R.; HO, L.; NEWCOMBE, G. Fate of geosmin and 2-methylisoborneol in full-scale water treatment plants. **Water Research**, v. 83, p. 171–183, 2015.

APÊNDICE A - MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela A – Valores médios \pm desvio padrão dos parâmetros físico-químicos do controle e do tratamento com peróxido de hidrogênio ao longo do tempo.

PARAMETER	CONTROL				HYDROGEN PEROXIDE		
	0 h	24 h	72 h	120 h	24 h	72 h	120 h
Transparency (cm)	47.33 \pm 3.21	64.33 \pm 5.51	62.67 \pm 4.51	68.67 \pm 2.89	81.67 \pm 3.21	115.33 \pm 3.51	105.00 \pm 3.00
Turbidity (NTU)	11.17 \pm 0.21	11.47 \pm 0.12	14.37 \pm 0.35	13.07 \pm 0.81	8.27 \pm 0.35	5.53 \pm 0.91	5.53 \pm 1.66
True Color (mg L ⁻¹)	22.64 \pm 2.51	19.74 \pm 2.51	21.19 \pm 0.00	21.19 \pm 0.00	24.09 \pm 2.51	18.30 \pm 2.51	16.85 \pm 0.00
Temperature (°C)	31.27 \pm 0.42	30.80 \pm 0.20	31.47 \pm 0.15	31.07 \pm 0.68	30.40 \pm 0.20	31.30 \pm 0.00	31.30 \pm 0.17
pH	8.81 \pm 0.18	9.14 \pm 0.07	9.14 \pm 0.07	8.97 \pm 0.05	8.93 \pm 0.11	8.09 \pm 0.11	8.32 \pm 0.06
Conductivity (μ S cm ⁻¹)	568 \pm 3.06	565 \pm 1.15	573 \pm 1.15	574 \pm 1.00	567 \pm 1.53	580 \pm 3.51	582 \pm 0.58
Dissolved oxygen (mg L ⁻¹)	8.00 \pm 0.26	10.35 \pm 0.37	11.45 \pm 1.12	9.14 \pm 0.49	9.91 \pm 0.81	6.42 \pm 0.21	8.05 \pm 0.71
Total organic carbono (mg L ⁻¹)	20.87 \pm 2.47	20.40 \pm 1.25	26.33 \pm 1.85	29.67 \pm 3.18	19.00 \pm 1.20	25.67 \pm 2.72	23.20 \pm 1.18
Dissolved organic carbono (mg L ⁻¹)	16.10 \pm 0.53	16.53 \pm 0.81	22.07 \pm 0.25	21.83 \pm 1.97	16.00 \pm 0.66	18.47 \pm 1.05	17.83 \pm 0.65
Ammonia (mg L ⁻¹)	0.05 \pm 0.08	0.06 \pm 0.10	0.17 \pm 0.06	0.11 \pm 0.06	0.11 \pm 0.10	0.24 \pm 0.03	0.07 \pm 0.06
Nitrite (mg L ⁻¹)	0.70 \pm 0.06	0.80 \pm 0.06	1.04 \pm 0.09	0.76 \pm 0.02	0.85 \pm 0.13	1.05 \pm 0.09	0.86 \pm 0.15
Nitrate (mg L ⁻¹)	0.45 \pm 0.16	0.52 \pm 0.17	0.12 \pm 0.05	0.39 \pm 0.17	0.62 \pm 0.25	0.24 \pm 0.13	0.19 \pm 0.28
Orthophosphate (mg L ⁻¹)	0.67 \pm 0.17	0.91 \pm 0.49	1.65 \pm 0.21	1.38 \pm 0.09	1.45 \pm 0.19	1.43 \pm 0.39	1.38 \pm 0.08
Chlorophyll Cyanobacteria (μ g L ⁻¹)	34.89 \pm 1.86	32.85 \pm 2.97	28.48 \pm 2.43	26.69 \pm 3.06	15.90 \pm 2.07	0.72 \pm 1.01	4.75 \pm 8.23
Chlorophyll Green Algae (μ g L ⁻¹)	8.47 \pm 0.55	10.17 \pm 0.50	12.87 \pm 0.82	12.00 \pm 0.90	3.82 \pm 0.26	3.18 \pm 0.48	23.51 \pm 4.09
Chlorophyll Diatoms (μ g L ⁻¹)	1.74 \pm 0.54	1.11 \pm 0.42	0.00 \pm 0.00	0.50 \pm 0.45	0.00 \pm 0.00	0.19 \pm 0.10	2.69 \pm 0.34