



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

**ANTONIA SAMYLLA OLIVEIRA ALMEIDA**

**IMPACTOS DO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) EM  
RESERVATÓRIO EUTROFIZADO DO SEMIÁRIDO EM ESCALA DE  
MESOCOSMO**

**FORTALEZA**

**2021**

ANTONIA SAMYLLA OLIVEIRA ALMEIDA

IMPACTOS DO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO (TiO<sub>2</sub>/UV) EM  
RESERVATÓRIO EUTROFIZADO DO SEMIÁRIDO EM ESCALA DE  
MESOCOSMO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor (a) em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento ambiental.

Orientador: Prof. Dr. José Capelo Neto.

FORTALEZA

2021

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)

---

A444i Almeida, Antonia Samylla Oliveira.  
IMPACTOS DO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO (TiO<sub>2</sub>/UV) EM RESERVATÓRIO  
EUTROFIZADO DO SEMIÁRIDO EM ESCALA DE MESOCOSMO / Antonia Samylla Oliveira  
Almeida. – 2021.  
202 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. José Capelo Neto.

1. Tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) . 2. Qualidade de água. 3. Índices de diversidade. 4.  
Integridade celular. I. Título.

CDD 628

---

ANTONIA SAMYLLA OLIVEIRA ALMEIDA

IMPACTOS DO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO (TiO<sub>2</sub>/UV) EM RESERVATÓRIO  
EUTROFIZADO DO SEMIÁRIDO EM ESCALA DE MESOCOSMO

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

Orientador: Prof. Dr. José Capelo Neto.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Profª. Dra. Ana Bárbara de Araújo Nunes (Membro interno)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Feliciano de Oliveira e Azevedo (Membro externo)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

---

Prof. Dr. Ismael Keslley Carloto Lopes (Membro externo)  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

---

Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino (Membro externo)  
Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

A Deus.

Às minhas mães e aos meus avôs Lindomar  
Maia dos Santos, Afonso Carneiro da Silva e  
Maria do Socorro Almeida (*in memoriam*) e  
Maria Edite de Oliveira.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que me fortalece sempre em todas as lutas e que me propiciou momentos de serenidade quando as tribulações me enfraqueciam e o medo me dominava ao longo da escrita deste trabalho em meio a tantas perdas sofridas nessa pandemia.

À minha mãe, Lindinalva Oliveira Maia, pela vida doada, pelo amor incondicional, em especial pelo apoio, paciência, incentivo e cuidados durante o doutorado e em especial ao longo da produção desse trabalho. Estar ao seu lado neste momento me trouxe a força que eu precisava para finalizar as etapas que faltavam para a realização de mais este sonho.

Aos meus irmãos, Sabryna e Henrique, pelo apoio e ajuda durante nossa caminhada e principalmente no decorrer da execução desse trabalho e pelos presentes, que não imaginava ganhar, Luís, Tomás, Maitê e Olívia, que alegam minha vida.

Aos meus avôs Lindomar Maia dos Santos e Afonso Carneiro da Silva (*in memoriam*), representantes de figura paterna em minha vida, que me agraciaram com ensinamentos preciosos de dignidade, perseverança e força que carregarei por toda minha vida.

À minha família, em especial as minhas mães de coração mãe Vera e tia Lídia, que nunca mediram esforços para me ajudar a vencer cada etapa da minha vida.

Às minhas duas famílias Almeida Rodrigues e Pinheiro Maia, não sendo possível citar cada um, mas agradecendo imensamente por cada cuidado, oração, apoio, carinho e presença em todos os momentos.

Ao Dr. José Capelo Neto, pela orientação desse trabalho e pelas contribuições, desafios e apoio que foram decisivos para o meu futuro profissional.

Aos meus amigos e quase irmãos Allan Clemente de Souza e Helísia Pessoa Linhares por estarem comigo desde o início me apoiando, incentivando e contribuindo para a construção desse trabalho. Vocês foram fundamentais ao longo dessa caminhada e tornaram-se presentes que levarei para a vida.

Aos meus companheiros de laboratório, Seção Laboratorial de Qualidade da Água (SELAQUA), sem os quais esse trabalho não poderia ter sido realizado, Abner Nóbrega Maia Aires, Amanda Viana, Indira Menezes, Dayvson Oliveira Guedes, Kelly Cristina, Ismael Carloto e Mário Barros pelos dias, noites e tantas madrugadas dedicadas aos experimentos, organização e realização das coletas e análises de água.

Aos colegas de Labosan, Gilmar, Amanda, Plínio e Ricardo agradeço o apoio e disponibilidade em ajudar nas análises cromatográficas.

Aos meus amigos Danielle Montenegro, Hélder Filgueiras Jr., Paulo César Costa, Bemvindo Gomes e Marlon Vieira pela torcida, carinho, orações e palavras de incentivo ao longo de todo doutorado. Vocês são presentes que o IFCE me deu.

Aos professores Dra. Sandra Azevedo, Dr. Sérgio de Aquino, Dr. Ismael Carloto e Dra. Ana Bárbara de Araújo por gentilmente aceitarem o convite para integrar a banca examinadora de meu trabalho e por todas as colaborações para lapidação dessa tese.

A Companhia de Gestão de Recursos Hídricos e a Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE) pela disponibilidade de infraestrutura e pessoal para auxiliar na realização das instalações e coletas desta pesquisa.

Aos antigos colegas de trabalho da CAGECE: César Mota, Mário Theophilo, João Batista, Allan, Miguel, Daniel e José Walter pelo auxílio na estruturação e instalação dos experimentos dessa pesquisa.

A School of Pharmacy and Life Sciences - Robert Gordon University pela disponibilização de insumos para o desenvolvimento da pesquisa.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, em especial aqueles com que tive a oportunidade de compartilhar conhecimento e que contribuíram com suas experiências para o meu desenvolvimento intelectual e profissional.

A FUNCAP por disponibilizar a bolsa de estudo.

A todos os que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Tudo o que você pode imaginar é real. ”

Pablo Picasso



## RESUMO

Atualmente os recursos hídricos superficiais têm sido acometidos de impactos que comprometem sua quantidade e qualidade. Dentre os problemas ambientais relacionados a essa situação de degradação têm-se a eutrofização antrópica que frequentemente tem promovido condições ideais para eventos de floração de cianobactérias. Esses *blooms* têm sido um desafio quanto ao uso da água e levado as companhias de gerenciamento de recursos hídricos e de saneamento a buscarem diversas tecnologias para realizar o tratamento e atingir os padrões de potabilidade. Sabe-se que esses organismos apresentam riscos biológicos relacionados a produção de diversas toxinas as quais podem ocasionar danos à saúde humana e aos diversos componentes do ecossistema aquático dentro da cadeia alimentar. Dessa forma, o presente trabalho visa apresentar um estudo sobre os impactos de tratamentos em águas naturais eutrofizadas. Dentre esses, os impactos químicos do tratamento *in situ* utilizando fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) nos organismos, cujo objetivo é auxiliar a melhoria da qualidade de água. Para avaliação dos impactos químicos utilizou-se sistemas de mesocosmos controle e tratamento (contendo reatores fotocatalíticos) alimentados com água bruta instalados em um reservatório eutrofizado. Dentre os resultados têm-se que a ação do tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) promoveu melhoria da qualidade da água e que os parâmetros físicos e químicos turbidez, cor aparente, oxigênio dissolvido, carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico total foram alterados significativamente. Nos tempos 72 e 168 horas os parâmetros turbidez e oxigênio dissolvido apresentaram redução superior a 50% e o parâmetro transparência um aumento maior que 50%. Adicionalmente, observou-se que a fotocatalise heterogênea atua de forma seletiva em gêneros de cianobactérias e algas alterando os índices de diversidade, além de promover lise celular de espécies de cianobactérias e algas, ampliando a possibilidade de exposição de metabólitos secundários no meio. Dentre as espécies de cianobactérias avaliadas no estudo a *Planktothrix agardhii* apresentou-se como mais resistente em comparação ao grupo de organismos fitoplanctônicos que apresentou maior resistência ao tratamento (algas).

**Palavras-chave:** Integridade celular. Índices de diversidade. Qualidade de água.

## ABSTRACT

Currently, surface water resources have been affected by impacts that compromise their quantity and quality. Among the environmental problems related to this degradation situation, there is anthropic eutrophication, which has often promoted ideal conditions for cyanobacterial flowering events. These cyanobacterial blooms have been a challenge in terms of water use and have led water resource management companies and sanitation companies to seek out various technologies to carry out the treatment and achieve potability standards. It is known that these organisms present biological risks related to the production of several toxins which can cause damage to human health and to the different components of aquatic ecosystems within the food chain. Thus, the present work aims to present a study on the impacts of treatments on eutrophic natural waters. Among these, the chemical impacts of in situ treatment using heterogeneous photocatalysis ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) on phytoplankton organisms whose objective is to help improve water quality. To assess the chemical impacts, control and treatment mesocosm systems (containing photocatalytic reactors) fed with raw water installed in an eutrophic reservoir were used. Among the results, the action of the photocatalytic treatment ( $\text{TiO}_2 / \text{UV}$ ) promoted an improvement in water quality and that the physical and chemical parameters, turbidity, apparent color, dissolved oxygen, dissolved organic carbon and total organic carbon were significantly altered. At 72 and 168 hours the turbidity and dissolved oxygen parameters showed a reduction greater than 50% and the transparency parameter an increase greater than 50%. Additionally, it was observed that heterogeneous photocatalysis acts selectively in genera of cyanobacteria and algae, altering the diversity indexes, in addition to promoting lysis of cyanobacteria and algae species, increasing the possibility of exposure of secondary metabolites in the environment. Among the cyanobacterial species evaluated in this study, *Planktothrix agardhii* was shown to be more resistant when compared to the group of phytoplankton organisms (algae) that showed greater resistance to treatment.

**Keywords:** Cellular integrity. Diversity indices. Water quality.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Localização geográfica do Açude Gavião.....	27
Figura 2	- Vista (A) superior da plataforma flutuante e (B) lateral do mesocosmos.....	29
Figura 3	- Visão interna dos reatores fotocatalíticos.....	29

## LISTA DE FIGURAS – CAPÍTULO 1

Figura 1	- Mapa fatorial de variáveis (PCA) em relação às variáveis físicas, químicas e operacionais do presente estudo .....	40
Figura 2	- Mapa de fator qualitativo do PCA apresentando os argumentos dos fatores rotulados melhor mostrados no plano .....	42
Figura 3	- Mapa fatorial de variáveis (PCA) dos resultados das variáveis físicas , químicas e operacionais consideradas relevantes .....	43
Figura 4	- Clusterização dos resultados em relação às variáveis físicas e químicas significativas dos mesocosmos tratamento (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	44
Figura 5	- Turbidez das amostras coletadas nos mesocosmos controle e nos mesocosmos contendo tratamento fotocatalítico (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	45
Figura 6	- Transparência das amostras coletadas nos mesocosmos controle e nos mesocosmos contendo tratamento fotocatalítico (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	46
Figura 7	- Oxigênio dissolvido das amostras coletadas nos mesocosmos controle e nos mesocosmos contendo tratamento fotocatalítico (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	47
Figura 8	- Carbono orgânico dissolvido das amostras coletadas nos mesocosmos controle e nos mesocosmos contendo tratamento fotocatalítico (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	48
Figura 9	- Carbono orgânico total dissolvido das amostras coletadas nos mesocosmos controle e nos mesocosmos contendo tratamento fotocatalítico (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	49
Figura 10	- Clusterização dos resultados em relação às variáveis físicas e químicas significativas dos mesocosmos tratamento (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	50

## LISTA DE FIGURAS – CAPÍTULO 2

Figura 1	- Variação de densidade celular ( $\text{cel.mL}^{-1}$ ) da comunidade fitoplanctônica nos mesocosmos controle e tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ao longo das diferentes condições experimentais.....	84
Figura 2	- Filos de organismos eucariotos fitoplanctônicos identificados nos mesocosmos controle e tratamento ao longo do experimento.....	87
Figura 3	- Composição da comunidade fitoplanctônica identificada nos mesocosmos controle e tratamento ao longo dos tempos experimentais.....	88
Figura 4	- Filos de organismos eucariotos fitoplanctônicos identificados nos mesocosmos controle e tratamento ao longo do experimento.....	92
Figura 5	- Gêneros de cianobactérias identificados nos mesocosmos controle e tratamento ao longo do experimento .....	93
Figura 6	- Análise do ajuste do polinômio ortogonal para cianobactérias e outros (eucariotos) .....	98
Figura 7	- Análise do índice de Simpson e do índice de Shannon-Weaver.....	102
Figura 8	- Análise do índice de Dominância e do índice de Equitabilidade.....	103

### LISTA DE FIGURAS – CAPÍTULO 3

Figura 1	- Procedimento utilizado nas análises estatísticas de integridade celular.....	130
Figura 2	- Amostra de componentes fitoplanctônicos submetidos a análise de integridade celular utilizando o método eritrosina B .....	134
Figura 3	- Gráfico comparativo ORs das algas e cianobactérias estudadas em diferentes cenários.....	137
Figura 4	- Gráfico comparativo ORs das algas e cianobactérias filamentosas estudadas em diferentes cenários.....	144
Figura 5	- Gráfico comparativo ORs da espécie <i>Planktothrix agardhii</i> e algas estudadas em diferentes cenários.....	148
Figura 6	- Gráfico <i>boxplot</i> do número de células por tricoma dos gêneros de cianobactérias filamentosas avaliadas no estudo ao longo dos tempos experimentais.....	153

## LISTA DE TABELAS – CAPÍTULO 1

Tabela 1 – Variáveis físicas e químicas determinadas <i>in situ</i> .....	38
Tabela 2 – Variáveis físicas e químicas determinadas em laboratório .....	38
Tabela 3 – Médias e desvios-padrão dos parâmetros turbidez, transparência, oxigênio dissolvido, carbono orgânico total e carbono orgânico dissolvido.....	52

## LISTA DE TABELAS – CAPÍTULO 2

Tabela 1	– Componentes do fitoplâncton identificados nas amostras de água nos mesocosmos instalados no açude Gavião .....	80
Tabela 2	– Densidade celular (cél.ml <sup>-1</sup> ) do filos identificados nas diversas condições experimentais e tempos .....	95
Tabela 3	– ANOVA dos valores e densidade celular dos gêneros de cianobactérias e outros componentes do fitoplâncton das amostras analisadas nas diferentes condições experimentais .....	97
Tabela 4	– Valores dos índices de Shannon-Weaver, índice de Simpson, índice de Dominância, índice de Equitabilidade de Pielou nas diversas condições experimentais.....	99
Tabela 5	– ANOVA dos valores do índice de Simpson e índice de Shannon-Weaver.....	101
Tabela 6	– ANOVA dos valores do índice de Dominância e do índice de Pielou.....	102



### LISTA DE TABELAS – CAPÍTULO 3

Tabela 1	– Condições experimentais, seus objetivos e metodologia do cálculo da estimativa da chance de células íntegras.....	132
Tabela 2	– Cenários específicos de comparação utilizados na avaliação estatística .....	133
Tabela 3	– Média, desvio padrão e probabilidade de organismos íntegros ao longo do experimento.....	135
Tabela 4	– Valores de OR referentes a comparação das algas e cianobactérias estudados em diferentes cenários e tempos amostrais.....	137
Tabela 5	– Valores de OR referentes a comparação das algas e cianobactérias filamentosas estudados em diferentes cenários e tempos amostrais.....	143
Tabela 6	– Valores de OR referentes a comparação das algas e <i>Planktothrix agardhii</i> estudadas em diferentes cenários e tempos amostrais.....	147
Tabela 7	– Mediana, média, desvio padrão do número de células por tricoma dos gêneros de cianobactérias filamentosas avaliadas no estudo ao longo do experimento.....	151
Tabela 8	– <i>P-value</i> do método de ajuste Bonferroni das comparações pareadas usando o teste de soma de classificação de Wilcoxon para análises do número de células por tricoma.....	154

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise dos componentes principais
ANOVA	Análise de variância
ANODEV	Análise de <i>Deviance</i>
APHA	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
CAGECE	Companhia de Água e Esgoto do Ceará
COA	Carbono orgânico assimilável
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COD	Carbono orgânico dissolvido
COGERH	Companhia de Gestão de Recursos Hídricos
COT	Carbono orgânico total
D	Índice de Dominância
DHF	5,4'-di-hidroxifavona
E	Índice de Equitabilidade
ERO	Espécies reativas de oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
Geosmina	Trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol
H'	Índice de Shannon-Weaver
IC	Intervalo de confiança
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LPS	Lipopolissacarídeos
MIB	2-metilisoborneol
MOA	Matéria orgânica algogênica
MON	Matéria orgânica natural
NPS	Nanopartículas
OD	Oxigênio dissolvido
OR	<i>Odds ratio</i>
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
RCBF	<i>Randomized complete block factorial</i>
S	Riqueza
ST	Sólidos totais

STS	Sólidos totais em suspensão
SST	Sólidos suspensos totais
S ; O	Compostos de sabor e odor
UV	Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
e <sup>-</sup>	Elétrons
L	Litros
M	Metro
mA	Miliampère
Mg	Miligrama
min	Minutos
nm	Nanometros
µm	Micrometros
•OH	Radical hidroxila
•O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Radical superóxido

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	23
2	OBJETIVOS.....	26
2.1	Objetivo geral.....	26
2.2	Objetivos específicos.....	26
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	27
3.1	Área de estudo.....	27
3.2	Aparato experimental.....	28
CAPÍTULO I - EFEITO DO TRATAMENTO IN SITU COM TIO <sub>2</sub> /UV NA QUALIDADE DE ÁGUA DE RESERVATÓRIO EUTROFIZADO.....		32
1	INTRODUÇÃO.....	36
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	38
2.1	Parâmetros ambientais físicos e químicos.....	38
2.2	Análise estatística.....	39
3	RESULTADOS.....	39
4	DISCUSSÃO.....	54
5	CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS.....		61
APÊNDICE A – MATERIAL COMPLEMENTAR.....		67
CAPÍTULO II - IMPACTOS DO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO (TIO <sub>2</sub> /UV) NO FITOPLÂNCTON EM RESERVATÓRIO EUTROFIZADO.....		71
1	INTRODUÇÃO.....	75
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	76
2.1	Identificação e quantificação da densidade celular de organismos fitoplanctônicos.....	76
2.2	Índices de diversidade, equitabilidade e dominância.....	77
2.3	Análise estatística do experimento.....	78
3	RESULTADOS.....	79
4	DISCUSSÃO.....	104
5	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES.....	111
REFERÊNCIAS.....		113
APÊNDICE B- MATERIALCOMPLEMENTAR.....		121
CAPÍTULO III - IMPACTO DO TIO <sub>2</sub> /UV NA INTEGRIDADE CELULAR DE ALGAS E CIANOBACTÉRIAS EM RESERVATÓRIO EUTROFIZADO DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO.....		123
1	INTRODUÇÃO.....	127
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	128
2.1	Coleta de amostras.....	128
2.2	Avaliação da integridade celular.....	129
2.3	Avaliação do número de células por tricoma.....	129
2.4	Análise estatística.....	130

2.4.1	<i>Análise estatística dos dados de integridade celular de algas e cianobactérias.....</i>	130
2.4.2	<i>Análise estatística da avaliação de células por tricoma.....</i>	133
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	134
3.1	<b>Análise da integridade celular de algas e cianobactérias.....</b>	134
3.2	<b>Avaliação da redução de números de células por tricomas em cianobactérias filamentosas.....</b>	150
4	<b>CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES.....</b>	158
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	160
	<b>APÊNDICE C -MATERIAL COMPLEMENTAR.....</b>	168
3	<b>CONCLUSÃO GERAL.....</b>	174
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	176
	<b>ANEXO A – HAZARDOUS CYANOBACTERIA INTEGRITY RESPONSE TO VELOCITY GRADIENT AND POWDERED ACTIVATED CARBON IN WATER TREATMENT PLANTS.....</b>	179

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A proliferação de cianobactérias em águas superficiais, potencializada pelo elevado estado de trofia dos reservatórios (BARROS, 2013; LOPES, 2013), representa riscos para a saúde humana e a sustentabilidade do ecossistema devido a produção de toxinas e metabólitos secundários (PINHO *et al.*, 2015).

Os riscos para a saúde humana podem se tornar significativos no que concerne a ocorrência da proliferação de cianobactérias em fontes de água potável e recreativas (DE LA CRUZ *et al.*, 2013), tendo em vista que processos convencionais de tratamento de água, como coagulação, floculação, sedimentação e filtração, podem ser ineficazes na remoção de compostos dissolvidos, como cianotoxinas (FAN *et al.*, 2013), e que diversos agentes químicos utilizados na potabilização da água, como os oxidantes (por exemplo, ozônio, cloro, permanganato de potássio e dióxido de cloro) e agentes físicos, como os elevados gradientes de velocidade da etapa de coagulação, podem causar lise celular e liberação de toxinas (ZAMYADI *et al.*, 2011; CHANG *et al.*, 2018; PESTANA *et al.*, 2019; CLEMENTE *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Desse modo, têm-se buscado estratégias para realizar a remediação de florações de organismos fitoplanctônicos, especialmente cianobactérias, em recursos hídricos de água doce com a aplicação de ações preventivas e corretivas. Dentre as ações corretivas têm-se avaliado a aplicação de tratamentos *in situ* que promovam uma diminuição na sua densidade celular. Atenção especial tem sido dada aos processos oxidativos avançados (POAs). Esses tratamentos são baseados na geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) que possuem um alto poder de oxidação e podem promover a degradação de compostos poluentes (FIOREZE *et al.*, 2014), transformando-os, parcial ou totalmente, em espécies ou substâncias menos tóxicas e facilmente degradáveis (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), catalisador comumente empregado na oxidação fotocatalítica heterogênea de contaminantes orgânicos, apresenta fortes efeitos de oxidação e decomposição bactericida (RINCÓN; PULGARIN, 2003). Quando TiO<sub>2</sub> é irradiado com luz ultravioleta, os radicais hidroxila (•OH) livres são gerados e exibem forte atividade bactericida (RINCÓN; PULGARIN, 2003). A fotocatalise com TiO<sub>2</sub> ocorre quando a energia dos fótons é suficiente para fazer os elétrons da banda de valência saltarem para a banda de condução; isso ocorre em três etapas (ZEITLER, 2009; ADORMAA *et al.*, 2018):

(a) Absorção de fótons e geração de par elétron-lacuna;

(b) Separação de carga e migração para locais de reação de superfície ou para locais de recombinação;

(c) Reações químicas de superfície em sítios ativos no qual ocorrer oxidação do doador nas lacunas da banda de valência e redução do receptor nos centros de elétrons.

Este método de tratamento é considerado eficaz na oxidação de contaminantes da água ao permitir que o catalisador seja repetidamente ativado com radicais  $\bullet\text{OH}$  sendo continuamente gerados sem a adição de quaisquer outros produtos químicos (GUNARATNE *et al.*, 2020). Entretanto, apesar da sua enorme eficiência, muitas são as variáveis que afetam os resultados experimentais, dentre esses pode-se citar: concentração inicial de microrganismo, concentração de fotocatalisador, intensidade de luz UV, temperatura, valor de pH e tipo de microrganismo (HIJNEN *et al.*, 2006; MCCULLAGH *et al.*, 2007).

Atualmente, diversas pesquisas têm avaliado a toxicidade de nanopartículas (NPs) de  $\text{TiO}_2$  em organismos fitoplanctônicos fazendo uso de vários métodos, como o teste de inibição do crescimento (ARUOJA *et al.*, 2009) e a avaliação de danos nas membranas celulares (LU *et al.*, 2015). Dado isso, há diversas confirmações que, quando usadas para tratamento de água como agente fotocatalisador, as NPs de  $\text{TiO}_2$ , podem representar um risco de toxicidade para comunidades do ecossistema, especialmente para os organismos aquáticos como as cianobactérias.

Apesar dos diversos estudos realizados nos últimos anos, ainda existem grandes lacunas de conhecimento dos possíveis impactos do tratamento fotocatalítico em ecossistema aquático, tendo em vista que o grande volume de pesquisas tem utilizado água sintética com organismos isolados de cultivos. Dado o exposto, faz-se necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados a fim de entender melhor a dinâmica do tratamento *in situ* visando a melhoria da qualidade da água através da remoção de cianobactérias considerando as diversas relações ambientais entre os parâmetros físicos, químicos e biológicos da comunidade fitoplanctônica.

Dentro desse contexto, a presente tese é composta por 3 capítulos que buscam apresentar os impactos do tratamento com fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) *in situ* em escala de mesocosmos em água de um reservatório eutrofizado localizado no semiárido do Nordeste Brasileiro.

O primeiro capítulo intitulado “EFEITO DO TRATAMENTO *IN SITU* COM  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  NA QUALIDADE DE ÁGUA DE RESERVATÓRIO EUTROFIZADO” teve como intuito a utilização de parâmetros físicos e químicos para avaliar as alterações na qualidade da água após aplicação do tratamento. Já o segundo capítulo, com o título “IMPACTOS DO



TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) NO FITOPLÂNCTON EM RESERVATÓRIO EUTROFIZADO”, expõe um levantamento sobre os efeitos na densidade celular de gêneros de cianobactérias e algas, componentes da comunidade fitoplanctônica. O terceiro capítulo, “IMPACTO DO  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  NA INTEGRIDADE CELULAR DE ALGAS E CIANOBACTÉRIAS EM RESERVATÓRIO EUTROFIZADOS” no qual foi realizado a avaliação e a quantificação dos organismos que sofreram lise celular ao serem expostos ao tratamento.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar os impactos do tratamento com fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) *in situ* em escala de mesocosmos em água de um reservatório eutrofizado localizado no semiárido do Nordeste Brasileiro.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as alterações na qualidade da água utilizando parâmetros físicos e químicos após aplicação do tratamento fotocatalítico heterogêneo ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) em escala de mesocosmos.
- Verificar os efeitos do tratamento fotocatalítico heterogêneo ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) na densidade celular de gêneros de cianobactérias e algas, componentes da comunidade fitoplanctônica.
- Aplicar índices biológicos para avaliação dos impactos do tratamento fotocatalítico heterogêneo ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) na comunidade fitoplanctônica.
- Realizar a avaliação e a quantificação dos organismos que sofreram lise celular ao serem expostos ao tratamento fotocatalítico heterogêneo ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).

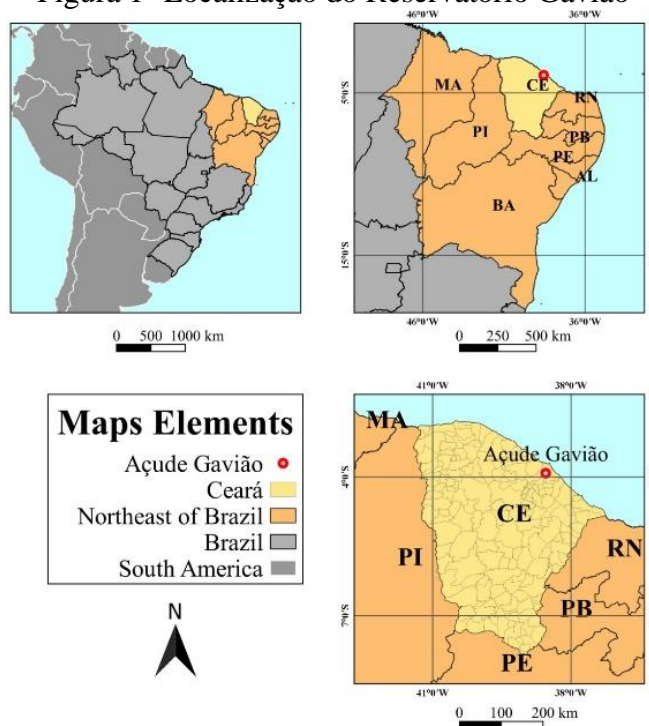
### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Dado que os três capítulos da presente tese são oriundos da mesma pesquisa a área de estudo e o aparato experimental serão apresentados ao longo da presente seção e as particularidades referentes a metodologia de cada capítulo serão apresentadas ao longo dos mesmos.

#### 3.1 Área de estudo

O açude Gavião (Figura 1) é o último reservatório de um sistema integrado de transferência de água bruta entre bacias hidrográficas que visa abastecer os municípios mais populosos (cerca de 3,5 milhões de habitantes) da região metropolitana de Fortaleza. Está localizado nas coordenadas geográficas 3° 54' 46" Sul, 38° 34' 38" Oeste em uma altitude de 65 m. De acordo com a Companhia de Gestão de Recursos Hídricos - COGERH (2017) esse reservatório apresenta bacia hidráulica de 97 Km<sup>2</sup>, capacidade de armazenamento de 33,3 milhões de m<sup>3</sup>, uma barragem com comprimento de 845 metros, largura de 5 metros e tempo de detenção hidráulica de apenas 22 dias.

Figura 1- Localização do Reservatório Gavião



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O açude Gavião é usado para a captação das duas maiores estações de tratamento de água da região metropolitana de Fortaleza, ETA Gavião e ETA Oeste. Segundo a Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), a ETA Gavião foi projetada para tratar a água por tecnologia do tipo convencional (sedimentação seguida de filtração). Em 1995, a estação sofreu uma alteração na tecnologia de tratamento passando a utilizar filtração direta descendente atribuindo a essa ETA uma capacidade de tratamento de  $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

A água bruta do açude Gavião é bombeada por 22,5 Km até município de Caucaia, onde está localizada a ETA Oeste. De acordo com a CAGECE (2020), atualmente, essa estação é operada por tecnologia de dupla filtração com capacidade de produção de até  $5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

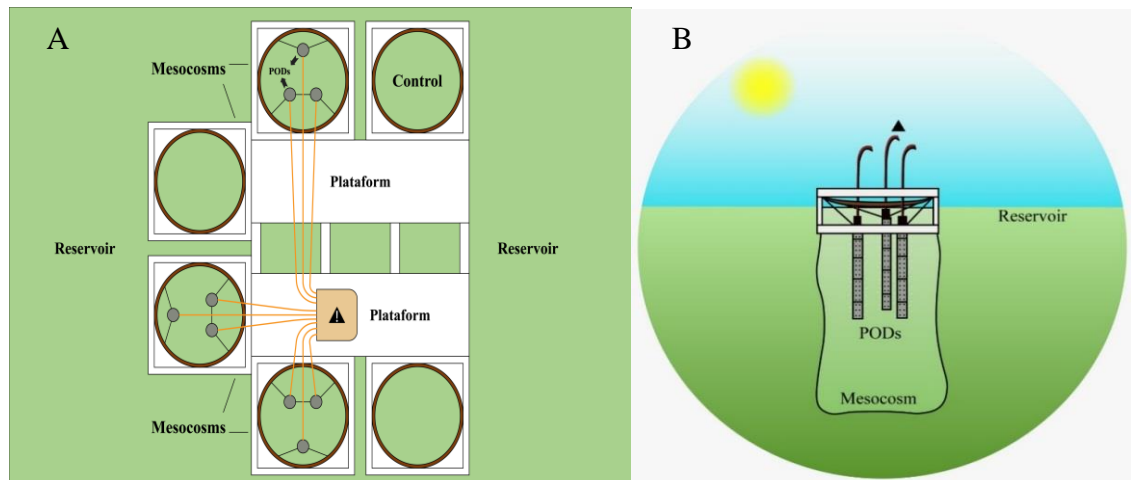
Segundo Barros *et al.* (2019) a grande maioria dos reservatórios no estado do Ceará, incluindo o açude Gavião, são dominados por cianobactérias. Ao longo desse estudo, houve predomínio de cianobactérias coloniais e filamentosas nos reservatórios avaliados, incluindo representantes pertencentes à ordem Chroococcales e a espécie *Raphidiopsis raciborskii*.

### 3.2 Aparato Experimental

Foram utilizados seis sacos plásticos semitransparentes, em formato cilíndrico, com fundo fechado, face superior aberta, localizada a 50 cm acima da superfície da água adjacente do açude, de forma a evitar a troca de massa após o início do experimento, mas permitindo a troca de calor com o meio e sujeito às mesmas condições ambientais de iluminação, evapotranspiração, ventos e etc.

Os sacos plásticos, denominados mesocosmos, apresentavam dimensões de 1,5 m de diâmetro e 2,0 m de altura. Os mesocosmos, inseridos na zona lacustre e eufótica do açude Gavião, a qual apresentava uma profundidade média de 10 metros, estavam ancorados ao lado de uma plataforma flutuante de forma a facilitar a instalação, o manuseio e a coleta de amostras (Figura 2).

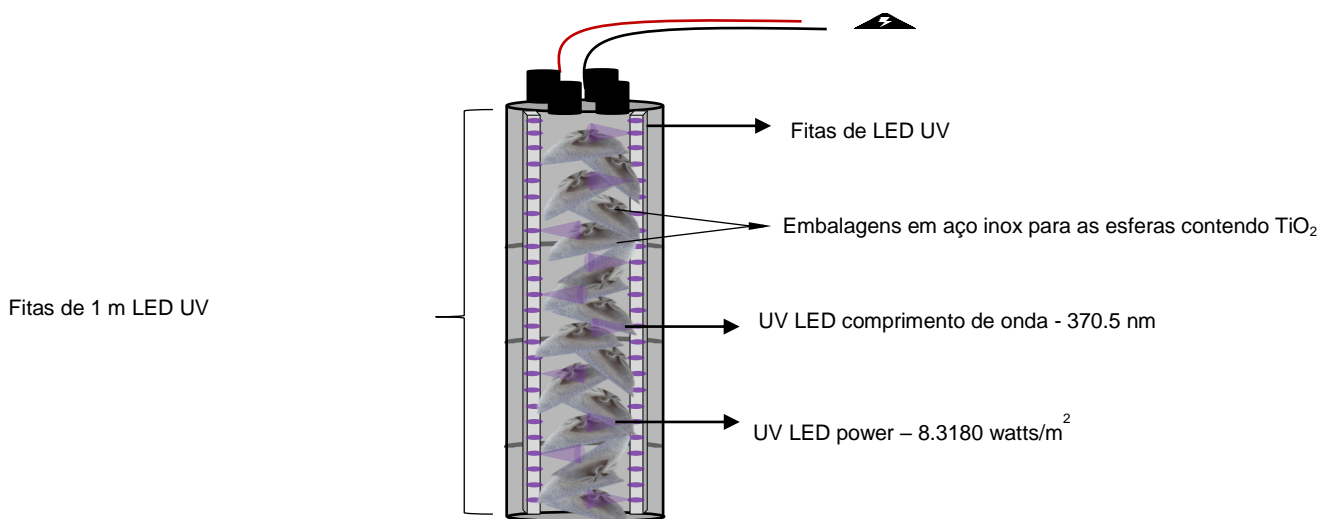
Figura 2 - Vista (A) superior da plataforma flutuante e (B) lateral do mesocosmos



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os seis mesocosmos foram preenchidos com água bruta do reservatório de forma a conterem água com as mesmas características. O procedimento experimental ocorreu em triplicata. Três mesocosmos receberam três reatores idênticos de fotocatalise heterogênea cada (Figura 3), denominados mesocosmos tratamento, e três deles não receberam reatores, denominados controle.

Figura 3 - Visão interna dos reatores fotocatalíticos



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os reatores eram formados por cilindros de tela de aço inox de um metro de comprimento e aproximadamente 10 cm de diâmetro (Figura 3) contendo tiras de diodos

emissores de luz ultravioleta (LED – UV) e emitindo luz no comprimento de onda de 370,5 nm, instaladas dentro dos cilindros (GUNARATNE *et al.*, 2020, PESTANA *et al.*, 2020). Dentro desses foram acondicionadas embalagens confeccionadas com telas de aço inox e nelas foram armazenadas esferas de vidro reciclado poroso com dimensão de 1–4 mm de diâmetro revestidas com dióxido de titânio (P25, Rutilo / Anatase: 85/15, 99,9%, tamanho de partícula de 20 nm; Degussa Evonik, Alemanha) de acordo com o método proposto por Mills *et al.* (2006) com adaptações. A concentração final foi de aproximadamente 10% peso TiO<sub>2</sub> /peso total.

Os reatores foram construídos em uma configuração que possibilitou o fluxo de água bruta através do meio reacional. Cada reator continha 80g de esferas de vidro poroso, recobertas com aproximadamente 8 g de TiO<sub>2</sub> contidas em diversos envelopes empilhados, sem espaçamento entre eles, ao longo de toda a altura do reator, de forma a manter uma distribuição uniforme das esferas ao longo do reator. As esferas eram iluminadas com 5 tiras de um metro contendo 120 LEDs – UV cada, com densidade de potência total de 8,32 watts/m<sup>2</sup> e alimentados com fonte de energia externa (Figura 3). Não foram realizados testes com reatores contendo apenas as fitas de LEDs- UV para avaliação da fotólise na presente pesquisa.

Foram realizadas coletas de amostras de água dentro dos 3 mesocosmos controle e dos 3 mesocosmos tratamento antes da ligação dos reatores (tempo 0) e nos tempos 72, 168, 336, 504 e 720 horas. Todas as coletas foram realizadas entre 9:00 e 11:00 no segundo semestre de 2019, não sendo observadas precipitações pluviométricas no período do experimento. As coletas foram realizadas em diferentes pontos do mesocosmos e com auxílio de um coletor que possibilitou a amostragem composta ao longo dos diversos extratos de profundidade (0-1,5 m). As amostras foram armazenadas em frascos âmbar e refrigeradas (4°C) visando minimizar a atividade microbiana e manter suas características originais.



## CAPÍTULO 1

### **Efeito do tratamento *in situ* com $\text{TiO}_2/\text{UV}$ na qualidade de água de reservatório eutrofizado**

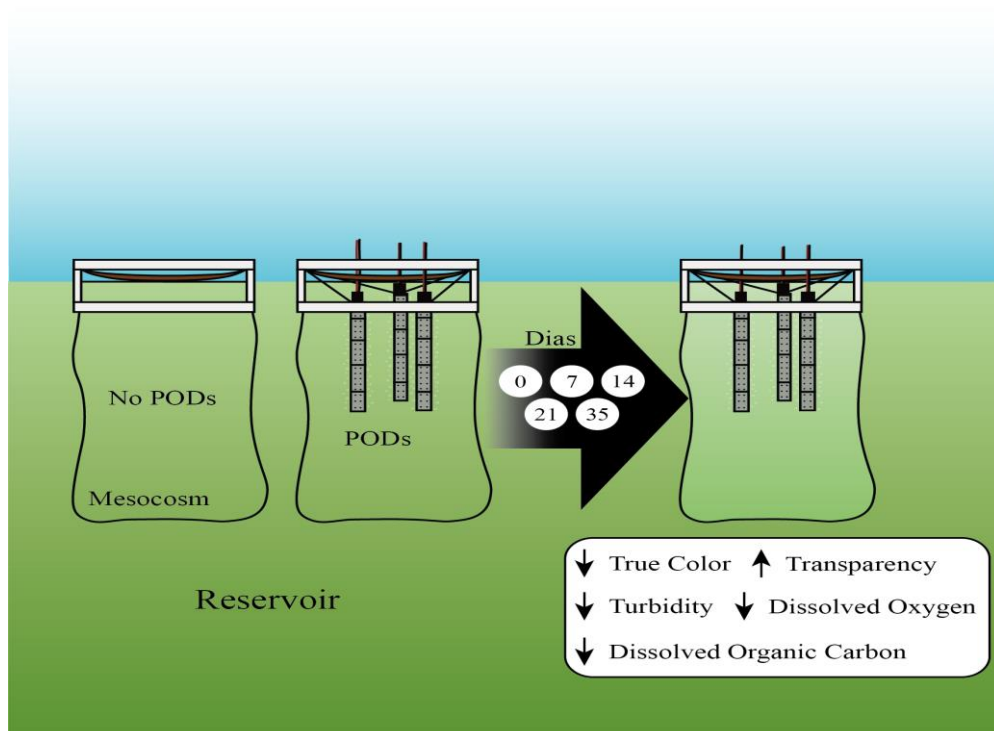


## EFEITO DO TRATAMENTO *IN SITU* COM $\text{TiO}_2/\text{UV}$ NA QUALIDADE DE ÁGUA DE RESERVATÓRIO EUTROFIZADO

### HIGHLIGHTS

- Os parâmetros físicos e químicos turbidez, cor aparente, oxigênio dissolvido, carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico total foram alterados significativamente pela ação do tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) em ensaios com água bruta em escala de mesocosmo.
- Para manutenção da eficiência do tratamento faz-se necessário que a iluminação UV seja constantemente mantida nos reatores fotocatalíticos, tendo em vista que a redução da sua intensidade luminosa está associada à redução dos valores dos parâmetros de qualidade da água.

### GRAPHICAL ABSTRACT



## RESUMO

Companhias de saneamento têm constantemente enfrentado dificuldades de tratabilidade de água com elevação dos custos de produção e dificuldade de atendimento ao padrão de potabilidade estabelecido. Esses eventos estão associados a redução da qualidade da água bruta por recorrentes florações de cianobactérias nos corpos hídricos com acelerado processo de eutrofização. Dentre os problemas operacionais têm-se o aumento da concentração dos produtos químicos utilizados nas diversas etapas de tratamento, baixa sedimentabilidade dos flocos, colmatação dos leitos filtrantes, aumento da concentração de carbono orgânico, precursor da formação de subprodutos da oxidação, além dos riscos de liberação de toxinas. Desse modo, têm-se buscado alternativas de tratamento *in situ* que possibilitem a melhoria da qualidade da água antes de chegar nas estações de tratamento de água (ETAs) de modo a auxiliar no atendimento do padrão de potabilidade. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POAs) têm apresentado resultados promissores. Dentre eles, destaca-se o tratamento com dióxido de titânio associado à iluminação ultravioleta, exemplo de fotocatalise heterogênea, que tem se mostrado eficiente na degradação de diversos compostos orgânicos como as toxinas e metabólitos secundários produzidos por diversos gêneros de cianobactérias, além de outros micropoluentes. Neste estudo os ensaios realizados em escala de mesocosmos em um reservatório eutrofizado obtiveram entre os resultados que o tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) promove alterações significativas de alguns parâmetros físicos e químicos da água como turbidez, cor aparente, oxigênio dissolvido, carbono orgânico total e carbono orgânico dissolvido. Essas alterações podem acarretar efeitos diretos na qualidade da água bruta fornecida à estação de tratamento de água, de modo a impactar positiva ou negativamente o sistema de abastecimento de acordo com as definições dos parâmetros operacionais como a seleção da concentração, o número de reatores, a manutenção da iluminação, tempo de ação do oxidante, dentre outros. Tais pontos tornam imprescindível a ampliação de estudo com foco nos parâmetros físicos e químicos a fim de modelar as condições operacionais adequadas para orientar a implementação dessa tecnologia em escala real.

**Palavras-chave:** Parâmetros físicos e químicos. Mesocosmo. Fotocatálise heterogênea.

## ABSTRACT

Sanitation companies have constantly faced difficulties in water treatability with rising production costs and difficulty to meet the standard of potability of drinking water established. These events are associated with a reduction in the quality of natural waters by recurrent blooms of cyanobacteria in water bodies with an accelerated eutrophication process. Among the operational problems there is an increase in the concentration of chemicals used in the various treatment stages, low sedimentation of the flakes, clogging of the filter beds, an increase in the concentration of organic carbon, a precursor to the formation of oxidation by-products, in addition to the risks of release of toxins. In this way, alternatives have been sought for in situ treatment that make it possible to improve water quality before arriving at water treatment plants (WTPs) in order to assist in meeting the drinking standard. In this context, advanced oxidative processes (AOPs) have shown promising results. Among them, the treatment with titanium dioxide associated with ultraviolet lighting stands out, an example of heterogeneous photocatalysis, which has been shown to be efficient in the degradation of several organic compounds such as toxins and secondary metabolites produced by different genera of cyanobacteria, in addition to other micropollutants. In this study, tests carried out on a mesocosm scale in eutrophic reservoir obtained among the results that the photocatalytic treatment ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) promotes significant changes in some physical and chemical parameters of the water such as turbidity, apparent color, dissolved oxygen, total organic carbon and dissolved organic carbon. These changes can have direct effects on the quality of fresh water supplied to the water treatment plant, in order to positively or negatively impact the supply system according to the definitions of the operational parameters such as the selection of the concentration, the number of reactors, maintenance of lighting, oxidant action time, among others. Such points make it essential to expand the study with a focus on physical and chemical parameters in order to model the appropriate operational conditions to guide the implementation of this technology on a full scale.

**Keywords:** Physical and chemical parameters. Mesocosm. Heterogeneous photocatalysis.

## 1. INTRODUÇÃO

Reservatórios superficiais com elevado nível de trofia têm registrado constantes florações de cianobactérias, fato que tem sido relacionado a dificuldades operacionais na potabilização da água, como problemas organolépticos e de caráter sanitário em estações de tratamento de água (ETAs) em diversas partes do mundo (XIN *et al.*, 2020, LI *et al.*, 2020).

As cianobactérias apresentam potencialidade de produção de cianotoxinas, dentre as quais, destacam-se microcistina, saxitoxina, cilindrospermopsina, anatoxina a e guanitoxina (BECKER *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2015; FIORE *et al.*, 2020) que podem acarretar problemas na pele, intoxicações gastrointestinais (FAASSEN *et al.*, 2012; LÜRLING; FAASSEN, 2013), hepáticas e neurológicas. Esses organismos também estão associados a produção de compostos odoríferos, como 2-metilisoborneol (MIB) e trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol (geosmina), que, embora não tenham sido associados a efeitos adversos à saúde humana (DIONIGI *et al.*, 1993), promovem a rejeição da água devido às alterações de suas características organolépticas. Além dos metabólitos secundários, outros problemas podem ocorrer devido aos eventos de floração como a alteração no pH, elevação da carga orgânica, da turbidez, das cores aparente e verdadeira.

Técnicas convencionais de tratamento, tais como a coagulação, floculação, filtração e sedimentação ou flotação por ar dissolvido (clarificadores,) são capazes de remover mais que 98% das células de cianobactérias da água, incluindo seus metabólitos intracelulares (WESTRICK *et al.*, 2010; WERT *et al.*, 2014). Entretanto elevadas cargas de matéria orgânica prejudicam o funcionamento das ETAs, aumentando a necessidade das dosagens dos agentes químicos, colmatando com rapidez as unidades filtrantes, ampliando o volume de lodo acumulado nos clarificadores, além de reduzir a possibilidade de recirculação de água no processo de tratamento pelo aumento das chances de ocorrência de lise celular de cianobactérias e liberação de metabólitos intracelulares ocasionado pelos diversos impactos químicos e físicos nas etapas de tratamento das diversas tecnologias (PESTANA *et al.*, 2019; CLEMENTE *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Normalmente, o gerenciamento e controle de florações de fitoplâncton em mananciais é composto por um conjunto de ações preventivas tais como o manejo dos fatores que controlam o crescimento desses organismos, como o aporte de nutrientes, e ações de caráter corretivo, por meio da aplicação de algicidas e oxidantes.

De forma a avaliar a eficiência de algicidas e agentes oxidantes, sem, entretanto,

aplicar os produtos químicos diretamente no reservatório, diversos estudos têm utilizado mesocosmos. Estudos em mesocosmos foram utilizados para observar a eficiência do tratamento da água *in situ* com o peróxido de hidrogênio (BARRINGTON *et al.*, 2011, DZIGA *et al.*, 2019, SANTOS *et al.*, 2021), TiO<sub>2</sub> sob a iluminação UV (KIM; LEE, 2005) e no tratamento de sedimentos (SHAO *et al.*, 2013).

Dentre os tratamentos, a aplicação de POAs tem demonstrado elevada eficácia para tratamento de recursos hídricos, sendo a fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) foco de diversas pesquisas as quais demonstram sua eficiência no controle de diversas espécies de cianobactérias (KIM ; LEE, 2005; PINHO *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019) e algas (HONG *et al.*, 2005; GLADIS, 2011; GRAZIANI *et al.*, 2013) isoladas e cultivadas em laboratório com foco principalmente na avaliação da degradação de cianotoxinas e metabólitos secundários.

Apesar dos avanços nas informações quanto aos danos ocasionados nas estruturas celulares de algas e cianobactérias após exposição ao tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV), pouco tem sido explorado quanto aos impactos da utilização deste tratamento na qualidade dos recursos hídricos, tendo em vista que a grande maioria desses estudos têm realizado avaliações da degradação de diversos contaminantes utilizando água sintética, com composição controlada. Desse modo, há uma lacuna de conhecimento acerca da eficiência do tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) quando aplicado em água bruta, tendo em vista a alta complexidade da matriz (elevada carga orgânica, concentrações de nutrientes e grau de trofia) que amplia as diversas interações das espécies reativas de oxigênio (EROs) tendo em vista que não há uma seletividade do tratamento na sua aplicação.

Nesse contexto, o presente trabalho busca avaliar as alterações de parâmetros físicos e químicos da água bruta de um reservatório eutrofizado após a instalação de sistemas de tratamento *in situ* de fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) em escala de mesocosmos. Buscando, com isso, verificar a eficiência do tratamento e identificar, dentre os parâmetros analíticos avaliados, quais apresentaram alterações significativas que melhor explicaram os resultados obtidos, visando a melhoria da qualidade da água de forma a apresentar benefícios para os usos múltiplos, principalmente como matéria-prima para ETAs.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Parâmetros ambientais físicos e químicos

Ao longo do experimento foram analisados 16 parâmetros físicos e químicos nas amostras de água coletadas. Cinco destes parâmetros foram determinados *in situ* (transparência, pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e temperatura) e os demais (turbidez, carbono orgânico total, carbono orgânico dissolvido, matéria orgânica (254 nm), cor verdadeira, nitrito, nitrato, ortofosfato, sulfato, fluoreto e cloreto) foram determinados em laboratório. As metodologias analíticas para a determinação dos parâmetros físicos e químicos atenderam às especificações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), conforme métodos apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Variáveis físicas e químicas determinadas *in situ*

<i>Parâmetro</i>	<i>Método</i>	<i>Equipamento</i>	<i>Unidade</i>
<b>Transparência</b>		Disco Secchi	M
<b>pH</b>	APHA 4500 H-B	Sonda YSI Modelo 60	
<b>Oxigênio dissolvido</b>	APHA 4500 O-G	Sonda O.D. YSI modelo 55	mg/L
<b>Condutividade elétrica</b>	APHA 2510-A	Sonda ORION modelo 105 A+	µS/cm
<b>Temperatura</b>		Sonda O.D. YSI modelo 55	°C

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 2 - Variáveis físicas e químicas determinadas em laboratório

<i>Parâmetro</i>	<i>Método</i>	<i>Equipamento</i>	<i>Unid.</i>
<b>Turbidez</b>	APHA 2130-B	Turbidímetro 2100P Hach®	NTU
<b>Carbono orgânico total</b>	APHA 5310	Sievers InnovOx Laboratory TOC Analyzer	mg/L
<b>Carbono orgânico dissolvido</b>	APHA 5310	Sievers InnovOx Laboratory TOC Analyzer	mg/L
<b>Matéria orgânica (254 nm)</b>	APHA 5910-B	Espectrofotômetro UV-Visível Genesys 10S Thermo Scientific	
<b>Cor verdadeira</b>	APHA 2120-C	Espectrofotômetro UV-Visível Genesys 10S Thermo Scientific	Uc
<b>Nitrito</b>	APHA 4110 C.	Cromatografia de íons Thermo Fisher Scientific Inc.	mg/L
<b>Nitrato</b>	APHA 4110 C	Cromatografia de íons Thermo Fisher Scientific Inc.	mg/L
<b>Ortofosfato</b>	APHA 4110 C	Cromatografia de íons Thermo Fisher Scientific Inc.	mg/L
<b>Sulfato</b>	APHA 4110 C	Cromatografia de íons Thermo Fisher Scientific Inc.	mg/L
<b>Fluoreto</b>	APHA 4110 C	Cromatografia de íons Thermo Fisher Scientific Inc.	mg/L
<b>Cloreto</b>	APHA 4110 C	Cromatografia de íons Thermo Fisher Scientific Inc.	mg/L

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Para análise dos ânions (nitrito, nitrato, ortofosfato, sulfato, fluoreto e cloreto), carbono orgânico dissolvido, matéria orgânica (254 nm) e cor verdadeira as amostras de água

passaram pelo processo de filtração em filtro de fibra de vidro (0,45  $\mu\text{m}$ ) para eliminação dos sólidos suspensos.

As concentrações de ânions foram determinadas por cromatografia iônica em um cromatógrafo de íons modelo Dionex ICS-1100 (Thermo Fisher Scientific Inc., EUA) com um fluxo de 0,25 mL.min<sup>-1</sup> de eluente (carbonato de sódio – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e bicarbonato de sódio – NaHCO<sub>3</sub> na proporção de 5,7 M), temperatura de 30 °C, corrente de 7 mA e tempo de corrida de 30 min.

## 2.2 Análise estatística

Foi realizada uma análise de componentes principais (ACP), técnica estatística multivariada não linear, utilizada para determinar as relações entre os parâmetros ambientais físicos e químicos analisados ao longo do experimento em mesocosmos, permitindo realizar comparações entre água dos mesocosmos controle e tratamento. A ACP também foi utilizada para agrupar os dados segundo suas características, ou seja, segundo suas variâncias (SAVEGNAGO *et al.*, 2011). A análise foi repetida excluindo alguns parâmetros, até se obter uma maior variância. Posteriormente, realizou-se um processo de clusterização utilizando a distância de Canberra (RIBA *et al.*, 2020) e método de Ward.

Para cada parâmetro físico e químico considerado relevante foi realizado o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney para evidenciar diferenças significativas (*p-value* <0,05) entre os dois grupos e identificar, um a um, os parâmetros que poderiam evidenciar a eficiência do tratamento fotocatalítico heterogêneo com TiO<sub>2</sub>/UV.

As análises estatísticas foram realizadas usando o software R versão 3.4.1, usando o pacote Factoshiny (VAISSIE *et al.*, 2020).

## 3. RESULTADOS

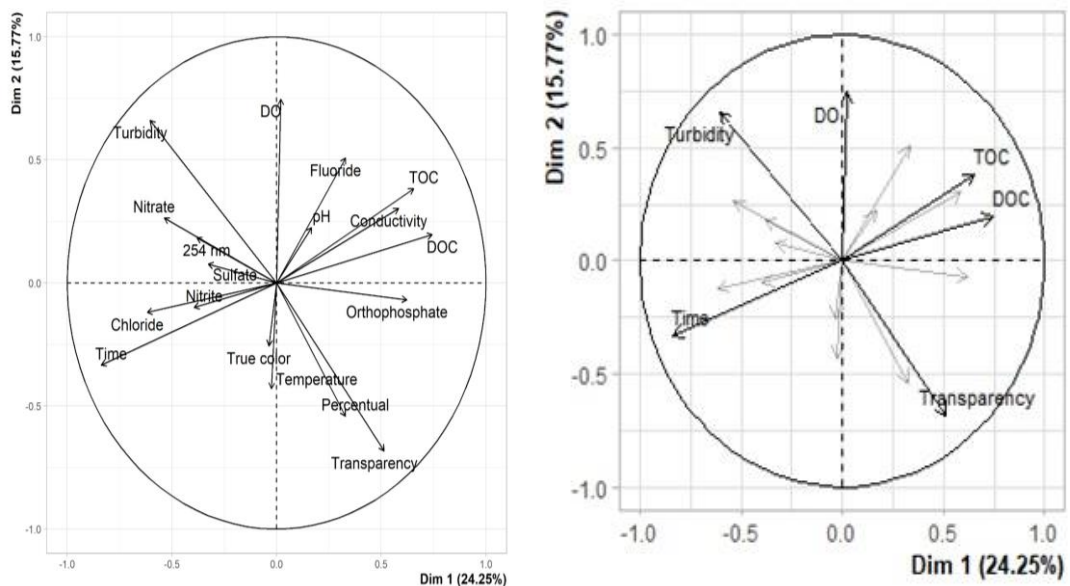
No decorrer do experimento ocorreram desligamentos não programados das fitas de LEDs - UV utilizadas para a iluminação dos reatores instalados nos mesocosmos tratamento (1, 2 e 3) ao longo dos tempos experimentais. Por conta disso, o parâmetro percentual de iluminação dos reatores foi considerado no desenvolvimento da análise estatística dos dados. Para isso, foram utilizados os números de fitas de LEDs ultravioletas acessas por reator para a definição do percentual de iluminação, não sendo possível explicitar

os dados em termos de dose de radiação.

Desse modo, verificou-se os percentuais de iluminação considerando o tempo 0 h – 0% de iluminação, tendo em vista que todos os mesocosmos encontravam-se desligados e na mesma condição. Nos tempos 72 h e 168 h os mesocosmos tratamento encontravam-se com 100% da iluminação, já nos tempos 336 h e 504 h esses estavam com percentual <70% de iluminação e no tempo experimental 720 h com <50% da iluminação em funcionamento. Vale ainda ressaltar que não foram realizados testes para a avaliação de apenas a atividade direta da fotólise no presente experimento.

A Figura 1 apresenta a análise multivariada dos componentes principais incluindo os 16 parâmetros físicos e químicos analisados no experimento (Tabela 1 – APÊNDICE A-MATERIAL COMPLEMENTAR) e os fatores tempo e percentual de iluminação dos reatores, a fim de avaliar a interação entre estas variáveis nos mesocosmos controle e tratamento. Para isto, fez-se uso do mapa fatorial para analisar se a variância total dos dados pode ser representada pelo plano definido pelas duas componentes principais (PC1 e PC 2).

Figura 1 - Mapa fatorial de variáveis (PCA) em relação as variáveis físicas, químicas e operacionais do estudo.



Nota: O mapa fatorial de variáveis (PCA) apresenta no lado esquerdo da figura a disposição de todas as variáveis físicas, químicas e operacionais analisadas no estudo. O PCA no lado direito apresenta as variáveis físicas, químicas e operacionais consideradas relevantes na análise estatística.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).



Observou-se que as duas primeiras dimensões da análise (PC1 e PC2) expressam 40,02% da variância total do conjunto de dados, valores similares aos trabalhos de Gaget *et al.*, (2020) e Zuccarello *et al.*, (2021). O grande número de variáveis analisadas no estudo que podem ser auto correlacionadas pode ter influenciado na baixa variância apresentada pelo conjunto total de dados.

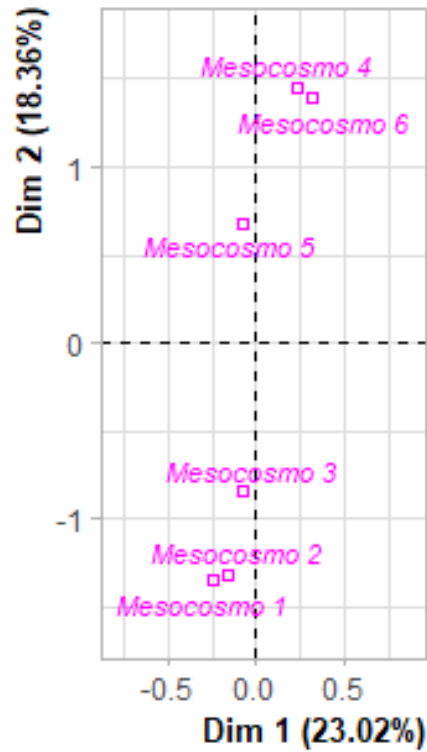
Nesta etapa preliminar do tratamento dos dados foi possível definir os parâmetros que apresentaram maior relevância na análise dos resultados obtidos através da redução da dimensionalidade. As variáveis que melhor explicaram o comportamento da dimensão 1 foram o tempo, carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico total e as variáveis que melhor explicaram a dimensão 2 foram oxigênio dissolvido, transparência e turbidez. Dessa forma, nota-se que os parâmetros relacionados à salinidade (fluoreto, cloreto, sulfato, condutividade elétrica) e nutrientes (nitrato, nitrito, ortofosfato) não conseguiram explicar o comportamento do conjunto de dados.

Segundo Navarro *et al.* (2008), para avaliação da estabilidade da suspensão coloidal de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em sistemas aquáticos, é importante analisar a reatividade da superfície das partículas utilizando parâmetros como o pH e a força iônica. No presente estudo o parâmetro pH não apresentou variância que explique o conjunto de dados diferentemente do observado por Navarro *et al.* (2008).

Ao fazer estudo prospectivo de trabalhos científicos acerca do tema abordado no presente trabalho não foram encontrados, até o momento, outros estudos com condições experimentais semelhantes que permitissem a realização de comparações entre o comportamento dos demais parâmetros analisados, tendo em vista o caráter inovador e pioneiro desse estudo.

Após a elaboração do PCA e o levantamento das variáveis relevantes foi realizado um agrupamento (Figura 2) para a avaliação das similaridades dos dados do presente estudo.

Figura 2 - Mapa de fator qualitativo do PCA apresentando os agrupamentos dos fatores rotulados melhor mostrados no plano.

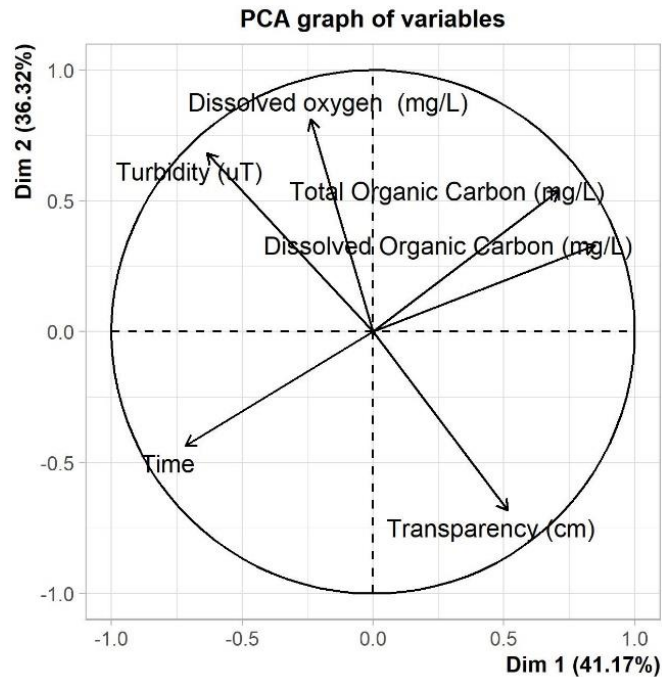


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Avaliando a Figura 2 notou-se uma tendência de agrupamento das amostras referentes aos mesocosmos tratamento (mesocosmos 1, 2 e 3) e controle (mesocosmos 4, 5 e 6) apresentando diferenças entre os conjuntos dos dados segundo sua variância.

Após a seleção das variáveis relevantes (Figura 1), realizou-se uma nova análise multivariada dos componentes principais (Figura 3) com as variáveis destacadas. As duas primeiras dimensões da análise (PC1 e PC2) passaram a expressar 77,5% da variância total do conjunto de dados dos mesocosmos.

Figura 3 - Mapa fatorial de variáveis (PCA) dos resultados das variáveis físicas, químicas e operacionais consideradas relevantes.



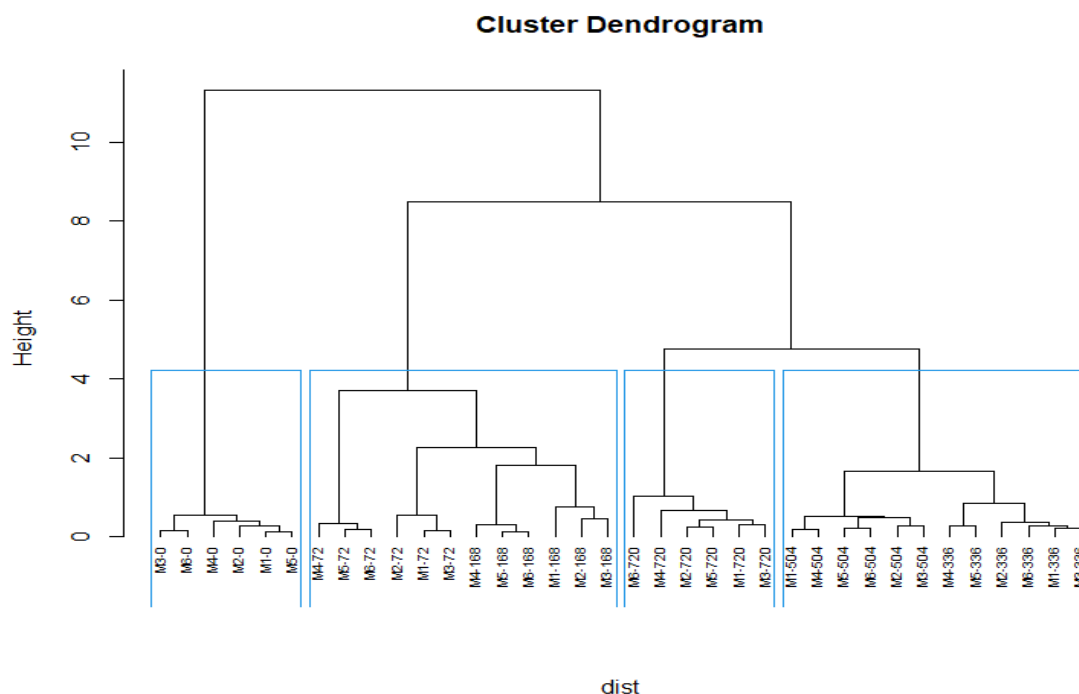
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

O comportamento da variável tempo se mostrou inversamente correlacionado às variáveis carbono orgânico total e carbono orgânico dissolvido mostrando que, quanto maior o tempo de tratamento, menores as concentrações desses parâmetros químicos.

Os maiores valores de transparência estiveram associados aos menores valores de turbidez e oxigênio dissolvido. No entanto a turbidez não é influenciada pelo tempo de tratamento, resultado provavelmente relacionado ao evento de desligamento de um grande percentual da iluminação ocorrido a partir do tempo de 336 h. Nesse tempo experimental houve um aumento desse parâmetro físico provavelmente associado ao recrescimento dos organismos componentes da comunidade fitoplanctônica.

A Figura 4 apresenta o agrupamento dos resultados a partir do mapa fatorial das variáveis físicas, químicas e operacionais consideradas relevantes para os mesocosmos controle e tratamento. A clusterização encontra-se apresentada no formato de agrupamento do tipo dendograma.

Figura 4 – Gráfico dendrograma apresentando a clusterização dos resultados em relação as variáveis físicas e químicas significativas nos mesocosmos tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) utilizando a distância de Canberra e método de Ward.



Legenda: O código “MXY” representa: Mesocosmo X, tempo experimental Y, onde: X (0, 72, 168, 336, 504 e 720 horas) e Y (1, 2, 3, 4, 5, 6, sendo a numeração 1,2,3 referente aos mesocosmos que receberam tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) e 4, 5 e 6 aos mesocosmos controle).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

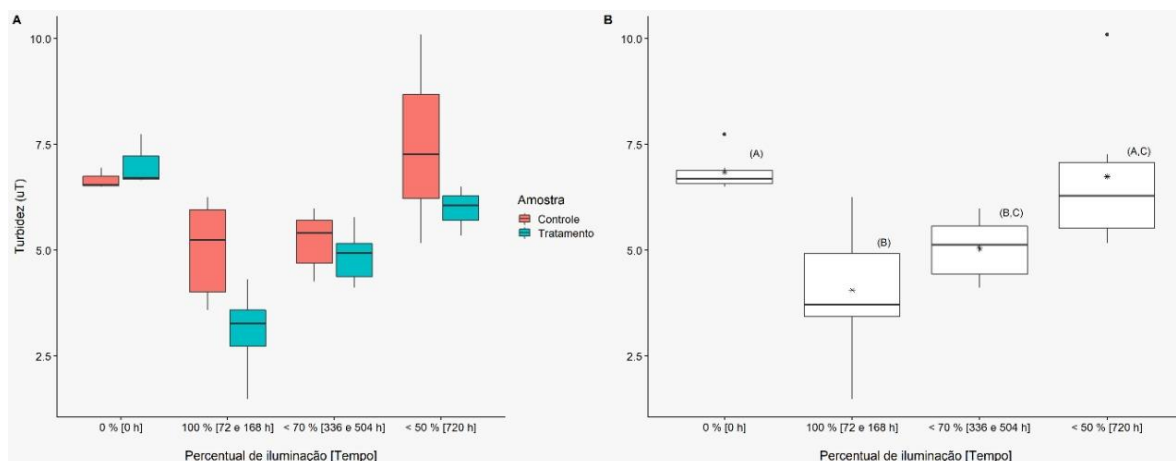
Ao analisar a Figura 4 pode-se verificar a influência do tempo de isolamento sobre a qualidade da água bruta que foi inserida nos mesocosmos e os eventos que ocorreram ao longo do experimento, não sendo possível perceber a influência de tratamento nas alturas expostas.

Nesse dendrograma verificou-se a formação de 4 grupos. O primeiro, formado pelo conjunto de dados dos mesocosmos no tempo 0 h, onde os reatores encontravam-se desligados e os mesocosmos controle e tratamento apresentavam condições semelhantes. O segundo grupo, formado pelos tempos 72 h e 168 h, em que os reatores dos mesocosmos tratamento apresentavam 100% das lâmpadas UV em pleno funcionamento. O terceiro grupo, formado pelos tempos 336 h e 504 h, em que os mesocosmos tratamento apresentavam uma redução da iluminação dos reatores para <70%. Já o quarto grupo, formado pelas amostras do tempo 720 h, em que os mesocosmos tratamento apresentavam uma redução da iluminação dos reatores para <50%.

Os gráficos mostrados nas Figuras 5, 6, 7, 8 e 9 apresentaram uma comparação

entre os comportamentos dos parâmetros turbidez, transparência, oxigênio dissolvido, carbono orgânico total e carbono orgânico dissolvido nos respectivos *clusters* observados na Figura 4.

Figura 5 – Gráfico *boxplot* do parâmetro turbidez das amostras coletadas nos mesocosmos controle e tratamento ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ao longo das diferentes condições experimentais (Percentuais de iluminação e tempo de experimento)



Nota 1: A Figura 5A apresentou gráfico *boxplot* das amostras controle e tratamento para o parâmetro turbidez e a Figura 5 B apresentou um *boxplot* com uma análise estatística conjunta das amostras (controle e tratamento) de cada *cluster* formado.

Nota 2: Os rótulos (A, B, C) na Figura 5B tratam-se de comparações realizadas, utilizando testes estatístico de Wilcoxon-Mann-Whitney, entre os conjuntos de amostras nas diferentes condições experimentais a fim de identificar a ocorrência de diferenças significativas entre eles. Sendo letras iguais representando a ausência de diferença e letras distintas o indicativo de diferenças significativas entre os conjuntos de dados.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao analisar o gráfico do parâmetro turbidez (Figura 5A) observou-se que as amostras coletadas nos mesocosmos apresentaram tendência de redução de turbidez em função do tempo, sendo destacado a influência dos eventos de reduções dos percentuais de iluminação dos mesocosmos tratamento.

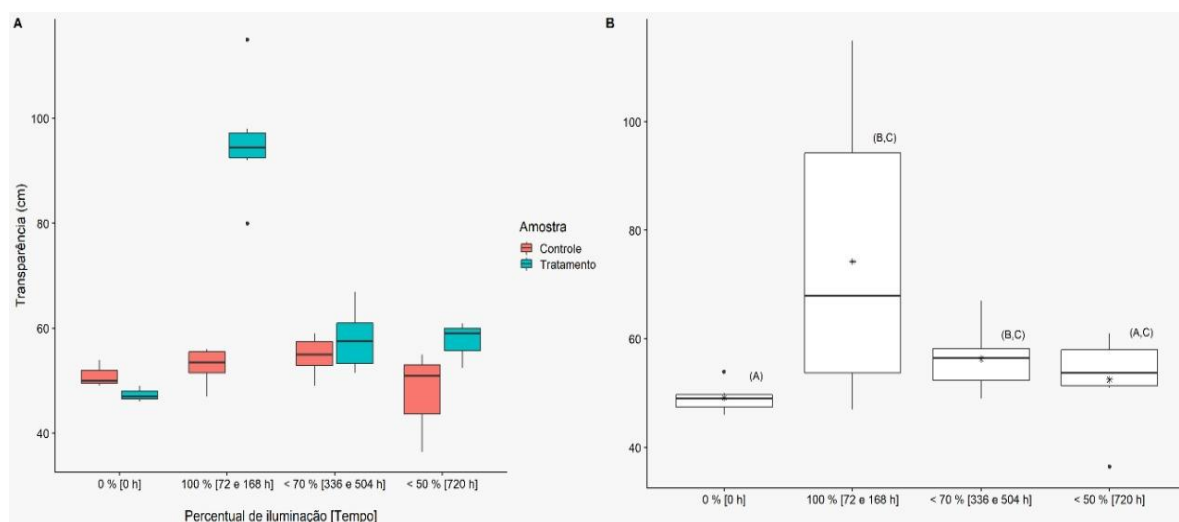
Nos tempos 72 e 168 horas, em que ocorria a manutenção de 100% da iluminação dos reatores, houve redução significativamente expressiva deste parâmetro ( $p\text{-value} = 0,0052$ ) quando comparados ao tempo 0 h (0% de iluminação), conforme observado na Figura 5B. Nos tempos avaliados posteriormente (336 h e 504 h), agrupados no *cluster* com percentual de iluminação <70%, notou-se uma redução de eficiência quanto a diminuição de turbidez, sendo esta ainda significativa quando comparado aos mesocosmos no tempo 0 h.

Verificou-se ainda, uma elevação da turbidez no tempo 720 h (*cluster* com iluminação <50%) que pode estar associada à redução do potencial oxidativo do sistema de tratamento e

consequente recrescimento da comunidade fitoplanctônica. Entretanto, para a validação desta hipótese, fez-se necessário a realização de análises hidrobiológicas das amostras.

Nesse cenário de agrupamento, as amostras do tempo 720 h não apresentaram diferenças significativas, quando comparadas aos mesocosmos que não receberam os reatores (controle). Os demais tempos amostrais em que se mantiveram percentual de iluminação <70% e 100% apresentaram diferenças significativas (Figura 5 B) quando comparados aos que não receberam iluminação, com *p-value* 0,005 e 0,045, respectivamente.

Figura 6 - Gráfico *boxplot* do parâmetro transparência das amostras coletadas nos mesocosmos controle e tratamento (TiO<sub>2</sub>/UV) ao longo das diferentes condições experimentais (Percentuais de iluminação e tempo de experimento)



Nota 1: A Figura 6A apresentou gráfico *boxplot* das amostras controle e tratamento para o parâmetro transparência e a Figura 6 B apresentou um *boxplot* com uma análise estatística conjunta das amostras (controle e tratamento) de cada *cluster* formado.

Nota 2: Os rótulos (A, B, C) na Figura 6B tratam-se de comparações realizadas, utilizando testes estatísticos de Wilcoxon-Mann-Whitney, entre os conjuntos de amostras nas diferentes condições experimentais a fim de identificar a ocorrência de diferenças significativas entre eles. Sendo letras iguais representando a ausência de diferença e letras distintas o indicativo de diferenças significativas entre os conjuntos de dados.

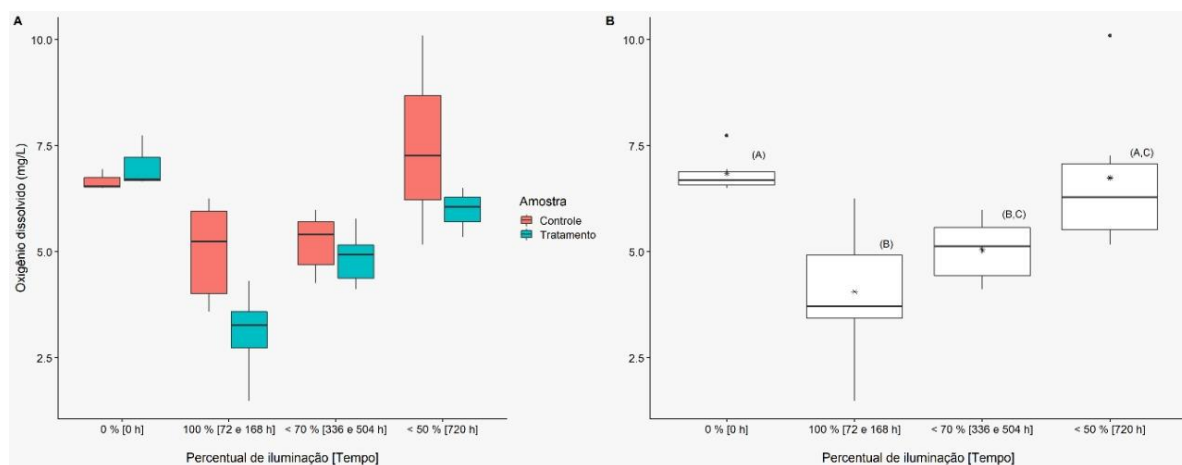
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Por estar inversamente relacionado a turbidez, o parâmetro transparência (Figura 6A) apresentou uma elevação ao longo do tratamento nos tempos 72 h e 168 h (*cluster* 100% da iluminação dos reatores). Nos tempos experimentais 336 h e 504 h (*cluster* com percentual de iluminação <70%) a transparência manteve-se superior aos valores das amostras do tempo 0 h (*cluster* com percentual de iluminação 0%), mas inferior aos dos tempos 72 h e 168 h, confirmando a queda de eficiência do tratamento, conforme observado com a elevação do parâmetro turbidez. Nesse cenário, verificou-se diferença significativa deste parâmetro

(Figura 6B) ao comparar os resultados dos mesocosmos no tempo 0 h e com iluminação 100% nos tempos 72 h e 168 h ( $p\text{-value} = 0,045$ ).

Apesar da redução da amplitude dos valores de transparência, quando comparados os mesocosmos no tempo 0 h com os dos tempos 336 h e 504 h (iluminação <70%), notou-se ainda diferenças significativas ( $p\text{-value} = 0,039$ ). Percebeu-se também uma redução da transparência no tempo 720 h (cluster com iluminação <50%) quando comparado aos tempos 72 e 168 horas (cluster 100% da iluminação dos reatores).

Figura 7 - Gráfico *boxplot* do parâmetro oxigênio dissolvido das amostras coletadas nos mesocosmos controle e tratamento ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ao longo das diferentes condições experimentais (Percentuais de iluminação e tempo de experimento)



Nota 1: A Figura 7A apresentou gráfico *boxplot* das amostras controle e tratamento para o parâmetro oxigênio dissolvido e a Figura 7B apresentou um *boxplot* com uma análise estatística conjunta das amostras (controle e tratamento) de cada *cluster* formado.

Nota 2: Os rótulos (A, B, C) na Figura 7B tratam-se de comparações realizadas, utilizando testes estatísticos de Wilcoxon-Mann-Whitney, entre os conjuntos de amostras nas diferentes condições experimentais a fim de identificar a ocorrência de diferenças significativas entre eles. Sendo letras iguais representando a ausência de diferença e letras distintas o indicativo de diferenças significativas entre os conjuntos de dados.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

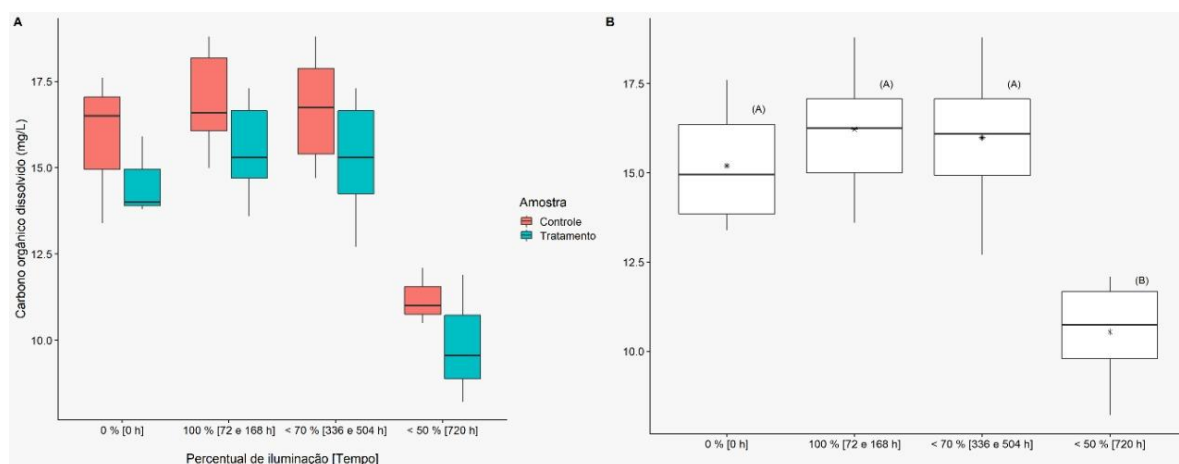
Quanto a análise do parâmetro oxigênio dissolvido (OD), notou-se uma redução da concentração quando comparado o tempo 0 h com os demais tempos avaliados no experimento (Figura 7A). Foi verificado a maior depleção da concentração de OD nos mesocosmos nos tempos 72 h e 168 h (agrupados no *cluster* com 100% de iluminação) quando comparado ao *cluster* no tempo 0h (*cluster* com percentual de iluminação 0%) com diferenças significativas (Figura 7B) nos cenários de agrupamento com  $p\text{-value}$  de 0,016. Esse fato pode estar associado ao elevado consumo das espécies reativas de oxigênio, como os

radicais hidroxila e superóxido, produzidas no decorrer da fotocatalise. Essas espécies apresentam elevada ação oxidativa da carga orgânica da água bruta utilizada no experimento. Vale ainda ressaltar que a formação do radical superóxido exige um consumo do OD do meio, proporcionando uma manutenção da baixa concentração desse parâmetro nos mesocosmos que receberam tratamento. A fim de verificar essa hipótese, sugere-se a ampliação de estudos com medição de superóxidos e outros ROS.

Adicionalmente, o efeito observado nos mesocosmos nos tempos 72 h e 168 h (agrupados no *cluster* com 100% de iluminação) também pode estar associado aos impactos da ação do tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) na comunidade fitoplanctônica.

No tempo 720 h (*cluster* com iluminação <50%) o OD não apresentou variação significativa ( $p\text{-value} = 0,061$ ) quando comparado ao *cluster* no tempo 0h (com percentual de iluminação 0%). Esse fato pode estar associado ao processo de recrescimento de organismos componentes da comunidade fitoplanctônica e sua atividade fotossintética.

Figura 8 - Gráfico *boxplot* do parâmetro carbono orgânico dissolvido das amostras coletadas nos mesocosmos controle e tratamento ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ao longo das diferentes condições experimentais (Percentuais de iluminação e tempo de experimento)



Nota 1: A Figura 8A apresentou gráfico *boxplot* das amostras controle e tratamento para o parâmetro carbono orgânico dissolvido e a Figura 8B apresentou um *boxplot* com uma análise estatística conjunta das amostras (controle e tratamento) de cada *cluster* formado.

Nota 2: Os rótulos (A, B, C) na Figura 8B tratam-se de comparações realizadas, utilizando testes estatísticos de Wilcoxon-Mann-Whitney, entre os conjuntos de amostras nas diferentes condições experimentais a fim de identificar a ocorrência de diferenças significativas entre eles. Sendo letras iguais representando a ausência de diferença e letras distintas o indicativo de diferenças significativas entre os conjuntos de dados.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

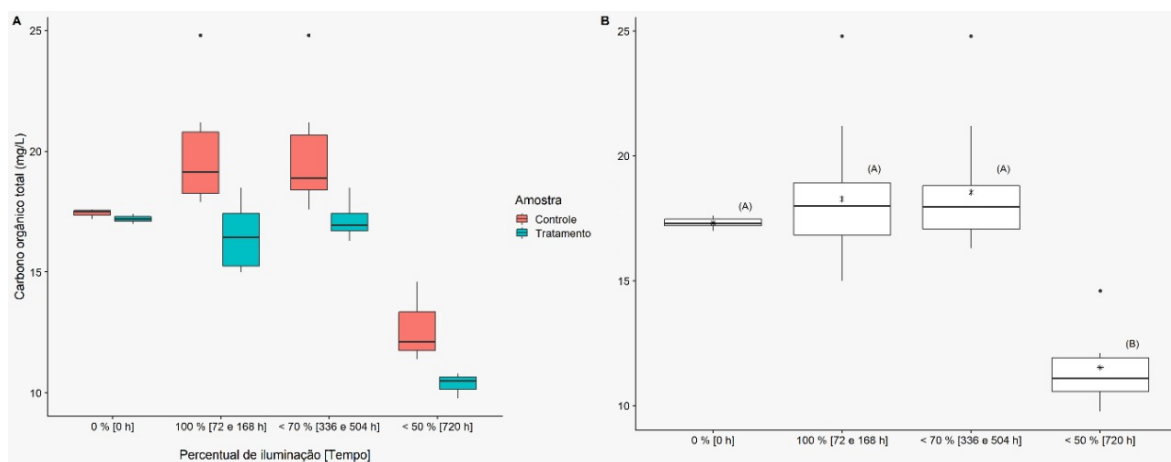


Na Figura 8A verificou-se uma elevação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) ao comparar as concentrações desse parâmetro nos *clusters* com percentual de iluminação 0% com as concentrações de COD de 100 % e <70% de iluminação.

Comparando-se as concentrações desse parâmetro nos *clusters* 0%, 100% e <70% não foi observado diferença significativa (Figura 8B). Esse resultado pode estar relacionado ao fato da coleta das amostras dos tempos experimentais apresentarem um período de 7 dias de intervalo, tempo em que pode ter ocorrido danos nas estruturas celulares culminando em lise e liberação do conteúdo intracelular de cianobactérias e algas e oxidação dos componentes possivelmente expostos. Adicionalmente, outra hipótese que pode ser levantada estaria relacionada com o parâmetro intensidade luminosa, pois a radiação UV fornecida nos reatores necessita de atravessar os pods (malha de aço) e atingir o TiO<sub>2</sub> imobilizado nas esferas de vidro para que a produção de radicais ocorra. Sabe-se que a intensidade de radiação reduz absurdamente em função de fatores como a distância entre a fonte de radiação e com a presença de cor e turbidez na água bruta.

Nos demais cenários de comparação analisados, entre os *clusters* 0%, 100% e <70% com o grupo com iluminação inferior a 50%, notou-se uma redução significativa da concentração de COD (*p-value* 0,03, 0,005 e 0,005, respectivamente). A redução desse parâmetro pode estar associada ao seu consumo pelos organismos componentes das comunidades limnológicas que se apresentaram resistentes quando expostas ao tratamento fotocatalítico.

Figura 9 - Gráfico *boxplot* do parâmetro carbono orgânico total das amostras coletadas nos mesocosmos controle e tratamento (TiO<sub>2</sub>/UV) ao longo das diferentes condições experimentais (Percentuais de iluminação e tempo de experimento)



Nota 1: A Figura 9A apresentou gráfico *boxplot* das amostras controle e tratamento para o parâmetro carbono orgânico total e a Figura 9B apresentou um *boxplot* com uma análise estatística conjunta das

amostras (controle e tratamento) de cada *cluster* formado.

Nota 2: Os rótulos (A, B, C) na Figura 9B tratam-se de comparações realizadas, utilizando testes estatísticos de Wilcoxon-Mann-Whitney, entre os conjuntos de amostras nas diferentes condições experimentais a fim de identificar a ocorrência de diferenças significativas entre eles. Sendo letras iguais representando a ausência de diferença e letras distintas o indicativo de diferenças significativas entre os conjuntos de dados.

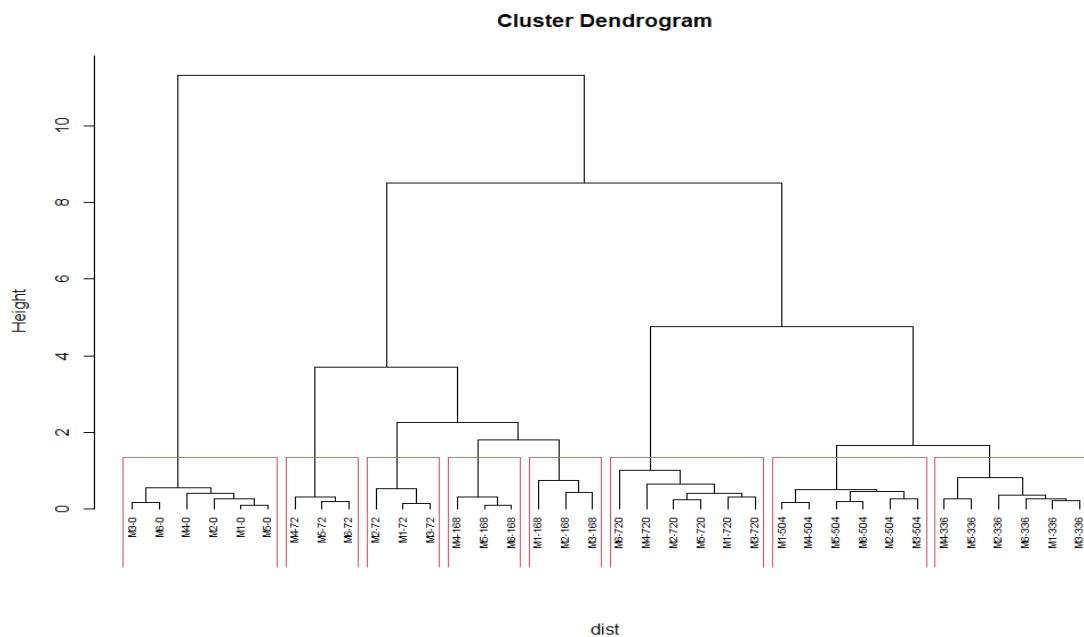
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao analisar a Figura 9B percebeu-se que as concentrações de carbono orgânico total (COT) apresentadas nos *clusters* com percentuais de iluminação 0%, 100% e <70%, que representam respectivamente os tempos 0 h, 72 h - 168 h e 336 h - 504 h, não apresentaram diferenças significativas quando comparadas entre si, assim como verificado nos resultados do COD podendo estar relacionado ao intervalo de tempo entre as coletas das amostras.

Quando comparados os cenários do tempo 720 h (*cluster* com iluminação <50%) com o *cluster* no tempo 0h (*cluster* com percentual de iluminação 0%) as concentrações de COT apresentaram variação significativa ( $p\text{-value} = 0,03$ ).

A Figura 10 apresenta uma segunda clusterização do conjunto de dados onde pode-se perceber que, ao reduzir a altura da distância de Canberra utilizando o método de Ward, obteve-se uma ampliação do número de *clusters* verificando então a influência do fator tratamento ao longo dos tempos experimentais.

Figura 10 – Gráfico dendrograma apresentando clusterização dos resultados em relação as variáveis físicas e químicas significativas nos mesocosmos tratamento (TiO<sub>2</sub>/UV) utilizando a distância de Canberra e método de Ward.



Legenda: O código “MXY” representa: Mesocosmo X, tempo experimental Y, onde: X (0, 72, 168, 336, 504 e 720 horas) e Y (1, 2, 3, 4, 5, 6, sendo a numeração 1, 2, 3 referente aos mesocosmos que receberam tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) e 4, 5 e 6 aos mesocosmos controle).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

No dendograma apresentado na Figura 10 verificou-se que o agrupamento anteriormente composto pelos tempos 72 h e 168 h, em que os reatores dos mesocosmos tratamento apresentavam 100% das lâmpadas UV em pleno funcionamento (Figura 4), se subdividiu em 4 novos *clusters*. Essa nova clusterização apresenta 2 grupos compostos pelos mesocosmos controle e 2 grupos compostos pelos mesocosmos tratamento nos tempos 72 h e 168 h, respectivamente.

Desse modo, notou-se similaridades entre o grupo mesocosmos controle e o grupo de mesocosmos tratamento nos tempos 72 h e 168 h, confirmando assim a tendência apresentada na Figura 2 que o tratamento promove alteração nos parâmetros turbidez, transparência, COD, COT e OD, culminando com uma melhoria na qualidade da água.

Também é possível observar diferenças entre os mesocosmos controle e os que receberam tratamento fotocatalítico apenas na condição experimental na qual os reatores dos mesocosmos tratamento apresentavam 100% das lâmpadas UV em pleno funcionamento. Dado o exposto, é possível inferir que, apenas nessa condição dentre as testadas, têm-se efetivos resultados no tratamento fotocatalítico realizado, tendo em vista que nos demais tempos e condições experimentais (*clusters* 336 h, 504 h e 720 h) não foram observadas diferenças entre os mesocosmos controle e tratamento.

Na Tabela 3 são apresentados as médias e os respectivos desvios padrão dos parâmetros turbidez, transparência, OD, COT e COD nas diversas condições experimentais avaliadas.

Tabela 3 - Médias e desvios padrão dos parâmetros turbidez (uT), transparência, oxigênio dissolvido, carbono orgânico total e carbono orgânico dissolvido

(Continua)

<i>Parâmetro</i>	<i>Percentual de iluminação</i>	<i>Tempo</i>	<i>Amostra</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	
<b>Turbidez (uT)</b>	0%	0 h	Controle	6,7	0,25	
			Tratamento	7,0	0,61	
	100%	72 h	Controle	6,0	0,18	
			Tratamento	3,8	0,42	
		168 h	Controle	4,0	0,52	
			Tratamento	2,4	0,77	
	<70%	336 h	Controle	5,6	0,35	
			Tratamento	4,7	0,43	
		504 h	Controle	4,8	0,81	
			Tratamento	5,0	0,84	
	<50%	720 h	Controle	7,5	2,47	
			Tratamento	6,0	0,58	
	<b>Transparência (cm)</b>	0%	0 h	Controle	51,0	2,64
				Tratamento	47,3	1,53
100%		72 h	Controle	52,0	4,73	
			Tratamento	95,0	3,00	
		168 h	Controle	53,0	2,52	
			Tratamento	96,3	17,62	
<70%		336 h	Controle	56,0	2,00	
			Tratamento	58,5	7,85	
		504 h	Controle	54,0	5,07	
			Tratamento	57,3	5,03	
<50%		720 h	Controle	48,0	9,73	
			Tratamento	57,5	4,44	
<b>Oxigênio dissolvido (mg.L<sup>-1</sup>)</b>		0%	0 h	Controle	7,3	1,53
				Tratamento	7,8	1,45
	100%	72 h	Controle	6,2	0,19	
			Tratamento	3,2	1,13	
		168 h	Controle	3,2	0,10	
			Tratamento	3,1	1,19	
	<70%	336 h	Controle	4,1	1,09	
			Tratamento	3,1	0,31	
		504 h	Controle	4,0	0,29	
			Tratamento	4,0	0,68	
	<50%	720 h	Controle	5,1	1,09	
			Tratamento	3,7	0,26	
	<b>COT (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	0%	0 h	Controle	17,4	0,21
				Tratamento	17,2	0,20
100%		72 h	Controle	21,6	3,07	
			Tratamento	17,7	0,68	
		168 h	Controle	18,5	0,93	
			Tratamento	15,2	0,38	
<70%		336 h	Controle	21,6	3,07	
			Tratamento	17,7	0,68	
		504 h	Controle	18,3	0,75	
			Tratamento	16,6	0,23	
<50%		720 h	Controle	12,7	1,68	
			Tratamento	10,4	0,52	

Tabela 3 - Médias e desvios padrão dos parâmetros turbidez (uT), transparência, oxigênio dissolvido, carbono orgânico total e carbono orgânico dissolvido

<i>Parâmetro</i>	<i>Percentual de iluminação</i>	<i>Tempo</i>	<i>Amostra</i>	<i>(Conclusão)</i>	
				<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>
<b>COD (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	0%	0 h	Controle	15,8	2,18
			Tratamento	14,6	1,16
	100%	72 h	Controle	16,3	1,91
			Tratamento	16,8	0,90
		168 h	Controle	17,1	1,45
			Tratamento	14,4	0,72
	<70%	336 h	Controle	16,8	1,91
			Tratamento	16,6	0,90
		504 h	Controle	16,6	1,77
			Tratamento	13,9	1,15
	<50%	720 h	Controle	11,2	0,81
			Tratamento	9,3	1,86

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao analisar o parâmetro turbidez (Tabela 4) observou-se que as amostras coletadas nos mesocosmos tratamento apresentaram tendência de redução de turbidez em relação aos mesocosmos controle. Nos tempos 72 e 168 horas houve reduções nesse parâmetro de 50 e 60% respectivamente. Nos tempos avaliados posteriormente (336, 504 e 720 horas), notou-se uma redução de eficiência quanto a diminuição de turbidez. Estes resultados podem estar associados à uma redução do número de fitas em funcionamento responsáveis pela iluminação UV dos reatores e formação das EROs.

Por estar inversamente relacionado a turbidez, o parâmetro transparência apresentou uma elevação ao longo do tratamento nos tempos 72 e 168 horas com acréscimos de 50%. Nos tempos experimentais 336, 504 e 720 horas, a transparência manteve-se superior em relação aos mesocosmos controle entre 10 e 20% em média, confirmando a queda de eficiência do tratamento, conforme observado para o parâmetro turbidez.

Quanto a análise do oxigênio dissolvido notou-se uma redução da concentração quando comparados os outros tempos avaliados no experimento e o tempo 0 h. No tempo 72 horas foi verificado a maior depleção da concentração de OD dos mesocosmos tratamento quando comparado aos mesocosmos controle. Observou-se, ainda, a manutenção da baixa concentração desse parâmetro nos tempos 72 h, 168 h e 336 h nos mesocosmos que receberam tratamento fotocatalítico.

Quando avaliados os dados referentes ao COD, notou-se que, nos tempos 0 h e 72

h, as concentrações mantiveram-se com valores próximos aos encontrados nos mesocosmos controle. Foi observado também um pico desse parâmetro no tempo 336 h dos mesocosmos tratamento, esse resultado pode estar relacionado aos danos nas estruturas celulares culminando em lise e liberação do conteúdo intracelular de cianobactérias e algas. Nesse tempo experimental também foi verificado uma redução da concentração de COD nos mesocosmos controle. Já nos demais tempos analisados, os mesocosmos tratamento apresentaram concentrações inferiores as observadas nos controles.

Com relação ao parâmetro COT, verificou-se uma progressiva redução da sua concentração nos mesocosmos que receberam tratamento fotocatalítico, apresentando os menores valores no tempo 720 h, assim como observado para o parâmetro COD. Nos mesocosmos controle a concentração de COT apresentou poucas variações ao longo dos tempos experimentais.

#### 4. DISCUSSÃO

Quanto ao parâmetro turbidez, tendência similar ao observado nos tempos 72 e 168 horas também foi verificada em estudo realizado por Guedes (2020) utilizando tratamento fotocatalítico com peróxido de hidrogênio e luz solar ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ) em mesocosmos instalados dentro de um reservatório eutrofizado. Os resultados obtidos por Guedes (2020) também corroboraram quanto a tendência de elevação da transparência, também observadas no presente estudo. Segundo o autor, a menor turbidez e maior transparência promoveram uma melhoria adicional da qualidade da água sendo tanto para efeito de tratamento quanto do ponto de vista ecológico. Isso pode ser explicado pelo fato de que com uma maior transparência deve ocorrer maior penetração de luz na coluna d'água, ampliação da zona eufótica e geração de oxigênio em extratos mais profundos do reservatório.

Além dos benefícios apresentados por Guedes (2020), a disponibilidade de luz é um dos fatores-chave limnológicos mais importantes e exerce efeitos profundos na diversidade fitoplanctônica (REYNOLDS, 1998) e na competição (REYNOLDS, 2006). Consoante a isso, vale destacar que o evento de ampliação de transparência seguido da redução do percentual de reatores em funcionamento pode ter influenciado o aumento gradual da turbidez observado no tempo 720 h. Tal fato pode estar associado ao processo de recrescimento da comunidade fitoplanctônica e aumento de sua densidade.

Segundo Chen *et al.* (2010) valores elevados da turbidez da água reduzem a taxa

de inativação fotocatalítica das bactérias, para isso os autores sugerem duas razões possíveis: primeiro, as partículas orgânicas competem com as bactérias pelos radicais oxidativos  $\bullet\text{OH}$  e pelos sítios fotoativos do  $\text{TiO}_2$ ; em segundo lugar, as partículas induzem uma redução da penetração solar através da água turva pelo efeito de dispersão. Os fatores observados por Chen *et al.* (2010) também podem ter ocorrido neste experimento impactando a eficiência do tratamento tendo em vista a elevada turbidez e baixa transparência do tempo experimental 0 h (Tabela 4).

Diferentemente do informado por Chen *et al.* (2010), o estudo realizado por Lee e Choo (2013), com objetivo de avaliar a degradação de 1,4-dioxano via hibridização da fotocatalise de  $\text{TiO}_2$  com processos de coagulação e floculação para tratamento de água, verificou entre os resultados que partículas de argila (turbidez até  $\sim 115$  NTU) não tiveram um impacto significativo na fotocatalise, contrário ao observado para as algas (por exemplo, *Chlororella vulgaris*). Esses resultados podem indicar que as diferenças de efeito observadas podem estar associadas ao tipo de componente responsável pela turbidez na água natural (orgânica ou inorgânica).

Segundo Lee; Choo (2013) os dois fatores principais que afetam o desempenho fotocatalítico são a fonte de radiação de luz (intensidade UV e radiação solar) e a qualidade da água bruta (turbidez e níveis de algas), ambos os fatores com ampla interferência ao longo do presente experimento. Quanto ao funcionamento dos reatores de fotocatalise heterogênea, vale ressaltar alguns aspectos. A reação fotocatalítica envolvendo o  $\text{TiO}_2$  com a incidência luz UV, que corresponde a apenas 4-5% do espectro da luz solar, ocorre devido à banda gap larga de aproximadamente 3,2 eV das fases cristalina anatase e 3,0 eV da forma rutilo (HAN *et al.*, 2011). Após a absorção de fótons de energia, os elétrons são injetados na valência da banda de condução do semicondutor, criando pares elétron/lacuna que originam radicais hidroxila e superóxido com elevado potencial oxidante (KANEKO, 2002). Desse modo pode-se inferir que, sem a alimentação contínua da iluminação UV, têm-se um comprometimento na eficiência do tratamento *in situ* proposto, mesmo em experimento instalado em uma área tropical apesar da fotólise direta poder ocorrer e promover formação de espécies reativas de oxigênio e radicais hidroxila com radiação solar.

No presente estudo foram observadas alterações significativas da qualidade da água em algumas condições experimentais mesmo havendo condições de elevados valores de turbidez, densidade celular de organismos fitoplantônicos e sucessivas variações da intensidade de iluminação UV as quais promoveram uma redução da ação fotocatalítica nos mesocosmos tratamento. Desse modo percebe-se que, mesmo em condições adversas

relacionadas aos fatores relatados por Lee; Choo (2013), o tratamento mostrou-se eficiente em algumas condições experimentais.

Em estudo realizado por Castro (2020) além de se evidenciar a importância da iluminação para o processo fotocatalítico foi informado que ensaios com fotólise UV-A (365 nm) demonstraram ser mais eficazes do que os realizados com sistema fotocatalítico com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  para a remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas em ensaios em escala de bancada. Como no presente estudo não foram utilizados reatores para avaliação da fotólise não foi possível precisar qual a real contribuição apenas da ação da iluminação UV-A no experimento.

Adicionalmente Chen *et al.* (2010) avaliaram o impacto da interrupção da iluminação em sistema de tratamento fotocatalítico e verificaram que a diminuição inicial de iluminação é responsável pela eficiência de remoção insignificante (<3%). A diminuição significativa na eficiência de remoção foi causada principalmente pelos mecanismos de autoproteção das bactérias. Desse modo, de acordo com Chen *et al.* (2010), parar a irradiação no início da fotocatalise favorece os mecanismos de autoreparação e, conseqüentemente, aumenta o tempo necessário para completar a desinfecção. Tendo em vista que a turbidez das amostras analisadas no presente estudo é ocasionada por materiais particulados orgânicos (especialmente organismos fitoplanctônicos, como as cianobactérias), sugere-se ampliação nos estudos para avaliar se efeito similar ao verificado por Chen *et al.* (2010) também será observado nas condições experimentais apresentadas no estudo em análise.

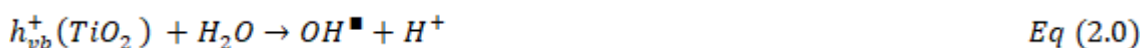
Quanto à redução geral da concentração de OD observada no decorrer do experimento, ela pode ter sido ocasionada por dois aspectos: pela ação do processo oxidativo promovido nos reatores tratamento e pelo isolamento da massa de água dentro dos mesocosmos, que reduz os processos de mistura da massa d'água ocasionados pela baixa velocidade de correnteza do reservatório, influenciando assim nos fenômenos de estratificação da coluna d'água, além de reduzir a erosão nos reatores fotocatalíticos.

Tendo em vista que o experimento ocorreu no período mais quente do ano, apesar da pequena profundidade dos mesocosmos, podem ter ocorrido eventos de estratificação térmica e isoterma ao longo do dia devido ao comportamento térmico da atmosfera. Esse fato promoveria alteração na densidade da água e variação no teor de oxigênio dissolvido nos mesocosmos. Além dos fatores relatados anteriormente, as dimensões dos mesocosmos (forma, tamanho e profundidade) podem ter afetado as comunidades fitoplanctônicas, alterando a produtividade do ecossistema e as relações ecológicas dos organismos aquáticos.

Para explicar as baixas de concentrações de OD das amostras dos mesocosmos



que receberam tratamento levou-se em consideração o mecanismo de reação fotocatalítica do  $TiO_2$  em que ocorre o consumo de  $O_2$  para a formação das EROs. Monteiro *et al.* (2014) descrevem este mecanismo conforme apresentado a seguir.



Resultado similar de baixas concentração de OD nos mesocosmos que receberam tratamento com  $TiO_2/UV$  (Tabela 4) também foi observado por Guedes (2020) utilizando tratamento fotocatalítico com peróxido de hidrogênio e luz solar ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) no reservatório Gavião. Nesse estudo o autor verificou uma correlação direta dos parâmetros OD e o pH com a clorofila de cianobactérias, indicando que esses organismos foram controladores do processo de geração de  $O_2$  e consumo de  $CO_2$ . Comparação similar não pôde ser realizada com o presente estudo tendo em vista que não foram realizadas análises de clorofila.

Quanto aos valores de COT que não apresentaram diferenças significativas na maioria dos tempos experimentais após exposição ao tratamento, eles mostraram tendências semelhantes ao verificado no estudo realizado por Ahmed *et al.* (2014), em que ocorreu uma avaliação da evolução do COT após tratamento com  $TiO_2 / UV\text{-Vis}$ , verificou-se dentre os resultados que menos de 50% da concentração de COT foi reduzida para todos os compostos investigados nas condições experimentais  $[TiO_2] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e pH 7,8.

Desse modo, os resultados observados por Ahmed *et al.* (2014) levam a inferir que esse parâmetro pode ser utilizado para avaliar a eficiência do tratamento tendo em vista que, apesar do radical  $\bullet OH$  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). Vale ainda ressaltar que são necessários ajustes operacionais para chegar ao resultado desejado quando aplicado tratamento com  $TiO_2 / UV\text{-Vis}$  em águas com matriz orgânica complexa, como a água de corpo hídrico eutrofizado utilizado nesse estudo.

Notou-se um leve aumento da concentração de COD nas condições de foto-oxidação apresentadas nos primeiros tempos experimentais do presente estudo. Esse fato pode estar associado a degradação das estruturas celulares dos organismos fitoplanctônicos presentes nas amostras que contribuem com uma elevação da concentração de COD.

Vale destacar, também, que os efeitos do tratamento em águas eutrofizadas com elevada proliferação de cianobactérias estão associados ao aumento da concentração de

matéria orgânica algogênica (MOA) liberada pelas espécies de algas e cianobactérias. Segundo Lawton; Robertson (1999) a morte de células de cianobactérias de uma floração será associada a uma elevação da carga de carbono na água a partir da liberação dos componentes biológicos das células desses organismos.

No estudo realizado por Chang *et al.* (2015), que utilizou processo fotocatalítico usando prata de fase mista (Ag) e dióxido de titânio depositado ( $\text{TiO}_2$ ) revestido na superfície de diatomita (DM) (Ag- $\text{TiO}_2$  / DM), verificou um aumento no teor de COD da suspensão de 64% - 115% nos vários tempos avaliados ocasionado por um aumento na liberação de matéria orgânica extracelular ou pela liberação do conteúdo intracelular de células das cianobactérias danificadas. Diferente disso, o presente estudo não apresentou aumento significativo da concentração desse parâmetro (COD) assim como esperando, sendo o maior aumento no tempo de 72 h com o acréscimo de apenas 1,2 % da concentração.

A observância da tendência de aumento esperada pode não ter sido percebida por conta dos intervalos amostrais definidos para novas coletas de amostras, sendo provavelmente esta tendência um efeito agudo da ação oxidativa nos mesocosmos com reatores que receberam tratamento fotocatalítico. Além disso, tal fato também parece estar associado à eficiência do tratamento quanto a rápida oxidação do conteúdo intracelular possivelmente exposto mesmo havendo uma competição entre a oxidação de substâncias orgânicas e os organismos fitoplancctônicos, pois, enquanto essas substâncias orgânicas recalcitrantes podem competir pelos fótons UV e radicais hidroxilas, esses organismos podem atuar como fotosensibilizadores (HE *et al.*, 2012).

Vale ainda ressaltar a pesquisa de Pestana *et al.* (2015) que utilizou fotocatalisador com  $\text{TiO}_2$  para a remoção de uma variedade de cianotoxina. Essa configuração de tratamento removeu rapidamente (cerca de 10 min) esses compostos componentes da MOI sem subprodutos tóxicos (BLÁHA *et al.*, 2009). Além disso, ao utilizar esse POA, as toxinas são destruídas por radicais  $\bullet\text{OH}$  de alta energia produzidos quando o  $\text{TiO}_2$  é excitado pela luz ultravioleta (GUNARATNE *et al.*, 2020).

É importante destacar que não foram encontradas pesquisas que avaliassem a reatividade da MOI com radicais hidroxila provenientes de fotocátalise com dióxido de titânio e iluminação UV-A em experimentos com água bruta, fato que dificulta o entendimento dos resultados apresentados no presente artigo acerca desse aspecto. Dessa forma, recomenda-se a ampliação de estudos que visem a avaliação da reatividade das principais EROs produzidos pelos processos oxidativos avançados tendo em vista a complexidade da matriz orgânica na água bruta considerando os diversos impactos de uso e ocupação das bacias hidrográficas

quando comparadas as amostras advindas da extração da MOI de algas e cianobactérias cultivadas. Além disso, sugere-se realizar uma análise comparativa da ação dos reatores com ação de fotólise e fotocatalítica.

## 5. CONCLUSÃO

No decorrer da avaliação da eficiência do tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) verificou-se que os parâmetros turbidez, transparência, OD, COT e COD apresentaram alterações significativas em algumas condições experimentais sendo possível evidenciar que os parâmetros tradicionalmente utilizados em estações de tratamento de água foram os que melhor indentificaram a eficiência do tratamento *in situ* aplicado. Além disso, notou-se que não se faz necessário a análise de uma ampla gama de parâmetros físicos e químicos, tendo em vista que dentre o grande número dos parâmetros analisados no presente estudo (nutrientes e sais, por exemplo) a maior parte desses parâmetros não apresentou diferenças significativas ao comparar as amostras de água com e sem tratamento nas diversas condições experimentais avaliadas.

As alterações dos parâmetros físicos e químicos ocasionadas pelo tratamento fotocatalítico testado podem acarretar efeitos diretos na qualidade da água bruta fornecida a estação de tratamento de água, podendo impactar positiva ou negativamente o sistema de abastecimento.

Dentre os benefícios advindos da utilização de processos oxidativos no tratamento de água *in situ* pode-se sugerir a melhoria da qualidade da água bruta disponibilizada para as ETAs fato que pode tornar possível uma redução de custos pela minimização da demanda de produtos químicos nas ETAs (por exemplo, coagulantes e oxidantes) e a redução de problemas operacionais, como a colmatação de leitos filtrantes, incrustação de membranas, com redução da demanda de lavagens das unidades filtrantes, tendo em vista a redução da matéria orgânica natural associada a redução de turbidez da água bruta após tratamento a aplicação do tratamento fotocatalítico. Os impactos negativos do uso de processos oxidativos no tratamento de água *in situ* estão relacionados a possíveis erros de dimensionamento ou operacionais que possibilitem eventos de lise celular e liberação de toxinas na água.

Apesar dos seus diversos benefícios, deve-se levar em consideração que a eficiência do tratamento está associada a ação conjunta do  $\text{TiO}_2$  com a iluminação UV contínua e que o fator iluminação é fundamental para a manutenção da eficiência do tratamento. Caso não se mantenha a iluminação na intensidade necessária há a possibilidade

de recrescimento dos organismos da comunidade, o que poderia ocasionar um retorno às características físicas e químicas anteriores ao tratamento.

Por conta disso, torna-se necessário a realização de avaliações dos diversos organismos componentes da comunidade aquática seguidas de um planejamento para definir possíveis estratégias de localização de instalação e operação para que seja feita a aplicação do tratamento em escala real de modo a não impactar negativamente os usos e manter a proteção do ecossistema tendo em vista a existência de relatos na literatura sobre os impactos desse tipo de tratamento em organismos aquáticos.

Adicionalmente, vale ressaltar que a ação do tratamento fotocatalítico com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  pode promover a liberação da MOI tornando estratégico o monitoramento dos parâmetros COD e COT, mesmo que nesse estudo seus valores não tenham sido tão sensíveis, fato possivelmente relacionados aos intervalos de tempo experimental adotado.

Desse modo é de extrema importância que se monitore as concentrações e as fontes de matéria orgânica dissolvida (MOD) nos recursos hídricos eutrofizados, pois a compreensão da composição do MOD é essencial para determinar o nível de interferência e tratabilidade do processo. Tal conhecimento possibilitaria antecipações de orientações e possíveis alterações nos parâmetros operacionais de modo a orientar uma operação segura e eficiente envolvendo a utilização de POAs. Para ampliar os conhecimentos de forma a possibilitar a aplicação desse tratamento em escala real sugere-se estudos com foco na avaliação dos parâmetros cinéticos específicos do processo oxidativo utilizado.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, MOUSSA MAHDI, BRIENZA, MONICA, GOETZ, VINCENT, CHIRON, SERGE. Solar photo-Fenton using peroxymonosulfate for organic micropollutants removal from domestic wastewater: Comparison with heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Chemosphere**, v. 117, pp. 256-261, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.046>.
- APHA, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington D.C.
- 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, 2011. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000401.
- BECKER, V., IHARA, P., YUNES, J. S., HUSZAR, V. L.M. Occurrence of anatoxin-a(s) during a bloom of *Anabaena crassa* in a water-supply reservoir in southern Brazil. **Journal of Applied Phycology**, v. 22, pp. 235-241, 2010.
- BLÁHA L, BABICA P, MARŠÁLEK B. Toxins produced in cyanobacterial water blooms - toxicity and risks. **Interdiscip Toxicol.**, v.2, pp. 36-41, 2009. DOI: 10.2478/v10102-009-0006-2. PMID: 21217843; PMCID: PMC2984099.
- CASTRO, I. M. Controlling the cyanobacterium *microcystis aeruginosa* and the cyanotoxin microcystin by (advanced) oxidation processes. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2020, 89 f.
- CHANG, S.-Y., HUANG, W.-J., LU, B.-R., FANG, G.-C., CHEN, Y., CHEN, H.-L., CHANG, M.-C., ; HSU, C.-F. . An Environmentally Friendly Method for Testing Photocatalytic Inactivation of Cyanobacterial Propagation on a Hybrid Ag-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Solar Illumination. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12(12), pp.15819–15833, 2015. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.3390/ijerph121215023>
- CHEN, C.Y., WU, L. C., CHEN, HY. , CHUNG, YC. Inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in Water Using Photocatalysis with Fixed TiO<sub>2</sub>. **Water Air Soil Pollut**, v. 212, pp. 231–238, 2010. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11270-010-0335-y>
- CLEMENTE, A., WILSON, A., OLIVEIRA, S., MENEZES, I., GOIS, A., CAPELO-NETO, J..The role of hydraulic conditions of coagulation and flocculation on the damage of cyanobacteria. **Science Of The Total Environment**, v. 740, pp. 139737, 2020.
- DIONIGI, C. P., LAWLOR T. E., MCFARLAND J. E., JOHNSEN P. B. Evaluation of geosmin and 2-methylisoborneol on the histidine dependence of TA 98 and TA 100

Salmonella typhimurium tester strains. **Water Research**, v.27, pp. 1615–1618, 1993.

DZIGA, D., TOKODI, N., DROBAC, D., KOKOCINSKI, M., ANTOSIAK, A., PUCHALSKI, J., STRZALKA, W., MADEJ, M., SVIRČEV, Z., MERILUOTO, J. 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(12), pp. 725, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxins11120725>

FAASSEN, E.J., HARKEMA, L., BEGEMAN, L., LÜRLING, M.. First report of (homo) anatoxin-a and dog neurotoxicosis after ingestion of benthic cyanobacteria in The Netherlands. **Toxicon**, v. 60, pp. 378-384, 2012.

FIORE, M. F., DE LIMA, S. T., CARMICHAEL, W.W., MCKINNIE, S. M. K., CHEKAN, J. R., MOORE, B. S. Guanitoxin, re-naming a cyanobacterial organophosphate toxin. **Harmful Algae**, v. 92, pp. 101737, 2020.

GAGET, V., HOBSON, P., KEULEN, A., NEWTON, K., MONIS, P., HUMPAGE, A. R., WEYRICH, L.S., BROOKES, J. D. Toolbox for the sampling and monitoring of benthic cyanobacteria. **Water Research**, v. 169, 115222, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115222>

GLADIS FRANZISKA, S.R. A suggested standardised method for testing photocatalytic inactivation of aeroterrestrial algal growth on TiO<sub>2</sub>-coated glass. **Int. Biodeterior. Biodegrad.**, v. 65, pp. 415–422, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.01.005>.

GUNARATNE, H.Q.N., PESTANA, C.J., SKILLEN, N., HUI, J., SARAVANAN, S., EDWARDS, C., IRVINE, J.T.S, ROBERTSON, P.K.J., LAWTON, L.A. All in one' photo-reactor pod containing TiO<sub>2</sub> coated glass beads and LEDs for continuous photocatalytic destruction of cyanotoxins in water. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, v. 6, pp.945-950, 2020. DOI: 10.1039/C9EW00711C.

GRAZIANI, L., QUAGLIARINI, E., OSIMANI, A., AQUILANTI, L., CLEMENTI, F., YÉPRÉMIAN, C., LARICCIA, V., AMOROSO, S., D' ORAZIO, M. Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions. **Building and Environment**, v. 64, pp. 38-45, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.03.003>.

GUEDES, DAYVSON DE OLIVEIRA. **Peróxido de hidrogênio no controle in situ do fitoplâncton do Açude Gavião – Ceará**. 2020. 51f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2020.

HAN, C., PELAEZ, M., LIKODIMOS, V., KONTOS, A.G., FALARAS, P., O'SHEA, K., DIONYSIOU, D. D.. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO<sub>2</sub> films for water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.107, pp. 77-87, 2011.

HE, X., PELAEZ, M., WESTRICK, J. A., O'SHEA, K. E., HISKIA, A., TRIANTIS, T., KALOUDIS, T., STEFAN, M. I., DE LA CRUZ, A. A., DIONYSIOU, D. D.. Efficient removal of microcystin-LR by UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in synthetic and natural water samples. **Water Research**, v. 46, pp. 1501-1510, 2012.

HONG, J., MA, H., OTAKI, M. Controlling algal growth in photo-dependent decolorant sludge by photocatalysis. *J. Biosci. Bioeng.*, v. 99, pp. 592-597, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1263/jbb.99.592>

HUANG, H., XIAO, X., LIN, F., GROSSART, H. P., NIE, Z., SUN, L., XU, C. SHI, J. Continuous-release beads of natural allelochemicals for the long-term control of cyanobacterial growth: Preparation, release dynamics and inhibitory effects. *Water Research.*, v. 95, pp. 113-123, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.058>

JIANG, Y., SONG, G., PAN, Q., YANG, Y., LI, R. Identification of genes for anataoxin-a biosynthesis in *Cuspidothrix issatschenkoi*. *Harmful Algae.* v. 46, pp. 43-48, 2015.

KANEKO, M. I. O. **Photocatalysis Science and Technology**, Kodansha Springer, Tokyo, 2002.

LAWTON, L., ROBERTSON, P., CORNISH, B., JASPARS, M.. Detoxification of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) using TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33(5), pp. 771-775, 1999.

LEE, KI-CHANG, CHOO, KWANG-HO. Hybridization of TiO<sub>2</sub> photocatalysis with coagulation and flocculation for 1,4-dioxane removal in drinking water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 231, pp. 227-235, 2013.

LI, X., HUO, S., ZHANG, J., XIAO, Z., XI, B., LI, R.. Factors related to aggravated *Cylindrospermopsis* (cyanobacteria) bloom following sediment dredging in an eutrophic shallow lake. *Environmental Science and Ecotechnology.* v.2, 100014, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.es.2020.100014>

LÜRLING, M., FAASSEN, E.J. Dog poisonings associated with a *Microcystis aeruginosa* bloom in The Netherlands. *Toxins*, v.5, pp. 556-567, 2013.

MILLS, A., WANG, J., CROW, M. Photocatalytic oxidation of soot by P25 TiO<sub>2</sub> films. *Chemosphere*, v. 64, pp. 1032-1035, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.077>

MONTEIRO, R.A.R., LOPES, F.V.S., SILVA, A.M.T., ÂNGELO, J., SILVA, G.V., MENDES, A.M., BOAVENTURA, R.A.R., VILAR, V. J. P. Are TiO<sub>2</sub>-based exterior paints useful catalysts for gas-phase photooxidation processes? A case study on n-decane abatement for air detoxification. *Applied Catalysis B: Environmental.*, v. 147, pp. 988-999, 2014.

MYKLESTAD, S. Phytoplankton extracellular production and leakage with considerations on the polysaccharide accumulation. *Ann Ist Super Sanità*, v.35, pp. 401-404, 1999.

NAVARRO, E., BAUN, A., BEHRA, R., HARTMANN, N.B., FILSER, J., MIAO, A.-J. , QUIGG, A., SANTSCHI, P.H. , SIGG, L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, v. 17, pp. 372-386, 2008.

KIM, S.C., LEE, D.K. Preparation of TiO<sub>2</sub>-coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water. *Microchemical Journal*, v. 80, pp.227 – 232,

2005. DOI:<https://doi.org/doi:10.1016/j.microc.2004.07.008>.

OLIVEIRA, S., CLEMENTE, A., MENEZES, I., GOIS, A., CARLOTO, I.; LAWTON, L., CAPELO-NETO, J. Hazardous cyanobacteria integrity response to velocity gradient and powdered activated carbon in water treatment plants. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 773, pp. 145110, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145110>.

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

PESTANA, C.J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L., OLIVEIRA, S., CARLOTO, I., LINHARES, H.P., 2019. The effect of water treatment unit processes on cyanobacterial trichome integrity. **Science of the Total Environment**. v. 659, pp. 1403-1414, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.337>

PESTANA, C. J., EDWARDS, C., PRABLU, R., ROBERTSON, P. K. J., LAWTON, L.A. Photocatalytic degradation of eleven microcystin variants and nodularin by TiO<sub>2</sub> coated glass microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, pp. 347-353, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.016>.

PESTANA, C. J., NORONHA, J. P., HUI, J., EDWARDS, C., GUNARATNE NIMAL, H.Q., IRVINE, J. T. S., ROBERTSON, P. K. J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L.A.. Photocatalytic removal of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC7813 and four microcystins by TiO<sub>2</sub> coated porous glass beads with UV-LED irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 745, 141154, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141154>.

PINHO, L.X., AZEVEDO, J., BRITO, A., SANTOS, A., TAMAGNINI, P., VILAR, V.J.P., VASCONCELOS, V.M., BOAVENTURA, R.A.R., 2015. Effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, pp.144-152, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.111>

REYNOLDS, C.S.. *The Ecology of Freshwater Phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

REYNOLDS C. S.. What factors Influence the species composition of phytoplankton in lakes of different trophic status? **Hydrobiologia**, 369-370, pp. 11-26, 1998.

RIBA, M., KISS-SZIKSZAI, A., GONDA, S., PARIZSA, P., DEÁK, B., TÖRÖK, P., VALKÓ, O., FELFÖLDI, T., VASAS, G. Chemotyping of terrestrial Nostoc-like isolates from alkali grassland areas by non-targeted peptide analysis. **Algal Research**, v. 46, pp.101798, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101798>

SANTOS, A.A., GUEDES, D. O., BARROS, M.U.G., OLIVEIRA, S., PACHECO, A.B.F., AZEVEDO, S.M.F.O., MAGALHÃES, V.F., PESTANA, C.J., EDWARDS, C., LAWTON, L.A., CAPELO-NETO, J. Effect of hydrogen peroxide on natural phytoplankton and bacterioplankton in a drinking water reservoir: Mesocosm-scale study. **Water Research**, v. 197, pp.117069, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117069>



SAVEGNAGO, R.P., CAETANO, S.L., RAMOS, S.B., NASCIMENTO, G.B., SCHMIDT, G.S., LEDUR, M.C. MUNARI, D.P. Estimates of genetic parameters, and cluster and principal components analyses of breeding values related to egg production traits in a White Leghorn population. **Poultry Science**, v. 90, pp. 2174-2188, 2011.

SHAO, K., GAO, G., CHI, K., QUIN, B., TANG, X., YAO, X., DAI, J..Decomposition of Microcystis blooms: Implications for the structure of the sediment bacterial community, as assessed by a mesocosm experiment in Lake Taihu, China. **Journal of Basic Microbiology**. v.53 (6), pp. 549-554, 2013. DOI:<https://doi.org/10.1002/jobm.201100532>

SOUSA, M.A., GONÇALVES, C. , VILAR, V.J.P., BOAVENTURA, R. A.R., ALPENDURADA, M.F. Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, pp. 301-309, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.060>.

VAISSIE, PAULINE, MONGE, ASTRID, HUSSON, FRANCOIS (2020). Factoshiny: Perform Factorial Analysis from 'FactoMineR' with a Shiny Application. R package version 2.2. <https://CRAN.R-project.org/package=Factoshiny>

WANG, XIN, WANG XUEJIANG, ZHAO JIANFU, SONG JINGKE, WANG JIAYI, MA RONGRONG, M.J.(2017). Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO<sub>2</sub> expanded perlite floating composites. **Chemical Engineering Journal**,v. 320, pp. 253–263, 2017.DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.062>

WANG, B., SONG, Q., LONG, J., SONG, MI, W., BI, Y. Optimization method for Microcystis bloom mitigation by hydrogen peroxide and its stimulative effects on growth of chlorophytes. **Chemosphere**, v. 228, pp. 503-512, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.138>

WERT, E. C., KORAK, J. A., TRENHOLM, R. A, ROSARIO-ORTIZ, F. L. Effect of oxidant exposure on the release of intracellular microcystin, MIB, and geosmin from three cyanobacteria species. **Water Research**, v. 52, pp. 251-259, 2014.

WESTRICK, J., SZLAG, D., SOUTHWELL, B., SINCLAIR, J. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment Anal. **Bioanal. Chem.**, v.397 (5), pp. 1705-1714, 2010.

XIN, X., ZHANG, H., LEI, P., TANG, W., YIN, W., LI, J., ZHONG, H.,LI, K. Algal blooms in the middle and lower Han River: Characteristics, early warning and prevention. **Science of the Total Environment**, v. 706, pp.135293, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135293>

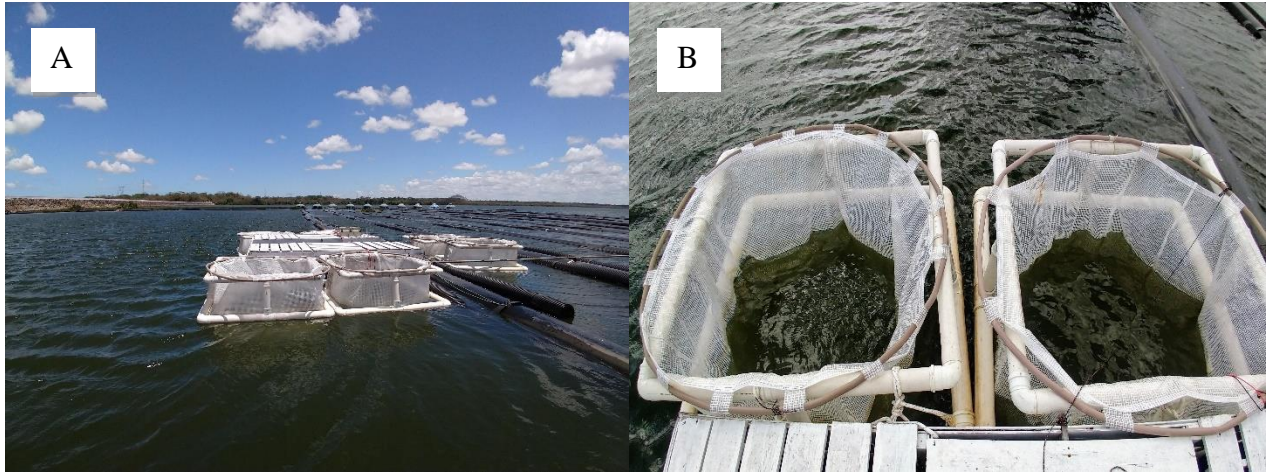
ZOLFAGHARI, K., WILKES, G, BIRD, S. et al. Chlorophyll-a, dissolved organic carbon, turbidity and other variables of ecological importance in river basins in southern Ontario and British Columbia, Canada. **Environ Monit Assess**, v.192, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7800-x>

ZUCCARELLO, P., MANGANELLI, M., OLIVERI CONTI, G., COPAT, C., GRASSO, A., CRISTALDI, A., DE ANGELIS, G., TESTAI, E., STEFANELLI, M., VICHI, S., FIORE, M.,

FERRANTE, M. 2021. Water quality and human health: A simple monitoring model of toxic cyanobacteria growth in highly variable Mediterranean hot dry environments. **Environmental Research**, v.192, pp.110291, 2021. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110291>

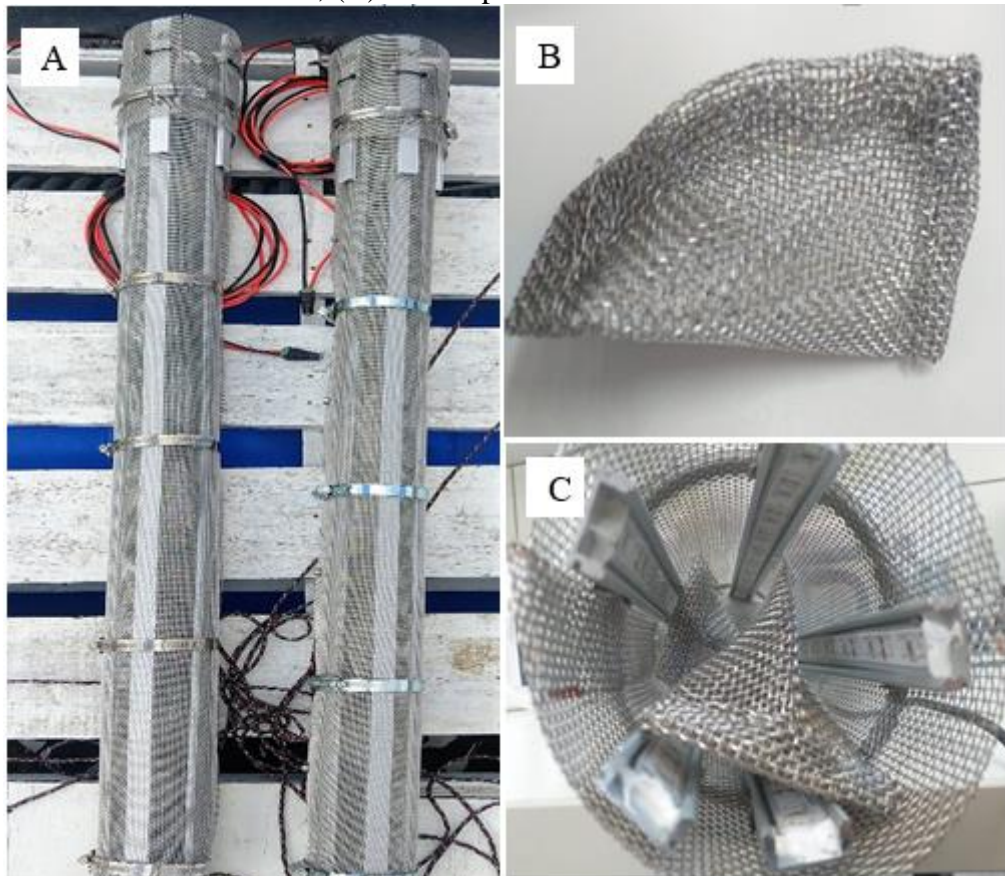
## APÊNDICE A – MATERIAL COMPLEMENTAR

Figura 1 - Vista (A) lateral da plataforma flutuante e (B) superior do mesocosmos



Fonte: O autor (2021).

Figura 2 - (A) Reatores fotocatalítico, (B) Visão superior dos reatores com as tiras de LEDs, (C) Envelopes com esferas  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: O autor (2021).

Tabela 1 – Valores de amostras, médias e desvios-padrão dos parâmetros físicos e químicos analisados no estudo

(continua)

68

Tempo/ Percentual de iluminação (h/%)	Transparência (cm)		Turbidez (uT)		Cor Verdadeira ( uC)		Temperatura (°C)		pH		Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	
	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV
0 h/ 0%	50.00	49.00	6.55	6.71	65.73	65.73	28.60	30.20	8.78	8.70	399.00	403.00
	49.00	47.00	6.50	7.74	65.73	77.01	28.80	28.80	8.84	8.88	399.00	400.00
	54.00	46.00	6.95	6.66	65.73	65.73	28.70	28.60	8.92	8.79	401.00	402.00
<b>Média</b>	<b>51.00</b>	<b>47.33</b>	<b>6.67</b>	<b>7.03</b>	<b>65.73</b>	<b>69.49</b>	<b>28.70</b>	<b>29.20</b>	<b>8.85</b>	<b>8.79</b>	<b>400.00</b>	<b>402.00</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>2.64</b>	<b>1.53</b>	<b>0.25</b>	<b>0.61</b>	<b>0</b>	<b>6.51</b>	<b>0.10</b>	<b>0.87</b>	<b>0.07</b>	<b>0.09</b>	<b>1.15</b>	<b>1.53</b>
72 h/ 100%	47.00	98.00	6.25	3.59	65.73	61.97	29.90	30.20	9.97	9.82	405.00	408.00
	54.00	92.00	5.91	4.31	69.49	80.77	29.40	29.40	9.64	9.52	407.00	411.00
	56.00	95.00	5.97	3.59	80.77	61.97	29.30	29.30	9.58	9.55	408.00	410.00
<b>Média</b>	<b>52.00</b>	<b>95.00</b>	<b>6.04</b>	<b>3.83</b>	<b>71.99</b>	<b>68.23</b>	<b>29.53</b>	<b>29.63</b>	<b>9.73</b>	<b>9.63</b>	<b>407.00</b>	<b>410.00</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>4.73</b>	<b>3.00</b>	<b>0.18</b>	<b>0.42</b>	<b>7.83</b>	<b>10.85</b>	<b>0.32</b>	<b>0.49</b>	<b>0.21</b>	<b>0.17</b>	<b>1.53</b>	<b>1.53</b>
168 h/ 100%	51.00	80.00	4.59	2.95	95.81	122.13	28.90	29.90	8.63	8.14	408.00	401.00
	53.00	115.00	3.59	2.67	69.49	46.92	28.90	29.10	8.49	8.16	408.00	416.00
	56.00	94.00	3.83	1.49	92.05	125.89	29.00	29.20	8.72	8.37	412.00	415.00
<b>Média</b>	<b>53.00</b>	<b>96.33</b>	<b>4.00</b>	<b>2.37</b>	<b>85.78</b>	<b>98.31</b>	<b>28.93</b>	<b>29.40</b>	<b>8.61</b>	<b>8.22</b>	<b>409.33</b>	<b>410.67</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>2.52</b>	<b>17.62</b>	<b>0.52</b>	<b>0.77</b>	<b>14.24</b>	<b>44.54</b>	<b>0.06</b>	<b>0.44</b>	<b>0.12</b>	<b>0.13</b>	<b>2.31</b>	<b>8.39</b>
336 h/ <70%	56.00	51.50	5.99	4.81	73.25	69.49	29.40	30.60	8.91	8.90	413.00	359.00
	58.00	67.00	5.51	4.23	84.53	69.49	29.20	29.40	8.81	8.75	359.00	359.00
	54.00	57.00	5.31	5.07	84.53	69.49	29.00	29.20	8.96	8.85	369.00	360.00
<b>Média</b>	<b>56.00</b>	<b>58.50</b>	<b>5.60</b>	<b>4.70</b>	<b>80.77</b>	<b>69.49</b>	<b>29.20</b>	<b>29.73</b>	<b>8.89</b>	<b>8.83</b>	<b>380.33</b>	<b>359.33</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>2.00</b>	<b>7.86</b>	<b>0.35</b>	<b>0.43</b>	<b>6.51</b>	<b>0.00</b>	<b>0.20</b>	<b>0.76</b>	<b>0.08</b>	<b>0.08</b>	<b>28.73</b>	<b>0.58</b>
504 h/ <70%	52.50	52.00	5.77	5.19	77.01	69.49	28.90	29.00	8.82	8.70	361.00	358.00
	59.00	62.00	4.50	4.12	73.25	77.01	29.20	29.10	8.92	8.85	361.00	360.00
	49.00	58.00	4.26	5.78	77.01	77.01	28.80	28.50	8.91	8.87	370.00	359.00
<b>Média</b>	<b>54.00</b>	<b>57.33</b>	<b>4.84</b>	<b>5.03</b>	<b>75.75</b>	<b>74.50</b>	<b>28.97</b>	<b>28.87</b>	<b>8.88</b>	<b>8.81</b>	<b>364.00</b>	<b>359.00</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>5.07</b>	<b>5.03</b>	<b>0.81</b>	<b>0.84</b>	<b>2.17</b>	<b>4.34</b>	<b>0.21</b>	<b>0.32</b>	<b>0.06</b>	<b>0.09</b>	<b>5.20</b>	<b>1.00</b>
720 h/ <50%	51.00	61.00	7.27	6.06	77.01	73.25	29.00	30.20	8.82	8.72	365.00	362.00
	55.00	59.00	5.17	5.35	88.29	88.29	29.60	29.20	8.80	8.90	366.00	364.00
	36.50	52.50	10.10	6.51	77.01	69.49	28.90	29.00	9.30	9.02	437.00	363.00
<b>Média</b>	<b>48.00</b>	<b>57.50</b>	<b>7.51</b>	<b>5.97</b>	<b>80.77</b>	<b>77.01</b>	<b>29.17</b>	<b>29.47</b>	<b>8.97</b>	<b>8.88</b>	<b>389.33</b>	<b>363.00</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>9.73</b>	<b>4.44</b>	<b>2.47</b>	<b>0.58</b>	<b>6.51</b>	<b>9.95</b>	<b>0.38</b>	<b>0.64</b>	<b>0.28</b>	<b>0.15</b>	<b>41.28</b>	<b>1.00</b>

Tabela 1 – Valores de amostras, médias e desvios-padrão dos parâmetros físicos e químicos analisados no estudo  
(continuação)

Tempo/ Percentual de iluminação(h/%)	Matéria orgânica (Abs 254)		Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )		Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )		Ortofosfato (mg.L <sup>-1</sup> )		Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV
0 h/ 0%	0.260	0.260	0.80	0.87	1.06	0.58	0.53	0.70	4.83	4.73
	0.260	0.265	0.76	0.91	0.87	0.55	0.65	0.44	4.52	4.65
	0.268	0.265	0.74	0.74	0.52	1.13	0.45	0.94	5.19	4.82
<b>Média</b>	<b>0.263</b>	<b>0.263</b>	<b>0.77</b>	<b>0.84</b>	<b>0.82</b>	<b>0.75</b>	<b>0.55</b>	<b>0.69</b>	<b>4.85</b>	<b>4.74</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.005</b>	<b>0.003</b>	<b>0.03</b>	<b>0.09</b>	<b>0.27</b>	<b>0.32</b>	<b>0.10</b>	<b>0.25</b>	<b>0.34</b>	<b>0.08</b>
72 h/ 100%	0.258	0.248	0.76	0.76	0.70	0.46	0.71	0.81	4.59	4.40
	0.257	0.260	0.81	0.76	0.67	0.36	0.76	0.85	4.12	4.83
	0.260	0.249	0.75	0.75	0.75	0.42	0.94	1.15	4.72	4.56
<b>Média</b>	<b>0.258</b>	<b>0.252</b>	<b>0.77</b>	<b>0.76</b>	<b>0.71</b>	<b>0.42</b>	<b>0.80</b>	<b>0.93</b>	<b>4.47</b>	<b>4.60</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.002</b>	<b>0.007</b>	<b>0.03</b>	<b>0.005</b>	<b>0.04</b>	<b>0.05</b>	<b>0.12</b>	<b>0.18</b>	<b>0.32</b>	<b>0.22</b>
168 h/100%	0.273	0.270	0.80	0.74	0.61	0.72	0.65	0.73	4.11	4.01
	0.256	0.239	0.80	0.78	0.66	0.48	0.68	0.76	5.16	4.34
	0.261	0.267	0.76	0.77	0.58	0.63	0.68	0.76	4.52	4.18
<b>Média</b>	<b>0.260</b>	<b>0.260</b>	<b>0.78</b>	<b>0.77</b>	<b>0.62</b>	<b>0.61</b>	<b>0.67</b>	<b>0.75</b>	<b>4.60</b>	<b>4.18</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.010</b>	<b>0.020</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.04</b>	<b>0.12</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	<b>0.53</b>	<b>0.17</b>
336 h/ <70%	0.270	0.250	0.77	0.84	0.89	0.48	0.26	0.31	4.34	5.18
	0.270	0.250	0.79	0.86	0.94	0.56	0.21	0.10	4.04	5.47
	0.260	0.250	0.78	0.95	0.52	0.53	0.37	1.11	5.53	5.55
<b>Média</b>	<b>0.260</b>	<b>0.250</b>	<b>0.78</b>	<b>0.88</b>	<b>0.78</b>	<b>0.52</b>	<b>0.28</b>	<b>0.51</b>	<b>4.64</b>	<b>5.40</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>	<b>0.06</b>	<b>0.23</b>	<b>0.04</b>	<b>0.08</b>	<b>0.53</b>	<b>0.79</b>	<b>0.20</b>
504 h/<70%	0.263	0.251	0.79	0.79	0.59	0.68	0.60	0.46	4.79	4.62
	0.260	0.246	0.78	0.76	0.76	0.79	0.57	0.63	4.16	4.37
	0.265	0.245	0.80	0.79	0.28	0.69	0.43	0.35	4.82	4.70
<b>Média</b>	<b>0.260</b>	<b>0.250</b>	<b>0.79</b>	<b>0.78</b>	<b>0.55</b>	<b>0.72</b>	<b>0.53</b>	<b>0.48</b>	<b>4.59</b>	<b>4.56</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>	<b>0.24</b>	<b>0.06</b>	<b>0.09</b>	<b>0.14</b>	<b>0.37</b>	<b>0.17</b>
720 h/ <50%	0.261	0.251	0.77	0.81	0.84	0.80	0.50	0.31	5.37	4.62
	0.259	0.260	0.99	0.78	0.76	0.78	0.51	0.44	4.34	5.76
	0.262	0.242	0.83	0.80	0.98	1.60	0.41	0.57	5.09	4.36
<b>Média</b>	<b>0.261</b>	<b>0.251</b>	<b>0.87</b>	<b>0.80</b>	<b>0.86</b>	<b>1.06</b>	<b>0.47</b>	<b>0.44</b>	<b>4.93</b>	<b>4.91</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.002</b>	<b>0.009</b>	<b>0.11</b>	<b>0.012</b>	<b>0.11</b>	<b>0.47</b>	<b>0.06</b>	<b>0.13</b>	<b>0.55</b>	<b>0.74</b>

Tabela 1 – Valores de amostras, médias e desvios-padrão dos parâmetros físicos e químicos analisados no estudo

(conclusão)

Tempo/ Percentual de iluminação (h/%)	Fluoreto (mg.L <sup>-1</sup> )		Cloreto (mg.L <sup>-1</sup> )		Carbono orgânico dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> )		Carbono orgânico total (mg.L <sup>-1</sup> )		Oxigênio dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV	Controle	TiO <sub>2</sub> /UV
0 h/ 0%	2.18	1.56	58.37	56.58	17.6	13.8	17.6	17.2	5.85	6.30
	2.36	2.02	58.48	58.27	13.4	14.0	17.2	17.0	7.20	7.90
	1.73	1.64	62.23	59.77	16.5	15.9	17.5	17.4	8.90	9.20
<b>Média</b>	<b>2.09</b>	<b>1.74</b>	<b>59.71</b>	<b>58.21</b>	<b>15.8</b>	<b>14.6</b>	<b>17.4</b>	<b>17.2</b>	<b>7.32</b>	<b>7.80</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.32</b>	<b>0.25</b>	<b>2.22</b>	<b>1.60</b>	<b>2.18</b>	<b>1.16</b>	<b>0.21</b>	<b>0.20</b>	<b>1.53</b>	<b>1.45</b>
72 h/ 100%	1.34	1.40	60.86	59.82	15.6	16.6	24.8	17.2	5.96	2.39
	1.56	1.68	58.41	62.65	17.0	15.0	18.7	18.5	6.26	4.50
	1.85	1.38	61.54	59.61	17.3	18.8	21.2	17.5	6.30	2.74
<b>Média</b>	<b>1.58</b>	<b>1.49</b>	<b>60.27</b>	<b>60.69</b>	<b>16.3</b>	<b>16.8</b>	<b>21.6</b>	<b>17.7</b>	<b>6.17</b>	<b>3.21</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.26</b>	<b>0.17</b>	<b>1.65</b>	<b>1.70</b>	<b>1.91</b>	<b>0.90</b>	<b>3.07</b>	<b>0.68</b>	<b>0.19</b>	<b>1.13</b>
168 h/ 100%	1.65	1.61	48.64	59.71	18.7	13.6	19.6	15.0	3.22	4.44
	1.55	1.66	51.99	60.13	15.9	14.6	17.9	15.7	3.24	2.32
	1.96	N.D.	63.31	58.35	16.6	15.0	18.1	15.1	3.06	2.45
<b>Média</b>	<b>1.72</b>	<b>1.63</b>	<b>54.64</b>	<b>59.39</b>	<b>17.1</b>	<b>14.4</b>	<b>18.5</b>	<b>15.2</b>	<b>3.17</b>	<b>3.07</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.22</b>	<b>0.03</b>	<b>7.69</b>	<b>0.93</b>	<b>1.45</b>	<b>0.72</b>	<b>0.93</b>	<b>0.38</b>	<b>0.10</b>	<b>1.19</b>
336 h/ <70%	1.46	1.39	59.09	70.70	16.6	15.6	24.8	17.2	4.85	3.19
	1.55	1.42	59.50	72.05	15.0	17.0	18.7	18.5	4.70	3.33
	1.42	1.80	69.31	61.95	18.8	17.3	21.2	17.5	2.89	2.73
<b>Média</b>	<b>1.48</b>	<b>1.54</b>	<b>62.63</b>	<b>68.23</b>	<b>16.8</b>	<b>16.6</b>	<b>21.6</b>	<b>17.7</b>	<b>4.15</b>	<b>3.08</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.07</b>	<b>0.23</b>	<b>5.79</b>	<b>5.48</b>	<b>1.91</b>	<b>0.90</b>	<b>3.07</b>	<b>0.68</b>	<b>1.09</b>	<b>0.31</b>
504 h/ <70%	1.38	1.337	62.45	57.91	14.7	15.0	18.3	16.3	4.34	4.79
	1.199	1.174	61.29	50.45	16.9	14.0	17.6	16.7	3.91	3.53
	1.337	1.36	66.96	52.90	18.2	12.7	19.1	16.7	3.80	3.70
<b>Média</b>	<b>1.30</b>	<b>1.29</b>	<b>63.57</b>	<b>53.75</b>	<b>16.6</b>	<b>13.9</b>	<b>18.3</b>	<b>16.6</b>	<b>4.02</b>	<b>4.01</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.09</b>	<b>0.10</b>	<b>2.99</b>	<b>3.81</b>	<b>1.77</b>	<b>1.15</b>	<b>0.75</b>	<b>0.23</b>	<b>0.29</b>	<b>0.68</b>
720 h/ <50%	1.576	1.345	76.54	64.45	11.0	10.3	12.1	10.5	6.30	3.54
	1.462	0.558	64.37	64.23	10.5	9.5	11.4	9.8	4.73	4.03
	1.441	1.305	72.28	69.58	12.1	8.2	14.6	10.8	4.20	3.64
<b>Média</b>	<b>1.493</b>	<b>1.069</b>	<b>71.06</b>	<b>66.09</b>	<b>11.2</b>	<b>9.3</b>	<b>12.7</b>	<b>10.4</b>	<b>5.08</b>	<b>3.74</b>
<b>Desvio-padrão</b>	<b>0.072</b>	<b>0.443</b>	<b>6.18</b>	<b>3.02</b>	<b>0.81</b>	<b>1.86</b>	<b>1.68</b>	<b>0.52</b>	<b>1.09</b>	<b>0.26</b>

## **CAPÍTULO II**

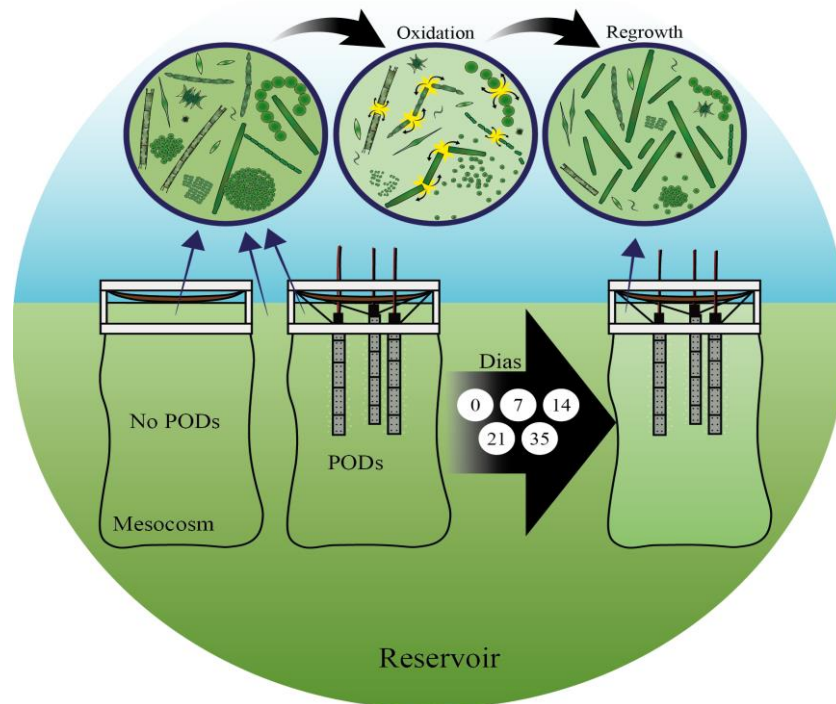
### **Impactos do tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) no fitoplâncton em reservatório eutrofizado**

## IMPACTOS DO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) NO FITOPLÂNCTON EM RESERVATÓRIO EUTROFIZADO

### HIGHLIGHTS

- A fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) atua de forma seletiva em gêneros de cianobactérias e algas alterando os índices de diversidade.
- Com a redução da intensidade do tratamento fotocatalítico ocorreu um processo de recrescimento da comunidade fitoplanctônica com tendência de aumento de densidade celular.

### GRAPHICAL ABSTRACT





## RESUMO

Frequentemente são relatados os impactos dos eventos de florações de cianobactérias em ecossistemas aquáticos ocasionados pela dominância de espécies de organismos desse filo e redução da diversidade dos demais representantes da comunidade fitoplanctônica (organismos eucariotos). Este fato também afeta os usos múltiplos dessa água por causa dos riscos para a saúde humana associados a produção e possível liberação de diversas toxinas produzidas por esses organismos. Com isso, buscando gerenciar a qualidade das águas desses reservatórios superficiais diversas pesquisas têm apresentado o tratamento fotocatalítico com dióxido de titânio associado a iluminação UV como método eficiente para o tratamento de água bruta *in situ* visando a mitigação de eventos de florações de cianobactérias e seus impactos. Na presente pesquisa foram avaliados os efeitos da ação do tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) na composição e na diversidade da comunidade fitoplanctônica presente em água bruta de um reservatório eutrofizado em escala de mesocosmos. Dentre os resultados obtidos verificou-se que, quando os organismos fitoplanctônicos foram expostos ao tratamento fotocatalítico, ocorreram alterações na composição da comunidade fitoplanctônica e que os índices de diversidade possibilitaram uma análise mais refinada dos impactos da utilização de  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  em águas de reservatórios eutrofizados apresentando as condições experimentais em que ocorreram maiores danos na diversidade da comunidade (tempo 7 dias nos mesocosmos tratamento). Desse modo, concluiu-se que, ao avaliar do ponto de vista da tratabilidade, a ocorrência de seleção de organismos mais resistentes torna-se positiva quanto a redução de riscos relacionados aos eventos de lise celular, já do ponto de vista ambiental, a redução ainda maior de diversidade do meio pode promover severos impactos aos outros organismos componentes da cadeia trófica daquele ambiente.

**Palavras-chave:** Densidade celular. Índices de diversidade. Mesocosmo.

## ABSTRACT

The impacts of blooms of cyanobacteria on aquatic ecosystems of hydrous bodies are often reported due to the dominance of organisms species in this phylum and the reduced diversity of other representatives of the phytoplankton community (eukaryotic organisms). This fact also affects the multiple uses of these water because of the risks to human health associated with the production and possible release of various toxins produced by these organisms. Seeking to manage the water quality of these superficial reservoirs, several researchers have presented photocatalytic treatment with titanium dioxide and UV lighting as an efficient method for the in situ treatment of raw water looking to manage the water quality of these superficial reservoirs and aiming to the mitigation of cyanobacterial bloom events and their impacts. The effects of the action of photocatalytic treatment ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) on the composition and diversity of the phytoplankton community existing in freshwaters of a eutrophic reservoir on a mesocosm scale were evaluated in this study. The study discovered that, among the results obtained, when phytoplankton organisms were exposed to  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , changes in the composition of the phytoplankton community occurred. In addition, it also showed that the diversity indices enabled a more refined analysis of the impacts of the use of photocatalytic treatment in eutrophic reservoir waters, presenting the experimental conditions in which the greatest damage occurred in the diversity of the community (time 7 days in the same treatment). Thus, assessing from the point of view of treatability, the occurrence of selection of more resistant organisms becomes positive regarding the reduction of risks related to cell lysis events., from the environmental point of view, the reduction even greater diversity of the environment can have severe impacts on other organisms that are part of the trophic chain in that environment.

**KEYWORDS:** cell density. biodiversity indexes. Mesocosms.

## 1. INTRODUÇÃO

Microrganismos aquáticos, incluindo bactérias fototróficas e mixotróficas procarióticas (isto é, cianobactérias ou *Cyanophyceae*) e fitoplâncton eucariótico, são componentes das redes alimentares aquáticas (VUORIO *et al.*, 2020). Tanto a composição quanto a diversidade da comunidade fitoplanctônica respondem rapidamente às mudanças na qualidade da água e às forças físicas e meteorológicas (REYNOLDS, 2006a). Dessa forma, a composição do fitoplâncton é considerada um excelente indicador de distúrbios ambientais (REYNOLDS, 2006b) e pode ser usada para monitorar e avaliar o *status* ecológico do ecossistema aquático (PADISÁK *et al.*, 2006; CARVALHO *et al.*, 2013) e a eficiência de tratamentos *in situ*.

Componentes do fitoplâncton (forças motrizes internas) e variáveis ambientais afetam reações bioquímicas complexas (forças motrizes externas) que desempenham um papel importante na regulação da fixação fotossintética de carbono (YANG *et al.*, 2020), dentre outros processos ambientais. Atualmente, os diversos impactos ambientais têm ocasionado alterações na qualidade de corpos hídricos e, frequentemente, têm-se relatado florações de diversas espécies de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas prejudiciais à saúde humana e ao ambiente em diversas partes do mundo (SCHAEFER *et al.*, 2020, LI *et al.*, 2020, XIN *et al.*, 2020), fato que tem ampliado as dificuldades e os custos para a potabilização desses recursos hídricos e o desequilíbrio das comunidades fitoplanctônicas.

Visando minimizar os diversos impactos desses eventos de floração, vários métodos diretos e indiretos têm sido avaliados em escala de micro e de mesocosmos e aplicados para controlar a proliferação de cianobactérias *in situ*. Os métodos mais comuns incluem floculação com argila (LIU *et al.*, 2010; SHI *et al.*, 2016), sombreamento leve (CHEN *et al.*, 2009), biomanipulação (XIE; LIU, 2001; YI *et al.*, 2016), tratamento com algicidas como o sulfato de cobre (VIRIYATUM; BOYD, 2016), tratamento com oxidantes tais como o peróxido de hidrogênio (YANG *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019).

Atualmente têm-se realizado diversas pesquisas que visam orientar a aplicação de processos oxidativos avançados (POAs) como tratamento desses recursos hídricos (PINHO *et al.*, 2015, SERRÁ *et al.*, 2020, ZHANG *et al.*, 2020). Os POAs são diferentes sistemas reacionais em que o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) participa como principal agente com elevado poder oxidativo ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ). Esta espécie deve ser produzida *in situ* e pode permitir a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevâncias ambiental em tempos

relativamente curtos (MIKLOS *et al.*, 2018).

Inúmeros estudos têm avaliado, em pequena escala, o impacto da fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) em diversas espécies de cianobactérias (KIM; LEE, 2005, PINHO *et al.*, 2015, WANG *et al.*, 2017) e algas (HONG *et al.*, 2005, ARUOJA *et al.*, 2009, GLADIS FRANZISKA, 2011, GRAZIANI *et al.*, 2013, PLANCHON *et al.*, 2013), isoladas e cultivadas em laboratório, com foco principal na avaliação da degradação de cianotoxinas e outros metabólitos secundários. Entretanto, pouco ainda se conhece sobre os impactos dos processos fotocatalíticos (TiO<sub>2</sub>/UV) na composição, riqueza e na densidade da comunidade fitoplanctônica de reservatórios eutrofizados. Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo apresentar os impactos do tratamento com fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) *in situ*, em sistemas de mesocosmos, na composição e na diversidade da comunidade fitoplanctônica presentes na água bruta de um reservatório eutrofizado.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Identificação e quantificação da densidade celular de organismos fitoplanctônicos.

Para enumeração e identificação de cianobactérias e algas, as amostras compostas foram coletadas nos mesocosmos controle e tratamento ao longo de toda a profundidade dos mesocosmos (1,5 m) a cada sete dias com auxílio de coletor fabricado em PVC e armazenadas em garrafas de vidro âmbar de 1 litro. O material biológico não fixado, utilizado para a identificação dos organismos fitoplanctônicos foi mantido sob refrigeração (4 °C) em isopor contendo gelo e encaminhado para o laboratório, onde ficou protegido da luz até o processamento. As amostras destinadas a quantificação de densidade celular foram preservadas com solução 1% de Lugol. Os organismos coletados foram fixados para que não ocorresse deterioração ou reprodução, o que resultaria em erros analíticos.

Antes das análises, as amostras foram concentradas por sedimentação em proveta de 1000 mL, durante 24 horas, conforme metodologia de JARDIM (2002). Aproximadamente 1 ml da amostra fixada era transferida para a câmara de Sedgwick-Rafter com auxílio de uma pipeta de Pasteur, seguida da análise quantitativa em microscópio óptico invertido, calibrado conforme APHA *et al.* (2012) e CETESB (2012). Tais contagens de densidade celular foram feitas por faixas ou campos, segundo a distribuição de Poisson, da qual foi obtida distribuição com intervalo de confiança de 95% ± 20%. Os resultados foram expressos em células.ml<sup>-1</sup>.

Para a quantificação de organismos filamentosos foram aplicadas duas metodologias. Primeiramente foi realizada a contagem para o cálculo da média de células por tricoma, para tal as células dos primeiros trinta filamentos encontrados foram contadas e, em seguida, calculava-se a média de células por filamento para cada espécie. Na sequência, fazendo uso da metodologia de quantificação da densidade celular exposta anteriormente, contavam-se os filamentos e, posteriormente, multiplicava-se o número de filamentos contados pela média de células por filamento para que fosse obtido o valor de densidade celular (cél/mL).

Os organismos foram identificados em nível de gênero, utilizando microscópio óptico (Zeiss Axiovert A1) sob diferentes aumentos, dependendo do tamanho das células ou estrutura analisada. As características utilizadas para a identificação foram: morfologia externa; plano de divisão celular; tipo de colônia; arranjo de células nas colônias; presença ou ausência de envelope ou bainha mucilaginosa; forma e tamanho das células vegetativas; estrutura dos tricomas; forma da célula apical dos tricomas; origem, forma, disposição e número de acinetos (WERNER, 2002). Desse modo, a identificação consistiu em agrupar organismos em categorias taxonômicas específicas com o auxílio de chaves de identificação (KOMÁREK; ANAGNOSTIDIS, 1989, 1998, 2005; ANAGNOSTIDIS; KOMÁREK, 1990).

## 2.2 Índices de diversidade, equitabilidade e dominância.

A identificação e quantificação da densidade celular apresenta um resultado amostral, tendo em vista que a área estudada não apresenta suas espécies catalogadas. Assim, o resultado obtido representa uma estimativa da diversidade da área de estudo, representada pela riqueza (número de espécies que se têm numa determinada comunidade ou área) (WILSEY *et al.* 2005).

Com os dados coletados, foram calculadas a abundância, a diversidade e a equitabilidade de Pielou. A diversidade de espécies de cada ponto de coleta foi calculada durante todo o período de estudo através do índice de diversidade de Shannon-Weaver -  $H'$  (SHANNON; WEAVER, 1949), utilizando a fórmula:

$$H' = - \sum P_i \log P_i \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo  $n_i$  = valor de importância de cada espécie,  $N$  = total dos valores de importância e  $P_i$  = probabilidade de importância de cada espécie =  $n_i/N$ .

A diversidade ecológica foi calculada pelo índice de Simpson, que mede a probabilidade de dois indivíduos, selecionados ao acaso na amostra, pertencerem à mesma

espécie. Uma comunidade com maior diversidade terá uma menor dominância de certas espécies (SIMPSON, 1949). O cálculo do índice de Simpson foi realizado usando a fórmula:

$$y = \sum_{i=1}^s pi^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:  $y$  proporção de cada espécie, para  $i$  variando de 1 a  $S$  (Riqueza), e  $pi$ : frequência da espécie  $i$ .

A equitabilidade é um índice que expressa a maneira pela qual o número de indivíduos está distribuído entre as diferentes espécies, isto é, indica se as diferentes espécies possuem abundâncias semelhantes ou divergentes, foi obtida pelo índice de Pielou  $e$  (PIELOU, 1966).

$$e = \frac{H'}{\log S} \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo  $H'$ : índice de Shannon-Weaver e  $S$ : número de espécies.

O índice de Dominância ( $D$ ) apresenta valores que podem variar de 0 (todos os táxons estão igualmente presentes) a 1 (um táxon domina a comunidade completamente). O índice de dominância foi calculado conforme a equação 4:

$$D = \frac{\sum_i ni (ni - 1)}{n(n - 1)} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:  $ni$  é o número de indivíduos do táxon  $i$ .

Tais análises foram realizadas com o auxílio do *software* PAST versão 1.82b (HAMMER *et al.*, 2018).

### 2.3 Análise estatística do experimento

Procurando minimizar a variação natural do sistema ambiental estudado e aumentar a sensibilidade do experimento, foram consideradas unidades experimentais distribuídas em blocos. Cada bloco foi estruturado contendo um mesocosmo tratamento e um mesocosmo controle, distribuídos aleatoriamente (posição do bloco e mesocosmos do bloco), possibilitando assim uma maior representatividade da área onde o experimento foi locado. Foram utilizados três blocos: bloco 1- mesocosmo 1 (tratamento) e mesocosmo 4 (controle), bloco 2 - mesocosmo 2 (tratamento) e mesocosmo 5 (controle) e bloco 3- (mesocosmo 3 (tratamento) e mesocosmo 6 (controle).

Assim, o *design* utilizado nesse experimento foi de blocos fatoriais completamente randomizados (*randomized complete block factorial* ou RCBF), em que os

fatores foram: tempo (0, 7, 14, 21, 28 e 35 dias) e tratamento (0 sem tratamento e 1 com tratamento). Cada rodada do experimento consistiu na realização de coletas nos mesocosmos dos blocos de acordo com o item 2.2 e análises conforme o item 2.3.

O modelo utilizado para análise dos dados foi:

$$y_{ijk} = \mu + b_i + \alpha_j + \beta_k + \alpha\beta_{jk} + \epsilon_{ijk} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:  $\mu$ : valor esperado para o bloco i sobre o efeito do tratamento j no tempo k;  $b_i$ : representa o efeito de cada bloco i;  $\alpha_j$ : representa o efeito do tratamento j;  $\beta_k$ : representa o efeito de cada tempo k;  $\alpha\beta_{jk}$ : interação dos fatores tempo e tratamento;  $\epsilon_{ijk}$ : erro aleatório normalmente distribuído e homocedástico (Esse pressuposto foi verificado pelos gráficos que se encontram no material complementar).

Para interpretar as diferenças nos níveis de cada fator de tratamento uma comparação de médias foi realizada utilizando análise de variância (ANOVA). Como as respostas de cada nível foram quantitativas, contrastes polinomiais ortogonais foram utilizados para calcular os contrastes lineares e quadráticos para o fator tempo (LAWSON, 2015).

Assim, com nível de significância de até 10%, foi possível identificar tendência significativa ao longo do tempo de aumento ou redução das seguintes variáveis: densidade celular de organismos fitoplanctônicos, índice de Shannon-Weaver, índice de Simpson, índice de Equitabilidade de Pielou e índice de Dominância. Para realização das análises, foi utilizado o pacote estatístico do programa *Rstudio*.

### 3. RESULTADOS

Na presente pesquisa avaliou-se o impacto do tratamento fotocatalítico utilizando dióxido de titânio e LEDs ultravioletas sobre a densidade celular dos organismos componentes da comunidade fitoplactônica (cianobactérias e algas). Foi possível identificar um total de 41 gêneros ao longo do experimento, sendo 18 representantes do filo *Cyanobacteria*, 10 do filo *Chlorophyta*, 5 do filo *Bacillariophyta*, 3 do filo *Charophyta*, 2 do filo *Euglenozoa*, 1 do filo *Cryptophyta* e 1 do filo *Ochrophyta*. A Tabela 1 apresenta as classificações em nível de filo, ordem, classe, família e gêneros dos organismos identificados nas análises qualitativas nos mesocosmos controle e tratamento ao longo de todo experimento.

Tabela 1: Componentes do fitoplâncton identificadas nas amostras de água nos mesocosmos instalados no açude Gavião.

	<i>Phylum</i>	<i>Subphylum</i>	<i>Class</i>	<i>Subclass</i>	<i>Order</i>	<i>Sub Order</i>	<i>Family</i>	<i>Subfamily</i>	<i>Genus</i>
<i>Actinastrum sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Trebouciophyceae		Chlorellales		Chlorellaceae		Actinastrum
<i>Aulacoseira granulata</i>	Bacillariophyta	Coscinodiscophytina	Coscinodiscophyceae		Aulacoseirales		Aulacoseiraceae		Aulacoseira
<i>Chlamidomonas sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Chlorophyceae		Chlamydomonadales		Chlamydomonadaceae		<i>Chlamidomonas</i>
<i>Closterium sp.</i>	Charophyta		Zygnematophyceae	Zygnematophycidae	Desmidiiales		Closteriaceae		Closterium
<i>Cosmarium sp.</i>	Charophyta		Zygnematophyceae	Zygnematophycidae	Desmidiiales		Desmidiaceae		Cosmarium
<i>Crucigenia sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Trebouxiophyceae		Trebouxiophyceae ordo incertae sedis		Trebouxiophyceae incertae sedis		<i>Crucigenia</i>
<i>Cryptomonas sp.</i>	Cryptophyta		Cryptophyceae		Cryptomonadales		Cryptomonadaceae		Cryptomonas
<i>Cyclotella sp.</i>	Bacillariophyta	Bacillariophytina	Mediophyceae	Thalassiosirophycidae	Stephanodiscales		Stephanodiscaceae		Cyclotella
<i>Dictyosphaerium sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Trebouxiophyceae		Chlorellales		Chlorellaceae		Dictyosphaerium
<i>Euglena sp.</i>	Euglenozoa		Euglenophyceae	Euglenophycidae	Euglenida		Euglenidae	Eugleninae	Euglena
<i>Fragilaria sp.</i>	Bacillariophyta		Bacillariophyceae	Fragilariophycidae	Fragilariales		Fragilariaceae		Fragilaria
<i>Lagerheimia sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Trebouxiophyceae		Chlorellales		Oocystaceae		Lagerheimia
<i>Monoraphidium contortum</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Chlorophyceae		Sphaeropleales		Selenastraceae		Monoraphidium
<i>Monoraphidium irregulare</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Chlorophyceae		Sphaeropleales		Selenastraceae		Monoraphidium
<i>Navicula sp.</i>	Bacillariophyta	Bacillariophytina	Bacillariophyceae	Bacillariophycidae	Naviculales	Naviculineae	Naviculaceae		Navicula
<i>Scenedesmus sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Chlorophyceae		Sphaeropleales		Scenedesmaceae	Scenedesmoi deae	Scenedesmus
<i>Schroederia sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Chlorophyceae		Sphaeropleales		Schroederiaceae		Schroederia
<i>Selenastrum sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Chlorophyceae		Sphaeropleales		Selenastraceae		Selenastrum
								Continua.	



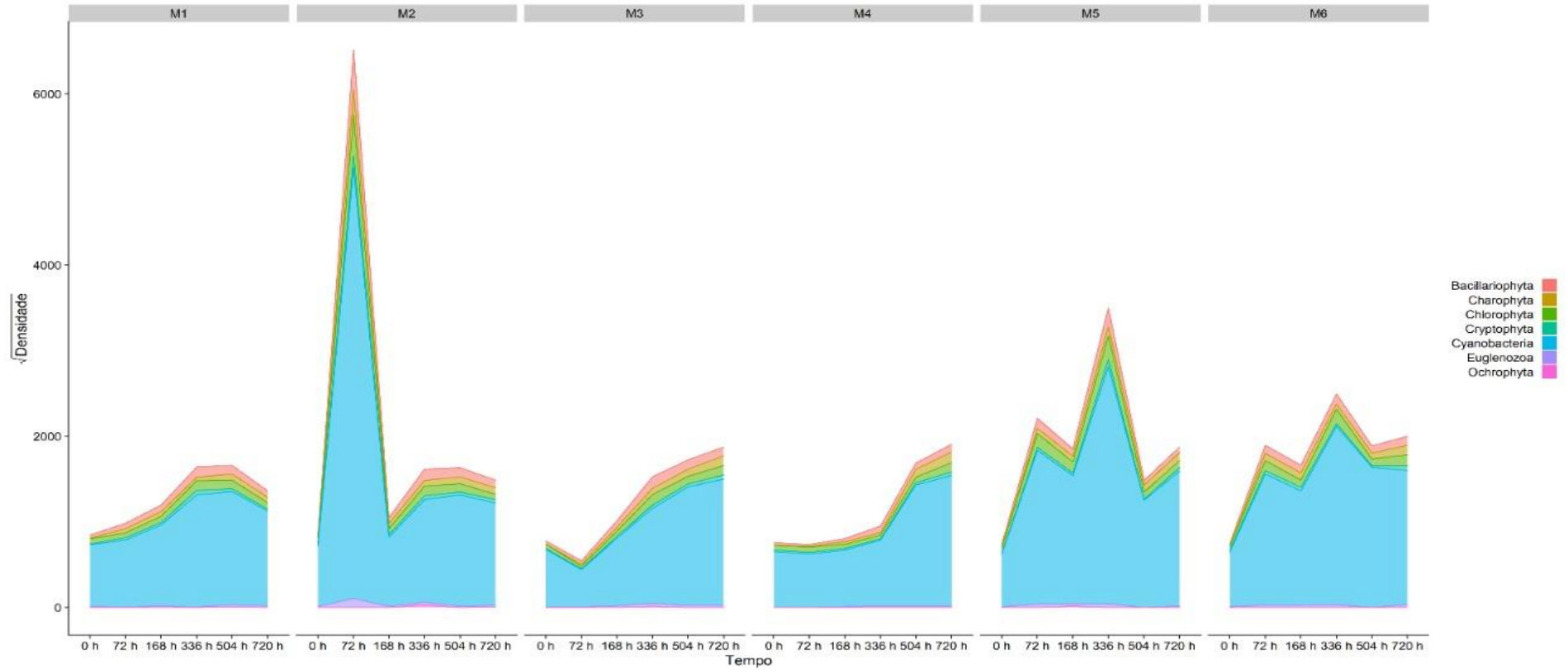
	<b>Phylum</b>	<b>Subphylum</b>	<b>Class</b>	<b>Subclass</b>	<b>Order</b>	<b>Sub Order</b>	<b>Family</b>	<b>Subfamily</b>	<b>Genus</b>
<i>Staurastrum sp.</i>	Charophyta		Zygnematomyceae	Zygnematophycidae	Desmidiiales		Desmidiaceae		Staurastrum
<i>Synedra sp.</i>	Bacillariophyta	Bacillariophytina	Bacillariophyceae	Fragilariophycidae	Fragilariales		Fragilariaceae		Synedra
<i>Tetraëdron minimum</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Chlorophyceae		Sphaeropleales		Hydrodictyceae		Tetraedron
<i>Tetraplektron sp.</i>	Ochrophyta		Xanthophyceae		Mischococcales		Pleurochloridaceae		Tetraplektron
<i>Trachelomonas sp.</i>	Euglenozoa		Euglenophyceae	Euglenophycidae	Euglenida		Euglenida	Colaciinae	Trachelomonas
<i>Actinastrum sp.</i>	Chlorophyta	Chlorophytina	Trebouciophyceae		Chlorellales		Chlorellaceae		Actinastrum
<i>Aphanizomenon sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Nostocophycidae	Nostocales		Aphanizomenonaceae		Aphanizomenon
<i>Aphanocapsa sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococcomphycidae	Synechococcales		Merismopediaceae		Aphanocapsa
<i>Coelomoron sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococcomphycidae	Synechococcales		Coelosphaeriaceae		Coelomoron
<i>Coelosphaerium sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococcomphycidae	Synechococcales		Coelosphaeriaceae		Coelosphaerium
<i>Cuspidothrix sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Nostocophycidae	Nostocales		Aphanizomenonaceae		Cuspidothrix
<i>Raphidiopsis raciborskii</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Nostocophycidae	Nostocales		Aphanizomenonaceae		Raphidiopsis
<i>Dolichospermum sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Nostocophycidae	Nostocales		Aphanizomenonaceae		Dolichospermum
<i>Eucapsis sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococcomphycidae	Synechococcales		Merismopediaceae		<i>Eucapsis</i>
<i>Geitlerinema sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Oscillatoriophycidae	Oscillatoriales		Coleofasciculaceae		Geitlerinema
<i>Merismopedia sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococcomphycidae	Synechococcales		Merismopediaceae		Merismopedia
<i>Microcystis sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Oscillatoriophycidae	Chroococcales		Microcystaceae		Microcystis
<i>Planktolyngbya sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococcomphycidae	Synechococcales		Leptolyngbyaceae		Planktolyngbya
								Continua	

	<b>Phylum</b>	<b>Subphylum</b>	<b>Class</b>	<b>Subclass</b>	<b>Order</b>	<b>Sub Order</b>	<b>Family</b>	<b>Subfamily</b>	<b>Genus</b>
<i>Planktothrix agardhii</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Oscillatoriophycidae	Oscillatoriales		Microcoleaceae		Planktothrix
<i>Pseudanabaena sp.</i>	Cyanobacteria		<i>Cyanophyceae</i>	Synechococco-phycidae	Synechococcales		Pseudanabaenaceae		Pseudanabaena
<i>Romeria sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococco-phycidae	Synechococcales		Leptolyngbyaceae		Romeria
<i>Snowella atomus</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococco-phycidae	Synechococcales		Coelosphaeriaceae		Snowella
<i>Synechocystis sp.</i>	Cyanobacteria		Cyanophyceae	Synechococco-phycidae	Synechococcales		Merismopediaceae		Synechocystis

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A Figura 1 apresenta a composição da comunidade fitoplanctônica, representada pelos filos, ao longo dos tempos experimentais. Ao analisar estes resultados foram considerados como dominantes os táxons com maior número de células por ml na amostra. Em todos os tempos e condições experimentais o filo *Cyanobacteria* apresentou-se como dominante com representação maior que 95% da densidade celular das amostras dos mesocosmos controle e tratamento.

Figura 1 –Variação de densidade celular ( $\text{cel.mL}^{-1}$ ) da comunidade fitoplanctônica nos mesocosmos controle e tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ao longo das diferentes condições experimentais



Nota 1: Os dados apresentados com identificação M1, M2 e M3 correspondem aos mesocosmos 1, 2 e 3 que receberam tratamento fotocatalítico e os dados apresentados com identificação M4, M5 e M6 correspondem aos mesocosmos controle.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

As Figuras 2 e 3 apresentam a densidade celular e o percentual dos filos dos organismos eucariotos identificados e quantificados ao longo dos tempos experimentais. Os filos *Bacillariophyta*, *Charophyta* e *Chlorophyta* foram os principais representantes do grupo dos eucariotos, mas apresentaram variações de sua densidade celular entre os mesocosmos controle e tratamento.

Para melhor compreensão do comportamento da comunidade fitoplanctônica composta de organismos eucariotos, foi realizada análise dos valores de densidade celular dos organismos fitoplanctônicos responsáveis por cerca de 5% da densidade total de fitoplâncton identificado (filos *Chlorophyta*, *Bacillariophyta*, *Charophyta*, *Cryptophyta*, *Euglenozoa* e *Ochrophyta*) ao longo dos tempos experimentais. Ao realizar análise dessa parcela do fitoplâncton observou-se, no tempo 0, uma predominância dos representantes dos filos *Bacillariophyta* e *Chlorophyta* contabilizando percentuais de densidade celular superiores a 75% desse total em todas as amostras dos mesocosmos controle e tratamento.

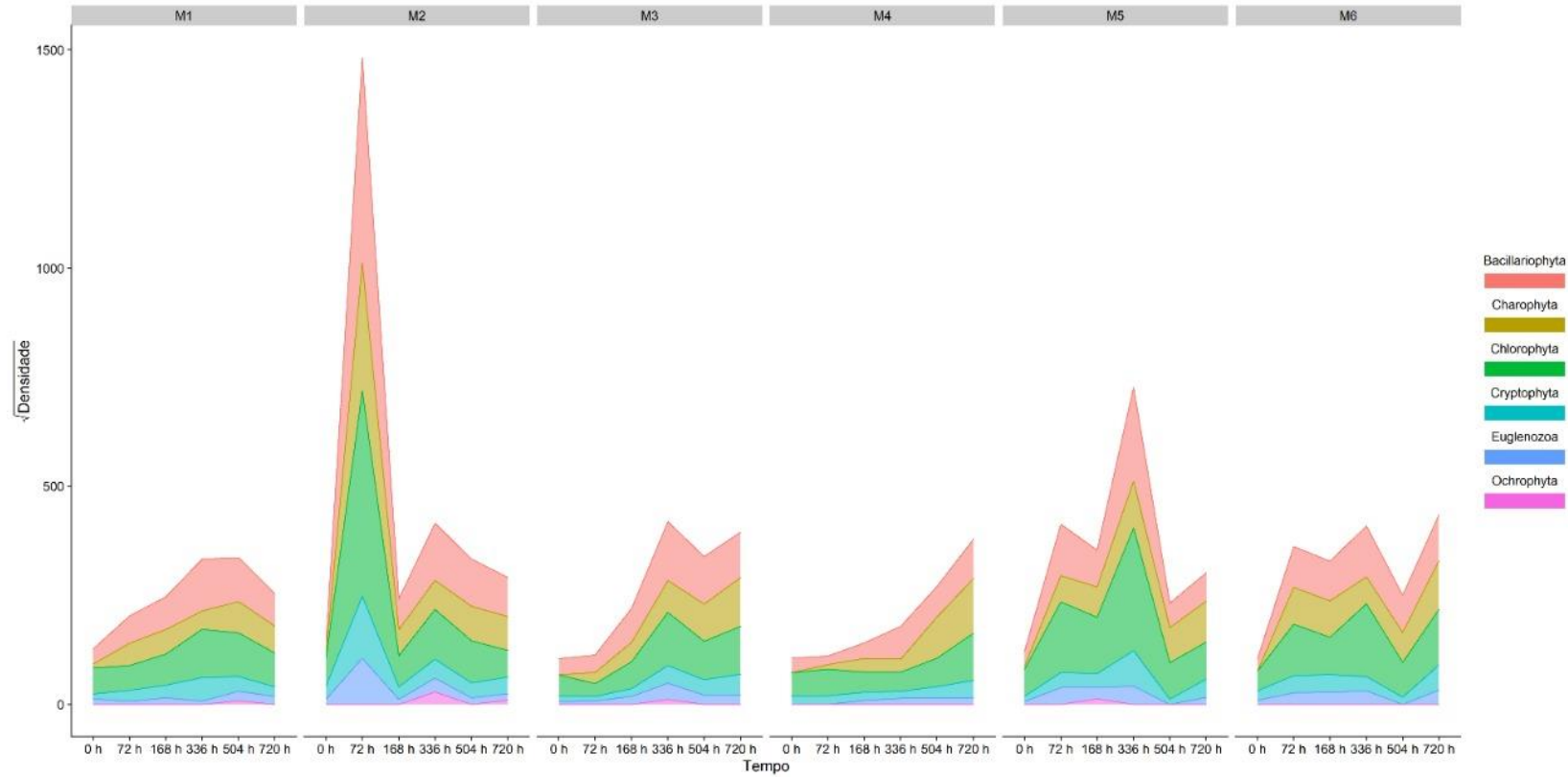
No tempo 7 dias verificou-se uma redução da densidade celular dos representantes do filo *Chlorophyta* e um crescimento da densidade celular do filo *Charophyta*, tanto nos mesocosmos controle como nos mesocosmos tratamento. Este fato pode estar associado tanto aos impactos do isolamento da comunidade fitoplanctônica nos mesocosmos quanto às diferentes respostas ao tratamento fotocatalítico.

No tempo 14 dias ocorreu uma redução dos valores de densidade celular do filo *Charophyta* acompanhado de uma tendência de crescimento dos valores de densidade dos representantes do filo *Chlorophyta* e *Bacillariophyta*. Posteriormente, no tempo 21 dias verificou-se uma tendência de crescimento dos valores de densidade celular do filo *Bacillariophyta* e do filo *Charophyta* e a redução dos valores de densidade dos representantes do filo *Chlorophyta*, tendência inversa ao observado anteriormente no tempo 14 dias. Já no tempo 28 dias, os valores de densidade celular do filo *Chlorophyta* e *Bacillariophyta* apresentaram densidades próximas. E os valores da densidade celular do filo *Charophyta* foram levemente inferiores nos mesocosmos controle quando comparados ao tratamento.

No tempo 35 dias, foi observado uma redução dos valores de densidade celular do filo *Charophyta* acompanhado de uma tendência de crescimento dos representantes do filo *Chlorophyta* nos mesocosmos tratamento e controle. Nos mesocosmos tratamento o aumento dos representantes do filo *Chlorophyta* foi superior

quando comparado aos mesocosmos controle. Nesses foi observado um leve aumento da densidade celular do filo *Bacillariophyta*. Em todos os tempos experimentais os filos *Euglenozoa* e *Ochrophyta* foram os que apresentaram menores valores de densidade celular e menor riqueza de organismos dentre os demais filos de eucariotos identificados ao longo do estudo.

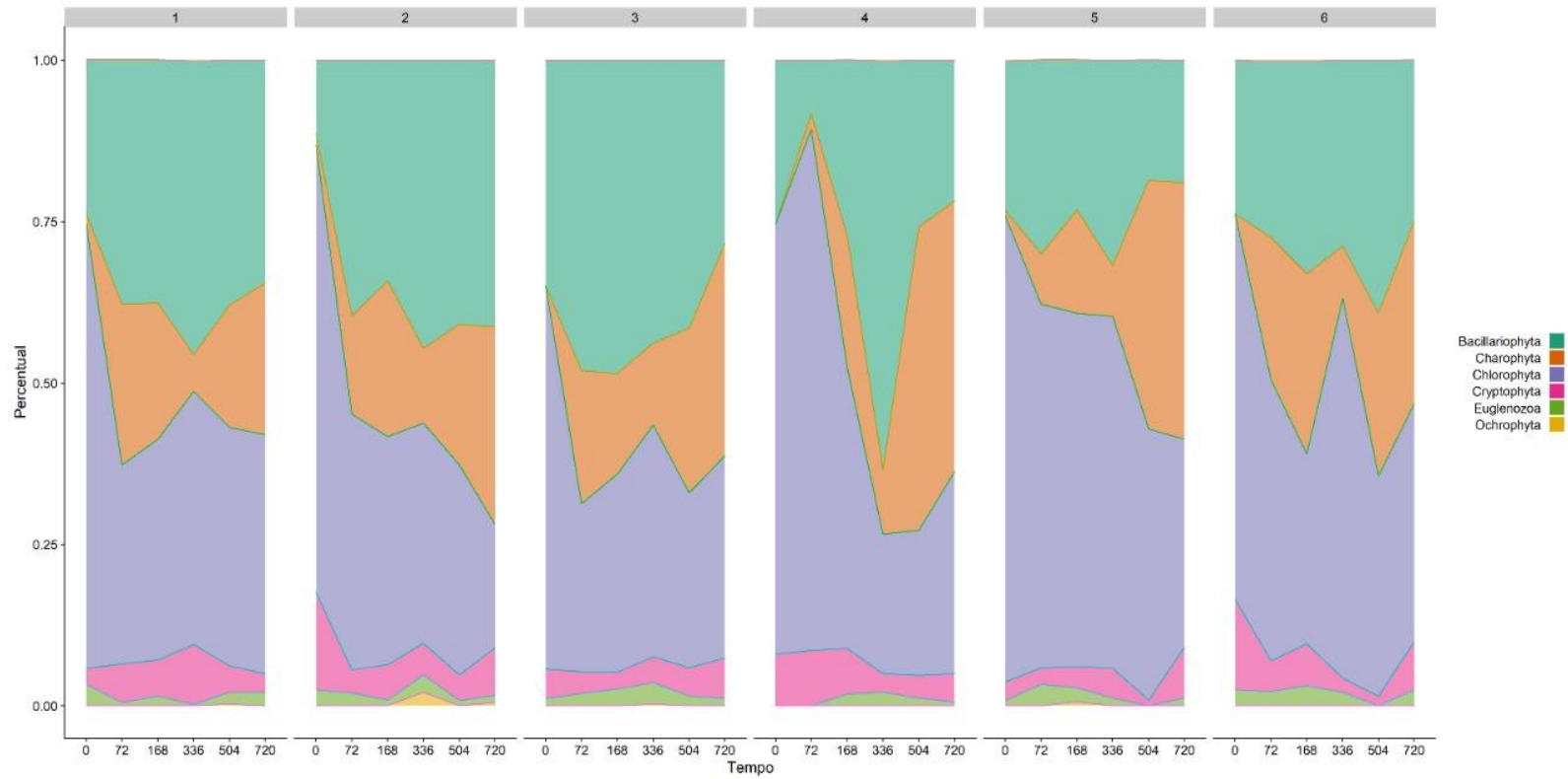
Figura 2 – Densidade celular (cel. mL<sup>-1</sup>) dos filões de organismos eucariotos componentes do fitoplâncton nos mesocosmos controle e tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) ao longo das variadas condições experimentais



Nota 1: Os dados apresentados com identificação M1, M2 e M3 correspondem aos mesocosmos 1, 2 e 3 que receberam tratamento fotocatalítico e os dados apresentados com identificação M4, M5 e M6 correspondem aos mesocosmos controle.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 3 – Percentual relativo dos filos de organismos eucariotos componentes do fitoplâncton nos mesocosmos controle e tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ao longo das variadas condições experimentais



Nota 1: Os dados apresentados com identificação M1, M2 e M3 correspondem aos mesocosmos 1, 2 e 3 que receberam tratamento fotocatalítico e os dados apresentados com identificação M4, M5 e M6 correspondem aos mesocosmos controle.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).



As Figuras 4 e 5 apresentam a densidade celular e o percentual dos gêneros de cianobactérias identificados nas amostras dos mesocosmos controle e tratamento nos diferentes tempos experimentais.

O gênero *Planktothrix sp.* foi considerado dominante nos tempos experimentais 7, 21, 28 e 35 dias nos mesocosmos que receberam tratamento fotocatalítico. Também foi possível observar que, concomitante a dominância do gênero *Planktothrix sp.*, houve uma redução na riqueza dos gêneros de cianobactérias nessas amostras. Nos mesocosmos controle verificou-se uma maior riqueza de espécies em todos os tempos experimentais quando comparado aos mesocosmos tratamento.

No tempo experimental 0 dias, quando os reatores ainda não haviam sido ligados, observou-se pouca variação dos gêneros de cianobactérias nos mesocosmos controle e tratamento. Os gêneros *Planktothrix sp.* e *Raphidiopsis sp.* apresentaram codominância em todos os mesocosmos, representando mais de 75% da densidade total de cianobactérias.

No tempo 7 dias, quando os reatores dos mesocosmos tratamento apresentavam 100% das lâmpadas UV em funcionamento, verificou-se uma dominância do gênero *Planktothrix sp.* e uma redução considerável da densidade celular do gênero *Raphidiopsis sp.*, indicando que os gêneros apresentaram diferentes respostas ao tratamento fotocatalítico. Neste mesmo tempo, nos mesocosmos controle, observou-se uma redução da densidade do gênero *Planktothrix sp.*, aumento da densidade do gênero *Geitlerinema sp.* e manutenção da concentração do gênero *Raphidiopsis sp.* quando comparados às amostras do tempo 0, passando a apresentar valores de densidade celular aproximadamente iguais e caracterizando uma codominância desses três gêneros. Essa variação pode ter sido ocasionada pelo isolamento do fitoplâncton nos mesocosmos, acarretando as alterações das características ambientais e das relações entre as comunidades limnológicas e o meio.

Ao analisar os mesocosmos tratamento no tempo 14 dias, verificou-se a manutenção da dominância do gênero *Planktothrix sp.*, ocorrida no tempo anterior (7 dias), e o crescimento da densidade celular do gênero *Raphidiopsis sp.*, reduzida nesse mesmo tempo. Os mesocosmos controle apresentaram maior riqueza de organismos quando comparados aos mesocosmos tratamento, mas diferentes tendências de comportamento quando comparados entre si.

Ao avaliar os resultados do tempo 21 dias, em comparação aos tempos 7 e 14 dias, pode-se notar um leve aumento na riqueza dos mesocosmos tratamento. Além disso, em relação ao tempo 14 dias, o gênero *Aphanizomenon sp.* apresentou uma redução de densidade celular, enquanto o gênero *Planktolyngbya sp.* apresentou um aumento.

No tempo 28 dias, notou-se que o gênero *Planktothrix sp.* apresentou dominância tanto nos mesocosmos tratamento como nos mesocosmos controle, com exceção do mesocosmo 6 (controle do bloco 3), em que foi observado maior riqueza de gêneros de cianobactérias que os demais, apresentando codominância dos gêneros *Planktothrix sp.* e *Raphidiopsis sp.* Nesse mesocosmo foi possível verificar a presença dos gêneros *Planktothrix sp.*, *Geitlerinema sp.*, *Raphidiopsis sp.*, *Planktolyngbya sp.* e *Cuspidothrix sp.*, diferente da composição e densidade celular dos demais mesocosmos controle. O fato dos mesocosmos tratamento e controle apresentarem valores de densidades celulares próximos do gênero dominante (*Planktothrix sp.*) no tempo 28 dias pode estar associado ao desligamento parcial das fitas de iluminação UV (<70% de iluminação).

Nas amostras do tempo 35 dias os mesocosmos tratamento apresentavam uma progressiva redução de iluminação (<50%) e uma dominância do gênero *Planktothrix sp.* Neste mesmo tempo, os mesocosmos controle apresentaram riqueza e densidade celular diferentes entre si. No mesocosmo controle 4 notou-se uma condição de codominância entre os gêneros *Planktothrix sp.* e *Raphidiopsis sp.*, diferente do observado no mesocosmo controle 6, onde foi mantida a tendência observada no tempo 28 dias, com elevada riqueza de cianobactérias. Comportamento similar a esse foi observado no mesocosmo controle 5, onde notou-se uma elevada riqueza de gêneros de cianobactérias, um aumento quando comparado aos tempos anteriores.

Em todos os tempos experimentais, nos mesocosmos com tratamento fotocatalítico, os gêneros *Anabaenopsis sp.*, *Aphanocapsa sp.*, *Coelosphaerium sp.*, *Cuspidothrix sp.*, *Dolichospermum sp.*, *Eucapsis sp.*, *Merismopedia sp.*, *Microcystis sp.*, *Planktolyngbya sp.*, *Romeria sp.*, *Snowella sp.* e *Synechocystis sp.* apresentaram baixos valores de densidades celular. Este fato sugeriu que esses gêneros podem apresentar menor resistência aos impactos ocasionados pelo tratamento fotocatalítico e que é importante a avaliação da integridade celular dos diversos gêneros de cianobactérias, principalmente aqueles potencialmente produtores de toxinas, já que a exposição dessas toxinas pode aumentar os riscos ambientais e sanitários da água. Notou-se também que o tratamento fotocatalítico induziu uma seleção de gêneros que apresentaram maior resistência e essa seleção pode interferir na tratabilidade dessa água.

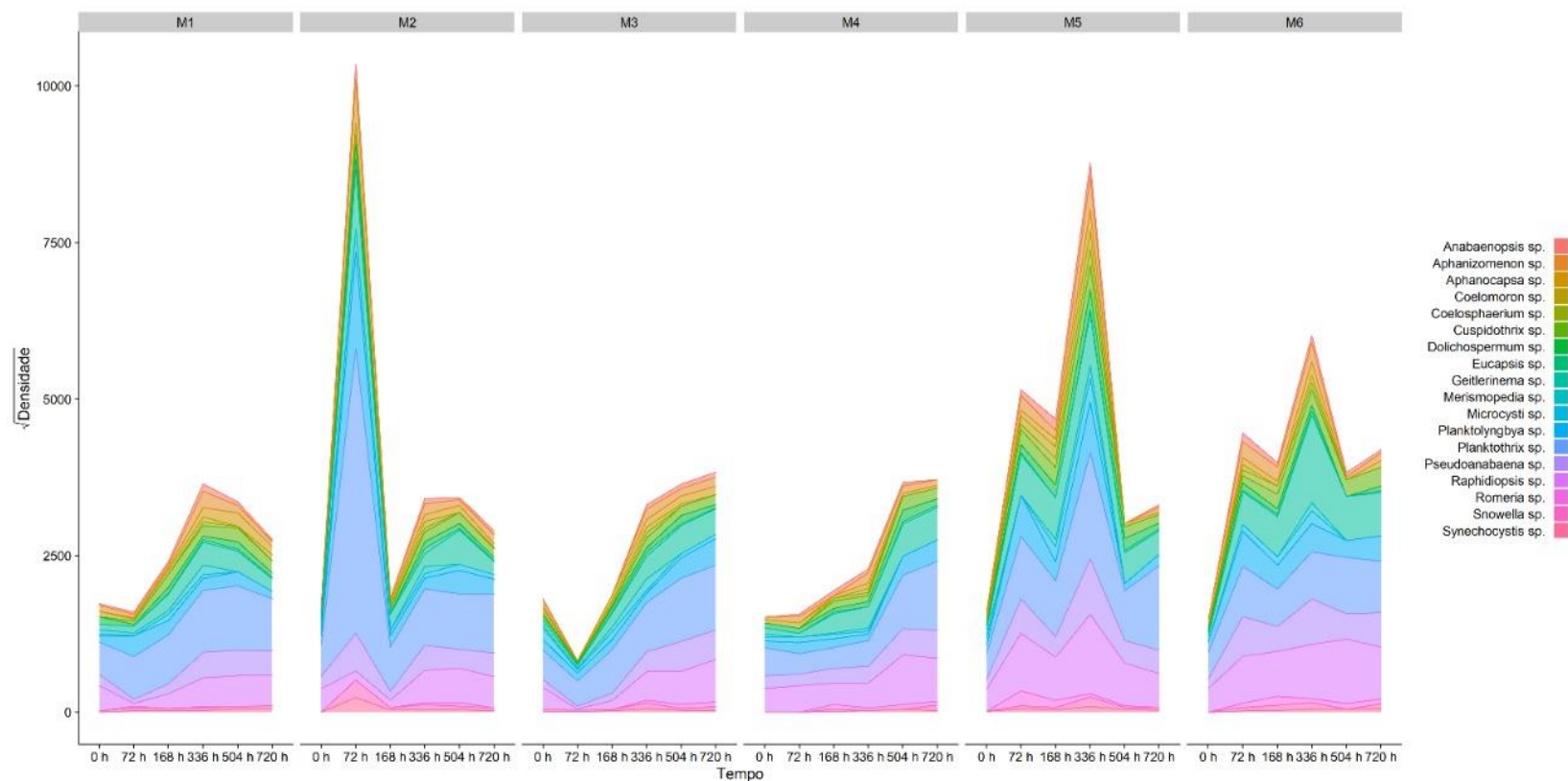
Ao analisar os valores de densidade celular apresentados na Tabela 2 pode-se observar que, dentre todos os organismos identificados e quantificados, os representantes do filo *Ochrophyta* foram os que apresentaram menores valores de densidade celular. Já o filo *Cyanobacteria* obteve dominância em todos os tempos e condições experimentais, sendo mais

frequentes os gêneros *Planktothrix sp.*, *Geitlerinema sp.* e *Raphidiopsis sp.*, com densidades celulares superiores a 75% do total de cianobactérias, mas com a distribuição entre os três gêneros variando ao longo do tempo experimental.

Mesmo nos tempos experimentais em que os reatores fotocatalíticos apresentaram pleno funcionamento, notou-se elevadas concentrações de densidade celular de gêneros de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas (*Planktothrix sp.*, *Raphidiopsis sp.* dentre outros).

Esta observação pode ser considerada, inicialmente, sob dois pontos de vista. O primeiro: é importante que os operadores das estações de tratamento de água considerem a presença desses gêneros potencialmente tóxicos para avaliarem as estratégias de pré-oxidação, dosando quantidades de oxidantes que não causem a ruptura de suas estruturas celulares e mantendo as toxinas dentro da célula. O segundo: a elevada remoção desses gêneros via filtração direta ou dupla filtração, por serem cianobactérias com grandes dimensões relativas (PESTANA *et al.*, 2019), pode se tornar um ponto positivo para as tecnologias atualmente implantadas nas ETAs que se utilizam da água do açude Gavião.

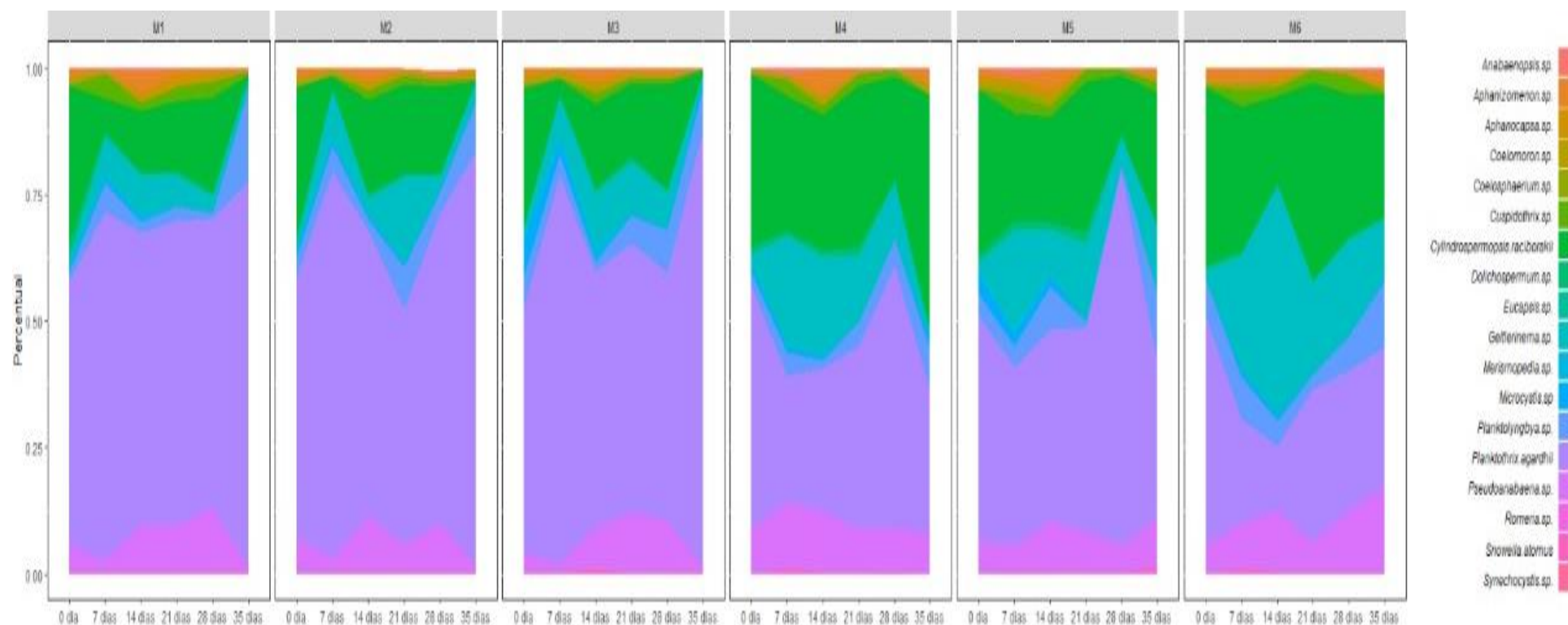
Figura 4- Densidade celular (cel. mL<sup>-1</sup>) dos gêneros de cianobactérias identificadas nos mesocosmos controle e tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) ao longo das variadas condições experimentais



Nota 1: Os dados apresentados com identificação M1, M2 e M3 correspondem aos mesocosmos 1, 2 e 3 que receberam tratamento fotocatalítico e os dados apresentados com identificação M4, M5 e M6 correspondem aos mesocosmos controle.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 5- Percentual relativo dos gêneros de cianobactérias identificadas nos mesocosmos controle e tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ao longo das variadas condições experimentais



Nota 1: Os dados apresentados com identificação M1, M2 e M3 correspondem aos mesocosmos 1, 2 e 3 que receberam tratamento fotocatalítico e os dados apresentados com identificação M4, M5 e M6 correspondem aos mesocosmos controle.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os filos *Bacillariophyta*, representantes de diatomáceas, (dos gêneros *Aulacoseira granulata*, *Cyclotella sp.*, *Fragilaria sp.*, *Navicula sp.* e *Synedra sp.*) e *Chlorophyta*, representantes do grupo de algas verdes, (dos gêneros *Actinastrum sp.*, *Chlamidomonas sp.*, *Crucigenia sp.*, *Dictyosphaerium sp.*, *Lagerheimia sp.*, *Monoraphidium sp.*, *Scenedesmus sp.*, *Schroederia sp.*, *Selenastrum sp.* e *Tetraëdron minimum*) foram os que apresentaram as maiores densidades celulares e maiores riquezas. Dentre os eucariotos, ainda foram identificados organismos do filo *Cryptophyta* com representantes dos gêneros *Closterium sp.*, *Cosmarium sp.* e *Staurastrum sp.*, do filo *Euglenozoa* (dos gêneros *Euglena sp.* e *Trachelomonas sp.*), do filo *Charophyta* (dos gêneros *Closterium sp.*, *Cosmarium sp.* e *Staurastrum sp.*) e do filo *Ochrophyta* (do gênero *Tetraplektron sp.*).

Pode-se observar que o mesocosmo tratamento 2, pertencente ao bloco 2, apresentou valores de densidade celular superior aos demais mesocosmos tratamento no tempo 7 dias, sendo então considerado como *outlier*, levando a exclusão destes resultados em futuras análises estatísticas. Isso pode ter sido decorrente do fato do mesocosmo 2 ter sido submetido a condições experimentais diferentes com relação ao desligamento das fitas de iluminação UV em relação aos mesocosmos tratamento dos blocos 1 e 3. Esse mesocosmo apresentou um maior número de fitas de LED UV ligadas ao longo dos tempos experimentais. Os blocos 1 e 3 estiveram em condições similares ao longo do tratamento possibilitando a comparação entre os blocos.

Tabela 2 - Densidade celular (cel. mL<sup>-1</sup>) dos filos identificados nas diversas condições experimentais e tempos

(continua)

Tempo (dias)	Percentual de iluminação	Mesocosmos	Bacillariophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Charophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Chlorophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Cryptophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Cyanobacteria (cel. mL <sup>-1</sup> )	Euglenozoa (cel. mL <sup>-1</sup> )	Ochrophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )
0	0	1	1215	83	3502	125	515826	166	0
		2	690	101	4184	913	495612	152	0
		3	1359	0	2299	177	450710	44	0
	0	4	1108	0	2909	349	425141	0	0
		5	1228	44	3823	155	378631	44	0
		6	813	0	2040	478	403022	87	0
7	100	1	3976	2609	3234	626	608674	52	0
		2	221868	85334	221718	20211	25334760	11228	0
		3	1575	674	853	112	186648	62	0
	0	4	379	112	3703	393	389496	0	0
		5	13912	3619	26035	1206	3230362	1508	0
		6	8787	7065	13962	1544	2349226	712	0
14	100	1	5655	3162	5130	846	899905	223	0
		2	4977	3505	5144	803	656123	137	0
		3	6079	1952	3843	320	630314	331	0
	0	4	1327	985	2112	343	438687	86	0
		5	7088	4856	16618	1005	2247892	670	167
		6	8226	6969	7341	1628	1780519	771	0

Tabela 2 - Densidade celular (cel. mL<sup>-1</sup>) dos filos identificados nas diversas condições experimentais e tempos (conclusão)

Tempo (dias)	Percentual de iluminação	Mesocosmos	Bacillariophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Charophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Chlorophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Cryptophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )	Cyanobacteria (cel. mL <sup>-1</sup> )	Euglenozoa (cel. mL <sup>-1</sup> )	Ochrophyta (cel. mL <sup>-1</sup> )
21	<50	1	14122	1765	12178	2900	1706829	63	0
		2	17059	4452	13021	1863	1441670	1043	801
		3	18154	5265	14864	1645	1227544	1382	132
	0	4	5653	891	1933	260	595864	192	0
		5	46168	11463	79192	6659	7688710	1747	0
		6	13637	3808	27799	1063	4350334	974	0
28	<50	1	10257	5148	9971	1113	1751455	487	70
		2	11763	6258	9346	1145	1691342	229	0
		3	11861	7273	7735	1265	1921800	443	0
	0	4	4895	8900	4259	668	2005644	223	0
		5	3126	6455	7034	145	1567402	0	0
		6	7289	4692	6348	276	2680160	0	0
35	<30	1	5584	3799	6001	475	1224285	339	0
		2	8084	5994	3731	1447	1433545	207	103
		3	10815	12539	11919	2409	2187194	425	0
	0	4	8159	15647	11686	1649	2333839	210	0
		5	4239	8832	7170	1766	2477514	258	0
		6	11020	12476	16273	3255	2451791	1085	0

Nota: Nos mesocosmos contento os reatores fotocatalíticos (1, 2, 3) ocorreram variações dos percentuais de iluminação ao longo dos tempos experimentais e nos mesocosmos controle (4, 5 e 6) não ocorreu a adição de reatores fotocatalíticos, portanto permaneceram todos os tempos experimentais sem adição de iluminação com LED UV.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).



A Tabela 3 expõe os valores (*p-value*) referentes ao ANOVA realizado com as densidades celulares dos organismos fitoplanctônicos apresentando uma comparação entre os blocos 1 e 3. Esses resultados indicaram a existência de diferenças significativas entre eles. O tempo de isolamento também apresentou diferenças significativas para as densidades celulares de cianobactérias e outros (eucariotos). Já os fatores efeito referentes ao tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) e a associação dos fatores tratamento e tempo não demonstraram diferenças significativas nos valores de densidade celular.

Tabela 3 - ANOVA dos valores densidade celular dos gêneros de cianobactérias e outros componentes do fitoplâncton das amostras analisadas nas diferentes condições experimentais

Fatores	Cianobactérias	Outros (eucariotos)
Bloco	<b>0,0975</b>	<b>0,0410</b>
Tempo de Isolamento	<b>0,0751</b>	<b>0,0092</b>
Tratamento	0,1344	0,7407
Tratamento/Tempo	0,9471	0,5195

Nota: \*Os valores destacados em negritos indicam que apresentaram diferenças significativas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A Figura 6 apresenta o ajuste do polinômio ortogonal para a verificação da tendência significativa da densidade celular nas condições experimentais aplicadas. Ao longo do tempo foi observada uma tendência linear de crescimento da densidade celular tanto nos mesocosmos controle quanto nos mesocosmos tratamento para cianobactérias e outros (eucariotos).

Ao analisar se os mesocosmos que receberam tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) dos blocos 1 e 3, notou-se uma redução da densidade celular no tempo 7 dias e, nos demais tempos experimentais, uma tendência de crescimento desses organismos. Sugere-se então que, essa tendência de crescimento linear pode estar associada aos eventos de seleção dos gêneros de cianobactérias mais resistentes ao tratamento fotocatalítico associado ao desligamento progressivo das fitas de iluminação UV dos reatores, reduzindo assim a intensidade do tratamento.

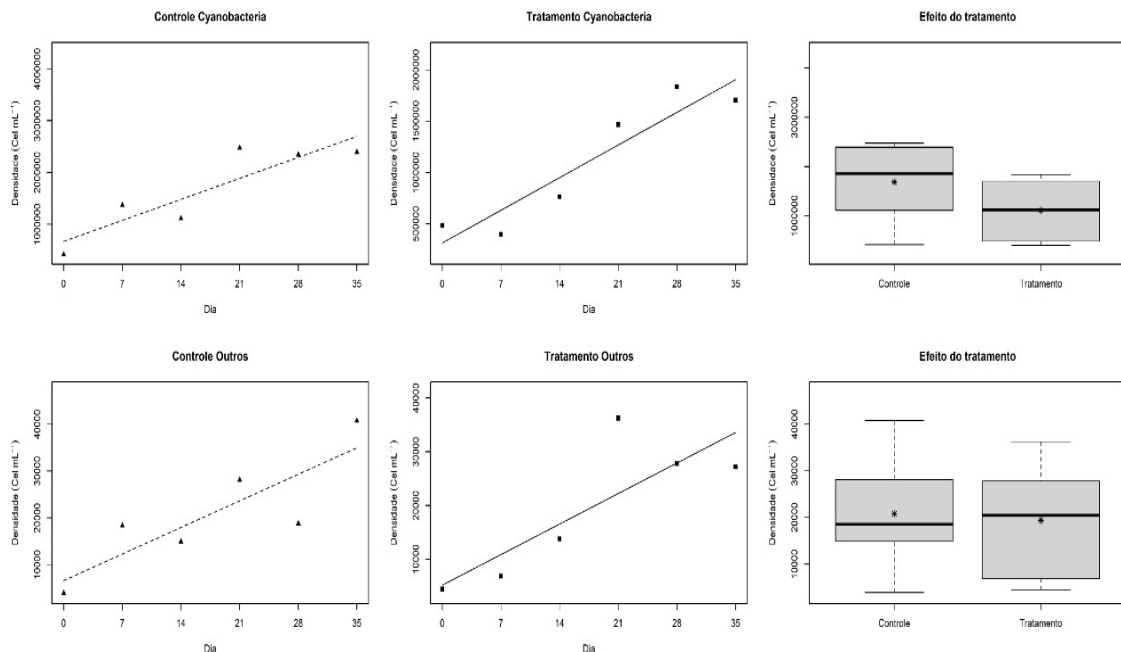
Comparando os valores das densidades celulares dos gêneros de cianobactérias entre os mesocosmos tratamento e controle, verificou-se que, apesar de numericamente inferior nos mesocosmos tratamento, não foram identificadas diferenças estatísticas significativas.

Ao observar os gráficos (Figura 6) referentes aos mesocosmos tratamento e controle para eucariotos (Outros), verificou-se uma tendência de crescimento linear dos

valores de densidade celular, similar ao comportamento observado com os gêneros de cianobactérias, com um pico de crescimento no tempo experimental 21 dias nos mesocosmos tratamento. Ao analisar o gráfico *boxplot* do grupo Outros, verificou-se novamente que não houve diferenças significativas entre os valores de densidade celular dos mesocosmos controle e dos mesocosmos tratamento.

O aumento gradual da densidade celular dos grupos cianobactérias e outros após a redução da intensidade luminosa nos tempos 21, 28 e 35 dias pode indicar que os gêneros que sobreviveram ao tratamento se adaptaram as condições experimentais e, com menos competição passaram a crescer de forma mais acentuada.

Figura 6 - Análise do ajuste do polinômio ortogonal para cianobactérias e outros (eucariotos)



Nota: Os gráficos *boxplot* que não apresentaram diferenças significativas entre os conjuntos de dados analisados apresentaram coloração igual.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A Tabela 4 apresenta os valores dos índices de Shannon-Weaver, Simpson, Equitabilidade de Pielou e de Dominância, para os mesocosmos controle e tratamento nas diversas condições experimentais. Alguns dos índices de diversidade calculados diferem quanto ao peso que dá às espécies raras. O Índice de Shannon-Weaver, utilizado em situações em que a comunidade inteira não pode ser inventariada, apresenta o peso intermediário para espécies raras. Já o Índice de Simpson apresenta o peso pequeno para espécies raras.

O índice de Equitabilidade de Pielou, derivado do índice de diversidade de Shannon-Weaver, permite representar a uniformidade da distribuição dos indivíduos entre as

espécies existentes (PIELOU, 1966). Apresenta uma amplitude de 0 (uniformidade mínima) a 1 (uniformidade máxima).

O índice de Dominância reflete a probabilidade de dois indivíduos escolhidos ao acaso na comunidade pertencerem à mesma espécie. Este pode variar de 0 a 1 e quanto mais alto for, maior a probabilidade de os indivíduos serem da mesma espécie, ou seja, maior a dominância e menor a diversidade.

A amplitude do índice de diversidade de Shannon-Weaver foi de 1,71 (M6 T35) a 0,60 (M3 T7). A amplitude do índice de Simpson foi de 0,81 (M6 T7) a 0,25 (M3 T7). O índice de Equitabilidade de Pielou apresentou amplitude de 0,65 (M6 T35) a 0,23 (M3 T7) e para o índice de Dominância verificou-se uma variação de 0,75 (M3 T7) a 0,19 (M6 T7).

Tabela 4 - Valores do índice de Shannon-Weaver, índice de Simpson, índice de Dominância e do índice de Equitabilidade nas diversas condições experimentais (continua)

Tempo (dias)	Percentual de iluminação	Mesocosmos	Índices			
			Simpson	Shannon – Weaver	Dominância	Equitabilidade de Pielou
0	0	1	0.63	1.31	0.37	0.53
		2	0.65	1.38	0.35	0.6
		3	0.68	1.52	0.32	0.56
	0	4	0.65	1.31	0.35	0.57
		5	0.68	1.5	0.32	0.59
		6	0.66	1.35	0.34	0.61
7	100	1	0.38	0.79	0.62	0.29
		2	0.32	0.76	0.68	0.29
		3	0.25	0.6	0.75	0.23
	0	4	0.69	1.51	0.31	0.65
		5	0.79	1.79	0.21	0.65
		6	0.81	1.83	0.19	0.65
14	100	1	0.51	1.24	0.49	0.45
		2	0.41	0.96	0.59	0.37
		3	0.41	1.01	0.59	0.37
	0	4	0.8	1.83	0.2	0.66
		5	0.78	1.89	0.22	0.67
		6	0.8	1.88	0.2	0.68
21	<50	1	0.63	1.51	0.37	0.52
		2	0.63	1.49	0.37	0.52
		3	0.7	1.67	0.3	0.58
	0	4	0.79	1.82	0.21	0.66
		5	0.79	1.93	0.21	0.67
		6	0.73	1.68	0.27	0.58

Tabela 4 - Valores dos Índices de Shannon-Weaver, Índice de Simpson, índice de Dominância e índice de Equitabilidade nas diversas condições experimentais

(conclusão)

Tempo (dias)	Percentual de iluminação	Mesocosmos	Índices			
			Simpson	Shannon – Weaver	Dominância	Equitabilidade de Pielou
28	<50	1	0.61	1.39	0.39	0.53
		2	0.71	1.56	0.29	0.58
		3	0.67	1.49	0.33	0.54
	0	4	0.74	1.59	0.26	0.62
		5	0.72	1.47	0.28	0.59
		6	0.72	1.45	0.28	0.63
35	<30	1	0.62	1.35	0.38	0.51
		2	0.58	1.27	0.42	0.47
		3	0.69	1.51	0.31	0.56
	0	4	0.67	1.42	0.33	0.56
		5	0.43	0.95	0.57	0.37
		6	0.78	1.71	0.22	0.65

Nota: Nos mesocosmos contendo os reatores fotocatalíticos (1, 2, 3) ocorreram variações dos percentuais de iluminação ao longo dos tempos experimentais e nos mesocosmos controle (4, 5 e 6) não ocorreu a adição de reatores fotocatalíticos, portanto permaneceram todos os tempos experimentais sem adição de iluminação com LED UV.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os maiores valores de diversidade foram observados nos mesocosmos controle em todos os tempos experimentais e os menores nos mesocosmos tratamento ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), indicando que a utilização de tratamento *in situ* diminui a diversidade da comunidade fitoplanctônica. Adicionalmente, observou-se os menores valores dos índices de Diversidade e Equitabilidade e os maiores valores do índice de Dominância nos mesocosmos tratamento nos tempos experimentais estudados, reforçando a hipótese de seleção de organismos com maior resistência aos impactos do tratamento fotocatalítico.

A Tabela 5 apresenta os resultados da ANOVA para as análises do índice de Simpson e do índice de Shannon-Weaver mostrados na Tabela 3. Não foram verificadas diferenças significativas entre as amostras dos blocos 1 e 3 quando comparados entre si. Por outro lado, estes dois índices apresentaram diferenças significativas ao longo do tempo de isolamento, com o tratamento e com a associação tratamento/tempo.

Tabela 5 - ANOVA dos valores dos Índice de Simpson e Índice de Shannon-Weaver

Fatores	Índice de Simpson	Índice de Shannon-Weaver (H')
Bloco	0,5301	0,3554
Tempo de Isolamento	<b>0,0106</b>	<b>0,006935</b>
Tratamento	<b>0,0000133</b>	<b>0,0000764</b>
Tratamento/Tempo	<b>0,00111</b>	<b>0,000878</b>

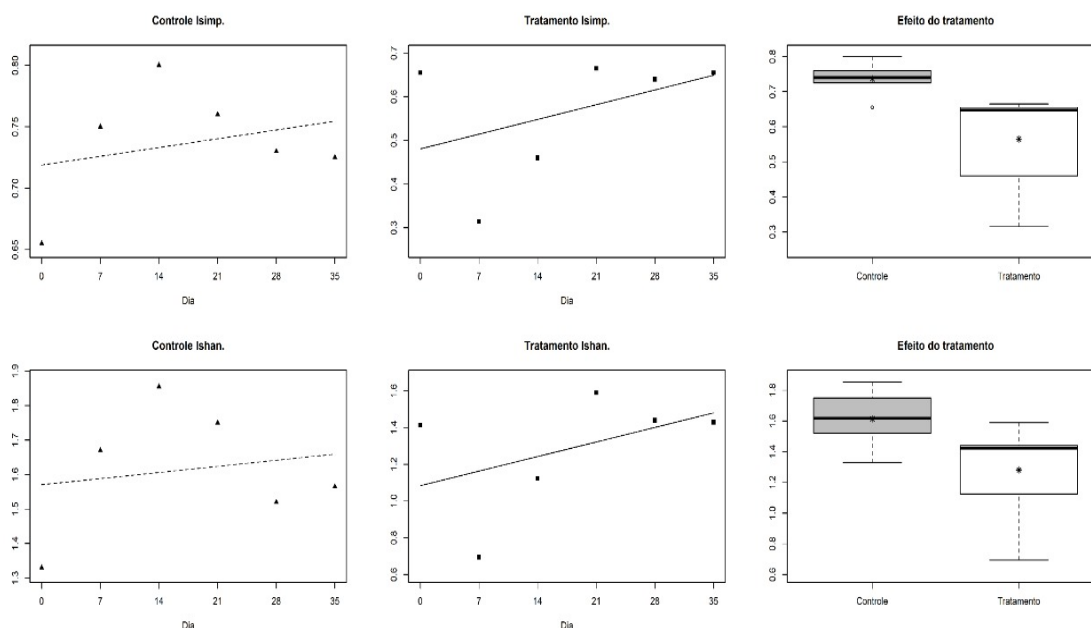
Nota: \*Os valores destacados em negritos indicam que apresentaram diferenças significativas.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao analisar a Figura 7, pode-se observar o efeito do tempo de isolamento sobre os índices de diversidade da comunidade fitoplanctônica nos mesocosmos controle. Verificou-se um aumento da diversidade nos tempos experimentais quando comparados ao tempo 0, com um pico de diversidade no tempo 14 dias, tendência similar ao observado com os índices de Simpson e de Shannon-Weaver. A partir do tempo 21 dias, foi observado uma redução de diversidade quando comparado ao tempo 14 dias.

Os índices de diversidade dos mesocosmos tratamento (Figura 7) apresentaram uma redução significativa no tempo 7 dias, quando comparado ao tempo 0 dias. Já no tempo 21 dias, notou-se um aumento destes valores quando comparado ao tempo 7 dias, esse fato pode estar associado aos diferentes impactos do tratamento fotocatalítico nos diversos gêneros que compõem a comunidade fitoplanctônica, promovendo assim uma seleção dos gêneros mais resistentes ao tratamento. A partir do tempo 28 dias, com a redução da iluminação das fitas de UV nos reatores tratamento, verificou-se que os índices de Simpson e de Shannon-Weaver voltaram aos valores próximos aos observados na condição inicial do experimento. Ao analisar os gráficos *boxplot* (Figura 7), verificou-se que houve diferenças significativas entre os mesocosmos controle e tratamento para de ambos índices de diversidade.

Figura 7 - Análise do índice de Simpson (ISimpson) e índice de Shannon-Weaver (Ishan)



Nota: Os gráficos *boxplot* que apresentaram diferenças significativas entre os conjuntos de dados analisados apresentaram coloração diferente entre si.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A Tabela 6 apresenta a análise dos valores obtidos na ANOVA do índice de Dominância e do índice de Equitabilidade de Pielou. Pode-se perceber que não existem diferenças significativas entre os blocos 1 e 3 quando comparados entre si. O fator tempo de isolamento apresentou diferenças significativas. O efeito do tratamento fotocatalítico e a associação dos fatores tratamento e tempo de isolamento também apresentaram diferenças significativas desses índices (Tabela 6) assim como observado para o índice de Simpson e o índice de Shannon-Weaver (Tabela 5).

Tabela 6- ANOVA dos valores dos Índice de Dominância e Índice de Equitabilidade de Pielou

Fatores	Índice de Dominância	Índice de Equitabilidade de Pielou
Bloco	0,5301	0,6446
Tempo de Isolamento	<b>0,0106</b>	<b>0,005152</b>
Tratamento	<b>0,0000133</b>	<b>0,00000955</b>
Tratamento: Tempo	<b>0,00111</b>	<b>0,000268</b>

Nota: \*Os valores destacados em negritos indicam que apresentaram diferenças significativas.

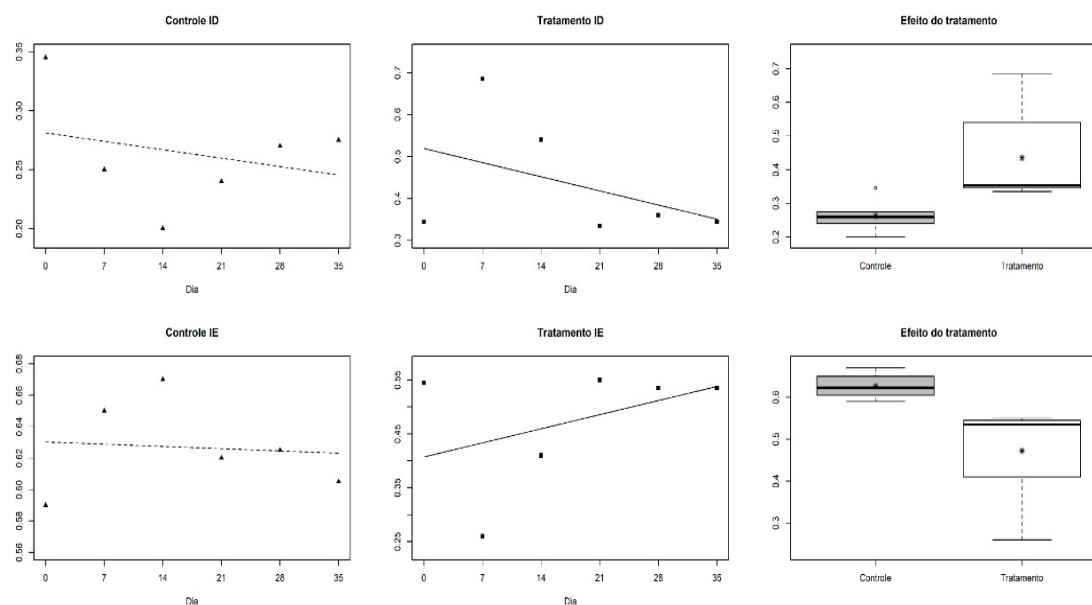
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao avaliar a Figura 8 notou-se um pico do índice de Equabilidade de Pielou no tempo 14 dias nos mesocosmos controle, sendo acompanhado do menor valor do índice de

Dominância. Já nos mesocosmos tratamento, o índice de Equabilidade de Pielou apresentou menor valor no tempo 7 dias, acompanhado do maior valor do índice de Dominância. Esse comportamento ocorreu no tempo experimental em que os reatores estavam em pleno funcionamento de iluminação.

Verificou-se que com a redução do percentual de iluminação das fitas LED UV nos reatores tratamento, o índice de Equabilidade de Pielou e o índice de Dominância voltaram aos valores próximos aos observados no tempo inicial do experimento. Assim, para a manutenção da eficiência do tratamento fotocatalítico, sugere-se que os reatores fiquem ininterruptamente ligados com 100% de iluminação e instalados em um ponto próximo da captação das estações de tratamento de água de modo a não haver tempo para o recrescimento da comunidade fitoplanctônica. Ao analisar os gráficos *boxplot* foram observadas diferenças significativas nos valores do índice de Equabilidade de Pielou nos mesocosmos controle e tratamento.

Figura 8 - Análise do índice de Dominância e índice de Equabilidade



Nota: Os gráficos *boxplot* que apresentaram diferenças significativas entre os conjuntos de dados analisados apresentaram coloração diferente entre si.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

#### 4. DISCUSSÃO

Dentre os resultados deste estudo, foi verificado que o filo *Cyanophyta* foi dominante no reservatório Gavião, onde foram instalados os mesocosmos, assim como o observado na investigação realizada por Barros *et al.* (2017), onde em média 95% do fitoplâncton presente nos reservatórios do semiárido cearense foram cianobactérias. Resultados semelhantes foram também relatados por Barros *et al.* (2015) e Carloto *et al.* (2015) os quais constataram serem cada vez mais frequentes os relatos de dominância de cianobactérias nos recursos hídricos dessa região.

Quanto aos filios de eucariotos avaliados no presente estudo verificaram-se que os representantes dos filios *Chlorophyta* e *Bacillariophyta* apresentaram os maiores valores de densidade celular quando comparados aos demais filios de organismos eutróficos nos tempos 0, 7 e 14 dias. De acordo com Cetin; Sen (2004), Davies *et al.* (2009) e Hulyal; Kaliwal (2009), o filo *Bacillariophyta* é o grupo de algas dominante usual em corpos d'água eutróficos.

No presente estudo foi observado que ocorreu alterações da densidade celular dos organismos eucariotos, com variação da composição da comunidade. Segundo estudo realizado Li *et al.* (2020) os efeitos da supressão na densidade das células das algas podem ser resultados de danos induzidos por radiação UV no ácido nucleico; colheita, transferência e transporte de elétrons; síntese de toxinas; capacidade de sedimentação; capacidade antioxidante; e integridade da membrana celular. Assim, apesar de não ser possível no presente estudo afirmar qual foi o agente causador da supressão de densidade celular algal, há a possibilidade de terem sido um dos fatores levantados por Li *et al.* (2020).

Assim como no presente estudo, diversos autores apresentaram variados impactos do tratamento fotocatalítico utilizando  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  em diversos gêneros de algas em variadas condições experimentais. Yeung *et al.* (2009) relataram o dano de células microbianas, enquanto Hartmann *et al.* (2010) mostraram inibição do crescimento de microalgas em testes com três tamanhos diferentes de nanopartículas (NPs) de  $\text{TiO}_2$ .

Estudos realizados por Graziani *et al.* (2013) avaliaram o crescimento das microalgas *Chlorella mirabilis* e *Chroococcidiopsis fissurarum* após exposição ao tratamento com  $\text{TiO}_2$ . Nesse estudo foram realizados teste de crescimento acelerado e uma combinação de análise colorimétrica e análise de imagem digital (DIA). Dentre os resultados obtidos, a análise colorimétrica mostrou que a área coberta pelas duas cepas de microalgas em amostras tratadas com  $\text{TiO}_2$  e nas amostras controle era a mesma, enquanto o DIA mostrou que o nano-revestimento de  $\text{TiO}_2$  foi capaz de retardar a formação de biofilme nas amostras, mas foi



incapaz de parar o processo de crescimento das microalgas. Esse resultado corrobora com o observado no presente estudo que também apresentou uma continuidade de crescimento desses organismos, indicado pelo aumento de densidade celular das amostras analisadas.

Gladis Franziska (2011) testou a inativação fotocatalítica do crescimento de algas aeroterrestres (*Chlorella luteoviridis*, SAG 2196 e *Coccomyxa sp.*, SAG 2040) em vidro revestido com TiO<sub>2</sub> e observou que as superfícies fotocatalíticas não reduziram o crescimento de algas aeroterrestres. Já nos estudos realizados com microalgas isoladas de água doce (*Scenedesmus sp.* e *Chlorella sp.*) notou-se o efeito inibidor das NPs de TiO<sub>2</sub> no crescimento de ambas as espécies. Desse modo, verificou-se que os impactos nos diferentes gêneros de organismos eucariotos podem variar entre danos celulares, inibição de crescimento e outros eventos sem efeitos aparentes (SADIQ *et al.*, 2011). Os estudos apresentados anteriormente podem reforçar a ideia de que diferentes gêneros de fitoplâncton apresentam diferentes resistências ao tratamento fotocatalítico, assim como observado nesse estudo.

A toxicidade das NPs de TiO<sub>2</sub> também foi determinada por Aruoja *et al.* (2009) usando o teste de inibição de crescimento de algas *Pseudokirchneriella subcapitata* OECD 201, considerando o potencial sombreamento da luz. Nesse estudo foi verificado que as NPs de TiO<sub>2</sub> formaram agregados junto às células de algas que contribuíram para o efeito tóxico nesses organismos. Ainda segundo Aruoja *et al.* (2009) nos ensaios com NPs de TiO<sub>2</sub>, foi observada a formação de agregados com aprisionamentos de células de algas e manutenção de algumas células de algas livres. Segundo os autores, esse fato sugeriu que os agregados de NPs de TiO<sub>2</sub> reduziram a luz disponível para as células de algas aprisionadas e inibiram seu crescimento.

Huang *et al.* (2005) mostraram que as células de *P. subcapitata* adsorveram em sua superfície as NPs de TiO<sub>2</sub> e aumentaram em 2,3 vezes seu próprio peso. A cinética e a extensão da adsorção de NPs de TiO<sub>2</sub> foram dependentes do pH, com máxima adsorção ocorrendo em pH 5,5.

Pode-se sugerir que este tratamento *in situ* com TiO<sub>2</sub> pode ocasionar danos nas estruturas celulares do fitoplâncton pela formação dos radicais •OH, mas pelo das NPs de TiO<sub>2</sub> do presente estudo estarem aderidas às esferas de vidro, não foi observada a formação de agregados na membrana celular dos organismos eucariotos, conforme proposto por Aruoja *et al.* (2009). É importante ressaltar que os mecanismos podem ocorrer de forma concomitante ou separadamente de acordo com o tipo de disponibilização das NPs de TiO<sub>2</sub> no meio.

Em experimento de 5 semanas utilizando mesocosmos híbridos externos de fluxo direto/ recirculação, Wright *et al.* (2018) investigaram a toxicidade de NPs de TiO<sub>2</sub> em algas

perifíticas e verificaram que o tratamento com alta concentração de NPs de TiO<sub>2</sub> (5 mg.L<sup>-1</sup>) diminuiu significativamente a densidade das células das algas, a massa seca, a clorofila- a e alterou a composição da comunidade de algas. Quando comparado os resultados de Wright *et al.* (2018) com o presente estudo, notou-se que esses corroboram quanto a tendência de alterações da composição da comunidade de algas após exposição ao tratamento fotocatalítico com dióxido de titânio. Verificou-se um comportamento inverso quanto aos impactos sobre a densidade celular, o que pode estar ligado ao fato de nesse estudo ter utilizado organismos eucariotos da região limnética eufótica enquanto Wright *et al.* (2018) trabalharam com algas perifíticas além da diferença quanto ao método de aplicação das NPs de TiO<sub>2</sub>.

Assim como nos organismos eucariotos, houve uma variação da riqueza do filo *Cyanophyta*, o que indicou que os representantes deste filo também apresentaram diferentes resistência aos impactos do tratamento fotocatalítico e ao processo de isolamento.

Kim; Lee (2005) avaliaram a inativação fotocatalítica dos gêneros *Anabaena sp.*, *Microcystis sp.* e *Melosira sp.* em experimento com esferas de vidro oco Pyrex revestidas com TiO<sub>2</sub> sob a iluminação da luz UV (comprimento de onda de 370 nm) em mesocosmos instalado no rio Nakdong, cidade Kimhae na Coreia do Sul. Dentre os resultados apresentados neste estudo, *Anabaena sp.* e *Microcystis sp.* perderam sua atividade fotossintética e tiveram sua cadeia de células de *Anabaena sp.* e as colônias de *Microcystis sp.* separadas em células individuais. Já no caso da diatomácea do gênero *Melosira sp.*, foi obtida uma eficiência de inativação fotocatalítica um pouco menor que se acreditava ser devido à presença da parede siliciosa inorgânica ao redor de suas células. No presente estudo, o gênero *Dolichospermum sp.* (antiga *Anabaena sp.*), apresentou danos com tendências similares ao estudo de Kim; Lee (2005) onde foi observado uma redução média da densidade celular desse gênero de 9.45E+03 cel.ml<sup>-1</sup> no tempo 0 para 7.88E+02 cel.ml<sup>-1</sup> no tempo 7 dias.

Planchon *et al.* (2013) realizaram estudo utilizando suspensões de cianobactérias *Synechocystis* PCC6803 em águas artificiais e naturais (rio Sena, França) e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Os autores relataram que as NPs de TiO<sub>2</sub> desencadearam efeitos deletérios diretos (morte celular) e indiretos (sedimentação celular) impedindo a captura de luz, crucial para a fotossíntese. Além disso, foram verificados eventos de deformação e desorganização do conteúdo celular durante o tratamento.

Pestana *et al.* (2020) informaram que um sistema de tratamento utilizando grânulos de vidro porosos revestidos com TiO<sub>2</sub> sob irradiação UV-LED (365 nm) foi capaz de inibir o crescimento de *Microcystis aeruginosa* e remover microcistinas liberadas durante a fotocatalise. Também foi verificada pelos pesquisadores uma redução de 35% da densidade

celular de *M. aeruginosa* PCC7813 em comparação com as amostras controle no tempo sete dias. No presente estudo, após o mesmo tempo adotado por Pestana *et al.* (2020), foram observadas as maiores diminuições na densidade celular dos gêneros das cianobactérias analisadas (Figura 7) quando comparados aos demais tempos experimentais.

Binh *et al.* (2015) investigaram os efeitos agudos à exposição das NPs de TiO<sub>2</sub> a curto prazo (15 a 60 min) nas concentrações 0,5, 2,5, 5, 10 e 25 mg.L<sup>-1</sup> com iluminação solar simulada na atividade metabólica e na viabilidade de três diatomáceas (*Surirella angusta*, *Cocconeis placentula*, *Achnanthis lanceolatum*), uma alga verde (*Scenedesmus quadricauda*) e três cianobactérias (*Microcystis aeruginosa*, *Gloeocapsa sp.*, *Synechococcus cedrorum*). Dentre os resultados apresentados neste estudo, as algas foram sensíveis às NPs de TiO<sub>2</sub> apresentando diminuição da atividade metabólica após 30 minutos de exposição à menor concentração testada. A análise microscópica de algas revelou aumento de células mortas após exposição às NPs de TiO<sub>2</sub>. As cianobactérias foram menos sensíveis às NPs de TiO<sub>2</sub> do que as algas, sendo o gênero *Gloeocapsa sp.* o que não mostrou diminuição significativa na atividade com a exposição ao tratamento enquanto a *Synechococcus sp.* mostrou um aumento na atividade. Esses resultados sugerem que a contaminação por nanomateriais tem o potencial de alterar a distribuição de taxa microbiana fototrófica em ecossistema de água doce.

Foi evidenciado no presente estudo que o gênero *Planktothrix sp.* não demonstrou diminuição significativa de sua densidade com a exposição ao tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV), apresentando um comportamento similar ao observado com o gênero *Gloeocapsa sp.* estudado por Binh *et al.* (2015).

No estudo realizado por Kulacki; Cardinale, (2012), foram avaliadas as taxas de crescimento e produção de biomassa das espécies de algas e cianobactérias (*Anabaena spp.*, *Navicula subminuscula*, *Nitzschia pusilla*, *Oscillatoria spp.*, *Planothidium lanceolatum*, *Scenedesmus quadricauda*, *Selenastrum minutum*, *Stigeoclonium ténue* e *Tabularia fasciculata*) em um período de 25 dias com concentrações variando de 0 a 300 mg de NPs de TiO<sub>2</sub>. De forma geral, observou-se que o aumento das concentrações de NPs de TiO<sub>2</sub> não afetou significativamente as taxas de crescimento de algas, embora houvesse considerável variação específica nas respostas de cada espécie. Assim como na pesquisa realizada Kulacki; Cardinale, (2012), foi observada nesse estudo variações das resistências aos impactos do tratamento em diferentes gêneros de algas e cianobactérias.

Verificou-se também no presente estudo, uma tendência de aumento das densidades celulares tanto para as cianobactérias quanto para os de organismos eucariotos (Figura 7), provavelmente relacionado ao fato do tratamento promover danos como a quebra

de tricomas já que o fitoplâncton dominante era de organismos filamentosos. Os resultados de Kulacki; Cardinale, (2012) também corroboraram com os resultados desse estudo, ao informar que após exposição às NPs de TiO<sub>2</sub> evidenciou-se um aumento da biomassa das espécies utilizadas. Kulacki; Cardinale, (2012) também sugerem que as NPs de dióxido de titânio podem influenciar o crescimento populacional do fitoplâncton de água doce.

Vale ressaltar que não foram encontrados estudos que apresentassem informações sobre os impactos do tratamento fotocatalítico com TiO<sub>2</sub>/UV sobre os gêneros mais abundantes nesse estudo (*Planktothrix sp.*, *Geitlerinema sp.* e *Raphidiopsis sp.*) dificultando possíveis comparações dos resultados obtidos.

Cherchi *et al.* (2011) investigou o impacto da exposição às NPs de TiO<sub>2</sub> nas estruturas celulares da cianobactéria *Anabaena variabilis*. Os autores mostraram que a exposição ao TiO<sub>2</sub> levou a alterações em várias estruturas intracelulares e induziu uma série de respostas de estresse reconhecidas, incluindo produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), aparecimento e aumento na abundância de inclusões cristalinas na membrana, formação de camadas de mucilagem na membrana e ruptura da membrana plasmática interna. Os autores também informaram que a morfologia da superfície celular de algas e as propriedades mecânicas foram modificadas pela exposição às NPs de TiO<sub>2</sub>, observado pelo aumento na rugosidade da superfície celular e determinada por análise de microscopia de força atômica.

Assim, os danos que podem ocorrer nas membranas celulares dos organismos fitoplanctônicos promovidos pelo tratamento fotocatalítico podem levar à liberação de conteúdo intracelular e exposição de cianotoxinas e outros metabólitos secundários na água, ampliando os riscos ao ambiente e à saúde de diversos organismos, inclusive dos humanos. Apesar do exposto acima, diversos autores (CORNISH *et al.*, 2000; LAWTON *et al.*, 2003; PETTIT *et al.* 2014; PESTANA *et al.*, 2015; KINLEY *et al.*, 2018; PESTANA *et al.*, 2020) informaram que o tratamento fotocatalítico também é eficiente quanto a oxidação dos metabólitos secundários liberados pelas cianobactérias. Adicionalmente, Castro (2020) verificou que em ensaios em escala piloto com células de *Microcystis aeruginosa* PCC7813 em reatores com desing similar ao utilizado no presente estudo que após aplicação da fotólise a densidade celular diminuiu significativamente ao longo de 5 dias até que poucas células permanecessem na amostra a partir de uma concentração inicial de  $5,8 \times 10^6$  células mL<sup>-1</sup>. Além disso, Castro (2020) também verificou que as concentrações de microcistina intra- e extracelular foram significativamente reduzidas em 100 e 92%, respectivamente, no dia 5 do tratamento com UV para todas as variantes de microcistina.

Diante disso, é importante destacar que, esferas de vidro ocas revestidas com  $\text{TiO}_2$  podem ser empregadas com sucesso para a aplicação prática em um corpo d'água eutrofizado sob a luz solar tendo em vista que no estudo de Kim; Lee (2005) a concentração de clorofila-a foi reduzida em mais de 50% da pela ação da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ .

O presente estudo também analisou a persistência da comunidade fitoplanctônica de forma a verificar as mudanças temporais na estrutura da comunidade utilizando dados dos filos de organismos eucariotos e de gêneros de cianobactérias. Essa análise teve uma abordagem qualitativa e indicou se uma população ou espécie foi extinta em um determinado momento. Em caso de extinção, para que seja reconhecida a persistência de uma determinada espécie, essa tem que se reassentar na área em um tempo inferior ao necessário para uma rotatividade de todos os indivíduos no ambiente especificado. (CONNELL; SOUSA, 1983). Nessa análise foi possível notar que os organismos pertencentes ao filo *Charophyta* e ao gênero *Raphidiopsis sp.* apresentaram uma tendência de manutenção da persistência após exposição ao tratamento fotocatalítico com  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .

No presente estudo pôde-se observar que, no filo *Cyanophyta*, o gênero *Planktothrix sp.* foi o que apresentou maior resistência quando comparado aos demais gêneros que compõem a comunidade. Verificou-se que os filos *Chlorophyta* e *Bacillariophyta* apresentaram maior resiliência aos impactos promovidos pelo isolamento da água bruta nos mesocosmos e ao tratamento fotocatalítico quando analisados os dados dos organismos eucariotos.

Ao comparar os valores do Índice de Shannon-Weaver calculados para a água do presente estudo com o realizado por Jalili *et al.* (2021) verificou-se que a água bruta do açude Gavião apresentou diversidade bastante inferior quando comparada aos valores para a água bruta avaliada pelos autores durante uma floração. Esses valores de índice variaram entre 4,51 – 4,06 enquanto que, no presente estudo, o valor máximo calculado para esse índice foi de 1,52 no tempo experimental 0 dias. Desse modo, nota-se que o reservatório utilizado nesse estudo apresentava baixa diversidade quando comparado a outro reservatório em processo de eutrofização. Considerando a classificação indicada por Ray *et al.* (2021) e os valores calculados ao longo dos experimentos, o Açude Gavião pode ser considerado como de elevada poluição ou instabilidade, tendo em vista que o valor do Índice de Shannon-Weaver se aproxima de 1.

Assim como no presente estudo, Jalili *et al.* (2021) também utilizou o Índice de Shannon-Weaver para avaliar a diversidade de cianobactérias utilizando as contagens de células ao longo de duas temporadas em uma estação de tratamento de água potável antes,

durante e depois de um evento de floração. Com o uso do índice foi possível monitorar as mudanças na estrutura da comunidade ao longo do tempo em nível de filo, gênero e espécies em amostras recuperadas de água bruta, lodo no tanque de retenção e sobrenadante de lodo. Tais fatos reforçam a importância do uso desses índices para a análise dos impactos do tratamento aplicado nos organismos fitoplanctônicos, entretanto não foi possível realizar uma comparação mais aprofundada de seus resultados devido as diferenças inerentes aos tipos de tratamentos aplicados nas duas pesquisas.

O índice de equitabilidade de Pielou indica o grau de organização da comunidade fitoplanctônica. No presente estudo observou-se uma tendência à homogeneização ao longo dos tempos experimentais, o que significa que a distribuição percentual dos organismos é bastante semelhante nos mesocosmos dos blocos 1 e 3.

Já o índice de dominância de um corpo d'água, indica a dominância de algumas espécies. Corpos d'água com poucas espécies têm altos índices de dominância (WHITTAKER, 1965), situação também observada nos mesocosmos tratamento nos tempos experimentais 7 e 14 dias.

Jalili *et al.* (2021) avaliaram os impactos físicos e químicos das etapas de tratamento utilizando o índice de Shannon-Weaver e, notaram que as comunidades encontradas nos sólidos totais (ST) e nos sólidos suspensos totais (SST) mostraram tendências diferentes em nível de filo e gênero. Assim como nos resultados desses autores, o presente estudo verificou que os impactos do tratamento fotocatalítico também apresentaram tendências diferentes ao longo dos tempos experimentais no nível de filo e gênero para algas e cianobactérias, respectivamente.

Não foi possível realizar uma comparação da variação dos índices de diversidade, Equitabilidade e Dominância ao longo das variadas condições experimentais nos mesocosmos controle e tratamento tendo em vista que não foram encontradas publicações que relatassem seu uso e a implementação da tecnologia fotocatalítica com aplicação *in situ* em reservatórios eutrofizados. Mesmo assim, é importante ressaltar que foi possível observar nos resultados do presente estudo um declínio da diversidade fitoplanctônica e da riqueza de espécies em condições experimentais nas quais os reatores apresentavam 100% de iluminação UV ocasionando um elevado estresse químico e pressão seletiva de espécies da comunidade.

## 5. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Foram observadas alterações na diversidade da comunidade fitoplanctônica quando expostas ao tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) durante experimentos realizados em mesocosmos com água bruta de um reservatório tropical eutrofizado. Por conta disso, são necessários para sua aplicação em escalas real um planejamento e operação controlados e racionais após avaliações em diversos organismos componentes da comunidade aquática de modo a não impactar negativamente os usos e manter a proteção do ecossistema.

Os índices de diversidade possibilitaram uma análise mais refinada dos impactos da utilização de tratamento fotocatalítico nas comunidades fitoplanctônicas das águas de reservatórios eutrofizados, destacando-se as condições experimentais do tempo 7 dias nos mesocosmos tratamento, nas quais ocorreram maiores danos na diversidade da comunidade com seleção de gêneros mais resistentes de algas e cianobactérias.

Vale ressaltar que há uma dualidade quanto aos resultados obtidos nesse estudo. Quando avaliado com foco na tratabilidade de águas eutrofizadas sob ótica de sua utilização como matéria-prima para ETAs, os resultados do tratamento *in situ* realizado com  $\text{TiO}_2$  e iluminação UV contínua podem ser classificados como positivos devido ao fato de selecionar gêneros de cianobactérias e algas mais resistentes aos estresses químicos, além de ser relatado pela literatura sua eficiência de oxidação dos possíveis metabólitos secundários liberados devido aos impactos químicos desse tratamento. Em contraponto, ao ser avaliado sob a ótica de manutenção da diversidade do ecossistema, o mesmo pode ser classificado como negativo, tendo em vista a possibilidade de seleção de gêneros potencialmente produtores de toxinas, dentre os que se mostraram mais resistentes, ao ser aplicado esse tipo de tratamento.

Dado o exposto, aconselha-se a inclusão do gênero de cianobactéria que está dominante no reservatório como ponto norteador da tomada de decisão acerca das condições operacionais (dosagem, tempo de contato, ponto de locação dos reatores, números de reatores, dentre outros) para aplicação do tratamento fotocatalítico *in situ*. Sugere-se também uma ampliação da aplicação de índices de diversidade para melhor analisar os efeitos do tratamento fotocatalítico *in situ* na riqueza e na diversidade de organismos fitoplanctônicos a fim de possibilitar discussões mais aprofundadas acerca dos impactos ecológicos e da avaliação da eficiência da aplicação do tratamento visando a qualidade das águas naturais.

Além das recomendações anteriormente citadas, aconselha-se que futuros estudos também realizem a avaliação dos impactos das características hidrodinâmicas do reservatório e a definição de dosagem e profundidade dos PODS, tendo em vista que as diversas espécies

de algas e cianobactérias apresentam variações em sua distribuição horizontal e vertical na coluna d'água devido às características morfológicas das espécies. Essas variações podem ocorrer por influência de parâmetros físicos e químicos do meio, bem como por relações ecológicas intra e interespecíficas que atuam em sinergismo e antagonismo tanto no potencial de reprodução e crescimento desses organismos como na fotossíntese e na fixação de nutrientes como o nitrogênio.



## REFERÊNCIAS

- ANAGNOSTIDIS, K., KOMÁREK, J.. Modern approach to the classification system of cyanophytes 5 – stigonematales. **Arch. Hydrobiol. Suppl. Algol. Stud.** v.79, pp. 1-73, 1990.
- APHA, 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington D.C.
- ARUOJA, V., DUBOURGUIER, H. C., KASEMETS, K., KAHRU, A.. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Science Of The Total Environment**, v. 407, n. 4, pp. 1461-1468, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.053>.
- BARRINGTON, D.J., REICHWALDT, E.S., GHADOUANI, A. (2013). 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: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.04.024>.
- BARROS, M.U.G.; CARLOTO, I.K.L.; FARIAS, W.R.L.; CAPELO NETO, J.. Effects of nutrient depletion on the growth and cell concentration of *Raphidiopsis raciborskii*. **Revista Aidis**. v. 8 (1), pp. 71 – 83, 2015.
- BARROS, M.U.G, LOPES, I.K.C., CARVALHO, S.M.C., CAPELO-NETO, J.. Impact of filamentous cyanobacteria on the water quality of two tropical reservoirs. **Braz. J. Water Resour.**v. 22, 2017. DOI:<https://doi.org/10.1590/2318-0331.01176072>.
- BARROS, M.U.G, WILSON, A. E., LEITÃO, J. I. R., PEREIRA, S. P., BULEY, R. P., FERNANDEZ-FIGUEROA, E. G., CAPELO-NETO, J. (2019). Environmental factors associated with toxic cyanobacterial blooms across 20 drinking water reservoirs in a semi-arid region of Brazil. **Harmful Algae** v. 86, pp. 128–137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2019.05.006>
- BINH, CHU THI THANH ; PETERSON, CHRISTOPHER G. ; TONG, TIEZHENG ; GRAY, KIMBERLY A. ; GAILLARD, JEAN-FRANCOIS ; KELLY, JOHN J. Comparing Acute Effects of a Nano-TiO<sub>2</sub> Pigment on Cosmopolitan Freshwater Phototrophic Microbes Using High-Throughput Screening. **PLoS One**, v. 10 (4), pp. e0125613, 2015.
- CARLOTO, I.K.L.; BARROS, M.U.G.; PESTANA, C.J.; CAPELO NETO, J.. Dominância de cianobactérias *Planktothrix agardhii* e *Raphidiopsis raciborskii*, produtoras de toxina paralisante de molusco, em reservatório na região semiárida brasileira. **Acta Limnol. Bras.** [online]. v.27 (2), pp. 238-246, 2015.
- CARVALHO, L., POIKANE, S., LYCHE SOLHEIM, A., PHILLIPS, G., BORICS, G., CATALAN, J., et al. . Strength and uncertainty of phytoplankton metrics for assessing eutrophication impacts in lakes. **Hydrobiologia**, v. 704, pp. 127–140, 2013. DOI: 10.1007/s10750-012-1344-1
- CASTRO, I. M. Controlling the cyanobacterium *microcystis aeruginosa* and the cyanotoxin microcystin by (advanced) oxidation processes. Dissertação (mestrado) –

Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2020, 89 f.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2012. Technical standard L5.303 – fresh water phytoplankton. Qualitative and Quantitative Methods (Test Method). São Paulo.

CETIN, A. K., SEN, B.. Seasonal distribution of phytoplankton in Orduzu Dam Lake (Malatya, Turkey). **Turkish Journal of Botany**, v.28, pp.279–285, 2004.

CHEN, X.C., KONG, H.N., HE, S.B., WU, D.Y., LI, C.J., Huang, X. C.. Reducing harmful algae in raw water by light-shading. **Process Biochem.**, v. 44, pp. 357-360, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.11.002>

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.**, v. 219, pp. 649-655, 2016.

CHERCHI, C., CHERNENKO, T., DIEM, M., GU, A. Z. Impact of nano titanium dioxide exposure on cellular structure of *Paramecium variabilis* and evidence of internalization. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, (4), pp. 861–869, 2011.

CONNELL, JH., SOUSA, WP. (1983). On the evidence needed to judge ecological stability or persistence. **American Naturalist**, v. 121 (6), pp. 789-824, 1983. DOI: <http://dx.doi.org/10.1086/284105>.

CORNISH, BJA ; LAWTON, LA ; ROBERTSON, PKJ (2000). Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 25(1), pp. 59-67, 2000.

DAVIES, O. A., ABOWEI, J. F. N., TAWARI, C. C.. Phytoplankton community of Elechi Creek, Niger Delta, Nigeria—A nutrient-polluted tropical creek. **American Journal of Applied Sciences**, v. 6, pp.1143–1152, 2009.

GLADIS FRANZISKA, S.R.. A suggested standardised method for testing photocatalytic inactivation of aeroterrestrial algal growth on TiO<sub>2</sub>-coated glass.pdf. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** v. 65, pp.415–422, 2011.

GRAZIANI, L., QUAGLIARINI, E., OSIMANI, A., AQUILANTI, L., CLEMENTI, F., YÉPRÉMIAN, C., LARICCIA, V., AMOROSO, S., D' ORAZIO, M. Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions. **Building and Environment**, v. 64, pp. 38-45, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.03.003>.

GUNARATNE, H.Q.N., PESTANA, C.J., SKILLEN, N., HUI, J., SARAVANAN, S., EDWARDS, C., IRVINE, J.T.S, ROBERTSON, P.K.J., LAWTON, L.A. All in one' photo-reactor pod containing TiO<sub>2</sub> coated glass beads and LEDs for continuous photocatalytic destruction of cyanotoxins in water. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, v. 6, pp.945-950, 2020. DOI: 10.1039/C9EW00711C.

HAMMER, Ø., D. A. T HARPER , P. D. RYAN. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. **Palaeontologia Electronica**, v. 4: pp.1-9, 2018.

HARTMANN, N. B., KAMMER, F. V., HOFMANN, T., BAALOUSHA, M., OTTOFUELLING, S., ; BAUN, A. Algal testing of titanium dioxide nanoparticles-testing considerations, inhibitory effects and modification of cadmium bioavailability. **Toxicology**, v. 296, pp. 190–197, 2010. DOI: doi:10.1016/j.tox.2009.08.008.

HONG, J., MA, H., OTAKI, M. Controlling algal growth in photo-dependent decolorant sludge by photocatalysis. **J. Biosci. Bioeng.**, v. 99, pp. 592-597, 2005.

HUANG, C.P., CHA, D.K., ISMAT, S.S. (2005) Progress report: short-term chronic toxicity of photocatalytic nanoparticles to bacteria, algae, and zooplankton. EPA Grant Number: R831721.  
[http://cfpub.epa.gov/ncer\\_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/7384/report/0](http://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.abstractDetail/abstract/7384/report/0).

HULYAL, S. B., KALIWAL, B. B. Dynamics of phytoplankton in relation to physico-chemical factors of Almatti reservoir of Bijapur District, Karnataka State. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 153, pp. 45–59, 2009. DOI:<https://doi.org/10.1007/s10661-008-0335-1>.

JARDIM, F. A., CAVALIERI, S.O., VIANA, L.N.L., GALIINARI, P.C. Metodologia de contagem de cianobactérias em células/mL - Novo desafio para analistas de laboratórios, 2002.

KULACK, K. J., CARDINALE, B. J. (2012) Effects of Nano-Titanium Dioxide on Freshwater Algal Population Dynamics. **Plos one**, v. 7 (10), pp. 47130, 2012. DOI: doi:10.1371/journal.pone.0047130

KINLEY, C.M., HENDRIKSE, M., CALOMENI, A.J. et al. Solar Photocatalysis Using Fixed-Film TiO<sub>2</sub> for Microcystins from Colonial *Microcystis aeruginosa*. **Water Air Soil Pollut**, v.229, pp. 167, 2018. DOI:<https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11270-018-3791-4>

KIM, S.C., LEE, D. K. Preparation of TiO<sub>2</sub>-coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water. **Microchemical Journal**, v. 80, pp. 227 – 232, 2005. DOI:10.1016/j.microc.2004.07.008

KOMÁREK, J. ANAGNOSTIDIS, K. Modern approach to the classification system of cyanophytes: 4-Nostocales. Arch. **Hydrobiol. Suppl.**v. 82, pp. 247-345, 1989.

KOMÁREK, J. ANAGNOSTIDIS, K.,1998. In: Ettl, H., et al. (Eds.) Modern approach to the classification system of cyanophytes Cyanoprokaryota: Chroococcales. Süßwasserflora Von Mitteleuropa, Heidelberg.

KOMÁREK, J. ANAGNOSTIDIS, K.,2005. In: Büdel, B., et al. (Eds.) Modern approach to the classification system of cyanophytes Cyanoprokaryota: Oscillatoriales. Süßwasserflora von Mitteleuropa, Berlin.

JALILI, F., TRIGUI, H., MALDONADO, J. F. G., DORNER, S., ZAMYADI, A., SHAPIRO, B. J., TERRAT, Y., FORTIN, N., SUAVÉ, S., PRÉVOST, M.. Can Cyanobacterial Diversity in the Source Predict the Diversity in Sludge and the Risk of Toxin Release in a Drinking Water Treatment Plant? **Toxins (Basel)**, v. 13(1), pp. 25, 2021. DOI: 10.3390/toxins13010025

LAWSON, JOHN. Design and analysis of experiments with R. CRC Press Taylor ; Francis Group. **Broken Sound Parkway NW** , pp. 33487-2742, 2015.

LAWTON, L.A. ; ROBERTSON, P.K.J. ; ROBERTSON, R.F. ; BRUCE, F.G. The destruction of 2-methylisoborneol and geosmin using titanium dioxide photocatalysis. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 44(1), pp. 9-13, 2003.

LI, X., HUO, S., ZHANG, J., XIAO, Z., XI, B., LI, R.. Factors related to aggravated Raphidiopsis (cyanobacteria) bloom following sediment dredging in an eutrophic shallow lake. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 2, pp. 100014, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.es.2020.100014>

LI, S., TAO, Y., ZHAN, X.M., DAO, G.H., HU, H.Y. UV-C irradiation for harmful algal blooms control: A literature review on effectiveness, mechanisms, influencing factors and facilities. **Science of the Total Environment**, v. 723, pp. 137986, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137986>

LIU, G, FAN, C., ZHONG, J., ZHANG, L., DING, S. YAN, S. et al. Using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) modified clays to clean the Microcystis aeruginosa blooms in Lake Taihu, China. **Harmful Algae**, v.9, pp. 413-418, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2010.02.004>

MILLS, A., WANG, J., CROW, M. Photocatalytic oxidation of soot by P25 TiO<sub>2</sub> films. **Chemosphere**, v. 64, pp. 1032-1035, 2006. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.01.077

MIKLOS, DAVID B.; REMY, CHRISTIAN; JEKEL, MARTIN; LINDEN, KARL G.; DREWES, JÖRG E.; HÜBNER, UWE. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, pp. 118-131, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

NAVARRO, E., BAUN, A., BEHRA, R, HARTMANN, N.B., FILSER, J., MIAO, A-J. QUIGG, A., SANTOSCHI, P.H., SIGG, L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. **Ecotoxicology**, v.17, pp. 372-386, 2008.

PADISÁK, J., BORICS, G., GRIGORSKY, I., SARÓCZKI-PÍNTÉR, E.. Use of phytoplankton assemblages for monitoring ecological status of lakes within the water framework directive: the assemblage index. **Hydrobiologia** v. 553, pp. 1–14, 2006. DOI: 10.1007/s10750-005-1393-9

PAERL, H. W.; PAUL, V. J. Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria. **Water Research**, v. 46, pp. 1349-1363, 2012.

H.W. PAERL, R.S. FULTON. Ecology of harmful cyanobacteria. **Ecology of Harmful Algae**, pp. 95-109, 2006.

PESTANA, CARLOS J , EDWARDS, CHRISTINE , PRABHU, RADHAKRISHNA , ROBERTSON, PETER K.J , LAWTON, LINDA A. Photocatalytic degradation of eleven microcystin variants and nodularin by TiO<sub>2</sub> coated glass microspheres. *Journal of hazardous materials*, v. 300, pp.347-353, 2015.

PESTANA, C.J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L., OLIVEIRA, S., CARLOTO, I., LINHARES, H.P. **The effect of water treatment unit processes on cyanobacterial trichome integrity.** *Science of the Total Environment*, v. 659, pp.1403-1414, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.337>

PESTANA, C.J., HOBSON, P., ROBERTSON, P. J., LAWTON, L. A., NEWCOMBE, G. Removal of microcystins from a waste stabilisation lagoon: Evaluation of a packed-bed continuous flow TiO<sub>2</sub> reactor. *Chemosphere*, v. 245, pp.125575, 2020.

PESTANA, C.J., NORONHA, J. P., HUI, J., EDWARDS, C., NIMAL GUNARATNE, H.Q., IRVINE, J. T. S., ROBERTSON, P. K. J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L. A. Photocatalytic removal of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC7813 and four microcystins by TiO<sub>2</sub> coated porous glass beads with UV-LED irradiation. *Science of the Total Environment*, v. 745, pp. 141154, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141154>

PETTIT, S.L., RODRIGUEZ-GONZALEZ, L., MICHAELS, J.T. et al. Parameters Influencing the Photocatalytic Degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol Utilizing Immobilized TiO<sub>2</sub> . *Catal Lett*, v. 144, pp. 1460–1465, 2014. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10562-014-1281-x>

PIELOU, E. C. The measurement of diversity in different types of biological collections. *J Theor Biol*, v. 13, pp.131-144, 1966.

PINHO, L.X., AZEVEDO, J., BRITO, A., SANTOS, A., TAMAGNINI, P., VILAR, V.J.P., VASCONCELOS, V.M., BOAVENTURA, R.A.R. Effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. *Chem. Eng. J.*, v. 268, pp. 144-152, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.111>

PLANCHON, M., JITTAWUTTIPOKA, T., CASSIER-CHAUVAT, C., GUYOT, F., GELABERT, A., BENEDETTI, M. F., CHAUVAT, F., SPALLA, O. Exopolysaccharides protect *Synechocystis* against the deleterious effects of Titanium dioxide nanoparticles in natural and artificial waters. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 405, pp. 35-43, 2013.

RAY, J. G., SANTHAKUMARAN, P., KOOKAL, S. Phytoplankton communities of eutrophic freshwater bodies (Kerala, India) in relation to the physicochemical water quality parameters. *Environment, Development and Sustainability*, v. 23, pp.259–290, 2021 DOI: <https://doi.org/10.1007/s10668-019-00579-y>

REYNOLDS, C. S. (2006)a. The ecology of phytoplankton. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

REYNOLDS C. S. (2006)b. The Ecology of Freshwater Phytoplankton. Cambridge University Press, Cambridge.

SADIQ, I. M., SWAYAMPRAVA, D. N., ; CHANDRASEKARAN, A. M. Ecotoxicity study of titania (TiO<sub>2</sub>) NPs on two microalgae species: *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. *Ecotox. Environmental Safety*, v.74, pp. 1180–1187, 2011. DOI:10.1016/j.ecoenv.2011.03.006.

SERRÀ, A., PIP, P., GÓMEZ, E., PHILIPPE, L. Efficient magnetic hybrid ZnO-based photocatalysts for visible-light-driven removal of toxic cyanobacteria blooms and cyanotoxins. *Applied Catalysis B: Environmental.*, v. 268, pp.118745, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118745>

SHANNON, C.E., WEAVER, W. (1949). *The Mathematical Theory of Communication*. University of Illinois Press, Illinois, USA, 125 p.

SIMPSON, E. H. Measurement of diversity. *Nature*, v.163(4148), pp.688, 1949. DOI: <https://doi.org/10.1038/163688a0>.

SCHAEFER, A. M., YRASTORZA, L., STOCKLEY, N., HARVEY, K., HARRIS, N., GRADY, R., SULLIVAN, J., MCFARLAND, M., REIF, J.S., 2020. Exposure to microcystin among coastal residents during a cyanobacteria bloom in Florida. *Harmful Algae*.v. 92, 101769, 2020.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2020.101769>

SHI, W. TAN, W., WANG, L., PAN.,G. Removal of *Microcystis aeruginosa* using cationic starch modified soils. *Water Res.*, v. 97, pp. 19-25, 2016. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.029>

VIRIYATUM, R., BOYD, C. E.. Slow-release coated copper sulfate as an algicide for aquaculture. *J. World Aquacult. Soc.*, v. 47, pp. 667-675, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1111/jwas.12331>

VUORIO, K., MÄKI, A., SALMI, P. AALTO, S.L., TIIROLA, M. (2020). Consistency of Targeted Metatranscriptomics and Morphological Characterization of Phytoplankton Communities. *Front. Microbiol.*,v. 11 (96), pp.1-13, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.00096>

WANG, XIN, WANG XUEJIANG, ZHAO JIANFU, SONG JINGKE, WANG JIAYI, MA RONGRONG, M.J. Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO<sub>2</sub> expanded perlite floating composites. *Chemical Engineering Journal*,v. 320, pp.253–263, 2017. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.062>

WANG, B., SONG, Q., LONG, J., SONG, MI, W., BI, Y.Optimization method for *Microcystis* bloom mitigation by hydrogen peroxide and its stimulative effects on growth of chlorophytes. *Chemosphere.*, v. 228, pp. 503-512, 2019.

WANG, X. WANG, X. ,ZHAO, J. ,SONG, J. ,WANG, J. , MA, R. , MA, J.. Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO<sub>2</sub>/expanded perlite floating composites. *Chemical Engineering Journal*, v. 320, pp. 253-263, 2017.

WERNER, V.R. *Cyanophyceae/Cyanobacteria no Sistema de Lagoas e Lagunas da Planície Costeira do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil*. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, Brasil. 2002.

WILSEY, B. J., CHALCRAFT, D. R., BOWLES, C. M. ; WILLIG, M. R. Relationships among indices suggest that richness is an incomplete surrogate for grassland biodiversity. **Ecology**, v. 86(5), pp.1178-1184, 2005.

WILHM, J. L., ; DORRIS, G. T. Biological parameters for water quality criteria. **BioScience**, v.18(6), pp. 477–481, 1968.

WHITTAKER, R. H. Dominance and diversity in land plant communities. **Science**, v. 147, pp. 250–260, 1965.

WRIGHT, M. V., MATSON, C. W., BAKER, L. F., CASTELLON, B. T., WATKINS, P.S., KING, R. S. Titanium dioxide nanoparticle exposure reduces algal biomass and alters algal assemblage composition in wastewater effluent-dominated stream mesocosms. **Science of The Total Environment**, v. 626, pp. 357-365, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.050>

XIE, P., LIU, J.. Practical success of biomanipulation using filter-feeding fish to control cyanobacteria blooms: a synthesis of decades of research and application in a subtropical hypereutrophic lake. **Sci. World J.**, v.1, pp. 337-356, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1100/tsw.2001.67>

YANG, J., WANG, F., LV, J., LIU, Q., NAN, F., LIU, X., XU, L. XIE, S., FENG, J. The spatiotemporal contribution of the phytoplankton community and environmental variables to the carbon sequestration potential in an urban river. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, pp. 4814–4829, 2020.

YANG, Z., BULEY, R. P., FERNANDEZ-FIGUEROA, E. G., BARROS, M.U.G., RAJENDRAN, S., WILSON, A. E. 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](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.012).

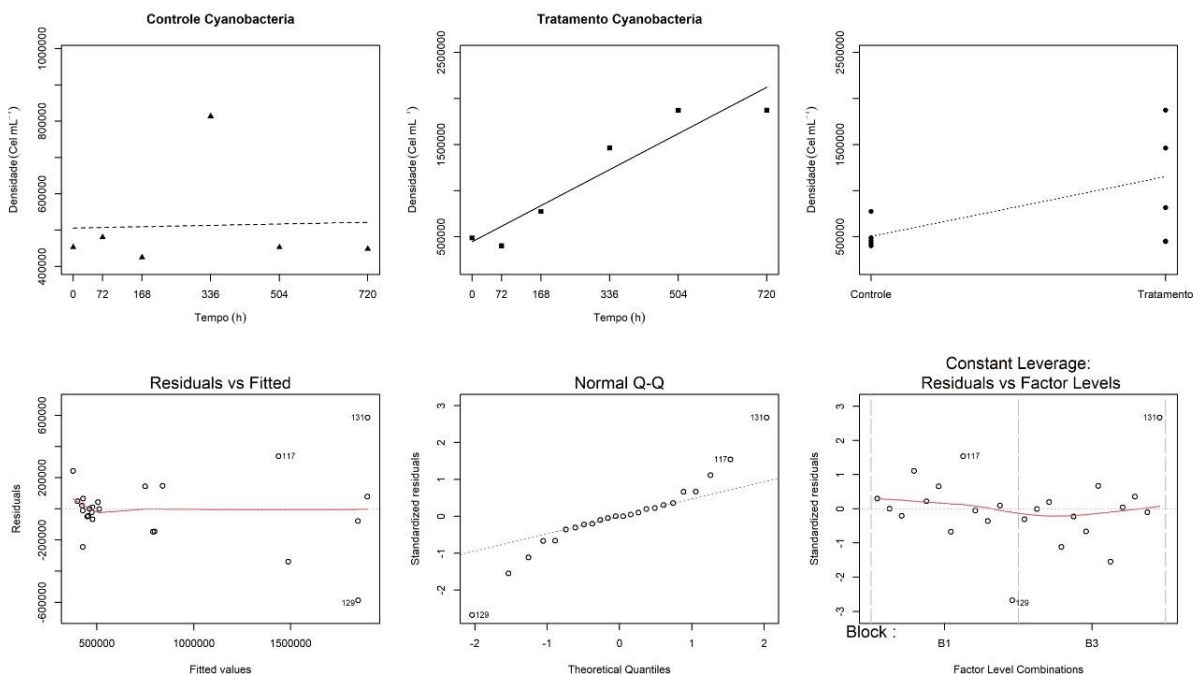
YEUNG, K. L., LEUNG, W. K., YAO, N., ; CAO, S. Reactivity and antimicrobial properties of nanostructured titanium dioxide. **Catalysis Today**, v.143, pp.218–224, 2009. DOI: [10.1016/j.cattod.2008.09.036](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.036).

YI, C. GUO, L. NI, L., LUO, C.. Silver carp exhibited an enhanced ability of biomanipulation to control cyanobacteria bloom compared to bighead carp in hypereutrophic Lake Taihu mesocosms. **Ecol. Eng.**, v.89, pp. 7-13, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.01.022>

ZHANG, X., MA, Y., TANG, T., XIONG, Y., DAI, R. Removal of cyanobacteria and control of algal organic matter by simultaneous oxidation and coagulation - comparing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) processes. **Science of the Total Environment**. v. 720, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137653>

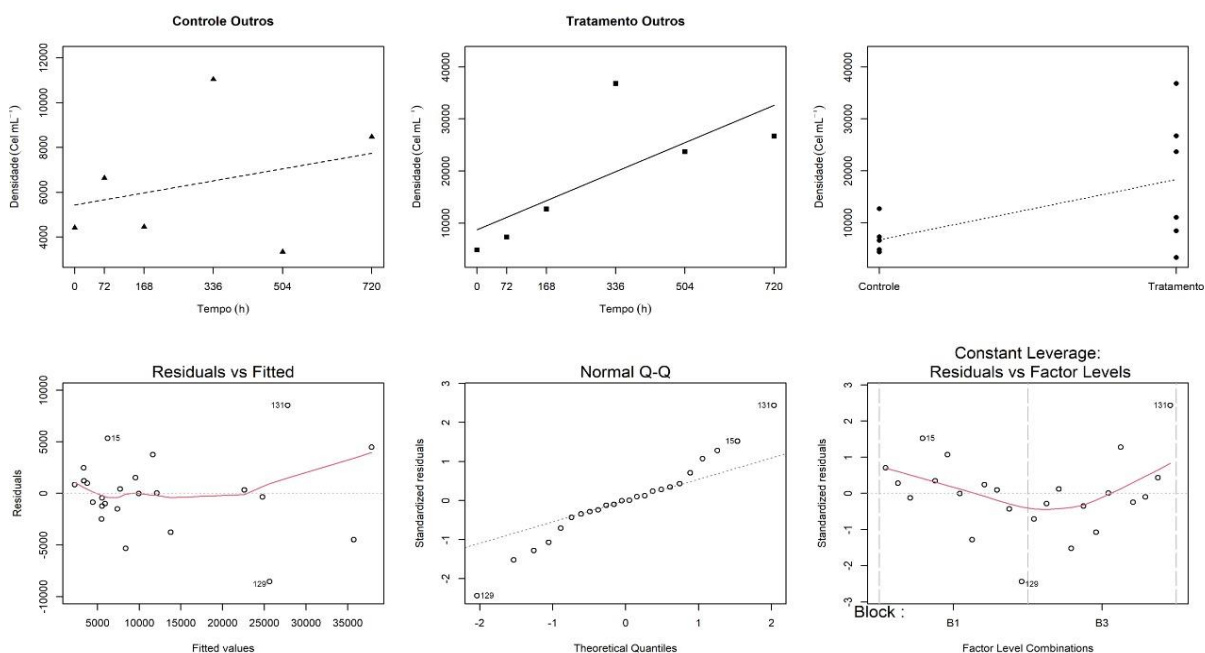
## APÊNDICE B- MATERIAL COMPLEMENTAR

Figura 1-Gráficos de análises da qualidade dos resíduos para os dados de densidade celular de cianobactérias



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

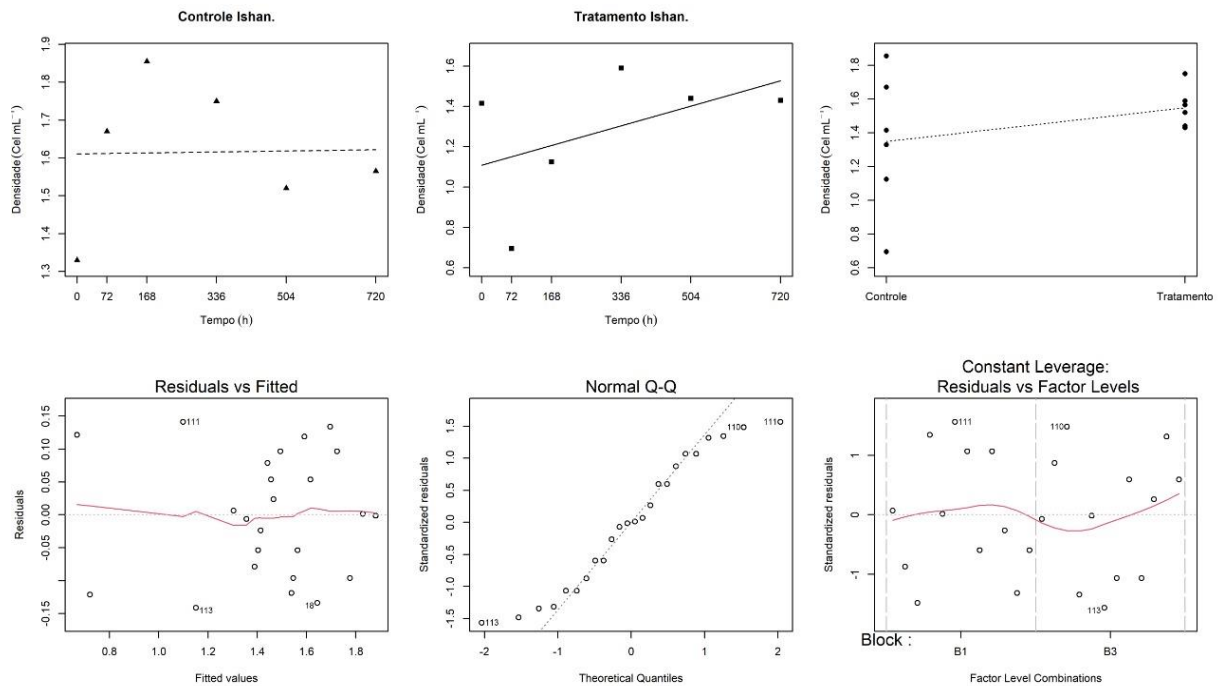
Figura 2 - Gráficos de análises da qualidade dos resíduos para os dados de densidade celular de outros (eucariotos).



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

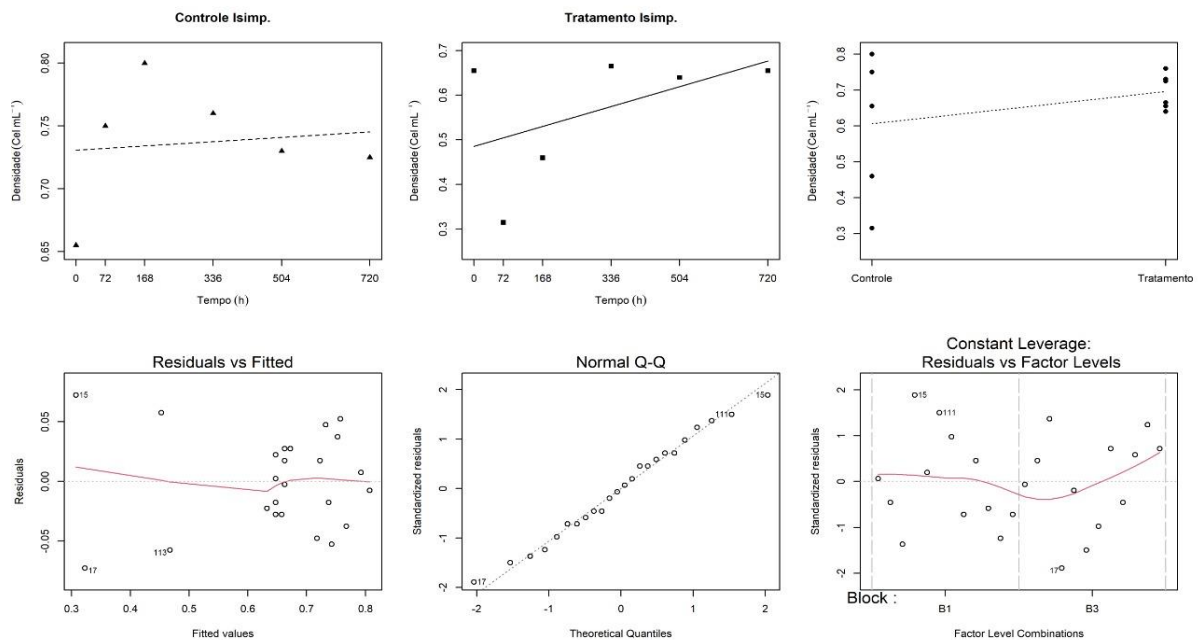


Figura 3 - Gráficos de análises da qualidade dos resíduos para os valores do índice de Shannon-Weaver.



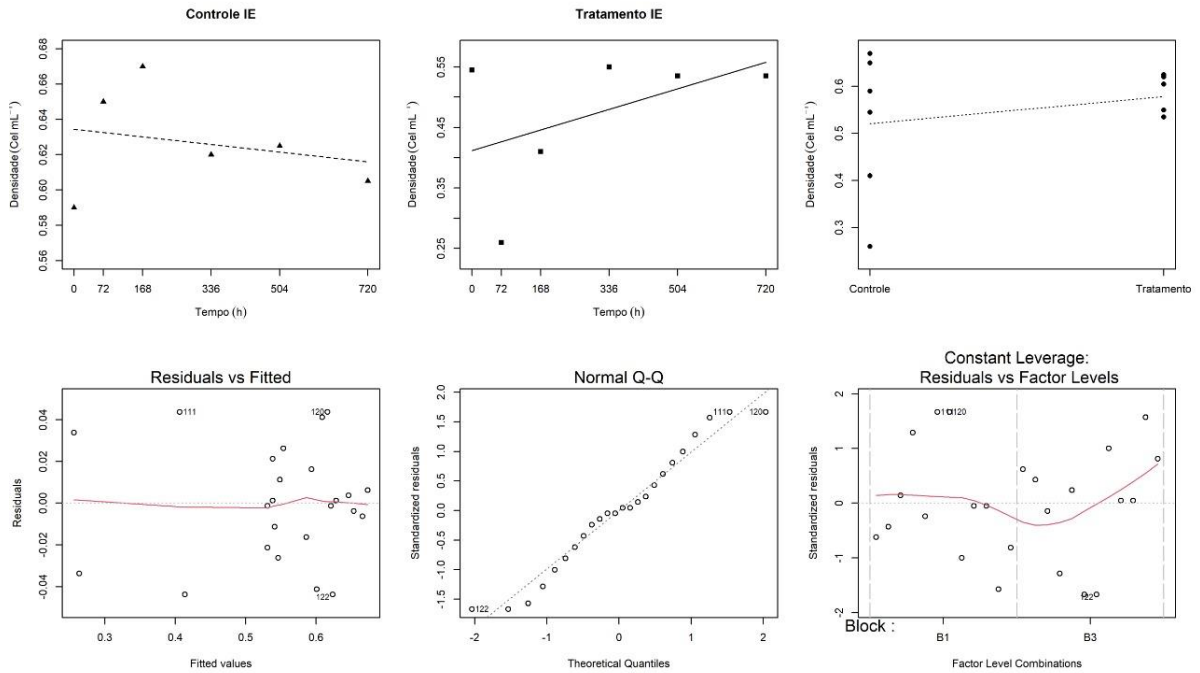
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 4 - Gráficos de análises da qualidade dos resíduos para os valores do índice de Simpson



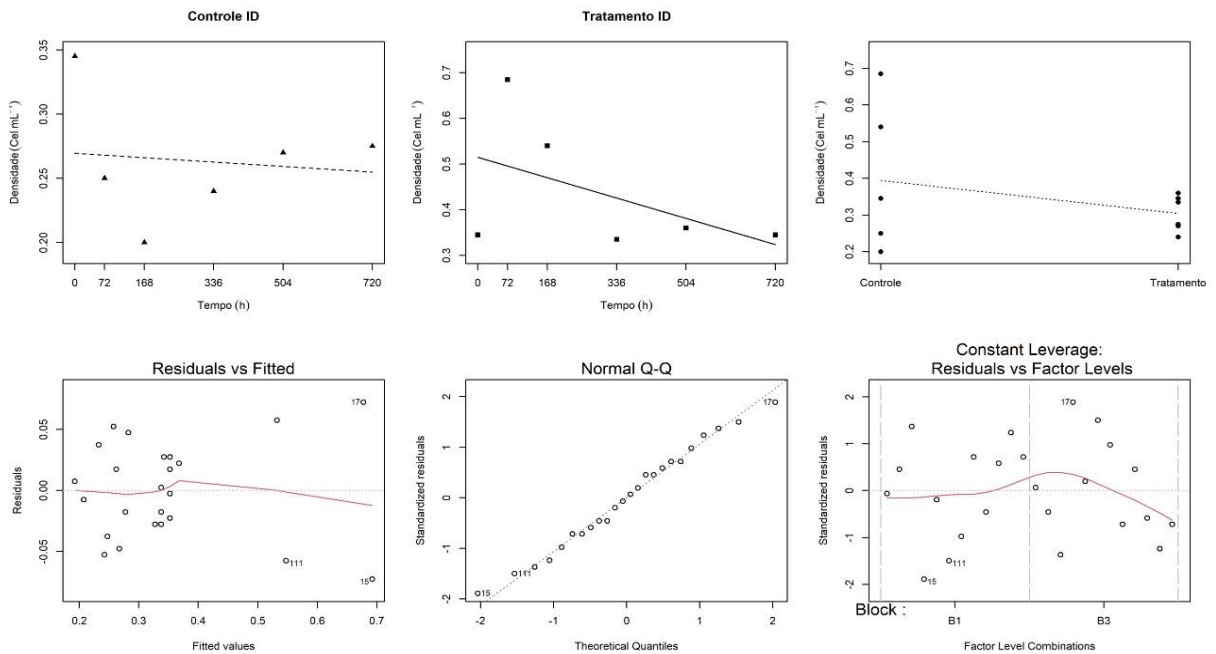
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 5 - Gráficos de análises da qualidade dos resíduos para os valores do índice de Equitabilidade de Pielou.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 6 - Gráficos de análises da qualidade dos resíduos para os valores do índice de dominância



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

### **CAPÍTULO III**

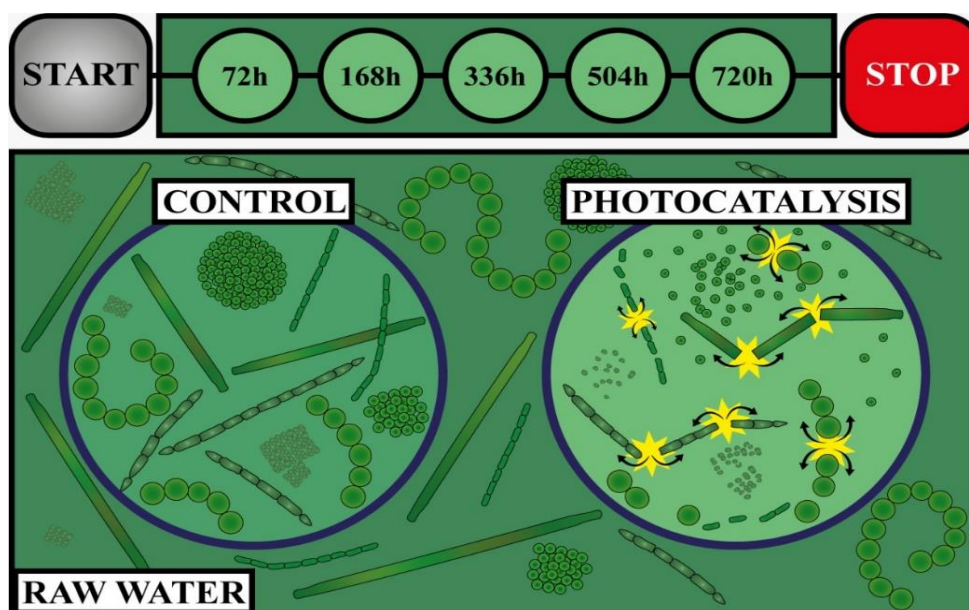
**Impacto do  $\text{TIO}_2/\text{UV}$  na integridade celular de algas e cianobactérias em reservatório eutrofizado do semiárido brasileiro.**

**IMPACTO DO TiO<sub>2</sub>/UV NA INTEGRIDADE CELULAR DE ALGAS E  
CIANOBACTÉRIAS EM RESERVATÓRIO EUTROFIZADO DO SEMIÁRIDO  
BRASILEIRO.**

**HIGHLIGHTS**

- A fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) promove lise de espécies de cianobactérias e algas.
- O tratamento com TiO<sub>2</sub>/UV atua de forma seletiva em espécies de cianobactérias e algas de acordo com a estrutura celular.

**GRAPHICAL ABSTRACT**



## RESUMO

Florações de cianobactérias têm sido associadas aos impactos nos usos múltiplos da água, a dificuldade de potabilização e aos riscos para a saúde humana e para o ecossistema aquático, sendo esta temática relatada constantemente em diversas partes do mundo. Desse modo, diversas pesquisas têm apresentado os processos oxidativos avançados (POAs) utilizando o dióxido de titânio e a iluminação UV como método eficiente para o tratamento de água *in situ* visando a mitigação de eventos de florações de cianobactérias e seus impactos. Na presente pesquisa foram avaliados os efeitos da ação do tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) aplicado em experimento em escala de mesocosmos na integridade celular de seis espécies/gêneros de cianobactérias (*Raphidiopsis raciborskii*, *Dolichospermum sp.*, *Geitlerinema sp.*, *Microcystis sp.*, *Pseudanabaena sp.* e *Planktothrix agardhii*) e quatro gêneros de algas (*Aulacoseira sp.*, *Coelomorom sp.*, *Fragilaria sp.* e *Monoraphidium sp.*) da água bruta de um reservatório localizado em uma região semiárida a qual apresentava uma proliferação de cianobactérias. A fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) apresentou impactos na integridade celular das espécies de algas e cianobactérias ao longo da aplicação do tratamento sendo possível observar os danos ocasionados nas membranas celulares com o uso do corante Eritrosina B. Cianobactérias e algas apresentaram variação quanto a resistência da sua membrana e manutenção da integridade celular quando expostas ao tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) nos diversos tempos analisados. No tempo de 72 horas as chances de células íntegras de cianobactérias filamentosas e algas são iguais (OR não significativo). Nos demais tempos as algas apresentaram maior chance de células íntegras do que as cianobactérias filamentosas. Dentre as espécies de cianobactérias avaliadas no estudo a *Planktothrix agardhii* apresentou-se como mais resistente em comparação ao grupo de organismos fitoplanctônicos que apresentou maior resistência ao tratamento (algas). A chance de células íntegras em ambos os grupos fitoplanctônicos avaliados apresentou maior redução após 336 h de tratamento. Portanto, caso venha-se a aplicar esse tratamento em escala real, as companhias de gerenciamento de recursos hídricos devem realizar avaliação da concentração de toxinas, mesmo que não tenha evento de floração de fitoplâncton, para ajustar os parâmetros operacionais adequados de modo a possibilitar, também, a oxidação desses componentes visando não ofertar riscos aos usuários.

**Palavras-chave:** Lise celular. Fotocatálise heterogênea. Tratamento *in situ*.

## ABSTRACT

Cyanobacterial blooms have been associated with impacts on multiple uses, difficulty in potabilization and risks to human health and aquatic ecosystems, and this theme is constantly reported in different parts of the world. Several studies have presented advanced oxidation processes (AOPs) using titanium dioxide and UV illumination as an efficient method for *in-situ* treatment of natural water, aiming to mitigate cyanobacterial bloom events and their impacts. In the current study, the effects of the UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment on the cell integrity of the six cyanobacterial species/genera (*Raphidiopsis raciborskii*, *Dolichospermum sp.*, *Geitlerinema sp.*, *Microcystis sp.*, *Pseudanabaena sp.* and *Planktothrix agardhii*) and four genera of algae (*Aulacoseira sp.*, *Coelomorom sp.*, *Fragilaria sp.* and *Monoraphidium sp.*) from a reservoir located in a semi-arid region showing a proliferation of cyanobacteria in a mesocosm-scale experiment were evaluated. Heterogeneous photocatalysis (UV/TiO<sub>2</sub>) presented impacts on the cell integrity of algae and cyanobacterial species throughout the application of the treatment and it was possible to observe the damage caused to cell membranes with the use of the dye Erythrosin B. Cyanobacteria and algae showed variation in resistance of its membrane and maintenance of cell integrity when exposed to UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment at the various times (0, 72, 168, 338, 504 and 720 h) analyzed. Within 72 hours, the chances of finding intact cells of filamentous cyanobacteria and algae are equal (OR not significant). In other times, algae had a greater chance of healthy cells than filamentous cyanobacteria. Among the cyanobacterial species evaluated in this study, *Planktothrix agardhii* was shown to be more resistant when compared to the group of phytoplankton organisms (algae) that showed greater resistance to treatment. The chance of healthy cells in both phytoplankton groups showed a greater reduction after 336 h of treatment. Therefore, if this treatment is to be applied on a full scale, the water resource management companies should carry out an assessment of the concentration of toxins, even if there is no phytoplankton blooming event, in order to adjust the appropriate operational parameters in order to allow the oxidation of these components in order to not offer risks to the users.

**KEYWORDS:** Cell lysis. Heterogeneous photocatalysis. In situ treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

Eventos de florações de cianobactérias são constantes em reservatórios artificiais localizados em regiões áridas e semiáridas tropicais (BARROS *et al.*, 2019), frequentemente compostas por espécies potencialmente produtoras de substâncias que atribuem sabor e odor (S & O) à água e toxinas que afetam a saúde humana e o ecossistema (SCHAEFER *et al.*, 2020, LI *et al.*, 2020, XIN *et al.*, 2020). As florações de cianobactérias têm ampliado os riscos e os custos das estações de tratamento de água (ETAs), tornando muitas vezes inviável o uso desses recursos hídricos do ponto de vista econômico e de saúde pública.

Diversos estudos (DE JULIO *et al.*, 2010, DREYFUS *et al.*, 2016, PESTANA *et al.*, 2019, OLIVEIRA *et al.*, 2021) relatam os riscos de danos e lise celular em cianobactérias e a baixa eficiência da remoção de metabólitos secundários dissolvidos ao longo das etapas das ETAs que utilizam tecnologias tradicionais (convencional ou ciclo completo, filtração direta e dupla filtração). Essa baixa eficiência cria a necessidade de se adotar pré ou pós-tratamentos como forma de viabilizar a utilização dos recursos hídricos afetados pelos processos de eutrofização.

Várias estratégias complementares de tratamento de água foram investigadas para remover cianobactérias e compostos contaminantes na água, incluindo a redução da densidade celular de cianobactérias através da aplicação de algicidas (KINLEY *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2020), utilização de sistemas de filtração com membranas (SILVA *et al.*, 2018; HUA *et al.*, 2020) e aplicação de processos oxidativos avançados - POAs (PINHO *et al.*, 2015; SERRÁ *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020).

Os POAs são sistemas reacionais em que o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) participa como principal agente com elevado poder oxidativo ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ). Esta espécie, produzida *in situ*, pode permitir a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental em tempos relativamente curtos (MIKLOS *et al.*, 2018). Os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem ser gerados através de reações utilizando oxidantes fortes, como ozônio ( $\text{O}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e a radiação ultravioleta (UV). Os POAs podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos nos quais os radicais são gerados com ou sem radiação. Os processos que recorrem a catalisadores sólidos são denominados heterogêneos enquanto que os restantes são homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FREITAS, 2008). Dentre as principais vantagens da utilização de POAs em relação a outros processos de tratamento e remediação de recursos hídricos eutrofizados estão: (I) a

capacidade de mineralização do poluente e não somente a transferência de fase; (II) a elevada capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis; (III) a possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento (pré ou pós-tratamento); (IV) as altas velocidades de reação; (V) a melhora das propriedades organolépticas da água e (VI) a possibilidade de remediação *in situ* (TEIXEIRA ; JARDIM, 2004).

Entre os semicondutores adotados nos POAs, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o mais utilizado devido à sua estabilidade química numa ampla faixa de pH. Sob irradiação ultravioleta A (UV-A), o  $\text{TiO}_2$  é ativado e forma espécies reativas de oxigênio (EROs), incluindo principalmente radicais  $\bullet\text{OH}$ , radicais superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) e radicais per-hidroxila ( $\text{HO}_2^{\bullet-}$ ), bem como banda de condução elétrons ( $e^-$ ) (HERRMANN; GUILLARD; PICHAT, 1993). O radical  $\bullet\text{OH}$  reage através da adição, abstração de hidrogênio e, menos frequentemente, abstração de elétrons (FOTIOU *et al.*, 2015).

Diversas pesquisas têm estudado, em pequena escala, a eficiência da fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), principalmente ao avaliar a degradação de compostos biodegradáveis e a mineralização de cianotoxinas e outros metabólitos secundários (ROBERTSON *et al.*, 2012; FOTIOU *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018). Entretanto, ainda se conhece pouco sobre os impactos dos tratamentos usando  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  na estrutura celular de espécies de cianobactérias e algas presentes em águas eutrofizadas naturais. Dessa forma, o presente trabalho busca apresentar os impactos na integridade celular de cianobactérias e algas em água bruta de um reservatório eutrofizado do semiárido brasileiro após a utilização de sistemas de tratamento *in situ* de fotocatalise heterogênea utilizando  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  em sistemas de mesocosmos.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Coleta de amostras

Foram realizadas coletas de amostras de água nos seguintes pontos: açude Gavião, ao lado da plataforma que ancorava os mesocosmos, e dentro de cada um dos mesocosmos controle e tratamento. As coletas ocorreram antes da ligação dos reatores (tempo 0) e nos tempos reacionais 72, 168, 336, 504 e 720 horas.

Todas as coletas foram realizadas pela manhã entre 9:00 e 11:00. Não foram observadas precipitações pluviométricas no período do experimento. Nessa etapa foi utilizado um coletor de fabricação própria que possibilitou a amostragem composta ao longo dos



diversos extratos da coluna d'água e em diferentes pontos no interior dos mesocosmos. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar e refrigeradas (4°C) visando minimizar a atividade microbiana e manter suas características originais até a execução do procedimento analítico.

## 2.2 Avaliação da integridade celular

Por se tratar de um experimento realizado com água bruta contendo aproximadamente 41 gêneros/espécies de fitoplâncton, optou-se por selecionar seis gêneros/espécies de cianobactérias (*Dolichospermum sp.*, *Geitlerinema sp.*, *Microcystis sp.*, *Planktothrix agardhii*, *Pseudanabaena sp.* e *Raphidiopsis raciborskii*) e quatro gêneros de algas (*Aulacoseira sp.*, *Coelomorom sp.*, *Fragilaria sp.* e *Monoraphidium sp.*). Dentre os critérios de seleção dos gêneros avaliados utilizou-se a variação de aspectos morfológicos e a recorrência e relevância desses organismos na composição da comunidade, além do fato de alguns gêneros de cianobactérias serem potencialmente produtoras de toxinas.

A integridade celular foi analisada utilizando método de coloração com eritrosina-B (Dynamics, Brasil). A eritrosina-B ( $C_{20}H_{6}I_4Na_2O_5$ ) é um corante biológico não-tóxico e que pode ser usado para identificar células vivas danificadas (MARKELOVA *et al.*, 2000; DIBARTOLOMEIS; MONE, 2004; CALOMENI; RODGERS, 2015; CLEMENTE *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021). Em uma célula com uma membrana intacta, a eritrosina B não é absorvida, mantendo sua aparência e coloração original. Por outro lado, em células com integridade comprometida, a eritrosina-B penetra e se acumula no citoplasma, apresentando uma cor rosa facilmente distinguível sob microscopia de luz (MARKELOVA *et al.*, 2000).

Nesse experimento buscou-se avaliar 30 células das espécies listadas anteriormente, selecionadas aleatoriamente para melhorar a representatividade de cada amostra. Nos casos em que a densidade celular foi drasticamente reduzida, foram contabilizadas o máximo possível de células de cada espécie/gênero presentes nas amostras de água.

## 2.3 Avaliação do número de células por tricoma

Para a contagem do número de células por tricomas de organismos filamentosos foram quantificados trinta filamentos selecionadas aleatoriamente para cada espécie do estudo com auxílio de um microscópio óptico (Olympus Optical, Model: Cx-31, USA), conforme

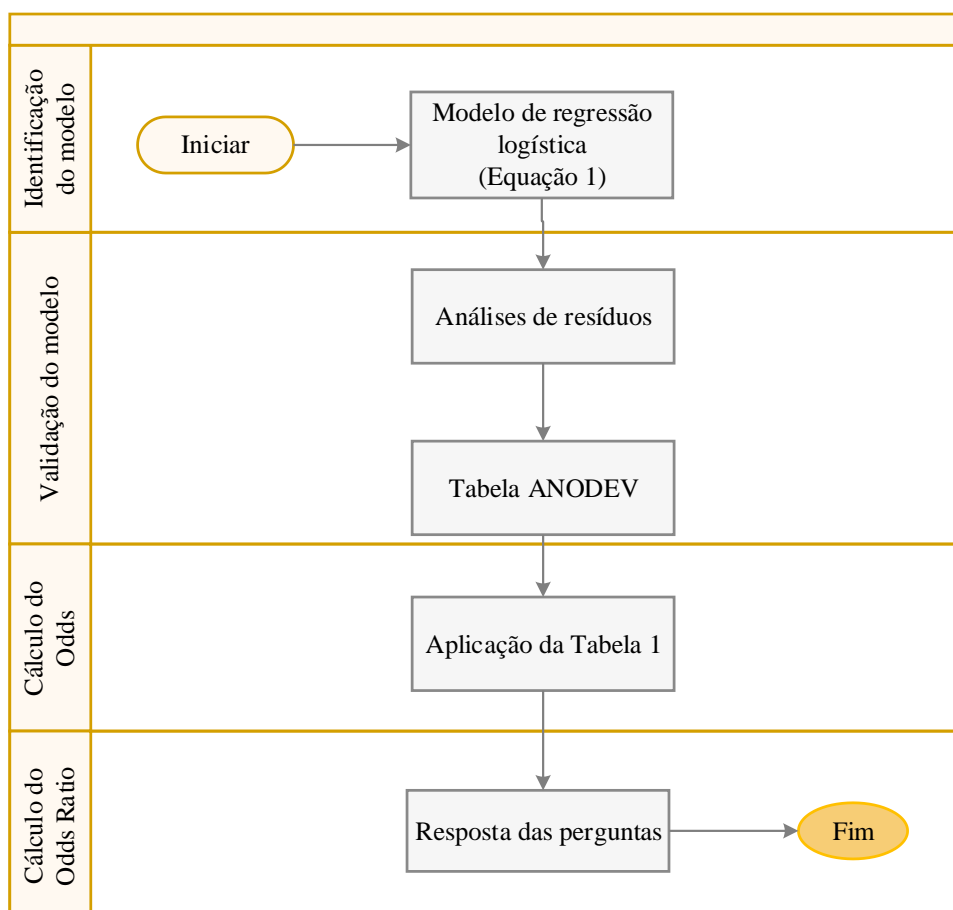
metodologia utilizada por Clemente *et al.*, (2020).

## 2.4 Análise estatística

### 2.4.1 Análise estatística dos dados de integridade celular de algas e cianobactérias

O tratamento estatístico utilizado seguiu o procedimento apresentado na Figura 1, segundo metodologia utilizada por Agresti (2012), Giolo (2017) e Clemente *et al.* (2020). Nas análises estatísticas realizadas foi utilizado o *software* RStudio, assumido um nível de significância de 5%.

Figura 1 - Procedimento utilizado nas análises estatísticas de integridade celular



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Considerou-se como variável resposta categórica e dicotômica **Integridade Celular** (“célula íntegra” ou “célula não íntegra”) e como variáveis independentes categóricas **Grupo fitoplactônico** (algas ou cianobactérias) e **Amostra** (água bruta, controle ou fotocatalise). Em todos os tempos analisados, a Equação (1) foi o modelo de regressão

logística utilizado para estimar as chances de células íntegras nos vários cenários ( $S_i$ ).

$$\ln[\hat{Odds}] = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_{GP}x_{GP} + \hat{\beta}_{Control}x_{Control} + \hat{\beta}_{Photocatalysis}x_{Photocatalysis} \quad (1)$$

Onde:

$\ln[Odds]$ : Logaritmo natural da chance estimada num dado cenário  $S_i$ , em que:

$$Odds = \frac{\text{Probabilidade estimada de células íntegras em } S_i}{\text{Probabilidade estimada de células não íntegras em } S_i} = \frac{\hat{p}(x_i)}{1 - \hat{p}(x_i)} \quad (2)$$

$X_i$ : variável independente (i: grupo fitoplanctônico, controle ou fotocatalise);

$\hat{\beta}_i$ : Coeficientes estimados de  $x_i$ .

A partir da Eq (1) foram avaliados os diversos condições experimentais ( $CE_i$ ) apresentadas para as variáveis independentes, conforme o procedimento de cálculo das chances, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições experimentais, seus objetivos e metodologia do cálculo da estimativa da chance de células íntegras

Condições experimentais	Objetivos	Procedimento do cálculo da chance						
		1ª			2ª	3ª	4ª	
		Definir os valores para cada variável independentes			Calcular a Eq (1)	Calcular a exponencial dos valores obtidos da Eq (1)	Calcular o intervalo de confiança da Odds com 95% de certeza	
	Grupo Fitoplancetônio	Amostras						
CE <sub>1</sub>	Estimar as chances de células íntegra de:	X <sub>GP</sub>	X <sub>Control</sub>	X <sub>Photocatalysis</sub>	ln[Odds]	Odds	C[95%]	
CE <sub>1</sub>	Cianobactérias na água bruta	0	0	0	$\beta_0$	$\exp[\beta_0]$		
CE <sub>2</sub>	Algas na água bruta	1	0	0	$\beta_0 + \beta_{GP}$	$\exp[\beta_0 + \beta_{GP}]$		
CE <sub>3</sub>	Cianobactérias no controle	0	1	0	$\beta_0 + \beta_{Control}$	$\exp[\beta_0 + \beta_{Control}]$		
CE <sub>4</sub>	Algas no controle	1	1	0	$\beta_0 + \beta_{GP} + \beta_{Control}$	$\exp[\beta_0 + \beta_{GP} + \beta_{Control}]$	$\exp[\sum \hat{\beta}_i \pm 1.96(\sum SE_i)]$	
CE <sub>5</sub>	Cianobactérias na fotocatalise	0	0	1	$\beta_0 + \beta_{Photocatalysis}$	$\exp[\beta_0 + \beta_{Photocatalysis}]$		
CE <sub>6</sub>	Algas na fotocatalise	1	0	1	$\beta_0 + \beta_{GP} + \beta_{Photocatalysis}$	$\exp[\beta_0 + \beta_{GP} + \beta_{Photocatalysis}]$		

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

A fim de elucidar as questões relacionadas aos impactos provocados na integridade celular dos componentes fitoplanctônicos ocasionados pelo isolamento da água bruta nas estruturas de mesocosmos e do tratamento com TiO<sub>2</sub>/UV foram montados cenários comparação com as condições experimentais. Desse modo, as análises estatísticas dos dados nos diversos cenários de comparações (Tabela 2) buscaram elucidar as questões apresentados a seguir:

Questão 1 - O isolamento por si só diminui a chance de células íntegras das amostras dos mesocosmos controle em relação a água bruta?

Questão 2 - A ação da fotocatalise diminui as chances de células íntegras em relação ao controle?

Questão 3 - Houve um maior impacto na integridade celular das cianobactérias que das algas ao longo do tempo de tratamento?

Tabela 2- Cenários específicos de comparação utilizados na avaliação estatística

$\hat{\sigma}_{R_i}$ Calc	Especificação de cenários de comparação	Objetivo	Responde a questão
$\hat{\sigma}_{R_1}$ $\exp[\hat{\beta}_{Control}]$	$\frac{CE_3}{CE_1}$ or $\frac{CE_4}{CE_2}$	Verificar se as chances de células integradas do controle são diferentes das de água bruta.	Questão 1
$\hat{\sigma}_{R_2}$ $\exp[\hat{\beta}_{Photocatalysis}] - \hat{\beta}_{Control}$	$\frac{CE_5}{CE_3}$ or $\frac{CE_6}{CE_4}$	Verificar se as chances de células íntegras no tratamento com fotocatalise são diferentes das do controle.	Questão 2
$\hat{\sigma}_{R_3}$ $\exp[\hat{\beta}_{Phyllum}]$	$\frac{CE_2}{CE_1}$ , $\frac{CE_4}{CE_3}$ or $\frac{CE_6}{CE_5}$	Verificar se as chances de células íntegras de algas são diferentes das de cianobactérias.	Questão 3

\*Nota: As diferenças podem ser um aumento (região R1 da Figura 2) ou decréscimo (região R2 da Figura 2). No caso da Região R3 não foram encontradas diferenças.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

#### 2.4.2 Análise estatística da avaliação de células por tricoma

Foram utilizados testes múltiplos de Wilcoxon para avaliar se houve diferenças quanto ao número de células nos tricomas das cianobactérias filamentosas nas diferentes condições experimentais. Para isso, a normalidade dos dados foi testada utilizando o teste de Shapiro-Wilk e, para reduzir as chances de obter resultados falso-positivos ao usar vários testes em pares, cada teste foi ajustado pelo método de Bonferroni, conforme realizado em estudo de Clemente *et al.*, (2020). No nível de

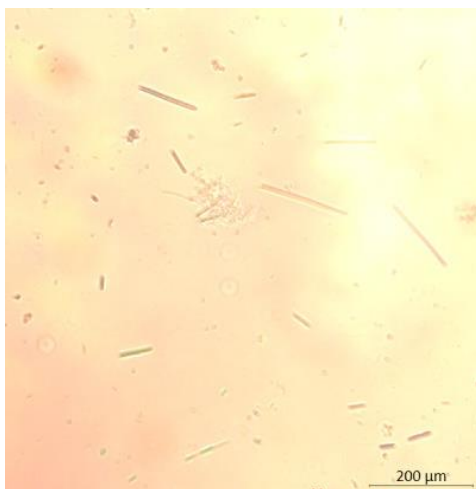
significância de 5% os tricomas apresentaram diferenças significativas nos números de célula quando  $p < 0,05$ . Foram utilizados gráficos Boxplot para identificar reduções ou aumentos no número de células por tricoma nos cenários em que foram observadas diferenças significativas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise da integridade celular de algas e cianobactérias.

Após análise dos resultados apresentados na Tabela 3 percebeu-se que ao longo do tempo o número médio e a probabilidade de organismos íntegros (Figura 2) variaram, comparando-se as amostras de água bruta com as dos controles, e estas com as amostras que receberam tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ). No entanto, tendências diferentes são observadas para cianobactérias e algas.

Figura 2– Amostra de componentes fitoplanctônicos submetidos a análise de integridade celular utilizando método eritrosina B.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Portanto, por meio dos gráficos do *Odds ratio* (OR) apresentados nas Figuras 3, 4 e 5, buscou-se quantificar essas tendências (de aumento ou de redução da razão de chances de organismos íntegros nas diferentes condições amostrais) e identificar se estas foram significativas ou apenas casualidades.

Tabela 3 – Média, desvio padrão e probabilidade de organismos íntegros ao longo do experimento

<i>Espécie</i>	<i>Condição experimental</i>	<i>Média, desvio padrão amostral e probabilidade de organismos íntegros</i>					
		<b>0 H</b>	<b>72 H</b>	<b>168 H</b>	<b>336 H</b>	<b>504 H</b>	<b>720 H</b>
<i>Cianobactérias</i>	Água bruta	175	132	157	146	255	91
		0,86	0,99	0,85	0,97	0,59	0,88
	Controle	292 (± 44,00)	61 (± 4,00)	89 (± 31,00)	119 (± 12,00)	184 (± 130,00)	99 (± 19,00)
		0,82	0,67	0,81	0,94	0,85	0,83
	Tratamento	267 (± 23,00)	21 (± 5,00)	45 (± 5,00)	115 (± 9,00)	105 (± 17,00)	122 (± 40,00)
		0,86	0,53	0,62	0,68	0,81	0,77
<i>Algas</i>	Água bruta	5	51	91	87	75	62
		1,00	0,96	1,00	1,00	0,98	0,95
	Controle	35 (± 6,00)	15 (± 4,00)	50 (± 14,00)	85 (± 36,00)	111 (± 50,00)	41 (± 3,00)
		0,91	0,79	0,91	0,96	0,97	0,86
	Tratamento	27 (± 8,00)	16 (± 24,00)	48 (± 17,00)	93 (± 21,00)	73 (± 60,00)	39 (± 5,00)
		0,93	0,86	0,77	0,93	0,93	0,91
<i>Planktothrix agardhii</i>	Água bruta	26	30	29	29	30	28
		0,87	1,00	0,97	0,97	1,00	0,93
	Controle	29 (± 0,58)	27 (± 2,08)	26 (± 1,00)	29 (± 0,00)	29 (± 0,57)	28 (± 1,00)
		0,98	0,89	0,87	0,97	0,96	0,93
	Tratamento	27 (± 2,00)	18 (± 1,52)	20 (± 1,15)	24 (± 2,51)	28 (± 1,52)	28 (± 2,30)
		0,90	0,61	0,68	0,79	0,94	0,92

Nota: Para as amostras de água bruta não foi o desvio-padrão pelo fato de apenas uma réplica ter sido coletada para essa condição experimental.

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

As Figuras 3A, 3B e 3C apresentaram os resultados dos conjuntos de gêneros/espécies de cianobactérias e algas em que foram analisadas as integridades celulares ao longo dos tempos do estudo realizando uma comparação entre as condições experimentais e entre os dois grupos de organismos. Os resultados dos OR calculados nas diferentes condições amostrais foram apresentados na Tabela 4.

Na Figura 3 a região abaixo da linha (OR =1) indica redução das chances de células íntegras, enquanto a região superior indica aumento. Se em um cenário qualquer o OR e a barra de erro, que representa seu intervalo de confiança, estão cruzando ou estão acima da linha, o efeito não pode ser considerado significativo. A mesma interpretação foi aplicada na análise dos gráficos apresentados nas Figuras 4 e 5. Vale destacar que a coloração das linhas indica a significância ou não dos resultados calculados de OR, sendo em preto os valores significativos e em cinza os considerados não significativos.



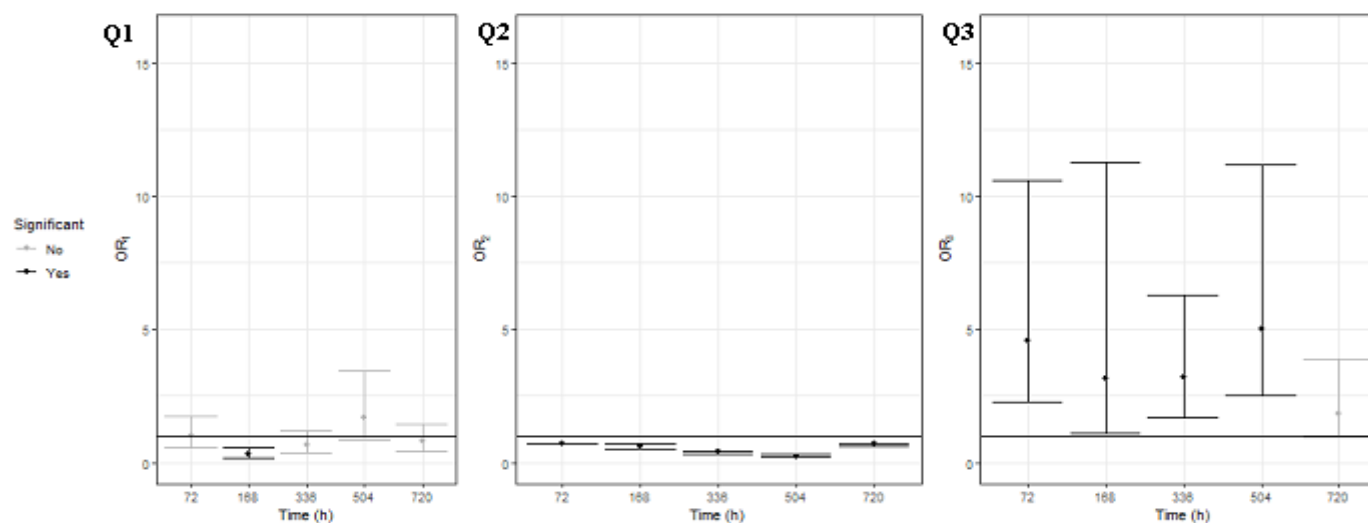
Tabela 4 – Valores de OR referentes a comparação das algas e cianobactérias estudados em diferentes cenários e tempos amostrais

<i>Tempo</i>	<i>OR1</i> <i>IC (95%)</i>	<i>OR2</i> <i>IC (95%)</i>	<i>OR3</i> <i>IC (95%)</i>
72 h	1,01 (0,59 – 1,73)	0,70 (0,50 -0,71)	4,57 (2,26 – 10,58)
168 h	0,33 (0,18 – 0,58)	0,40 (0,30 - 0,60)	3,14 (1,12– 11,25)
336 h	0,65 (0,36 – 1,20 )	0,40 (0,20 – 0,40)	3,20 (1,71 – 6,29)
504 h	1,67 (0,85 – 3,44)	0,20 (0,20 – 0,70)	5,01 (2,23 – 11,18)
720 h	0,79 (0,44 – 1,43)	0,70 (0,60 – 0,71)	1,85 (0,96 – 3,87)

Nota: OR1 - comparação dos cenários água bruta e mesocosmos controles (Q1), OR2 - cenário mesocosmos controle e mesocosmos tratamento (Q2), OR3 - Comparação da resistência dos gêneros/espécies de algas e cianobactérias (Q3).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 3 – Gráfico comparativo dos ORs das algas e cianobactérias estudados em diferentes cenários



Nota: A- comparação dos cenários água bruta e mesocosmos controles (Q1); B- cenário mesocosmos controle e mesocosmos tratamento (Q2); C- Comparação da resistência dos gêneros/espécies de algas e cianobactérias (Q3).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Os resultados apresentados na Figura 3A visam elucidar a questão do impacto na integridade celular das espécies de algas e cianobactérias após o isolamento das amostras de água bruta introduzida nos mesocosmos no tempo 0 horas do experimento.

Vale ressaltar que as amostras de água bruta que foram coletadas ao longo dos tempos experimentais variavam em suas características biológicas (qualitativas e quantitativas). Diante disso, para realização da avaliação dessa hipótese optou-se por considerar a amostra de água bruta do tempo 0 horas como referência de comparação com as demais amostras isoladas ao longo de todos os tempos experimentais analisados, tendo em vista que o reservatório apresenta usos consultivos constantes e renova seu volume através da interligação entre reservatórios no sistema de integração com o açude Castanhão.

Com base na figura 3A, observou-se que apenas no tempo 168 horas as chances de encontrar células íntegras sofreram uma redução em comparação com o controle. Com base na Tabela 4, o valor do OR para esse tempo foi de 0,33 o que representou uma redução de 67% ( $100 - 33\%$ ) das razões de chance. Para os demais tempos, os OR não foram significativos, indicando que as chances de células íntegras foram iguais na água bruta e nos mesocosmos controle. Não foi possível realizar comparação com os resultados obtidos para essa condição, tendo em vista a falta de estudos que avaliassem a integridade celular de organismos fitoplanctônicos em água bruta em experimentos utilizando mesocosmos.

Na Figura 3B buscou-se verificar se a fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) apresentava impactos na integridade celular das espécies de algas e cianobactérias ao longo da aplicação do tratamento. Com base nos resultados apresentados nessa figura, o tratamento foi efetivo para todos os tempos, uma vez que os OR e seus respectivos intervalos de confiança encontraram-se abaixo da linha ( $\text{OR}=1$ ). Assim, de modo geral, os organismos fitoplanctônicos avaliados nas amostras dos mesocosmos que receberam tratamento fotocatalítico apresentaram uma menor chance de manutenção da integridade celular do que no controle. Ademais, com exceção de 168 h e com base nos dados expostos na Figura 3A, os resultados não foram inflacionados pelo isolamento, indicando que foram apenas ocasionados pela ação fotocatalítica do  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .

Ao analisar os valores de OR (Tabela 4) da comparação de cenários controle e tratamento, apresentados na Figura 3B, notou-se que, ao longo dos tempos

experimentais, teve-se uma progressiva redução do OR o que indicou um aumento da eficácia do tratamento. Quanto aos impactos na integridade dos organismos fitoplanctônicos, o ponto ótimo do tratamento foi observado no tempo de 504 horas que apresentou 80% de redução (OR=0,20). No entanto, analisando o limite inferior do intervalo de confiança, deve-se considerar também o tempo de 336 horas, pois esse apresentou percentual de redução próximo ao do tempo de 504 horas.

Foi exposto em diversos estudos (ARUOJA *et al.*, 2009; SADIQ *et al.*, 2011; PESTANA *et al.*, 2020) que o tratamento utilizando o POA TiO<sub>2</sub>/UV tem apresentado efeito bactericida o qual tem sido geralmente atribuído aos danos das membranas celulares externas pelas EROs, principalmente os radicais •OH que promovem a peroxidação fosfolipídica e, finalmente, a morte celular (CHO *et al.*, 2005).

No presente estudo esse efeito, foi evidenciado pela redução do número de células íntegras de cianobactérias e algas nas análises utilizando o corante eritrosina B (Tabela 3) que possibilitou a visualização de danos nas membranas desses organismos. De acordo com Navarro *et al.*(2008) e Dalai *et al.*(2013), o efeito citotóxico do tratamento com TiO<sub>2</sub> em amostras contendo microalgas pareceu ser devido a danos na membrana, comprometimento do rendimento quântico efetivo do PS II e interrupção do ciclo celular.

Corroborando com as informações apresentadas anteriormente, Wang *et al.* (2017) mostraram em seus estudos que, quando expostas ao tratamento com POAs, o processo de destruição fotocatalítica de células pode ser dividido em três etapas:

1) Destruição fotocatalítica das paredes e membranas celulares. As EROs geradas pelo fotocatalisador podem causar danos irreversíveis à proteína da membrana, o que resulta no vazamento de eletrólitos, aumentando assim a condutividade da solução (YU *et al.*, 2010; POSPÍŠIL, 2012).

2) A fotocatalise aumenta a fotoinibição e a oxidação dos pigmentos. Depois que as paredes celulares são danificadas, as organelas celulares são expostas ao ambiente de estresse altamente oxidativo causado pela fotocatalise com intensidade excessiva de fótons (ASADA, 2006). As EROs fotocataliticamente geradas atacam os pigmentos e as proteínas ativas, inibindo assim a transferência de elétrons, o que aceleraria a morte das células algais;

3) Degradação fotocatalítica de produtos metabólicos. Durante o processo de morte das células de cianobactérias, os produtos metabólicos, seriam liberados na

água. O fotocatalisador flutuante pode adsorver esses produtos através da estrutura porosa e degradá-los em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> pela poderosa oxidabilidade das EROs.

Adicionalmente, segundo Sendra *et al.*(2017), a extensão e o tipo de dano dependem das características físicas e químicas das partículas contendo TiO<sub>2</sub> (tamanho, carga, formas cristalinas e formas de revestimento) e dos fatores ambientais (força iônica, pH e materiais orgânicos dissolvidos que governam sua biodisponibilidade e reatividade) ( GONZALEZ *et al.*, 2008 ; LIU *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2014 ) além da composição e resistência da comunidade fitoplânctonica.

É importante destacar que, para as condições ambientais testadas, o tratamento apresentou resposta com danos celulares nas estruturas, fato que pode implicar numa possível exposição de conteúdos intracelulares como toxinas e metabólitos secundários na água, reduzindo sua qualidade e implicando na necessidade de estudos para a avaliação das fases destacadas no estudo de Wang *et al.* (2017) levando em consideração fatores operacionais adicionais como os propostos por Sendra *et al.* (2017).

Vale ainda destacar que a variação da qualidade da água do reservatório bem como as condições ambientais, dosagens e intensidade luminosa poderiam gerar resultados diferentes, sugerindo a necessidade da ampliação do desenvolvimento de estudos científicos de forma a expandir o entendimento dos efeitos da utilização desse tratamento em águas naturais eutrofizadas.

Com base na Figura 3C, identificou-se que houve um maior impacto na integridade celular dos gêneros/espécies de cianobactérias que dos gêneros de algas avaliadas ao longo do experimento. Com exceção do tempo 720 horas, o tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) afetou mais cianobactérias que as algas.

Nesse cenário de comparação observou-se que, se considerados os valores de intervalos de confiança (IC) (Figura 3 – Tabela 4), as chances de encontrar algas íntegras é mais que 11 vezes maior que de encontrar cianobactérias íntegras variando ao longo dos tempos experimentais. No tempo 720 horas, provavelmente por uma redução na intensidade luminosa no decorrer do experimento, foi observado uma alteração na tendência de crescimento do *OR*, fato que implica que as chances de algas e cianobactérias intactas foram iguais.

Efeitos semelhantes foram observados em experimentos com NPs de TiO<sub>2</sub> em combinação com luz UV (370 nm) que mostrou inativar as cianobactérias *Anabaena*

*sp.*, *Microcystis sp.* e a diatomácea *Melosira sp.* (KIM; KEE, 2005). *Anabaena sp.* e *Microcystis sp.* perderam sua atividade fotossintética, além disso a cadeia de células de *Anabaena sp.* e as colônias de células de *Microcystis sp.* foram completamente separadas em um formato esférico individual. No caso da *Melosira sp.*, foi obtida uma eficiência de inativação fotocatalítica um pouco menor, que se acreditava ser devido à presença da parede siliciosa inorgânica ao redor de suas células.

Similar a isso, as observações relatadas nos estudos de Pinho *et al.* (2015) e Wang *et al.* (2017) evidenciaram também uma redução ou perda total da bainha mucilaginosa promovendo uma completa separação das células. Ademais, esse comportamento também foi observado qualitativamente na presente pesquisa, principalmente nas espécies *M. aeruginosa* e *Dolichospermum sp.* (anteriormente denominada *Anabaena sp.*). Além disso, notou-se maiores danos nas estruturas celulares de algas e cianobactérias além de aumento dos percentuais de lise nos tempos amostrais 72 e 168 horas, onde havia uma densidade celular mais elevada, fato também relatado pelos estudos que apresentam danos nas estruturas celulares em curtos períodos reacionais.

Além dos efeitos relados anteriormente, Wang *et al.* (2017) em experimentos com células de cultivo de *Microcystis aeruginosa* verificaram que, durante o processo fotocatalítico, a densidade celular diminuiu rapidamente no início devido à adsorção de células pelos fotocatalisadores. Quando a densidade celular foi reduzida para um nível baixo, as curvas de crescimento se estabilizaram gradualmente.

Estudos afirmaram que estes resultados ocorrem pelo fato de que as NPs de  $\text{TiO}_2$  sob irradiação produzem portadores de carga. A reação dos orgânicos da parede celular com  $\text{h}^+$  conduz para a formação de radicais livres. Os lipopolissacarídeos (LPS) competem na eliminação de  $\text{h}^+$  com a reação de recombinação de  $\text{h}^+$  com  $\text{e}^-$ , o que leva a formação de radicais orgânicos iniciando a cadeia radical peroxidação de moléculas orgânicas na superfície (LIU *et al.*, 2010). Portanto, os radicais são considerados a causa dos danos na bicamada fosfolipídica e LPS devido a peroxidação (LU *et al.*, 2015).

O intenso impacto na integridade das espécies de cianobactérias avaliadas quando expostas ao tratamento utilizando fotocatalise ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) nos tempos analisados deve ser uma grande preocupação para as empresas de gerenciamento de recursos hídricos, pois muitos autores relataram que esses gêneros são potencialmente produtores

de geosmina (trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol), MIB (2-metilisborneol) e cianotoxinas, como saxitoxina, microcistina, cilindrospermopsina, anatoxina-a e guanitoxina (CARMICHAEL ; BOYER, 2016; LI *et al.*, 2016; PAERL *et al.*, 2016; PEREYRA *et al.*, 2017; CHERNOVA *et al.*, 2019; FIORE *et al.*, 2020).

Dessa forma, faz-se necessário a ampliação de estudos para a definição de uma modelagem adequada para a aplicação deste pré-tratamento *in situ* tendo em vista a dinâmica de usos, as características hidráulicas e hidrológicas do reservatório para a possibilidade de uma aplicação segura, de forma a viabilizar um tempo de contato que possibilite a destruição celular e a oxidação completa das possíveis cianotoxinas e metabólitos secundários liberados após os danos na integridade celular destes organismos.

Outro aspecto que deve ser ponderado quanto a aplicação da fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV) em tratamento *in situ* são os danos provocados em espécies de algas, conforme observado nesse estudo, tendo em vista que as algas, componentes do fitoplâncton, desempenham um papel importante na regulação da fixação fotossintética de carbono (Yang *et al.*, 2020), dentre outros processos ambientais, impactando, assim, as redes alimentares aquáticas.

Como a água bruta avaliada apresentava composição de aproximadamente 90% de espécies de cianobactérias filamentosas, verificou-se como esse grupo se comporta em relação às algas. De acordo com a Figura 4A, percebe-se uma tendência similar das análises que compararam os impactos do isolamento nos grupos de todas cianobactérias e algas analisadas (Figura 3A) para os tempos de 504 h e 720 h.

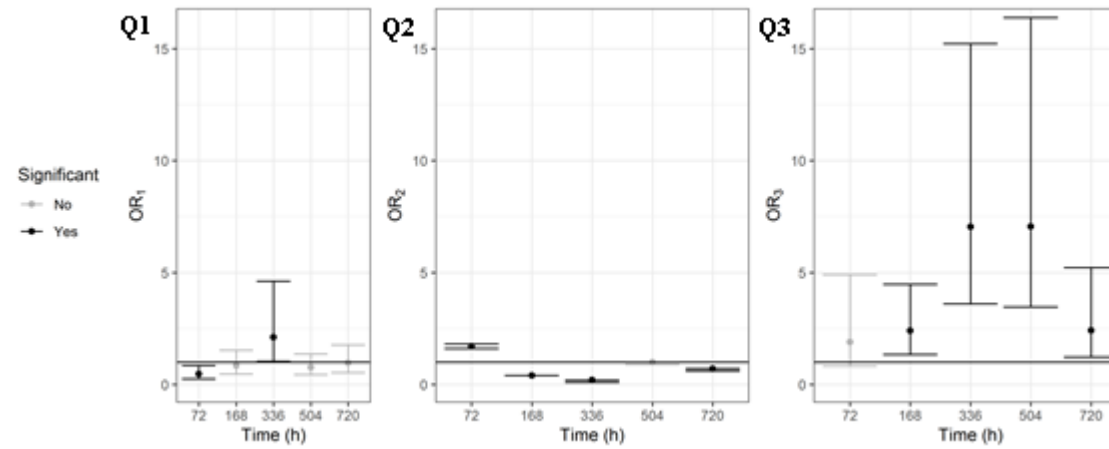
Tabela 5 - Valores de OR referentes a comparação das algas e cianobactérias filamentosas estudados em diferentes cenários e tempos amostrais.

<i>Tempo</i>	<i>OR1</i> <i>IC (95%)</i>	<i>OR2</i> <i>IC (95%)</i>	<i>OR3</i> <i>IC (95%)</i>
72 h	0,46 (0,25 – 0,85)	1,70 (1,60 – 1,80)	1,82 (0,82 – 4,91)
168 h	0,84 (0,46 – 1,53)	0,40 (0,40 - 0,40)	2,46 (1,34 – 4,47)
336 h	2,11 (1,03 – 4,62)	0,20 (0,10 – 0,20)	7,05(3,60 – 15,23)
504 h	0,77 (0,44 – 1,36)	1,0 (0,90 – 1,0)	7,06 (3,47– 16,40)
720 h	0,97 (0,53 – 1,77)	0,70 (0,60 – 0,70)	2,46 (1,23 – 5,22)

Nota: OR1 - comparação dos cenários água bruta e mesocosmos controles (Q1), OR2-cenário mesocosmos controle e mesocosmos tratamento (Q2), OR3-Comparação da resistência dos gêneros/espécies de algas e cianobactérias filamentosas (Q3).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 4 – Gráfico comparativo dos ORs das algas e cianobactérias filamentosas estudados em diferentes cenários.



Nota: A- comparação dos cenários água bruta e mesocosmos controles (Q1); B- cenário mesocosmos controle e mesocosmos tratamento (Q2); C- Comparação da resistência dos gêneros/espécies de algas e cianobactérias filamentosas (Q3).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).



Para tempos menores do que 338 h, quando comparados o comportamento do grupo de cianobactérias filamentosas e algas, o isolamento exerceu nessas cianobactérias um tendência de aumento de chance de células íntegras ao longo do tempo. Partindo de uma redução (OR = 0,46) superior a 50% no tempo 72 horas, para uma de estabilidade no tempo 168 hrs com OR não significativo e um aumento superior a 2 vezes as chances de células íntegras no tempo de 338 h (Tabela 5).

Quando analisada a Figura 4B, notou-se que o tratamento necessita de mais tempo para reduzir as chances de células íntegras das cianobactérias filamentosas analisadas. No tempo 72 h, o tratamento aumentou 1,7 vezes as chances de células íntegras desse grupo de cianobactéria. Esse fato pode ser justificado pela redução global das chances dos organismos íntegros no meio, conforme observado na Figura 3B. Porém, com o passar do tempo (72 h - 336 h), mesmo havendo um favorecimento pelo isolamento (4A), o tratamento conseguiu reduzir as chances de células íntegras até o valor máximo em torno de 80% (OR= 0,2) em 336 h, conforme a Tabela 5.

Ao avaliar o gráfico 4C verificou-se que até o tempo 72 horas as chances de células íntegras de cianobactérias filamentosas e algas eram iguais (OR não significativo). Nos demais tempos as algas apresentaram maior chance de células íntegras de que as cianobactérias filamentosas, até 16 vezes, levando-se em consideração o limite superior do intervalo de confiança apresentado na Tabela 5. Esse resultado reforça que, apesar de ambos os grupos de organismos fitoplanctônicos tenham sofridos danos após a exposição ao tratamento fotocatalítico, a intensidade desse dano variou entre os grupos.

Pesquisas relataram recentemente, que a agregação de NPs de TiO<sub>2</sub> destruiu as membranas celulares e as paredes celulares das algas (LI *et al.*, 2015; GALLETTI *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016). Relatos de estudos realizados por Hong *et al.* (2005), Aruoja *et al.* (2009), Gladis Franziska (2011), Planchon *et al.* (2013) e Graziani *et al.* (2013) trouxeram informações sobre o efeito das NPs de TiO<sub>2</sub> em algas aeroterrestres, algas verde-azuladas de água doce e microalga marinha apresentando os impactos na integridade celular, redução da taxa de crescimento celular, estresse oxidativo e a absorção na membrana celular após exposição destes organismos ao processo fotocatalítico com TiO<sub>2</sub>.

Vale ressaltar ainda que não foram encontrados na literatura estudos que apresentassem os impactos de reações fotocatalíticas (TiO<sub>2</sub>/UV) em experimentos com

os gêneros de algas abordados nessa pesquisa. Este fato impossibilitou a realização de comparações mais aprofundadas com os resultados obtidos. Entretanto efeitos similares aos estudos apresentados com análises dos impactos na integridade celular das algas foram observados nas espécies *Aulacoseira sp.*, *Coelomorom sp.*, *Fragilaria sp.* e *Monoraphidium sp.* selecionados na presente pesquisa, com impactos significativos em alguns componentes desse grupo fitoplanctônico (Figura 4C) apesar de se apresentarem mais resistentes que as cianobactérias filamentosas.

No decorrer do experimento observou-se diferenças entre as espécies de cianobactérias e algas quanto a manutenção da integridade celular após a exposição ao tratamento fotocatalítico. Dentre as espécies analisadas no estudo, a *Planktothrix agardhii* apresentou-se como a espécie com maior resistência ao tratamento *in situ* (TiO<sub>2</sub>/UV) de acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.

A *Planktothrix agardhii* (Gomont) Anagnostidis; Komàrek é encontrada comumente em água doce de áreas temperadas e tropicais. Essa espécie pode ter efeitos adversos na saúde humana e animal, pois produz toxinas – microcistinas (CHOMERAT *et al.*, 2007), cilindropermopsina e anatoxina a (WIEGAND; PFLUGMACHER, 2005) - além de alterar as funções ecossistêmicas e a biodiversidade dos lagos (DJEDIAT *et al.*, 2020).

Apesar da importância ecológica e sanitária dessa espécie poucos estudos avaliaram os danos provocados por tratamentos químicos na sua estrutura celular. Desse modo, o presente estudo optou em realizar uma avaliação da espécie de cianobactéria mais resistente (*Planktothrix agardhii*) em comparação ao grupo de organismos fitoplanctônicos que apresentou maior resistência (algas) ao tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV). Os resultados dessa análise encontram-se apresentados na Figura 5.

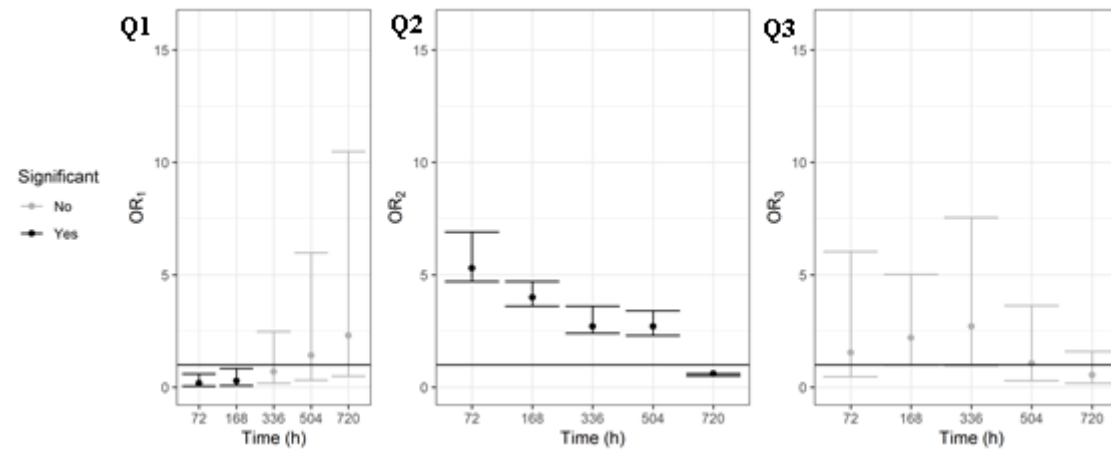
Tabela 6 - Valores de OR referentes a comparação das algas e *Planktothrix agardhii* estudadas em diferentes cenários e tempos amostrais

<i>Tempo</i>	<i>OR1</i> <i>IC (95%)</i>	<i>OR2</i> <i>IC (95%)</i>	<i>OR3</i> <i>IC (95%)</i>
72 h	0,18(0,05 – 0,59)	5,50 (4,70 – 6,90)	1,54 (0,47 – 6,03)
168 h	0,27(0,07-0,83)	3,70 (3,70 – 4,70)	2,23 (0,98 – 5,02)
336 h	0,69(0,17-2,48)	2,70 (2,50 – 3,60)	2,72 (0,96 – 7,55)
504 h	1,41(0,31 – 5,98)	2,70 (2,50 – 3,30)	1,06 (0,29 – 3,63)
720 h	2,30(0,49 – 10,49)	0,60 (0,40 – 0,60)	0,54 (0,17 – 1,59)

Nota: OR1 - comparação dos cenários água bruta e mesocosmos controles (Q1), OR2 - cenário mesocosmos controle e mesocosmos tratamento (Q2), OR3 - Comparação da resistência dos gêneros/espécies de algas e *Planktothrix agardhii* (Q3).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 5 - Gráfico comparativo dos ORs da espécie *Planktothrix agardhii* e algas estudados em diferentes cenários.



Nota: A- comparação dos cenários água bruta e mesocosmos controles (Q1); B- cenário mesocosmos controle e mesocosmos tratamento (Q2); C- Comparação da resistência dos gêneros/espécies de algas e *Planktothrix agardhii* (Q3).

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao avaliar o impacto do isolamento, notou-se que a *Planktothrix agardhii* e as espécies de algas analisadas neste cenário (Figura 5A) sofreram impactos significativos nos tempos 72 e 168 h (OR 0,18 e 0,26, respectivamente). Nos demais tempos avaliados no presente estudo não foram observadas diferenças significativas.

Na Figura 5B notou-se que as espécies analisadas nesse cenário apresentaram aumento de chance de ter células íntegras até o tempo de 720 h. Dessa forma, percebeu-se que o tratamento demora mais tempo para atuar nesses organismos quando comparado aos demais gêneros de cianobactérias avaliados nesse estudo.

Desse modo, se o reservatório apresentar dominância dessa espécie, é necessário um maior tempo de contato com o tratamento para garantir a efetividade da fotocatalise. Tendo em vista que se faz necessário, além da promoção do dano celular, também a oxidação dos conteúdos intracelulares liberados. Embora os valores de OR tenham apresentado uma queda ao longo dos tempos experimentais até 720 h as chances de encontrar células íntegras são maiores nos mesocosmos controle. Também foi possível verificar que as espécies analisadas nesse cenário apresentaram resistências similares ao tratamento.

Em estudo realizado por Zhang *et al.* (2020), visando avaliar o papel funcional de florações de *Planktothrix sp.* em ambientes aquáticos através de uma análise guiada pelo genoma de dessa espécie, apresentou dentre os resultados que, como microrganismos fixadores de carbono, as cepas isoladas de *Planktothrix sp.* desempenharam um papel crítico na transformação do carbono atmosférico em carbono orgânico - o pool de carbono disponível dos corpos de água. Certas cepas *Planktothrix sp.* possuem estilo de vida diazotrófico, podendo fornecer caminhos valiosos para essa espécie atingir o equilíbrio dentro da comunidade. Desse modo, os fatores apresentados por Zhang *et al.* (2020) podem ter auxiliado na maior resistência e adaptabilidade dessa espécie aos estresses promovidos pelo isolamento da água bruta nos mesocosmos e posteriormente o tratamento utilizando fotocatalise (TiO<sub>2</sub>/UV).

É importante ressaltar que não foram encontrados estudos avaliando o impacto da exposição da espécie *Planktothrix agardhii* aos tratamentos fotocatalíticos, fato que dificulta a comparação do comportamento observado neste estudo.

### **3.2 Avaliação da redução de números de células por tricomas em cianobactérias filamentosas.**

De modo a ampliar a avaliação dos danos provocados pelo tratamento fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) nos gêneros de cianobactérias filamentosas foram realizadas as quantificações do número de células por tricoma, conforme apresentado a seguir no Tabela 7 e na Figura 6.

Tabela 7 - Mediana, média, desvio padrão do número de células por tricoma dos gêneros de cianobactérias filamentosas avaliadas no estudo ao longo do experimento.

(continua)

<i>Condição experimental</i>	<i>Espécie</i>	<i>Tempo</i>						
		0h	72H	168H	336H	504H	720H	
Água bruta	<i>Raphidiopsis raciborskii</i>	19	12	11	13	10	11	
		23 (± 13,91)	13 (± 4,05)	12 (± 4,04)	13 (± 4,35)	11 (± 3,14)	11 (± 4,69)	
Mesocosmos controle		14	13	12	13	12	13	
		15 (± 4,55)	13 (± 3,37)	13 (± 3,92)	14 (± 4,97)	13 (± 4,02)	13 (± 5,16)	
Mesocosmos Tratamento		14	9	11	15	14	15	
		15 (± 6,16)	9 (± 5,66)	11 (± 4,50)	16 (± 6,08)	15 (± 4,86)	15 (± 6,63)	
Água bruta		<i>Dolichospermum sp.</i>	29	32	26	17	17	12
			32 (± 23,04)	33 (± 18,09)	30 (± 21,05)	25 (± 26,77)	25 (± 26,69)	15 (± 13,69)
Mesocosmos controle			30	24	15	13	15	14
			35 (± 22,69)	30 (± 21,54)	19 (± 13,49)	20 (± 19,65)	20 (± 17,38)	20 (± 17,86)
Mesocosmos Tratamento			27	6	15	13	21	16
			33 (± 22,39)	8 (± 6,04)	24 (± 23,99)	16 (± 13,74)	26 (± 22,91)	23 (± 19,39)

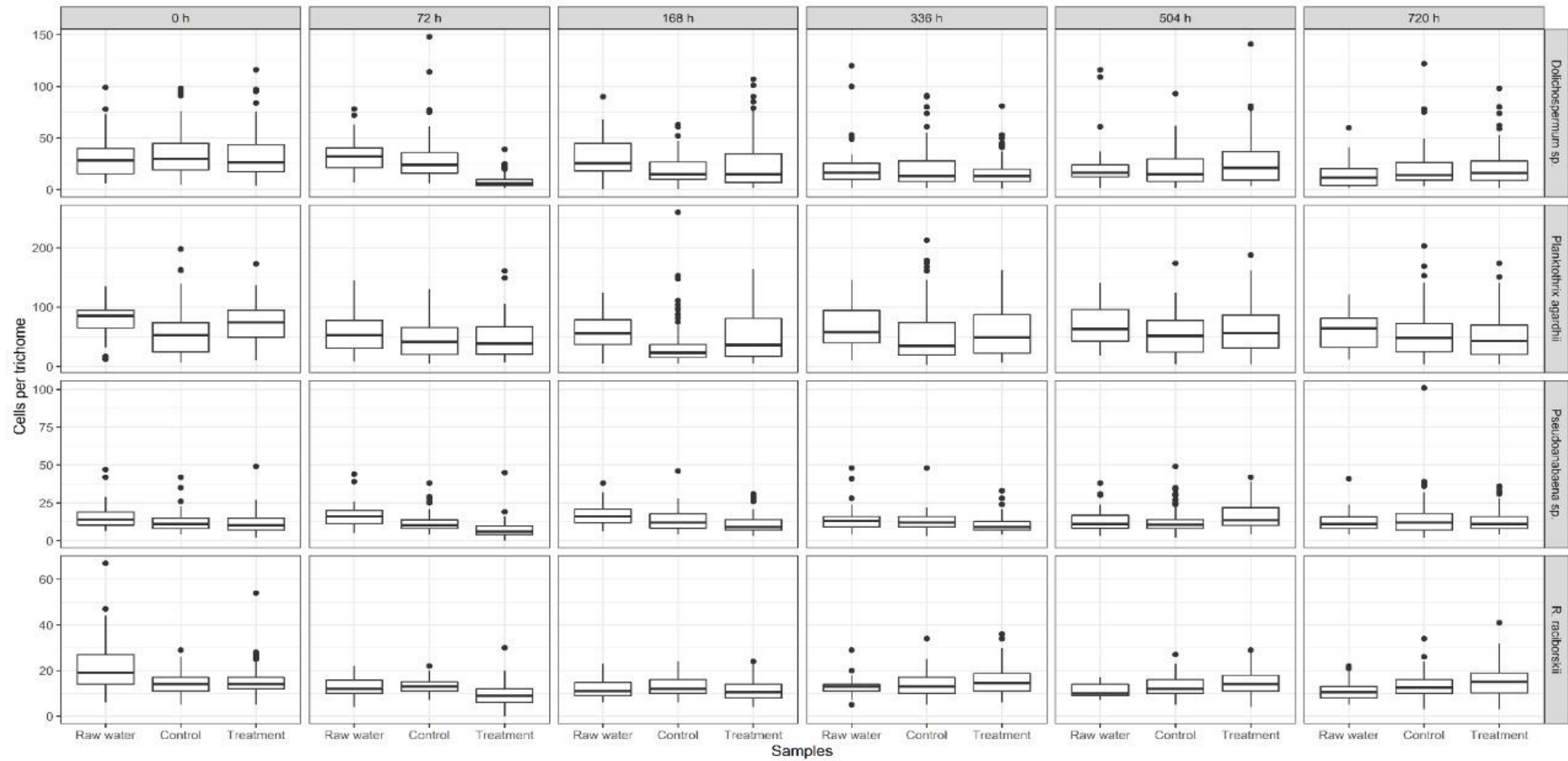
Tabela 7 – Mediana, média, desvio padrão do número de células por tricoma dos gêneros de cianobactérias filamentosas avaliadas no estudo ao longo do experimento.

<i>Condição experimental</i>	<i>Espécie</i>	<i>Tempo</i>						
		<i>0h</i>	<i>72H</i>	<i>168H</i>	<i>336H</i>	<i>504H</i>	<i>720H</i>	
Água bruta	<i>Planktothrix agardhii</i>	85	53	56	58	63	64	
		79	56	57	66	67	60	
		(± 27,97)	(± 34,92)	(± 34,00)	(± 39,03)	(± 35,09)	(± 31,13)	
Mesocosmos controle		53	41	23	35	52	48	
		56	45	35	53	54	54	
		(± 39,34)	(± 31,76)	(± 38,05)	(± 48,72)	(± 35,09)	(± 39,90)	
Mesocosmos Tratamento		74	39	36	49	56	43	
		72	46	50	58	62	50	
		(± 33, 44)	(± 31,96)	(± 39,60)	(± 41,43)	(± 40,37)	(± 37,57)	
Água bruta		<i>Pseudanabaena sp.</i>	14	16	16	13	11	11
			17	17	17	15	14	13
			(± 9,79)	(± 8,71)	(± 7,88)	(± 9,77)	(± 8,61)	(± 7,80)
Mesocosmos controle	11		10	12	12	11	12	
	13		12	14	13	13	14	
	(± 6,31)		(± 6,09)	(± 7,10)	(± 5,81)	(± 7,87)	(± 12,56)	
Mesocosmos Tratamento	10		6	9	9	14	11	
	12		7	11	10	16	13	
	(± 7,06)		(± 5,86)	(± 6,87)	(± 5,49)	(± 9,25)	(± 7,40)	

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).



Figura 6 – Gráfico *boxplot* do número de células por tricoma dos gêneros de cianobactérias filamentosas avaliadas no estudo ao longo dos tempos experimentais.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Tabela 8 - *P-value* do método de ajuste Bonferroni das comparações pareadas usando o teste de soma de classificação de Wilcoxon para análises do número de células por tricoma.

<i>Cenários de comparação</i>	<i>Tempo/Espécie</i>	0 <i>H</i>	72 <i>H</i>	168 <i>H</i>	336 <i>H</i>	504 <i>h</i>	720 <i>h</i>
Água bruta/ controle	<i>Raphidiopsis raciborskii</i>	0,0027	1	0,5013	0,733	0,0714	0,169
Controle/ tratamento		1	$2,3 \times e^{-9}$	0,0034	0,371	0,0539	0,0591
Água bruta/ controle	<i>Dolichospermum sp</i>	1	0,39	0,015	1	1	0,177
Controle/ tratamento		1	$< 2 \times e^{-16}$	1	1	0,38	0,953
Água bruta/ controle	<i>Planktothrix agardhii</i>	0,0015	0,31	0,0016	0,099	0,19	0,42
Controle/ tratamento		0,0024	1	0,0141	0,649	0,53	1,0
Água bruta/ controle	<i>Pseudanabaena sp.</i>	0,0899	0,0019	0,16	1	1	1
Controle/ tratamento		0,2639	$3,6 \times e^{-8}$	0,010	0,0012	0,011	1

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Ao analisar a quantidade de células dos tricomas do gênero *Dolichospermum sp.* (Figura 6) observou-se que no tempo 0 h os tricomas amostrados na água bruta, mesocosmos controle e mesocosmos tratamento não apresentaram diferenças quanto a quantidade do número de células. No tempo 72 h, ao comparar as amostras de água bruta e controle não foram observadas diferenças, mas os mesocosmos em que ocorreu o tratamento fotocatalítico apresentaram diferenças significativas ( $\alpha < 2.10^{-16}$ ).

Nas amostras analisadas no tempo 168 h notou-se que houve redução significativa do número de células por tricoma nos mesocosmos controle quando comparado com a água bruta. Nos tempos 336 h e 504 h não houve diferenças significativas ocasionadas pelo efeito do isolamento e do tratamento fotocatalítico.

Segundo Clemente *et al.* (2020) estresses hidráulicos também podem reduzir o comprimento dos tricomas de *D. circinale* tanto na ausência quanto na presença dos oxidantes, fato observado também em *Raphidiopsis raciborskii* na presença de agente oxidativo.

Ao longo da avaliação do número de células por tricomas do gênero *Dolichospermum sp.* notou-se que, além da redução do número de células, os tricomas também apresentaram redução da sua característica de disposição celular (helicoidal) fato que pode ser associado à exposição ao tratamento fotocatalítico utilizado no experimento. Segundo Hong *et al.* (2005) as EROs foram responsáveis por destruir a arquitetura da superfície celular das algas verde azuladas *Chroococcus sp.*, fator que também pode ter ocasionado alterações nos tricomas da *Dolichospermum sp.*

Em estudo realizado Fox (1996) verificou-se que as deformações de *A. platensis* de estrutura helicoidal mais rígida podiam tolerar maior intensidade de luz em comparação com aquelas com espirais mais frouxas (JEEJI BAI e SESHADRI, 1980). Além disso, espirais soltas ou retas podem ser transformadas em formas enroladas quando alteradas para condições de alta luminosidade.

De acordo com os resultados referentes a espécie *Planktothrix agardhii* percebeu-se que as amostras analisadas no tempo 0 h na água bruta e mesocosmos controle apresentam diferenças significativas quanto ao número de células por tricoma. No tempo 72 h não foi observado diferenças significativas quando comparados os mesocosmos controle e tratamento. Já no tempo 168 h foram identificadas diferenças significativas quando comparadas as amostras controle e tratamento ( $\alpha = 0,0141$ ). Nas

amostras analisadas nos tempos 336 h e 524 h não houve diferenças quanto a este critério.

Em análise da cianobactéria *Raphidiopsis raciborskii* notou-se que no tempo 0 h, assim como observado nos resultados da *Planktothrix agardhii*, essa espécie apresentou uma diferença significativa ( $\alpha = 0,0027$ ) quando comparados a água bruta e o mesocosmo controle.

Experimentos com águas naturais com foco voltado para avaliação do comportamento de organismos demandam um elevado número de réplicas para garantir uma maior representatividade dos resultados obtidos, principalmente em escalas maiores. Fatores como a profundidade em que foi coletada a água do reservatório para o enchimento dos mesocosmos, tempo de enchimento dos mesocosmos, ação de fatores externos como os ventos podem ter influenciado na variação dos organismos que se encontravam presente em cada amostra coletada nos mesocosmos analisados. Os mesocosmos controle e os mesocosmos tratamento no tempo 0 h não apresentaram diferenças. Nos tempos 72 h e 168 h foi observado uma redução do número de células por tricoma significativa.

Assim como no presente estudo, Jin *et al.* (2019) visualizaram a partir de algumas micrografias de autofluorescência de clorofila-a que o comprimento médio do filamento de *R. raciborskii* diminuiu de 300  $\mu\text{m}$  para 100  $\mu\text{m}$  após 12 h de experimento fotocatalítico com NPs de  $\text{TiO}_2$ . Os autores atribuíram esse fato ao ataque às células do tricoma pelas espécies oxidantes reativas ( $\bullet\text{O}_2^-$  e  $\bullet\text{HO}$ ) que quebram os longos filamentos de *R. raciborskii* em fragmentos curtos.

Jin *et al.* (2019) também observaram que a taxa de degradação *R. raciborskii* foi notavelmente menor que da *M. aeruginosa* sob as mesmas condições fotocatalíticas produtoras de  $\bullet\text{OH}$ , espécie oxidante mais potente do que o  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{Cl}_2$ , visto que as células perderam suas integridades mais tarde e as concentrações de cilindrospermopsina precisaram de mais tempo para serem removidos.

Para os organismos do gênero *Pseudanabaena sp.* notou-se que no tempo 72 h houve impactos significativos com redução do tricoma quando comparado a água bruta e os mesocosmos controle ( $\alpha = 0,0019$ ), ficando evidenciado o impacto ocasionado pelo isolamento da água bruta nos mesocosmos. Ao realizar a comparação dos mesocosmos controle e tratamento, no mesmo tempo, verificou-se também mudanças

significativas ( $\alpha = 3,2 \times 10^{-11}$ ), fato que implica que essa espécie sofreu danos ao ser exposta ao tratamento.

Nos tempos 168 h e 336 h observou-se uma tendência similar ao observado no tempo 72 h com redução significativa do número de células por tricoma. Desse modo, pode-se sugerir que o gênero *Pseudanabaena sp.* apresenta elevada sensibilidade quando exposta aos radicais  $\bullet\text{OH}$ .

No tempo 504 h notou-se uma tendência inversa as dos demais tempos analisados anteriormente, podendo sugerir que ao reduzir a intensidade luminosa dos PODs e respectivamente a concentração de radicais  $\bullet\text{OH}$  nos mesocosmos tratamento, os tricomas dessa espécie tendem a apresentar uma elevação do número de células por tricoma (recrescimento). Esse fenômeno pode estar relacionado as alterações nos parâmetros físicos e químicos (Capítulo 1), como os aumentos da turbidez e das concentrações de carbono orgânico, etc. e/ou por questões de interações intra e interespecíficas, como a competição.

Pestana *et al.* (2019) observaram a diferença de alguns gêneros filamentosos em várias etapas do tratamento em ETA piloto e convencional. Em resumo, os autores apontaram que gêneros de cianobactérias filamentosas com tricomas maiores e com mais do que 30 células (*Planktothrix sp.*, *Geitlerinema sp.* e *Dolichospermum sp.*) são mais susceptíveis aos estresses do tratamento (perda de integridade celular e/ou redução do tricoma), tais com pré-oxidação e coagulação, do que as com tricomas com menos de 12 células (*Pseudanabaena sp.* e *Planktolyngbya sp.*).

Notou-se no presente estudo que a morfologia, composição da parede celular, presença de bainha mucilaginosa das cianobactérias são características críticas quanto a resistência aos tratamentos fotocatalíticos. Tendo em vista que essas características determinam a fisiologia, suscetibilidade ao pastoreio, o domínio de algumas cianobactérias (YAMAMOTO; NAKAHARA, 2009) e também variações quanto as defesas desses organismos à presença de agentes químicos.

Muitas cianobactérias são capazes de sintetizar compostos absorventes de UV, como aminoácidos do tipo micosporina (MAA) e cianoteminina, para filtrar a radiação UV antes que ela atinja componentes intracelulares (GARCIA-PICHEL; CASTENHOLZ, 1993). Mas segundo Chang *et al.* (2015), um pequeno aumento concomitante no distúrbio da parede celular e uma consequente diminuição nos grupos

funcionais e aumentam a fluidez da parede celular das cianobactérias antes da lise celular.

A radiação UV induz danos, como branqueamento de pigmentos, degradação de proteínas, inatividade enzimática e redução de DNA em muitos organismos (GAO *et al.*, 2008). No entanto, alguns organismos desenvolveram estratégias de reparo contra ela, como síntese de novo tipo de proteínas (SASS *et al.*, 1997), reparo de DNA (HÄDER; SINHA, 2005) e eliminação de radicais de oxigênio (MIDDLETON; TERAMURA, 1993).

#### 4. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Cianobactérias e algas apresentaram variação quanto a resistência da sua membrana e manutenção da integridade celular quando expostas ao tratamento fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) em experimentos realizados em mesocosmos e água bruta de um reservatório tropical eutrofizado. Deve-se levar em consideração o grau de complexidade das interações físicas, químicas e biológicas e da composição das águas naturais além de buscar dosagens de TiO<sub>2</sub> e intensidades luminosas (UV) ideais que possibilitem a aplicação segura desse pré-tratamento tendo em vista a eficiência da sua atuação em águas com elevadas concentrações de cianobactérias.

O tempo de tratamento é função do tipo de fitoplâncton que compõe o meio. Na pesquisa em questão o tempo de 336 h apresentou maior redução da chance de células íntegras e as cianobactérias foram mais impactadas que as algas pelo tratamento fotocatalítico.

Quanto à redução de células por tricoma dos gêneros avaliados notou-se que gênero *Dolichospermum sp.*, *Pseudanabaena sp.* e *Raphidiopsis raciborskii* foram mais susceptíveis ao tratamento fotocatalítico apresentando redução do número de células por tricoma, principalmente na condição experimental com 100% de iluminação UV. Adicionalmente as espécies *Raphidiopsis raciborskii* e *Planktothrix agardhii* redução de células por tricoma ocasionado pelo estresse do isolamento nos mesocosmos.

De modo a investigar outros indicadores que permitam ampliar os conhecimentos sobre os impactos do tratamento fotocatalítico em gêneros de cianobactérias e algas, estudos posteriormente buscarão realizar análise do potencial de recrescimento desses organismos. Sugere-se também uma avaliação da cinética de foto mineralização em águas naturais de forma a definir o tempo de decréscimo na taxa de

degradação das estruturas celulares dos organismos fitoplanctônicos e dos seus respectivos componentes intracelulares e uma comparação entre a ação exclusiva da fotólise e da fotocatalise na estrutura celular desses organismos.

## REFERÊNCIAS

- ASADA, K.. Production and scavenging of reactive oxygen species in chloroplasts and their functions. **Plant Physiol.**, 141, pp. 391-396, 2006.
- AGRESTI, A. Categorical Data Analysis, 2. ed. John Wiley ; Sons, New Jersey, 2012.
- ARUOJA, V., DUBOURGUIER, H. C., KASEMETS, K., KAHRU, A. (2009). Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Science Of The Total Environment**, v. 407(4), pp. 1461-1468, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.053>.
- BARROS, M.U.G., WILSON, A. E., LEITÃO, J.I.R., PEREIRA, S.P., BULEY, R.P., FERNANDEZ- FIGUEROA, E. G., CAPELO-NETO, J. Environmental factors associated with toxic cyanobacterial blooms across 20 drinking water reservoirs in a semi-arid region of Brazil. **Harmful Algae**, v. 86, pp. 128-137, 2019. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.hal.2019.05.006>
- CALOMENI, A.J., RODGERS, J.H.. Evaluation of the utility of six measures for algal (*Microcystis aeruginosa*, *Planktothrix agardhii* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) viability. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** v. 111, pp. 192–198. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.033>
- CARMICHAEL, W.W., BOYER, G. L.. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: Implications for the North American Great Lakes. **Harmful Algae** v. 54, pp.194–212, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2016.02.002>
- CHANG, S.-Y., HUANG, W.-J., LU, B.-R., FANG, G.-C., CHEN, Y., CHEN, H.-L., CHANG, M.-C.; HSU, C.-F. An Environmentally Friendly Method for Testing Photocatalytic Inactivation of Cyanobacterial Propagation on a Hybrid Ag-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Solar Illumination. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12(12), pp. 15819–15833, 2015. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.3390/ijerph121215023>
- CHERNOVA, E., SIDELEV, S., RUSSKIKH, I., VOYAKINA, E., ZHAKOVSKAYA, Z. First observation of microcystin- and anatoxin-a-producing cyanobacteria in the easternmost part of the Gulf of Finland (the Baltic Sea). **Toxicon**, v.157, pp. 18–24, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2018.11.005>
- CHO, M., CHUNG, H., CHOI, W., YOON, J. Different inactivation behaviors of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71 (1), pp. 270-275, 2005. DOI: 10.1128/AEM.71.1.270-275.2005
- CHOMERAT, N., GARNIER, R., BERTRAND, C. ; CAZAUBON, A. Seasonal succession of cyanoprokaryotes in a hypereutrophic oligo-mesohaline lagoon from the



South of France. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 72, pp. 591–602, 2007. DOI: 10.1016/j.ecss.2006.11.008.

CLEMENTE, A., WILSON, A., OLIVEIRA, S., MENEZES, I., GOIS, A., CAPELO-NETO, J.. The role of hydraulic conditions of coagulation and flocculation on the damage of cyanobacteria. **Science Of The Total Environment**, v. 740, pp. 139737, 2020.

DIBARTOLOMEIS, S.M., MONE, J.P., 2004. Apoptosis: A Four-Week Laboratory Investigation for Advanced Molecular and Cellular Biology Students. **Cell Biol. Educ.**, v. 2, pp. 275–295, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1187/cbe.03-06-0027>

DE JULIO, M., FIORAVANTE, D.A., DE JULIO, T.S., OROSKI, F.I., GRAHAM, N.J.D. A methodology for optimising the removal of cyanobacteria cells from a Brazilian eutrophic water. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 27, pp. 113-126, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000100010>.

DJEDIAT, C., FEILKE, K., BROCHARD, A., CARAMELLE, L., TIAM, S. K., SÉTIF, P., GAUVRIT, T., YEPREMIAN, C., WILSON, A., TALBOT, L., MARIE, B., KIRILOVSKY, D., BERNARD, C.. Light stress in green and red Planktothrix strains: The orange carotenoid protein and its related photoprotective mechanism. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics**. v. 1861 (4), pp. 148037, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2019.06.009>

DREYFUS, J., MONROLIN, Y., PESTANA, C.J., REEVE, P.J., SAWADE, E., NEWTON, K., HO, L., CHOW, .W.K., NEWCOMBE, G. Identification and assessment of water quality risks associated with sludge supernatant recycling in the presence of cyanobacteria. **J. Water Supply Res. Technol.**, v.65 (6): pp. 441–452, 2016. DOI: <https://doi.org/10.2166/aqua.2016.030>

FOX, R. D. 1996. Spirulina. Production and Potential. Edisud, Aixen-Provence, France.

GARCIA - PICHEL, F. ; CASTENHOLZ, R. W. Occurrence of UV-absorbing, mycosporine-like compounds among cyanobacterial isolates and an estimate of their screening capacity. **Appl. Environ. Microbiol.** v. 59, pp. 163– 169, 1993.

GIOLO, S.R., 2017. Introdução à análise de dados categóricos com aplicações. Blusher, São Paulo.

GLADIS FRANZISKA, S.R., 2011. A suggested standardised method for testing photocatalytic inactivation of aeroterrestrial algal growth on TiO<sub>2</sub>-coated glass.pdf. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** v. 65, pp. 415–422, 2011.

GALLETTI, A., SEO, S., JOO, S.H. et al. Effects of titanium dioxide nanoparticles derived from consumer products on the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* . **Environ Sci Pollut Res**, v. 23, pp. 21113–21122, 2016. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s11356-016-7556-6>

DALAI, S., PAKRASHI, S., JOYCE NIRMALA, M. , CHAUDHRI, A. , CHANDRASEKARAN, N. ,MANDAL, A.B., MUKHERJEE, A.. Cytotoxicity of TiO<sub>2</sub>

nanoparticles and their detoxification in a freshwater system. **Aquat. Toxicol.**, v. 138–139, pp. 1-11, 2013.

HUA, L., CAO, H., MA, Q., SHI, X., ZHANG, X., ZHANG, W. Microalgae Filtration Using an Electrochemically Reactive Ceramic Membrane: Filtration Performances, Fouling Kinetics, and Foulant Layer Characteristics. **Environ. Sci. Technol.**, v. 54(3), pp. 2012-2021, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07022>

HUANG, C.-P. Short-Term chronic toxicity of photocatalytic nanoparticles to bacteria, algae, and zooplankton. **Nanotechnology and the Environment: Applications and Implications Progress Review Workshop III**, pp. 89, 2005.

HUANG, W., LIN, T., CHEN, J., ; SHIH, F. (2011). Photocatalytic inactivation of cyanobacteria with ZnO/[gamma]-Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup> composite under solar light. **Journal of Environmental Biology**, v. 32(3), pp.301-7, 2011. DOI: <https://search.proquest.com/docview/876931561?accountid=26560>

HUND-RINKE, K., SIMON, M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) on algae and daphnids (8 pp). **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 13, pp. 225-232, 2006.

KINLEY, C.M., IWINSKI, K.J., HENDRIKSE, M., GEER, T.D., RODGERS JR., J.H. Cell density dependence of *Microcystis aeruginosa* responses to copper algacide concentrations: Implications for microcystin-LR release. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 145, pp. 591-596, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.010>

FOTIOU, T. TRIANTIS, T. KALOUDIS, T., HISKIA, A. Photocatalytic degradation of cylindrospermopsin under UV-A, solar and visible light using TiO<sub>2</sub>. Mineralization and intermediate products. **Chemosphere**, v. 119, pp. S89-S94, 2015.

FREITAS, A.M. (2008). Utilização de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

GAO, K., LI, P., WATANABE, T., HELBLING, E.W. Combined effects of ultraviolet radiation and temperature on morphology, photosynthesis, and Dna of ARTHROSPIRA (SPIRULINA ) PLATENSIS (CYANOPHYTA). **Journal of Phycology**. v. 44(3), pp. 777-786, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2008.00512.x>

GRAZIANI, L., QUAGLIARINI, E., OSIMANI, A., AQUILANTI, L., CLEMENTI, F., YÉPRÉMIAN, C., LARICCIA, V., AMOROSO, S., D' ORAZIO, M. Evaluation of inhibitory effect of TiO<sub>2</sub> nanocoatings against microalgal growth on clay brick façades under weak UV exposure conditions. **Building and Environment**, v. 64, pp. 38-45, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.03.003>.

GONZALEZ, L., LISON, D., KIRSCH-VOLDERS, M. Genotoxicity of engineered nanomaterials: a critical review. **Nanotoxicology**, v.2, pp. 252-273, 2008.

GUNARATNE, H.Q.N., PESTANA, C.J., SKILLEN, N., HUI, J., SARAVANAN, S.,

EDWARDS, C., IRVINE, J.T.S, ROBERTSON, P.K.J., LAWTON, L.A. All in one' photo-reactor pod containing TiO<sub>2</sub> coated glass beads and LEDs for continuous photocatalytic destruction of cyanotoxins in water. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, v. 6, pp. 945-950, 2020. DOI: 10.1039/C9EW00711C.

HÄDER, D. P. ; SINHA, R. P. Solar ultraviolet radiation-induced DNA damage in aquatic organisms: potential environmental impact. **Mutat. Res. Fund. Mol. Mech. Mutagen.** v. 571, pp. 221– 33, 2005.

HERRMANN, J.-M., GUILLARD, C., PICCHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today.** v. 17, pp. 7-20, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80003-J](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80003-J)

HONG, J., MA, H., OTAKI, M. Controlling algal growth in photo-dependent decolorant sludge by photocatalysis. **J. Biosci. Bioeng.**, v.99, pp. 592-597, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1263/jbb.99.592>

JEEJI BAI, N. ; SESHADRI, C. V.. On coiling and uncoiling of trichomes in the genus *Spirulina*. **Arch. Hydrobiol. Suppl. 60, Algol. Stud.**, v. 26: pp.32– 47, 1980.

JIN, Y. et al. Application of N-TiO<sub>2</sub> for visible-light photocatalytic degradation of *Raphidiopsis raciborskii* — More difficult than that for photodegradation of *Microcystis aeruginosa* ? **Environmental Pollution**, v. 245, pp. 642–650, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.11.056.

LI, X., DREHER, T.W., LI, R. An overview of diversity, occurrence, genetics and toxin production of bloom-forming *Dolichospermum* (*Anabaena*) species. **Harmful Algae**, v. 54, pp. 54–68, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2015.10.015>

LI, X., HUO, S., ZHANG, J., XIAO, Z., XI, B., LI, R. Factors related to aggravated *Raphidiopsis* (cyanobacteria) bloom following sediment dredging in an eutrophic shallow lake. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 2, pp. 100014, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ese.2020.100014>

LI, F., LIANG, Z., ZHENG, X., ZHAO, W., WU, M., WANG, Z. Toxicity of nano-TiO<sub>2</sub> on algae and the site of reactive oxygen species production. **Aquat Toxicol**, v. 158, pp.1–13, 2015.

LI, S., PAULSSON, M. ; BJÖRN, L. O. Temperature-dependent formation and photorepair of DNA damage induced by UV-B radiation in suspension-cultured tobacco cells. **J. Photochem. Photobiol. B Biol.**, v. 66, pp. 67– 72, 2002.

LIU, P., DUAN, W.L., WANG, Q.S, LI, X. The envelope damage of tetrahymena in the presence of TiO<sub>2</sub> combined with UV light. **Photochem Photobiol**, v.86, pp.633–638, 2010.

LIU, Y., LI, S., CHEN, Z., MEGHARAJ, M., NAIDU, R. Influence of zero-valent iron nanoparticles on nitrate removal by *Paracoccus* sp. **Chemosphere**, v.108, pp. 426-432, 2014.

LU, R., LIU, P., CHEN, X. Study the Toxicity to *Microcystis aeruginosa* Induced by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Photocatalysis Under UV Light. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 94, pp. 484–489, 2015. DOI: 10.1007/s00128-015-1492-x

MARKELOVA, A.G., VLADIMIROVA, M.G., KUPTSOVA, E.S.. A comparison of cytochemical methods for the rapid evaluation of microalgal viability. **Russ. J. Plant Physiol.**, v. 47, pp. 815–819, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1026619514661>

MIDDLETON, E. M. ; TERAMURA, A. H. The role of flavonol glycosides and carotenoids in protecting soybean from ultraviolet-B damage. **Plant Physiol.**, v. 103, pp. 741– 52, 1993.

MILLS, A., WANG, J., CROW, M. Photocatalytic oxidation of soot by P25 TiO<sub>2</sub> films. **Chemosphere**, v. 64, pp. 1032-1035, 2006. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.01.077

MIKLOS, DAVID B., REMY, CHRISTIAN, JEKEL, MARTIN, LINDEN, KARL G., DREWES, JÖRG E., HÜBNER, UWE. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

NAVARRO, E. , BAUN, A. , BEHRA, R. , HARTMANN, N.B. , FILSER, J. , MIAO, A. -J. , QUIGG, A. , SANTSCHI, P.H. , SIGG, L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. **Ecotoxicology**, v. 17, pp. 372-386, 2008.

OLIVEIRA, SAMYLLA; CLEMENTE, ALLAN; MENEZES, INDIRA; GOIS, AMANDA; CARLOTO, ISMAEL; LAWTON, LINDA; CAPELO-NETO, JOSE. Hazardous cyanobacteria integrity response to velocity gradient and powdered activated carbon in water treatment plants. **Science Of The Total Environment**, v. 773, pp. 145110, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145110>.

PAERL, H.W., QIN, B., MCCARTHY, M.J., NEWELL, S.E., HAVENS, K.E., GARDNER, W.S., JOYNER, A.R., SCOTT, J.T.. Mitigating cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems impacted by climate change and anthropogenic nutrients. **Harmful Algae.**, v. 54, pp. 213-222, 2016b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2015.09.009>

PEREYRA, J.P.A., D'AGOSTINO, P.M., MAZMOUZ, R., WOODHOUSE, J.N., PICKFORD, R., JAMESON, I., NEILAN, B.A. Molecular and morphological survey of saxitoxin-producing cyanobacterium *Dolichospermum circinale* (*Anabaena circinalis*) isolated from geographically distinct regions of Australia. **Toxicon**, v.138, pp. 68–77, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2017.08.006>

PESTANA, C.J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L., OLIVEIRA, S., CARLOTO, I., LINHARES, H.P. The effect of water treatment unit processes on cyanobacterial trichome integrity. **Science of the Total Environment.** , v. 659, pp. 1403-1414, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.337>

PESTANA, C.J., NORONHA, J. P., HUI, J., EDWARDS, C., NIMAL GUNARATNE, H.Q., IRVINE, J. T. S., ROBERTSON, P. K. J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L. A. Photocatalytic removal of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC7813 and four microcystins by TiO<sub>2</sub> coated porous glass beads with UV-LED irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 745, pp. 141154, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141154>

PINHO, L.X., AZEVEDO, J., BRITO, A., SANTOS, A., TAMAGNINI, P., VILAR, V.J.P., VASCONCELOS, V.M., BOAVENTURA, R.A.R. Effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. **Chem. Eng. J.** v. 268, pp., 144-152, 2015 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.111>

PLANCHON, M., JITTAWUTTIPOKA, T., CASSIER-CHAUVAT, C., GUYOT, F., GELABERT, A., BENEDETTI, M. F., CHAUVAT, F., SPALLA, O. Exopolysaccharides protect *Synechocystis* against the deleterious effects of Titanium dioxide nanoparticles brutal and artificial waters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 405, pp. 35-43, 2013.

POSPÍŠIL.P. Molecular mechanisms of production and scavenging of reactive oxygen species by photosystem II. **BBA-Bioenerg.**, v. 1817, pp. 218-231, 2012.

SADIQ, I. M., SWAYAMPRAVA, D. N., ; CHANDRASEKARAN, A. M. Ecotoxicity study of titania (TiO<sub>2</sub>) NPs on two microalgae species: *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. **Ecotox. Environmental Safety**, v. 74, pp.1180–1187, 2011. doi:10.1016/j.ecoenv.2011.03.006.

SCHAEFER, A. M., YRASTORZA, L., STOCKLEY, N., HARVEY, K., HARRIS, N., GRADY, R., SULLIVAN, J., MCFARLAND, M., REIF, J.S. Exposure to microcystin among coastal residents during a cyanobacteria bloom in Florida. **Harmful Algae.** , v. 92, pp.101769, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2020.101769>

SHU-YU CHANG, WINN-JUNG HUANG, BEN-REN LU, GUOR-CHENG FANG, YEAH CHEN, HSIU-LIN CHEN, MING-CHIN CHANG, CHENG-FENG HSU. An Environmentally Friendly Method for Testing Photocatalytic Inactivation of Cyanobacterial Propagation on a Hybrid Ag-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Solar Illumination. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 12(12), pp. 15819-15833, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph121215023>

ROBERTSON, P. K. J. ROBERTSON, J.M.C., BAHNEMANN, D.W. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, pp. 161-171, 2012.

SASS, L., SPETEA, C., MÁTÉ, Z., NAGY, F. ; VASS, I. Repair of UV-B-induced damage of photosystem II via de novo synthesis of the D1 and D2 reaction centre subunits in *Synechocystis* sp. PCC 6803. **Photosynth. Res.** v. 54, pp.55– 62, 1997.

SENDRA. M., MORENO- GARRIDO, I., YESTE, M.P., GATICA, J.M., BLASCO, J.. Toxicity of TiO<sub>2</sub>, in nanoparticle or bulk form to freshwater and marine microalgae under visible light and UV-A radiation. **Environmental Pollution**, v. 227, pp. 39-48,

2017.

SERRÀ, A., PIP, P., GÓMEZ, E., PHILIPPE, L. Efficient magnetic hybrid ZnO-based photocatalysts for visible-light-driven removal of toxic cyanobacteria blooms and cyanotoxins. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 268, pp. 118745, 2020. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118745>

SILVA, M. O.D., BLOM, J.F., YANKOVA, Y., VILLIGER, J., PERNTHALER, J. Priming of microbial microcystin degradation in biomass-fed gravity driven membrane filtration biofilms. **Systematic and Applied Microbiology.**, v. 41, pp. 221-231, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2017.11.009>

TEIXEIRA, C.A.B. ; JARDIM, W.F. (2004). Caderno Temático Volume 03. Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos. Campinas: UNICAMP.

KIM, S. C., KEE, D, K. Inactivation of algal blooms in eutrophic water of drinking water supplies with the photocatalysis of TiO<sub>2</sub> thin film on hollow glass beads. **Water Science ; Technology**, v. 52(9), pp 145–152., 2005.

WANG, XIN, WANG XUEJIANG, ZHAO JIANFU, SONG JINGKE, WANG JIAYI, MA RONGRONG, M.J.. Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO<sub>2</sub> expanded perlite floating composites. **Chemical Engineering Journal** v. 320, pp.253–263, 2017. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.062>

X. WANG, X. WANG, J. ZHAO, J. SONG, C. SU. Surface modified TiO<sub>2</sub> floating photocatalyst with PDDA for efficient adsorption and photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 131, pp. 320-333, 2018.

WANG, X., WANG, X., ZHAO, J., SONG, J., WANG, J., MA, R., MA, J.. Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO<sub>2</sub>/expanded perlite floating composites **Chemical Engineering Journal**, v. 320, pp. 253-263, 2017.

WANG Y, ZHU X, LAO Y, LV X, TAO Y, HUANG B, WANG J, ZHOU J, CAI Z. TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the marine environment: physical effects responsible for the toxicity on algae *Phaeodactylum tricornutum*. **Sci Total Environ.** v. 565, pp., 2016. DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.03.164

WIEGAND, C., PFLUGMACHER, S. Ecotoxicological effects of selected cyanobacterial secondary metabolites a short review. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 203, pp. 201-218, 2005.

XIA, B. CHEN, B., XUEMEI, S., QU, K., MA, F., DU, M. Interaction of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with the marine microalga *Nitzschia closterium*: Growth inhibition, oxidative stress and internalization. **Science of The Total Environment**, v. 508, pp. 525-533, 2015.

XIN, X., ZHANG, H., LEI, P., TANG, W., YIN, W., LI, J., ZHONG, H., LI, K. Algal blooms in the middle and lower Han River: Characteristics, early warning and prevention. **Science of The Total Environment.**,v., 706, pp. 135293, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135293>

YAMAMOTO, Y., NAKAHARA, H. Seasonal variations in the morphology of bloom-forming cyanobacteria in a eutrophic pond. **Limnology**, v. 10, pp. 185–193, 2009.

YANG, J., WANG, F., LV, J., LIU, Q., NAN, F., LIU, X., XU, L. XIE, S., FENG, J. The spatiotemporal contribution of the phytoplankton community and environmental variables to the carbon sequestration potential in an urban river. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, pp. 4814–4829, 2020.

YU, X., ZHOU, J., WANG, Z., CAI, W.. Preparation of visible light-responsive AgBiO<sub>3</sub> bactericide and its control effect on the *Microcystis aeruginosa* **J. Photochem. Photobiol. B**, v. 101, pp. 265-270, 2010.

ZHAO, J., WANG, Z., WHITE, J.C., XING, B. Graphene in the aquatic environment: adsorption, dispersion, toxicity and transformation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 48, pp. 9995-10009, 2014.

ZHANG, X., YE, X., CHEN, L., ZHAO, H., SHI, Q., XIAO, Y., MA, L., HOU, X., CHEN, Y., YANG, F.. Functional role of bloom-forming cyanobacterium Planktothrix in ecologically shaping aquatic environments. **Science of the Total Environment**, v. 710, pp. 136314, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136314>

ZHANG, X., MA, Y., TANG, T., XIONG, Y., DAI, R. Removal of cyanobacteria and control of algal organic matter by simultaneous oxidation and coagulation - comparing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) processes. **Science of the Total Environment**. v. 720, pp. 136314, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137653>

ZHOU, T., CAO, H., ZHENG, J., TENG, F., WANG, X., LOU, K., ZHANG, X., TAO, Y. Suppression of water-bloom cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* by algaecide hydrogen peroxide maximized through programmed cell death. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, pp. 122394, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122394>

## APÊNDICE C -MATERIAL COMPLEMENTAR

### TESTE CORANTE ERITROSINA B

Visando a validação do procedimento operacional do teste de integridade celular aplicando o método de coloração com eritrosina-B utilizado em estudos de MARKELOVA *et al.*, 2000; DIBARTOLOMEIS; MONE, 2004; CALOMENI; RODGERS, 2015; CLEMENTE *et al* 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2021.

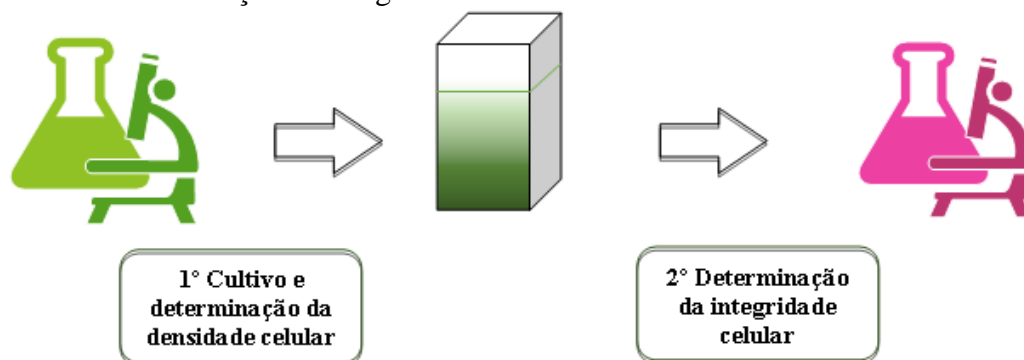
Sabe-se que a eritrosina-B trata-se de um corante utilizado na identificação de danos celulares ao adentrar e corar a estrutura interna das células danificadas, mas, com o passar do tempo de análise, notou-se que em células não danificadas o corante aderiria na porção externa da membrana intacta promovendo falso positivo da análise se o analista não apresentasse conhecimento analítico aguçado.

Utilizou-se uma cepa da espécie *Dolichospermum sp.*, isolada e cultivada em laboratório por 21 dias e com densidade celular conhecida (aproximadamente  $10^6$  cel. mL<sup>-1</sup>). Nos testes preliminares o objetivo era verificar o intervalo de tempo que os analistas poderiam realizar a contagem de cada amostra após o tempo de reação do corante com as células. Neles foram avaliadas 100 células dessa espécie, selecionadas aleatoriamente, para melhorar a representatividade de cada amostra em diferentes tempos amostrais.

Para elucidar possíveis erros analítico realizou-se a exposição das células de *Dolichospermum sp.* ao corante eritrosina-B na concentração 5% sem aplicação de nenhum estresse físico ou químico em variados tempos para a determinação do intervalo de tempo máximo para a execução da análise (Figura 1). Foram testados os tempos 10, 18, 22, 32, 35, 46 e 57 minutos. Vale ressaltar, que o método de referência sugeria o início da contagem após 15 minutos de exposição da amostra ao corante.



Figura 1 – Sequência de experimento para implementação do método de avaliação de integridade celular utilizando eritrosina-B.



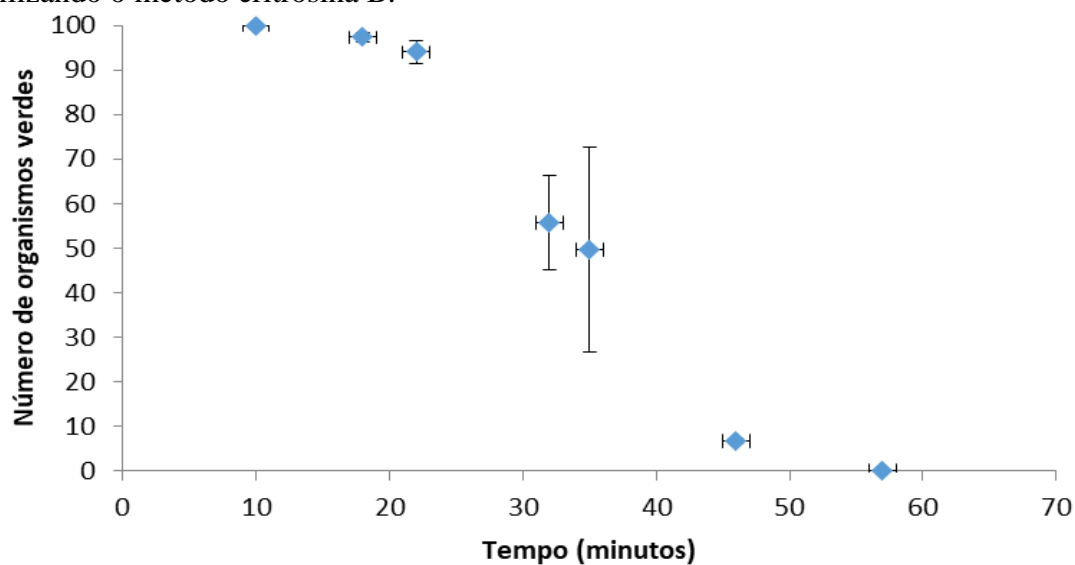
Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Quadro 1 – Quantidade de células verdes contadas ao longo do tempo durante os testes preliminares de integridade celular realizados em triplicata, média e desvio padrão dos resultados obtidos

Tempo(minutos)	Cél (Contagem 1)	Cél (Contagem 2)	Cél (Contagem 3)	Média	Desvio Padrão
10	100	100	100	100	0.00
18	98	98	96	97	1.15
22	93	92	97	94	2.65
32	44	58	65	56	10.69
35	27	49	73	50	23.01
46	7	6	7	7	0.58
57	0	0	0	0	0.00

Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Figura 2 – Quantificação de células verdes contadas ao longo do tempo durante os testes preliminares de integridade celular em teste de avaliação de tempo utilizando o método eritrosina B.

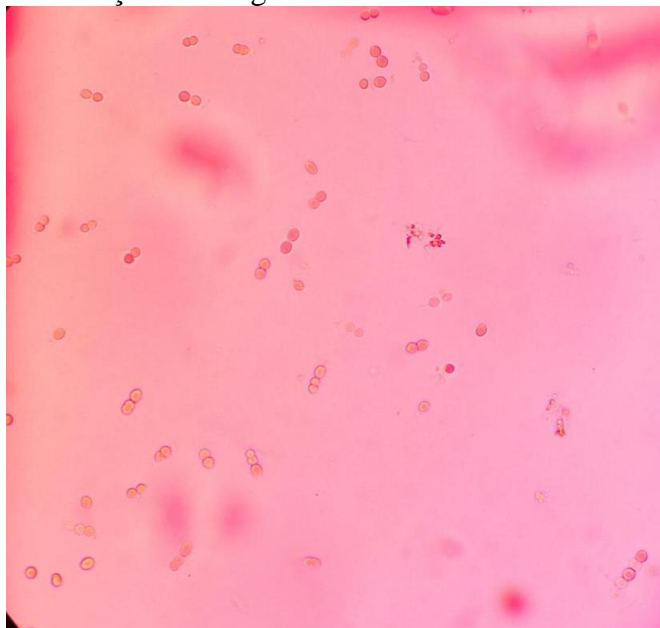


Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

Com base nos resultados obtidos notou-se que as contagens realizadas até o tempo 22 minutos após a exposição da amostra ao corante apresentavam desvios padrão médio de apenas 2,65, sendo possível fazer a distinção entre as células lisadas (coloração rosa) e não lisadas (coloração verde).

Quanto às contagens a partir do tempo 32 minutos, o valor máximo de desvio padrão alcançado foi de 23,01. Além disso, observou-se um aumento da coloração rosa na porção externa das membranas das células testadas (Figura 3), o que pode ocasionar um aumento da probabilidade de erros analíticos, podendo comprometer os resultados de análises com o uso desse método caso os analistas não tenham conhecimento de informações como essa e não tenham sido submetidos a treinamentos que desenvolvessem as habilidades necessárias para a sua realização

Figura 3 – Foto de uma amostra de células da espécie *Dolichospermum sp.* após teste de avaliação de integridade celular utilizando eritrosina-B.



Fonte: Elaborado pelo autor (2021).

## TRATAMENTO ESTATÍSTICO

A qualidade do modelo proposto no presente capítulo foi verificada por 2 métodos:

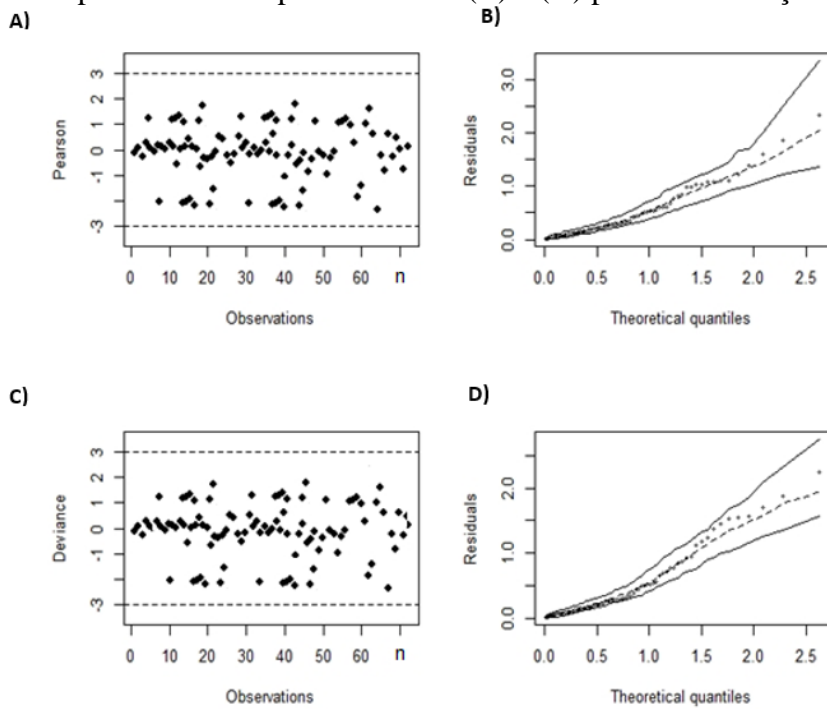
- Método 1: Qualidade dos resíduos (AGRESTI, 2012; GIOLO, 2017):

- Resíduos de Pearson (Figura 1A) e da *Deviance* (Figura 1C) aleatoriamente distribuídos entre  $\pm 3$  indicado no modelo ajustado;
- Resíduos de Pearson e da *Deviance* dentro do envelope simulado indicam modelo ajustado, similar as Figuras 1B e 1D, respectivamente.
- Método 2: Tabela de análise da variância (tabela ANODEV), que além de atestar a qualidade do modelo, permite saber qual das variáveis independentes (*Sample* e/ou *Phylum*) são significantes ( $p < 0,05$ ) para explicar a variabilidade das chances de células íntegras.

Na tabela ANODEV encontram-se os valores:

- Dos graus de liberdade utilizados para o cálculo do *p-value*;
- Da *Deviance*;
- Resíduos da *Deviance*: utilizados para saber se a Eq (1) reduziu significativamente ( $p < 0,05$ ) a *Deviance* do modelo nulo (aquele sem nenhuma variável);
- Resíduos DF: utilizado para cálculo das estatísticas Qui-quadrado dos resíduos de Pearson ( $Q_P$ ) e da *Deviance* ( $Q_L$ ), que atestam modelo ajustando quanto  $p > 0,05$ .
- *p-value*: calculado pela estatística qui-quadrado e os graus de liberdade.
- Do Critério de informação de Akaike (AIC): excetuando-se o modelo saturado (aquele que possui todas as variáveis e suas respectivas interações), para considerar Equação (1) ajustada, a mesma deve apresentar o menor AIC possível dentre os modelos testados.

Figura 4 - Exemplo dos resíduos de Pearson (A), da deviance (C) e dos seus respectivos envelopes simulados (B) e (D) para n observações.



Fonte: GIOLO (2017).

A Tabela ANODEV foi construída conforme a Tabela :

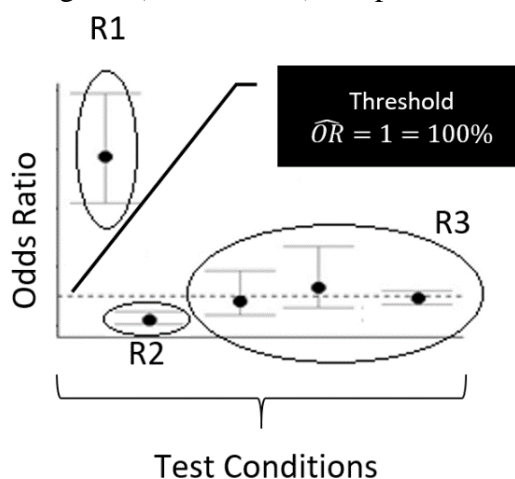
Tabela 1 – Método de construção da TABELA ANODEV

Model	DF	Deviance	Resid. Deviance	Resid. DF	p-value	AIC
Null	DF <sub>Null</sub>	D <sub>Null</sub>	-	-	-	-
X <sub>Phylum</sub>	DF <sub>Phylum</sub>	D <sub>Phylum</sub>	D <sub>Null</sub> - D <sub>Phylum</sub>	DF <sub>Null</sub> - DF <sub>Phylum</sub>	-	-
X <sub>Sample</sub>	DF <sub>Sample</sub>	D <sub>Sample</sub>	D <sub>Null</sub> - D <sub>Sample</sub>	DF <sub>Null</sub> - DF <sub>Sample</sub>	-	-
X <sub>Sample</sub> +X <sub>Phylum</sub>	DF <sub>Sample+Phylum</sub>	D <sub>Sample+Phylum</sub>	D <sub>Sample</sub> - D <sub>Sample+Phylum</sub>	DF <sub>Null</sub> - DF <sub>Sample+Phylum</sub>	-	-
X <sub>Sample</sub> +X <sub>Phylum</sub> +X <sub>Sample</sub>  X <sub>Phylum</sub>	DF <sub>Saturated</sub>	D <sub>Saturated</sub>	D <sub>Sample+Phylum</sub> - D <sub>Saturated</sub>	0	-	-

Note: DF = degree of freedom; D = deviance; Resid. Deviance = Residual deviance; DF<sub>i</sub> = degree of freedom of models that contains: no variable (DF<sub>Null</sub>), only “Phylum” (DF<sub>Phylum</sub>), only “Sample” (DF<sub>Sample</sub>), “Sample and Phylum” (DF<sub>Sample</sub> + Phylum) and “Sample and Phylum and their interactions (X<sub>Sample</sub>|X<sub>Phylum</sub>)” (DF<sub>Saturated</sub>). The same logic is applied on D<sub>i</sub> in the Deviance column.

De posse dos valores das chances (Tabela 1 - artigo) de cada cenário  $S_i$  e da confirmação de ajuste dos modelos, para cada tempo, foi calculado a razão de chances estimadas ( $\widehat{OR}$ ). Os valores da  $\widehat{OR}$  e seus respectivos intervalos de confiança (calculados de forma similar à Tabela 1) foram apresentados graficamente e podem ser interpretados:

Figura 5 – As três regiões (R1, R2 e R3) dos possíveis resultados da  $\widehat{OR}$ .



Nota: A linha pontilhada representa o valor de referência 1 ou 100% e as linhas cinzas verticais representam os intervalos de confiança de cada estimativa da OR (ponto preto).

- A região R1 na Figura 2 ( $Odds Ratio > 1$  e  $CI \notin 1$ ): há um aumento no *Odds* das células intactas na comparação entre dois cenários selecionados da Tabela 1
- A região R2 na Figura 2 ( $Odds Ratio < 1$  e  $CI \notin 1$ ): há um decréscimo no *Odds* de células intactas na comparação entre dois cenários selecionados da Tabela 1;
- Região R3 da Figura 2 ( $Odds Ratio = 1$  or  $CI \in 1$ ): os *Odds* de células intactas em comparação entre dois cenários selecionados na Tabela 1.

## CONCLUSÃO GERAL

Dentre os parâmetros analíticos avaliados após a instalação de sistemas de tratamento *in situ* de fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), os parâmetros turbidez, transparência, cor aparente, OD, COD e COT apresentaram alterações significativas e melhor explicaram os resultados obtidos ao longo do experimento. A partir disso, foi possível sugerir a utilização desses parâmetros físicos e químicos como indicadores da eficiência do tratamento fotocatalítico na melhoria da qualidade da água com elevado grau de trofia em que esses forem utilizados.

As alterações significativas dos valores desses parâmetros podem apresentar benefícios principalmente na qualidade da água captada para ETAs que visem o abastecimento humano, tendo em vista que menores concentrações de COD e COT, associadas a baixos valores de turbidez, reduzem a demanda de uso de elevadas concentrações de químicos e possibilitam o uso de tecnologias mais simplificadas de tratamento como a filtração direta.

Também foi possível concluir que o fator iluminação é imprescindível para a manutenção da eficiência do tratamento e que, mesmo o sistema de fotocatalise heterogênea estando instalado em áreas que apresentam elevada incidência solar como o ambiente em que o estudo aconteceu, faz-se necessário uma estrutura que garanta uma iluminação UV constante. Por conta disso, sugere-se a utilização de placas solares para reduzir os custos de instalação e utilização dos reatores quando ocorrer a aplicação do tratamento em escala real, além disso também sugere-se a realização de manutenção constante dos conectores tendo em vista que o sistema fica submerso no reservatório, fato que o deixa exposto a diversos intempéries como a erosão do catalisador e danos no sistema de iluminação.

Quanto a avaliação dos impactos do tratamento com fotocatalise heterogênea em sistemas de mesocosmos na composição e na diversidade da comunidade fitoplanctônica (cianobactérias e algas), foi possível concluir que a utilização de índices de Diversidade, Equitabilidade e Dominância foi importante para o diagnóstico mais assertivo das alterações na densidade celular dos organismos fitoplanctônicos ao longo das diversas condições experimentais, tendo em vista que apenas analisando os valores de densidade celular nas

várias condições experimentais não seria possível chegar a essa conclusão.

Desse modo, pôde-se perceber que esse tratamento atua de forma seletiva em alguns gêneros de cianobactérias e algas promovendo uma redução na diversidade da comunidade dos reservatórios selecionando, assim, gêneros mais resistentes aos estresses químicos. Tal conclusão foi reforçada pelos resultados obtidos no capítulo 3, no qual foram avaliados os impactos na integridade celular de alguns gêneros de cianobactérias e algas presentes nas amostras de águas naturais. Verificou-se que o tratamento *in situ* com TiO<sub>2</sub>/UV promove a lise de espécies de cianobactérias e algas ampliando a possibilidade de exposição de metabólitos secundários no meio assim como relatado por alguns pesquisadores. Desse modo têm-se a ocorrência de danos nas membranas celulares, mesmo em organismos em condição natural com características como manutenção de bainha mucilaginosa e organização celular colonial que muitas cepas perdem quando são purificados e isolados para o cultivo.

Os fatos acima relatados alertam quanto aos danos celulares e a exposição de conteúdo intracelular dos organismos fitoplanctônicos no meio e podem orientar a tomada de decisão para possível operacionalização do tratamento fotocatalítico em escala real com os devidos ajustes dos parâmetros operacionais para que se possibilite a oxidação desses compostos orgânicos.

Adicionalmente, deve-se levar em consideração os problemas ecológicos que podem ser ocasionados pela ação oxidativa dos radicais •OH no reservatório tendo em vista que sua ação não é seletiva e pode promover danos em diversas comunidades. Assim, sugere-se pesquisas futuras que avaliem a melhor localização para instalação de reatores e os impactos da dinâmica do reservatório nas estruturas e em outros componentes da comunidade tendo em vista que os resultados obtidos nesse estudo retratam o comportamento do tratamento em ensaios realizados em bateladas.

## REFERÊNCIAS GERAIS

ADORMAA, BUANYA BERYL; DARKWAH, WILLIAMS KWEKU; AO YANHUI. Oxygen vacancies of the TiO<sub>2</sub> nano-based composite photocatalysts in visible light responsive photocatalysis. **RSC Adv.**, v. 8, pp. 33551-33563, 2008. DOI: 10.1039/C8RA05117H

ARMAH A. DE LA CRUZ, ANASTASIA HISKIA, TRIANTAFYLLOS KALOUDIS, NEIL CHERNOFF, DONNA HILL, MARIA G. ANTONIOU, XUEXIANG HE, KEITH LOFTIN, KEVIN O'SHEA, CEN ZHAO, MIGUEL PELAEZ, CHANGSEOK HAN, TREVOR J. LYNCH AND DIONYSIOS D. DIONYSIOU. A review on cylindrospermopsin: the global occurrence, detection, toxicity and degradation of a potent cyanotoxin. **Environ. Sci.: Processes Impacts**, v. 15, pp. 1979-2003, 2013. DOI: <https://doi-org.ez11.periodicos.capes.gov.br/10.1039/C3EM00353A>

ARUOJA, V., DUBOURGUIER, H. C., KASEMETS, K., KAHRU, A. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Science of the Total Environment**, v. 407(4), pp. 1461-1468, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.053>.

BARROS, M. U. G. Prospecção de *Cylindrospermopsis raciborskii* em reservatórios no Ceará e efeitos da depleção de nutrientes na sua concentração celular. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

BARROS, M.U.G., WILSON, A. E., LEITÃO, J. I. R., PEREIRA, S. P., BULEY, R. P., FERNANDEZ-FIGUEROA, E. G., CAPELO-NETO, J.. Environmental factors associated with toxic cyanobacterial blooms across 20 drinking water reservoirs in a semi-arid region of Brazil. **Harmful Algae**, v. 86, pp. 128–137, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2019.05.006>

CAGECE. Disponível em < <https://www.cagece.com.br/abastecimento-de-agua/etagaviao>>. Acesso em 28 de janeiro de 2020.

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**, v. 141, pp. 217–226, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.023.

CLEMENTE, A., WILSON, A., OLIVEIRA, S., MENEZES, I., GOIS, A., CAPELO-NETO, J. The role of hydraulic conditions of coagulation and flocculation on the damage of cyanobacteria. **Sci. Total Environ.** v. 740, pp. 139737, 2020.

COGERH (Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do Ceará). **Rede de Monitoramento da Qualidade de Água**. Governo do Estado do Ceará, Fortaleza, 2017.



- 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, pp. 529–534, 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.03.022
- FIGLIORE, M. F., DE LIMA, S. T., CARMICHAEL, W.W., MCKINNIE, S. M. K., CHEKAN, J. R., MOORE, B. S. Guanitoxin, re-naming a cyanobacterial organophosphate toxin. **Harmful Algae**, v. 92, pp. 101737, 2020.
- FIGLIOREZE, M., SANTOS, E., P., SCHMACHTENBERG, N. “Advanced oxidative processes: fundamentals and environmental application”, **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
- GUNARATNE, H.Q.N., PESTANA, C.J., SKILLEN, N., HUI, J., SARAVANAN, S., EDWARDS, C., IRVINE, J.T.S, ROBERTSON, P.K.J., LAWTON, L.A. All in one’ photo-reactor pod containing TiO<sub>2</sub> coated glass beads and LEDs for continuous photocatalytic destruction of cyanotoxins in water. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, 2020, v. 6, pp. 945-950. DOI: 10.1039/C9EW00711C.
- HIJNEN, W. A. M., BEERENDONK, E. F.; MEDEMA, G. J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Research*, v. 40, pp. 3–22, 2006.
- JIANG Y., WANG W.N., BISWAS P., FORTNER J.D. Facile aerosol synthesis and characterization of ternary crumpled graphene– TiO<sub>2</sub>–magnetite nanocomposites for advanced water treatment. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 6, pp. 11766–11774, 2014.
- LIU P., DUAN W.L., WANG Q.S., LI X. The envelope damage of tetrahymena in the presence of TiO<sub>2</sub> combined with UV light. **Photochem Photobiol** v. 8, pp.:633–638, 2010.
- LOPES, I. K. C. Identificação de cianobactérias produtoras de saxitoxinas em reservatório de usos múltiplos no seminário cearense. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- LU, R., LIU, P., CHEN, X. Study the Toxicity to *Microcystis aeruginosa* Induced by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Photocatalysis Under UV Light. **Bull Environ Contam Toxicol**, v. 94, pp. 484–489, 2015.
- MCCULLAGH, C., ROBERTSON, J. M. C., BAHNEMANN, D. W., ; ROBERTSON, P. K. J. The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: A review. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, pp. 359–375, 2007.
- OLIVEIRA, S., CLEMENTE, A., MENEZES, I., GOIS, A., CARLOTO, I., LAWTON, L., CAPELO-NETO, J. Hazardous cyanobacteria integrity response to velocity gradient and powdered activated carbon in water treatment plants. **Science of The Total Environment**, v. 773, pp.145110, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145110>.
- PESTANA, C.J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L., OLIVEIRA, S., CARLOTO, I., LINHARES, H.P. The effect of water treatment unit processes on cyanobacterial trichome

integrity. **Science of The Total Environment**, v. 659, pp. 1403-1414, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.33>.

PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. A. "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on fenton reaction and related chemistry", **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36(1), pp. 1-84, 2006.

PINHO, L.X., AZEVEDO, J., MIRANDA, S.M., ÂNGELO, J., MENDES, A., VILAR, V.J.P., VASCONCELOS, V., BOAVENTURA, R.A.R. Oxidation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO<sub>2</sub> coated supports. **Chem. Eng. J.** v. 266, pp. 100–111, 2015. DOI: [10.1016/j.cej.2014.12.023](https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.023).

RINCÓN, A. G., PULGARIN, C. Photocatalytical inactivation of E. coli: Effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO<sub>2</sub> concentration. **Applied Catalysis. B, Environmental**, v. 44, pp. 263–284, 2003.

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. 45, pp. 1511-1523, 2011. DOI: [10.1016/j.watres.2011.11.012](https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.012).

ZEITLER, KIRSTEN. Photoredox Catalysis with Visible Light. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 48, pp. 9785 – 9789, 2009. DOI: [10.1002/anie.200904056](https://doi.org/10.1002/anie.200904056)

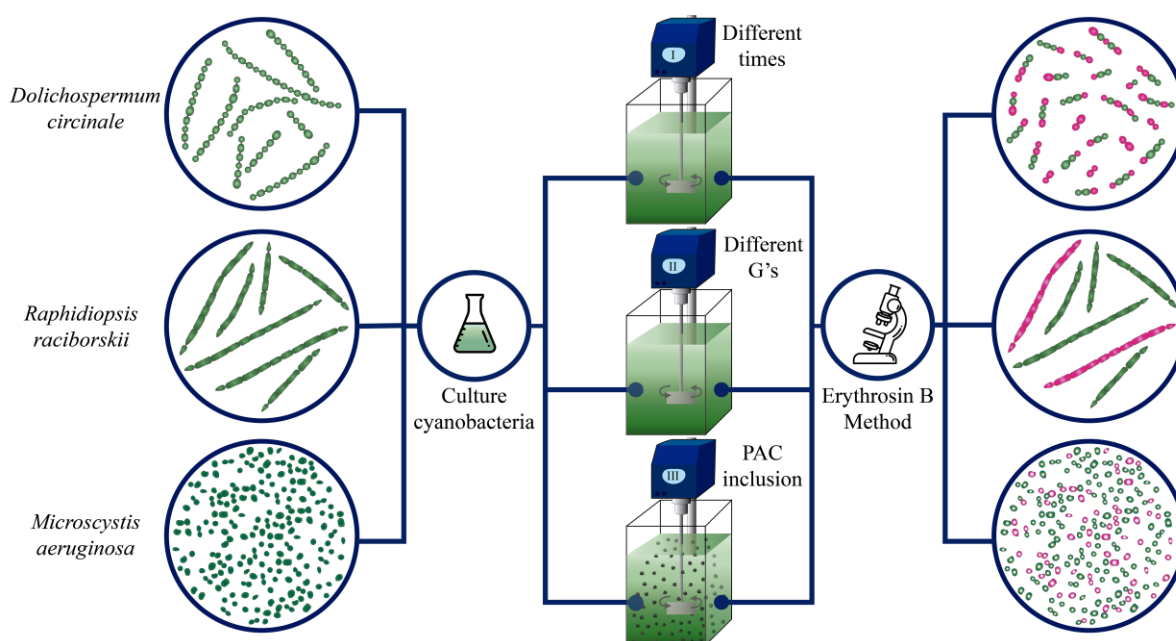
## ANEXO A – HAZARDOUS CYANOBACTERIA INTEGRITY RESPONSE TO VELOCITY GRADIENT AND POWDERED ACTIVATED CARBON IN WATER TREATMENT PLANTS

Published at Science of The Total Environment, Volume 773, 145110, 2021 (Qualis Capes A1)

### HIGHLIGHTS

- The dominant species in the reservoir must guide the operation processes of WTP.
- *D. circinale* was the most sensitive species amongst the studied taxa.
- *R. raciborskii* cells were not affected by any experimental conditions evaluated.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ABSTRACT

Although some studies have investigated the impact caused by chemicals used on water treatment (coagulants and oxidants) on cyanobacteria integrity, the isolated effect of shear stress during coagulation is still not fully understood. This study evaluated the impact of different velocity gradients, mixing times, and the addition of powdered activated carbon

(PAC) on the integrity of *Microcystis aeruginosa*, *Raphidiopsis raciborskii*, and *Dolichospermum circinale*, known producers of toxin and taste and odor (T;O) compounds. No association was found between *R. raciborskii* cell lysis and velocity gradient, with or without PAC, demonstrating the high resilience of this taxon to shear stress. In contrast, an association was found for *M. aeruginosa* at the highest velocity gradient evaluated ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ) and for *D. circinale* above the lowest velocity gradient studied ( $600 \text{ s}^{-1}$ ). After PAC addition, there was a reduction in the chances of finding *M. aeruginosa* intact cells above velocity gradient  $800 \text{ s}^{-1}$  at 45 s, while *D. circinale* show cell lysis in all the scenarios expect at  $600 \text{ s}^{-1}$  and 10 s of agitation. The additional impact of PAC on cell lysis may lead to more release of metabolites and shows the need to adjust the hydraulic conditions in the rapid mixing stage, especially when more “fragile” cyanobacteria are present. Neither cyanobacterial cell size nor morphology was shown to be relevant to shear stress sensitivity, indicating that cell wall composition might have been an important factor in controlling cell lysis.

**KEYWORDS:** *Microcystis aeruginosa*, *Raphidiopsis raciborskii*, and *Dolichospermum circinale*; drinking water treatment; flash mixing; shear stress; cell integrity.

## 1. INTRODUCTION

The rapid anthropic eutrophication aggravated by climate change has made cyanobacteria blooms more frequent and intense, challenging existing water treatment plant (WTP) processes to effectively produce drinking water that is safe and aesthetically acceptable (TRENBERTH *et al.*, 2014; BULLERJAHN *et al.*, 2016; PAERL *et al.*, 2016a; DURAN-ENCALADA *et al.*, 2017). In tropical regions, for example, toxin-producing filamentous cyanobacteria, among them *R. raciborskii*, have been dominating the phytoplankton community of artificial reservoirs, with average cell concentrations of around  $10^6 \text{ cells mL}^{-1}$ . *D. circinale* and *M. aeruginosa* have also been of major concern to water companies in these regions (BARROS *et al.*, 2017).

Conventional treatments (e.g., coagulation, flocculation, sedimentation, filtration, and disinfection) have multiple barriers that aim to remove colloids, pathogens, and suspended particles, such as cyanobacteria but are generally not designed to remove dissolved compounds (toxins and T;O compounds). In addition to the cell lysis that occurs naturally in the reservoir, several physical and chemical stresses may cause damage to the cyanobacteria

membrane throughout the treatment steps, thereby increasing the solubilization of their intracellular content (SZLAG *et al.*, 2015; ZAMYADI *et al.*, 2015). In this case, WTPs that use water from highly eutrophic reservoirs may produce drinking water with concentrations of toxins and T;O compounds above guideline thresholds, leading to the rejection of the finished water due to the unpleasant organoleptic characteristics or to the potential toxicity ( PAERL *et al.*, 2016a; CHERNOVA *et al.*, 2017, 2019). Additionally, the increase of soluble organic matter and secondary metabolites increases WTP chemical requirements and the potential to form disinfection by-products during the treatment process (HO *et al.*, 2012). Optimization of the WTP process to remove intact cyanobacterial cells should significantly reduce the costs and risks involved in the treatment process (SUN *et al.*, 2012; ZAMYADI *et al.*, 2015).

Different species of cyanobacteria require different strategies during water treatment operations. According to Li *et al.* (2018), due to greater sensitivity to chemical stresses, *R. raciborskii* and *D. circinale* showed a higher chance of metabolite release during coagulation and sludge storage when compared to *M. aeruginosa*. Pestana *et al.* (2019) studied three full-scale WTPs and also found that cyanobacteria trichome damage was species-dependent. Cyanobacteria with larger trichome length (*Planktothrix* sp., *Geitlerinema* sp. and *Dolichospermum* sp.) were more prone to breakage than short-trichomed ones (*Pseudanabaena* sp. and *Planktolyngbya* sp.). Clemente *et al.* (2020) evaluated the cellular and trichome integrity of two filamentous cyanobacteria during the rapid-mixing step and found that *D. circinale* was significantly affected while *R. raciborskii* showed no signs of damage.

Although few researchers have studied the effect of coagulants and oxidants on the integrity of cyanobacteria ( ZHOU *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2016; NACERADSKA *et al.*, 2017; BAKHEET *et al.*, 2018), the isolated impact of the shear stress due to hydraulic conditions applied during the coagulation step on the cell integrity of *R. raciborskii*, *D. circinale*, and *M. aeruginosa* has not been fully understood. Rodriguez *et al.* (2009) reported that excessive shear stress can cause reduced cell growth and productivity, severe cell damage, and even cell lysis, which could be particularly challenging for sensitive species.

Sensitivity to shear differs between species and is dependent on multiple factors including cell size, presence of flagella, morphology, and composition of the cell wall (RODRIGUEZ *et al.*, 2009). However, contradictory results in the literature highlight the complexity of microalgal behavior and that systematic studies under controlled conditions are still needed to gain a thorough understanding of the effects of the competing parameters

(NORSKER *et al.*, 2011).

The proposed hypothesis is that shear stress, imposed by the velocity gradient necessary for coagulation, can impose integrity loss on cyanobacteria cells and that the higher the velocity gradient and the longer the organisms are subjected to it, the more likely organisms are to be damaged. Moreover, powdered activated carbon (PAC), added during the coagulation step to remove dissolved secondary metabolites, may increase the chances of cyanobacteria cell damage due to the mechanical stress they add to the suspension during flash mixing.

The objective of this study was to evaluate the impact of velocity gradient, agitation time, and PAC addition on *R. raciborskii*, *D. circinale*, and *M. aeruginosa* cell integrity in order to identify which of these variables could be managed so that organism damage and intracellular-content release could be minimized.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Cyanobacterial cultures

Three cyanobacteria, *R. raciborskii*, *D. circinale*, and *M. aeruginosa* were selected based on their presence in surface reservoirs in several countries and on their potential to produce undesired secondary metabolites (SINHA *et al.*, 2012; BARROS *et al.*, 2017; HAAKONSSON *et al.*, 2017).

The species were isolated from surface reservoirs in Northeast Brazil and cultured in ASM-1 medium (GORHAM *et al.*, 1964) with pH 8, in non-axenic conditions, but with imperceptible bacterial contamination under conventional microscopic analysis. The species were kept under a white light intensity of  $6.75 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (Digital Light Meter YF-1065, China), temperature of  $24 \pm 2^\circ\text{C}$ , and photoperiod of 12:12 hours (light/dark) for  $21 \pm 2$  days. *M. aeruginosa* grew in unicellular spherical form and cells with an average diameter of 2.5  $\mu\text{m}$ . *R. raciborskii* was composed of chained filaments, known as trichomes, with an average length of 75  $\mu\text{m}$ , while *D. circinale* also exhibited straight filamentous morphology but with an average length of 15  $\mu\text{m}$ , both without mucilaginous sheaths.

### 2.2 Cell density and integrity analysis

Cell density was measured according to APHA-AWWA-WEF (2005) using an inverted optical microscope (Zeiss Vert.A1, Germany) and a Sedgewick-Rafter chamber. Counting was performed across bands or fields with a magnification of 20x or 40x, allowing a confidence interval of  $95\% \pm 20\%$ . To quantify the number of cells per trichome and determine the length of filaments, 30 filaments were randomly chosen and evaluated immediately after each experiment using an optical microscope (Olympus Optical, Model: Cx-31, Brazil). Cell counting was performed immediately before the experiments, therefore, no stain or fixative was added to the samples.

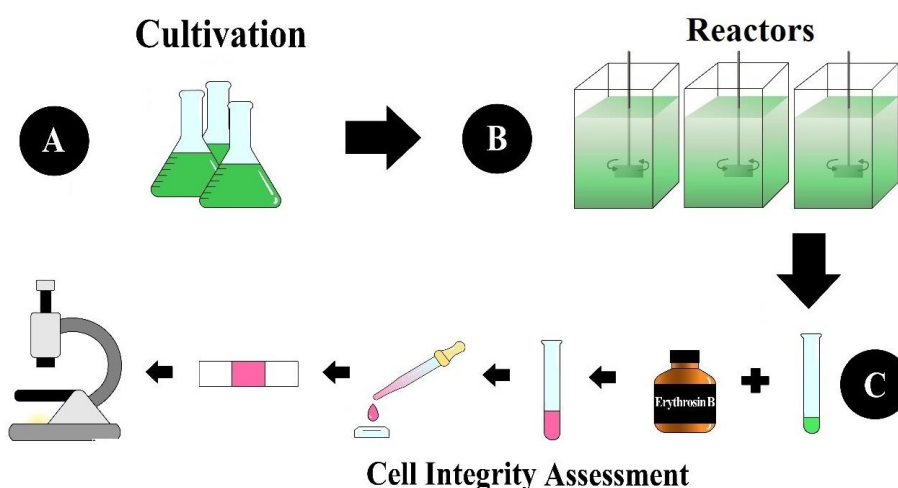
Cell integrity was evaluated by a staining method using 5% erythrosine-B (Dynamics, Brazil) by Clemente *et al.* (2020) with a magnification of 40x. Erythrosine-B ( $C_{20}H_{14}Na_2O_5$ ) is a non-toxic, biological dye that can be used to identify damaged living cells (MARKELOVA *et al.*, 2000; DIBARTOLOMEIS AND MONE, 2004; CALOMENI AND RODGERS, 2015; CLEMENTE *et al.*, 2020). In a cell with an intact membrane, erythrosine-B is not absorbed and maintains its original appearance. On the other hand, in cells with compromised integrity, erythrosine-B penetrates, and accumulates in the cytoplasm, producing a pink color easily distinguished under optical microscopy (MARKELOVA *et al.*, 2000). In our experiment, 100 cells of *M. aeruginosa* and *D. circinale* and 100 trichomes of *R. raciborskii* were randomly selected and counted in triplicate to improve the statistical power of each sample. In total, for each species, 10,800 organisms were evaluated totaling 32,400 cell integrity results.

### 2.3 Experimental design

Each strain of *M. aeruginosa*, *D. circinale*, and *R. raciborskii* were separately cultured in ASM-1 medium and diluted with dechlorinated treated water (Supplementary Materials contains the basic water quality data) until the final concentration of  $10^6$  cells  $mL^{-1}$  (Fan *et al.*, 2014; Qi *et al.*, 2016; Zhou *et al.*, 2014). Continuous stirred reactors were used to evaluate the impact of different velocity gradients and mixing times on the cellular structure of the selected species. The velocity gradients applied were  $600 s^{-1}$  (270 rpm),  $800 s^{-1}$  (345 rpm), and  $1000 s^{-1}$  (420 rpm) at mixing times of 10, 15, 30, 45, and 60 seconds. These parameters were based on the coagulation conditions (Velocity Gradient  $600 - 1000 s^{-1}$ ; Mixing times 10 - 60 s) suggested by AWWA and ASCE, (2012). All experiments were performed in triplicate.

In the second phase of the experiment, PAC (Coconut-based; bulk density = 425 kg m<sup>-3</sup>; mean particle diameter = 30 µm) was added to the reactors under the same conditions applied in the previous phase, to observe the impact of carbon particles on the cyanobacterial cell structure. A PAC dose of 30 mg L<sup>-1</sup> was applied since it is commonly used in both the experimental and full-scale (KIM *et al.*, 2014). The simplified experimental protocol is presented in Figure 1.

Figure 1 – Simplified experimental protocol. (A) represents the species cultivation; (B) shows the experiments using different velocity gradients, mixing times, and PAC addition; (C) represents the identification of cell integrity.



## 2.4 Data analyses

Statistical analyses to evaluate the hypothesis of the association between the variables (cyanobacteria species, velocity gradient interval, mixing time, and with or without PAC addition) and cell integrity was performed using *RStudio* and modified data analysis methodology (CLEMENTE *et al.*, 2020). Details on these data analyses can be found in the Supplementary Materials.

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Identifying association between cell integrity and experimental variables



Tables 1, 2, and 3 present the mean and standard deviation of intact cyanobacteria cells after exposure to velocity gradients G1 ( $600 \text{ s}^{-1}$ ), G2 ( $800 \text{ s}^{-1}$ ) and G3 ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ), with and without added PAC and at mixing times of 10, 15, 30, 45 and 60 s. In these tables, the results of Fisher's exact test were incorporated, to compare the impacts of different mixing times to the initial condition ( $t = 0 \text{ s}$ ). The association between cell integrity and any variable was considered significant when  $p < 0.05$ .

*R. raciborskii* cell integrity was not compromised in any experimental condition (Table 1), even with the most intense velocity gradient, highest mixing time, and after PAC addition. Therefore, there is no evidence that mechanical stress imposed by the hydraulic condition usually applied in WTPs are capable of compromising *R. raciborskii* cells. The cellular integrity of *M. aeruginosa* (Table 2) was only affected by intense velocity gradient (G3 [ $1000 \text{ s}^{-1}$ ]), without PAC, and at relatively long times (45 and 60 s). Reductions of up to 4% in the number of intact cells in the other scenarios were not considered significant. Table 3 shows sufficient statistical evidence that, without PAC, velocity gradients above G2 ( $[800] \text{ s}^{-1}$ ) may cause a reduction in the number of *D. circinale* intact cells. With the introduction of PAC, starting from G1 ( $[600] \text{ s}^{-1}$ ) and mixing time of 15 s, there was a sharp drop in the number of *D. circinale* intact cells. The results show that *D. circinale* is more sensitive to mechanical stress caused by the hydraulic conditions than *R. raciborskii* and *M. aeruginosa* and that the presence of PAC intensifies this effect.

Shear stress has been shown to cause filament breakage in different filamentous cyanobacteria. *Spirulina platensis* and *Aphanizomenon flos-aquae*, for example, displayed shear sensitivity compared to green algae and other cyanobacteria (BRONNENMEIER AND MÄRKLE, 1982; LEUPOLD *et al.*, 2013). Our results contradict the Wang and Lan (2018) study which gathered enough evidence to suggest that filamentous phytoplankton displayed greater shear sensitivity than unicellular ones.

Although it has been hypothesized that larger microalgae are possibly more sensitive to shear stress than smaller ones (CAMACHO *et al.*, 2001), this was also not true in our study since the largest cyanobacteria in our study, *R. raciborskii*, was the least affected by shear stress.

Table 1 – Impact of mixing conditions and PAC on *R. raciborskii* cell integrity (mean # intact cells/100, SD, Fisher's statistic).

<i>Raphidiopsis raciborskii</i>								
PAC	Velocity gradient (s <sup>-1</sup> )		Time of mix					
			0 s	10 s	15 s	30 s	45 s	60 s
Without	600	Mean	100	100	100	100	100	100
		(SD)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
		<i>P</i>	-	1	1	1	1	1
	800	Mean	100	100	100	100	100	100
		(SD)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
		<i>P</i>	-	1	1	1	1	1
	1000	Mean	100	100	100	100	100	100
		(SD)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
		<i>P</i>	-	1	1	1	1	1
With	600	Mean	100	100	100	100	100	100
		(SD)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
		<i>P</i>	-	1	1	1	1	1
	800	Mean	100	100	100	100	100	100
		(SD)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
		<i>P</i>	-	1	1	1	1	1
	1000	Mean	100	100	100	100	100	100
		(SD)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)	(0.00)
		<i>P</i>	-	1	1	1	1	1

Table 2- Impact of mixing conditions and PAC on *M. aeruginosa* cell integrity (mean # intact cells/100, SD, Fisher's statistic)

<i>Microcystis aeruginosa</i>									
PAC	Velocity gradient (s <sup>-1</sup> )		Time of mix						
			0 s	10 s	15 s	30 s	45 s	60 s	
Without	600	Mean (SD)	100 (0.58)	99 (0.58)	100 (0.00)	97 (0.58)	97 (0.58)	97 (0.58)	
		<i>P</i>	-	1	1	0.246	0.246	0.246	
	800	Mean (SD)	99 (1.15)	98 (1.15)	98 (1.53)	97 (2.65)	97 (0.58)	96 (0.58)	
		<i>P</i>	-	1	1	1	1	0.369	
	1000	Mean (SD)	99 (0.58)	96 (1.15)	94 (1.53)	94 (0.00)	91 (2.52)	92 (2.08)	
		<i>P</i>	-	0.369	0.120	0.120	<b>0.018</b>	<b>0.035</b>	
	With	600	Mean (SD)	100 (0.58)	100 (0.00)	100 (0.58)	99 (0.00)	97 (1.53)	96 (0.58)
			<i>P</i>	-	1	1	1	0.246	0.121
		800	Mean (SD)	100 (0.58)	99 (0.58)	96 (0.58)	96 (1.53)	97 (1.73)	96 (1.53)
			<i>P</i>	-	1	0.121	0.121	0.246	0.121
		1000	Mean (SD)	100 (0.58)	99 (0.00)	99 (0.00)	98 (0.58)	97 (1.00)	96 (1.00)
			<i>P</i>	-	1	1	0.497	0.246	0.121

Table 3 - Impact of mixing conditions and PAC on *D. circinale* cell integrity (mean # intact cells/100, SD, Fisher's statistic)

<i>Dolichospermum circinale</i>								
PAC	Velocity gradient (s <sup>-1</sup> )		Time of Mix					
			0 s	10 s	15 s	30 s	45 s	60 s
Without	600	Mean	80	77	84	80	85	74
		(SD)	(8.62)	(7.64)	(6.66)	(8.14)	(14.30)	(1.15)
		<i>p</i>	-	0.731	0.581	1	0.457	0.401
	800	Mean	62	39	49	60	40	41
		(SD)	(2.52)	(14.40)	(16.92)	(17.24)	(8.89)	(3.51)
		<i>p</i>	-	<b>0.002</b>	<b>0.088</b>	<b>0.885</b>	<b>0.003</b>	<b>0.005</b>
	1000	Mean	96	93	85	82	84	68
		(SD)	(3.61)	(4.04)	(3.61)	(1.00)	(4.36)	(8.89)
		<i>p</i>	-	0.537	<b>0.014</b>	<b>0.002</b>	<b>0.008</b>	<b>&lt;0.001</b>
With	600	Mean	91	83	75	71	59	53
		(SD)	(2.08)	(1.73)	(3.79)	(2.00)	(3.21)	(2.65)
		<i>p</i>	-	0.140	<b>0.004</b>	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
	800	Mean	92	81	77	78	72	34
		(SD)	(5.57)	(9.64)	(2.08)	(2.08)	(2.89)	(6.36)
		<i>p</i>	-	<b>0.037</b>	<b>0.006</b>	<b>0.009</b>	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>
	1000	Mean	93	77	76	69	56	45
		(SD)	(5.57)	(9.64)	(2.08)	(2.08)	(2.89)	(6.36)
		<i>p</i>	-	<b>0.002</b>	<b>0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>	<b>&lt;0.001</b>

Cell walls provide structural support, protective covering, and play a role in shear sensitivity (BARBOSA *et al.*, 2003). Most green algae contain a cellulose-rich cell wall, which provides a rigid and resilient covering, but cyanobacterial cell walls normally consist of three to four layers mainly composed of peptidoglycan (GUMBO *et al.*, 2008). Interestingly, green algae *Chlamydomonas reinhardtii* is cellulose-deficient and quite sensitive to shear stress (JEANNERET *et al.*, 2016).

*M. aeruginosa* cell wall is divided into several layers: the cytoplasmic membrane, the peptidoglycan layer, and the multilayered structure of the cell wall composed of polysaccharides, which lend rigidity to the cell wall (WOITZIK *et al.*, 1988). The literature contains a very limited amount of information about the cell wall composition of *D. circinale* or *R. raciborskii*.

As a proxy to *D. circinale* cell wall composition, we examined the composition of *Anabaena cylindrica* cells as presented by Dunn and Wolk (1970). The vegetative cell wall contained amino compounds (65%), lipid (3%), and polysaccharides (18%). The polysaccharides consisted mainly of mannose, with smaller amounts of glucose, galactose, fucose, and xylose. This relatively low amount of polysaccharides, when compared to the other cyanobacteria analyzed in the present study, may explain why *D. circinale* is the most shear stress-sensitive amongst the studied taxa (WOITZIK *et al.*, 1988). Andrade *et al.* (2010) observed that brown algae produced up to 49% of polysaccharides in the cell wall as a protection mechanism against chemical stress.

Zarantonello *et al.* (2018) studied the structure of the *R. raciborskii* cellular envelope at higher magnification and revealed that this structure was composed of two bilayered membranes: the inner or plasma membrane and the outer membrane that encloses the periplasmic space with a thin peptidoglycan layer. Hamilton *et al.* (2005) also observed that *R. raciborskii* cell walls were notably thick and conspicuous which might explain the highest resistance to the shear stress in our experiments.

In recent years, several researchers have shown that *D. circinale*, *R. raciborskii*, and *M. aeruginosa* respond differently to physical and chemical stimuli in WTPs. Chow *et al.* (1999) demonstrated that, when *M. aeruginosa* was subjected to velocity gradients of up to  $500\text{ s}^{-1}$  for 4 hours, neither significant changes in cellular integrity nor microcystin-LR release was observed, corroborating with the data on this study, which shows that *M. aeruginosa* cell damage may occur only at high-velocity gradients ( $\geq 800\text{ s}^{-1}$  corresponding to 345 rpm). Sun *et al.* (2012) observed no *M. aeruginosa* cell lysis or toxin release at different velocity gradients (40, 150, 250, and 500 rpm), with a mixing time of 20 minutes, and without the addition of chemicals. It is worth mentioning that in the first three velocity gradients (40, 150, and 250 rpm) used by Sun *et al.* (2012), the results were similar to those found in the present study. On the other hand, divergence was observed for the highest velocity gradient (500 rpm) since there was a loss of cellular integrity at  $1000\text{ s}^{-1}$  or 420 rpm in the current experiment.

Clemente *et al.* (2020) evaluated the effects of velocity gradient and mixing time of rapid and slow mixing on *D. circinale* and *R. raciborskii* cells. The rapid-mixing condition ( $750\text{ s}^{-1}$  or 325 rpm for 60 s) compromised *D. circinale* cells reducing the number of intact organisms, while *R. raciborskii* was not affected by the same hydraulic condition. Therefore, the authors also observed that *R. raciborskii* and *D. circinale* cells were differently affected by the mechanical stress of hydraulic conditions.

Li *et al.* (2018) compared *R. raciborskii* and *M. aeruginosa* membrane damage during coagulation using polyaluminum ferric chloride (PAFC). The results showed that intact *R. raciborskii* cells were removed under optimal coagulation conditions but, when high dosages ( $>10 \text{ mg L}^{-1}$ ) were applied, toxin release increased. According to Li *et al.* (2018), *M. aeruginosa* cells only released toxin with PAFC dosages higher than  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , due to morphological and physiological differences. The results presented by Li *et al.* (2018) corroborate those found in the present study, also demonstrating a distinct resilience of *R. raciborskii* and *M. aeruginosa* to shear stress during the treatment process. Mucci *et al.* (2017) reported different cyanobacterial sensitivities due to the use of chitosan. The less sensitive strains were a member of the Chroococcales order (*Microcystis* sp.) and one of the Nostocales (*Aphanizomenon* sp.), while the most sensitive were the Nostocales (*Cylindrospermopsis* sp.) and the Oscillatorias (*Planktothrix* sp). Although the present study used no chemical additives, a similar behavior to the aforementioned studies was observed when evaluating *D. circinale*, *R. raciborskii*, and *M. aeruginosa* cell sensitivities. WTP managers and operators could consider this pattern to guide their operational procedures based on the phytoplankton composition of the raw water.

### 3.2 Elaboration of the logistic regression model for odds ratio determination

The extent of the damage to cellular integrity was evaluated using logistic regression and was found to be closely associated with gradient exposure, mixing time, and presence or absence of PAC for *M. aeruginosa* and *D. circinale*. This method was used because it helps evaluate the three variables simultaneously (velocity gradient, mixing time, and PAC addition), including considering their synergisms (AGRESTI, 2012). A logistic regression model, similar to the one proposed herein, was used by Sheng *et al.* (2012) to identify the response relationship between cyanobacterial blooms and environmental factors such as water quality and climatic conditions at Dianchi Lake, China. In addition to Sheng *et al.* (2012), several authors (AUNG *et al.*, 2019; EGOROV *et al.*, 2018; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2016; TORNEVI *et al.*, 2016) have adopted a similar statistical approach, which allows us to infer that this method is appropriate for this study.

Table 4 shows the effects of the variables  $X_1$  (cyanobacterial species),  $X_2$  (PAC addition),  $X_3$  (velocity gradient),  $X_4$  (mixing time) and their double ( $X_1.X_3$ ,  $X_3.X_2$ ,  $X_1.X_2$ ,  $X_4.X_3$ , and  $X_4.X_2$ ) and triple interactions ( $X_1.X_3.X_2$  and  $X_4.X_3.X_2$ ) on cellular integrity. In each

different model, a new variable or group of variables was added to the null model M1 and verified if there was a sharp drop in the deviance ( $p < 0.05$ ) and Akaike Information Criterion (AIC) values. In model M2, the null model M1 inserted with the effect of cyanobacteria species ( $X_1$ ), presented the most significant reduction of deviance, showing that species have the greatest relevance for predicting the degree of association between the variables and cellular integrity. These results corroborate with Clemente *et al.* (2020) study, which associated cyanobacterial membrane damage on different cyanobacterial species using the same treatment conditions used in our work.

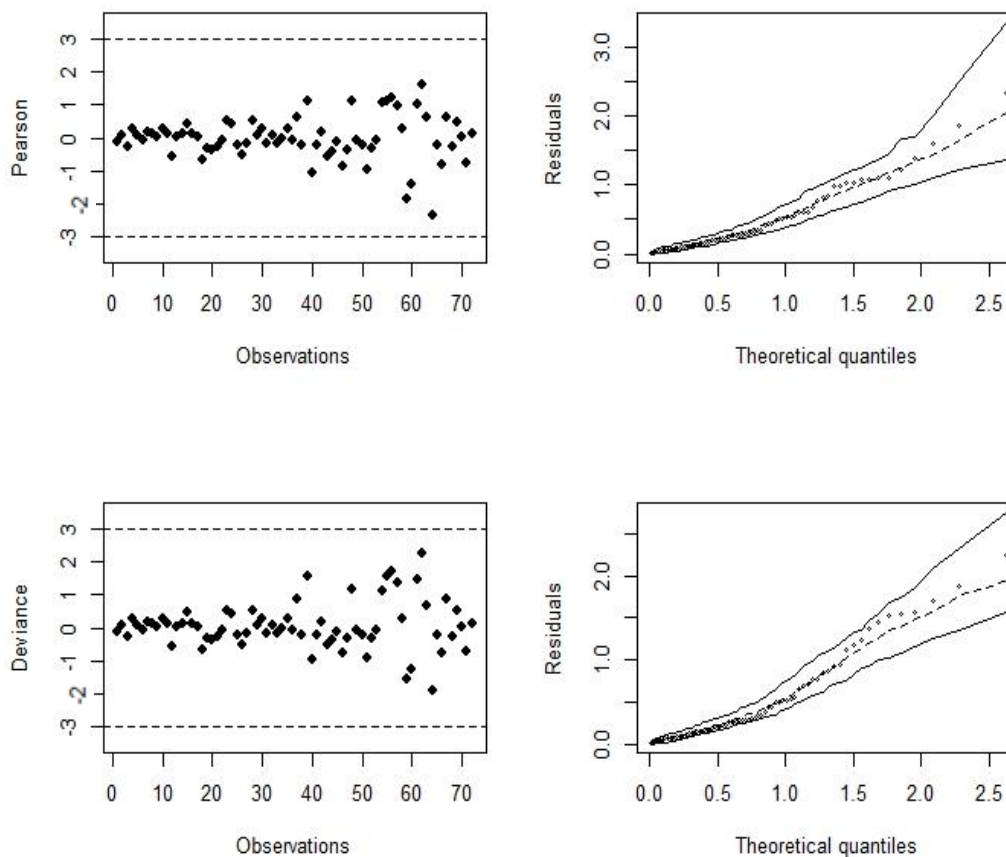
The addition of the variables  $x_4$  (PAC addition) and  $x_3$  (velocity gradient) into models M3 and M4, respectively, led to significant reductions in deviance, inferring that mixing time and velocity gradient are closely associated with the decrease in cellular integrity. This reinforces the findings by Clemente *et al.* (2020) who showed that hydraulic conditions (velocity gradient of  $750 \text{ s}^{-1}$  or 350 rpm and mixing time of 60 s) compromised *D. circinale* cellular integrity. On the other hand, M5 (M4+ PAC addition -  $X_2$ ) revealed no significant reduction in deviance and, therefore, the addition of PAC, when analyzed separately, had no impact on cellular integrity.

When considering the synergy effects of velocity gradient, mixing time, and the presence of PAC (M6 through M12), the addition of multiple interactions into the model reduced the deviance more significantly than that of model M5, implying that the impact of PAC is relevant in reducing the cellular integrity only when combined with the other two variables. Model M12, shown in Equation (2), was selected to estimate the degree of association between the variables and cellular integrity since it had the lowest residual deviance and AIC (Table 4). M12 also simultaneously fulfilled the necessary conditions for Pearson and deviance residuals, which were within their respective simulated envelope graphs (Figure 2). In addition, it presented  $QL = 29.29$  ( $p = 0.502$ ) and  $QP = 26.21$  ( $p = 0.665$ ).

$$\text{Model M12} \sim X_1 + X_3 + X_4 + X_1 * X_2 * X_3 + X_2 * X_3 * X_4 \quad \text{Eq. (2)}$$

Where  $X_1 * X_2 * X_3$  and  $X_2 * X_3 * X_4$  represent all possible interactions between variables.

Figure 2 - Pearson and deviance residuals, and their respective simulated envelope graphs.

Table 4 – Analysis of deviance (ANODEV) and AIC obtained in the cellular integrity study of *M. aeruginosa* and *D. circinale*. ( $M_i$ ): fitted model; ( $X_1$ ) cyanobacteria species, ( $X_2$ ) PAC addition; ( $X_3$ ) velocity gradient; and ( $X_4$ ) mixing time.

Model	Factor	Deviance	Residual deviance	$p$	AIC
M1	NULL		1673.06	-	1921.87
M2	M1+ $X_1$	1086.18	586.87	< 0.001	837.69
M3	M2+ $X_4$	208.08	378.79	< 0.001	639.61
M4	M3+ $X_3$	88.37	290.43	< 0.001	555.24
<b>M5</b>	<b>M4+<math>X_2</math></b>	<b>1.24</b>	<b>289.18</b>	<b>0.265</b>	-
M6	M5+ $X_1.X_3$	28.61	260.57	< 0.001	530.64
M7	M6+ $X_3.X_2$	100.82	159.76	< 0.001	-
M8	M7+ $X_1.X_2$	14.46	145.29	< 0.001	-
M9	M8+ $X_4.X_3$	22.35	122.95	0.013	528.82
M10	M9+ $X_4.X_2$	42.35	80.60	< 0.001	-
M11	M10+ $X_1.X_3.X_2$	26.82	53.78	< 0.001	-
M12	M11+ $X_4.X_3.X_2$	24.50	29.29	0.006	360.1



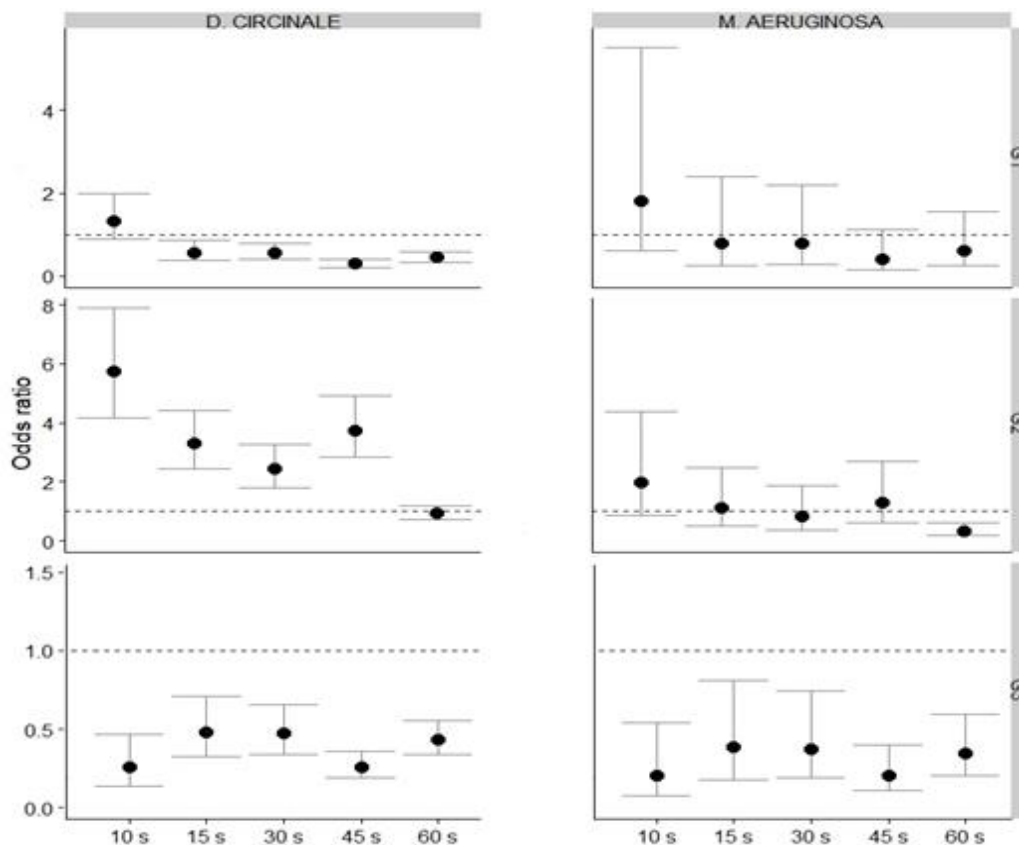
### 3.3 Measuring the association between cell integrity and experimental variables

The previous results (Table 4) identified an association between higher mixing times and cell lysis. However, due to the samples' variability, the effect of PAC addition on cyanobacterial lysis could not be identified since no significant difference ( $P > 0,05$ ) in cell damage was observed when comparing organisms subjected to those not subjected to PAC, for all times evaluated. Therefore, to better understand the effects of PAC addition, two scenarios (with and without PAC addition) were compared using the odds ratio (OR). The odds ratio represents the ratio between the odds of an event to occur in one group (i.e. samples with addition of PAC) to the odds of that event to occurs in another group (i.e. samples with no addition of PAC). Since estimated logistic regression considers the relation of variables, the estimated odds ratio ( $\overline{OR}$ ) represents the best way of measuring the impact of PAC on the cell integrity.

Figure 3 shows the variation of the odds ratio at times 10, 15, 30, 45, and 60 s in relation to zero time in each experiment of *D. circinale* and *M. aeruginosa*, at G1 [600]  $s^{-1}$ , G2 [800]  $s^{-1}$ , and G3 [1000]  $s^{-1}$ , with and without PAC addition. The Graphs in figure 4 present two regions separated by a dotted line, which indicates an odds ratio value of one. If the odds ratio and its respective confidence interval (Error bar) fall below the dotted line, the probability of finding intact cells in the presence of PAC is lower than in the absence of PAC. On the other hand, if both the odds ratio and its confidence interval are above the dotted line, the effect of introducing PAC increases the odds of finding intact cells. When the odds ratio is over the dotted line or its confidence interval is crossing it, the odds of finding intact cells with or without PAC are equal (See a more detailed explanation in Supplementary materials).

With the presence of PAC at  $G = [600] s^{-1}$  (G1), mixing time did not change significantly the odds of finding *M. aeruginosa* intact cells when compared to identical hydraulic conditions in the absence of PAC. However, at  $G = [800] s^{-1}$  (G2) and mixing time of 60 s, the odds of finding intact cells were lower in the presence of PAC than in the absence of PAC. At  $G = [1000] s^{-1}$  (G3), the odds of finding *M. aeruginosa* intact cells were reduced at all experimental times. This suggests that cell lysis events in the presence of PAC can be avoided at low-velocity gradients and, if higher gradients are required, mixing time should be reduced.

Figure 3 - Impact of velocity gradients (G1, G2, G3) and mixing times on the association between PAC application and cellular integrity (Odds ratio) of *D. circinale* and *M. aeruginosa* over 60 seconds.



Analyzing *D. circinale* suspension exposed to  $G=[600] \text{ s}^{-1}$  (G1), the odds of finding *D. circinale* intact cells did not increase with the presence of PAC at 10 s. However, after this mixing time (10 s), the odds of cellular integrity loss were estimated to increase by 50% when compared to the experiment in the absence of PAC. Applying  $G=[1000] \text{ s}^{-1}$  (G3) on *D. circinale*, the odds of finding intact cells were reduced even at the shortest mixing time (10 s). However, no conclusive results could be observed at  $G=[800] \text{ s}^{-1}$  (G2) probably due to the lower number of integral cells ( $62 \pm 2.52$ ) at the beginning of the experiment with PAC (Tabela 3). Since during the experiments we observed that *D. circinale* cells are extremely sensitive, we believe that this experiment already started with a large number of damaged cells

In one of the few studies reported in the literature using *Dolichospermum* sp. under similar conditions to the ones used in our study, Moisander *et al.* (2002) demonstrated that this genus is more susceptible to shear stress than other genera of filamentous

cyanobacteria. In that context, although several studies have attributed the impact of WTP on cell integrity damage to the use of chemical compounds, we believe that their experimental designs may have led to an overestimated evaluation of cell lysis blamed on these chemical agents.

In another study that also evaluated the effects of hydraulic conditions on cyanobacterial cells, Clemente *et al.* (2020) observed that in a high-velocity gradient (750 s<sup>-1</sup> or 325 rpm) and low mixing time (60 s) the odds of finding intact *D. circinale* were smaller than the odds of finding intact *R. raciborskii*. The odds of finding intact cells of *R. raciborskii* were 124 times greater than *D. circinale*.

Intense *D. circinale* lysis is of major concern to water companies since many authors have reported that this taxon is potentially producers of geosmin, 2-metil-isoborneol (MIB), and cyanotoxins such as saxitoxin, microcystin, cylindrospermopsin, anatoxin-a, and anatoxin-a(S) (CARMICHAEL and BOYER, 2016; CHERNOVA *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2016; PAERL *et al.*, 2016b; PEREYRA *et al.*, 2017). An important and concerning assessment of our finding is that the amount of adsorbent applied to the treatment could be less than needed since the addition of PAC is commonly estimated based on the concentration of dissolved metabolites (e.g., MIB, Geosmina, or toxin) before raw water enters the WTPs (Cook *et al.*, 2001). In that sense, we believe that PAC should be dosed, in the case of *D. circinale*, considering the total metabolite concentration instead of the dissolved one.

#### 4. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

The mechanical stress imposed by the velocity gradients usually applied in WTPs was unable to compromise *R. raciborskii* cells, while the cellular integrity of *M. aeruginosa* was significantly affected only by intense velocity gradients and at relatively long exposure times. With PAC addition, a low-velocity gradient and low mixing time were enough to significantly reduce the number of *D. circinale* intact cells. The statistical analyses showed that *D. circinale* is more sensitive to mechanical stress than *R. raciborskii* and *M. aeruginosa* and that the presence of PAC intensifies this effect, indicating that WTP operation strategies should be guided by the relevant species present in the raw water.

One of the most evident limitations of our study is that it was performed using cultured organisms in a controlled environment. Morphological differences between our strains and the ones found in the natural environment may induce a divergent response

concerning variation in the working variables.

We believe that the main impact of this study is the practical operational tips or suggestions to water treatment plants operators which includes:

- to decrease the velocity gradient, time, or both during a cyanobacterial bloom, reducing the chances of further solubilizing secondary metabolites, or;
- to increase the dosage of PAC to cope with the higher concentration of toxins and T;O compounds released during the coagulation process.

## 5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) [EP/P029280/1], the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel - CAPES [PROEX 20/2016 and PrInt 88887.311806/2018-00], the Brazilian National Research Council – CNPq [403116/2016-3 and 304164/2017-8], the Ceará Research Support Foundation - FUNCAP [ PNE-0112-00042.01.00 / 16] for funding this research. Further, the first author also acknowledges the scholarship from the Brazilian National Research Council - CNPq.

## 6. REFERENCES

AGRESTI, A. *Categorical Data Analysis*, 2nd ed. John Wley ; Sons, New Jersey, 2012.

ANDRADE, L.R.; LEAL, R.N.; NOSEDA, M.; DUARTE, M.E.; PEREIRA, M.S.; MOURÃO, P.A.; FARINA, M.; AMADO FILHO, G.M.. Brown algae overproduce cell wall polysaccharides as a protection mechanism against the heavy metal toxicity. **Marine Pollution Bulletin**. v. 60(9), pp.1482-8, 2010. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2010.05.004

APHA-AWWA-WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed. New York, 2005.

AUNG, M.T., FERGUSON, K.K., CANTONWINE, D.E., MCELRATH, T.F., MEEKER, J.D.. Preterm birth in relation to the bisphenol A replacement, bisphenol S, and other phenols and parabens. **Environ. Res.** v. 169, pp. 131–138, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.037>

AWWA, (American Water Works Association), ASCE, (Engineering American Society of Civil). *Mixing, coagulation, and flocculation*. In: Randtke, S.J, 2012.

BAKHEET, B., ISLAM, M.A., BEARDALL, J., ZHANG, X., MCCARTHY, D. Electrochemical inactivation of *Cylindrospermopsis raciborskii* and removal of the

cyanotoxin cylindrospermopsin. **J. Hazard. Mater.** v. 344, pp. 241–248, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.024>

BARBOSA, M.J., ALBRECHT, M., WIJFFELS, R.H. Hydrodynamic stress and lethal events in sparged microalgae cultures. **Biotechnol. Bioeng.** v. 83, pp. 112–120, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/bit.10657>.

BARROS, M.U.G., LOPES, I.K.C., CARVALHO, S.M. DE C., CAPELO NETO, J., Impact of filamentous cyanobacteria on the water quality of two tropical reservoirs. **RBRH.**,v.22, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/2318-0331.011716072>

BRONNENMEIER, R., MÄRKL, H.. Hydrodynamic stress capacity of microorganisms. **Biotechnol. Bioeng.** v. 24, pp. 553–578, 1982. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/bit.260240304>.

BULLERJAHN, G.S., MCKAY, R.M., DAVIS, T.W., BAKER, D.B., BOYER, G.L., D'ANGLADA, L. V., DOUCETTE, G.J., HO, J.C., IRWIN, E.G., KLING, C.L., KUDELA, R.M., KURMAYER, R., MICHALAK, A.M., ORTIZ, J.D., OTTEN, T.G., PAERL, H.W., QIN, B., SOHNGEN, B.L., STUMPF, R.P., VISSER, P.M., WILHELM, S.W.. Global solutions to regional problems: Collecting global expertise to address the problem of harmful cyanobacterial blooms. A Lake Erie case study. **Harmful Algae**, v. 54, pp. 223–238, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2016.01.003>

CALOMENI, A.J., RODGERS, J.H. Evaluation of the utility of six measures for algal (*Microcystis aeruginosa*, *Planktothrix agardhii*, and *Pseudokirchneriella subcapitata*) viability. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v. 111, pp.192–198, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.033>

CARMICHAEL, W.W., BOYER, G.L. Health impacts from cyanobacteria harmful algae blooms: Implications for the North American Great Lakes. **Harmful Algae**, v. 54, pp.194–212, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2016.02.002>

CHERNOVA, E., SIDELEV, S., RUSSKIKH, I., VOYAKINA, E., BABANAZAROVA, O., ROMANOV, R., KOTOVSHCHIKOV, A., MAZUR-MARZEC, H. Dolichospermum and Aphanizomenon as neurotoxins producers in some Russian freshwaters. **Toxicon**, v. 130, pp. 47–55, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2017.02.016>

CHERNOVA, E., SIDELEV, S., RUSSKIKH, I., VOYAKINA, E., ZHAKOVSKAYA, Z. First observation of microcystin- and anatoxin-a-producing cyanobacteria in the easternmost part of the Gulf of Finland (the Baltic Sea). **Toxicon**, v. 157, pp. 18–24, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2018.11.005>

CHOW, C.W.K., DRIKAS, M., HOUSE, J., BURCH, M.D., VELZEBOER, R.M.A. The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Res.**, v. 33, pp. 3253–3262, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00051-2)

CLEMENTE, A. ; WILSON, A. ; OLIVEIRA, S. ; MENEZES, I. ; GOIS, A.; CAPELO-NETO, J.. The role of hydraulic conditions of coagulation and flocculation on the damage of cyanobacteria. **Science Of The Total Environment**. v. 740, pp.139737, 2020.

- COOK, D., NEWCOMBE, G., SZTAJNBOK, P. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters. **Water Res.**, v. 35, pp.1325-1333, 2001. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00363-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00363-8)
- DIBARTOLOMEIS, S.M., MONE, J.P. Apoptosis: A Four-Week Laboratory Investigation for Advanced Molecular and Cellular Biology Students. **Cell Biol. Educ.**, v. 2, pp. 275–295, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1187/cbe.03-06-0027>
- DUNN, J. H.; WOLK, C. P. Composition of the cellular envelopes of *Anabaena cylindrica*. **J. Bacteriol.**, v. 103, pp. 153-158, 1970.
- DURAN-ENCALADA, J.A., PAUCAR-CACERES, A., BANDALA, E.R., WRIGHT, G.H. The impact of global climate change on water quantity and quality: A system dynamics approach to the US–Mexican transborder region. **Eur. J. Oper. Res.** v. 256, pp. 567–581, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejor.2016.06.016>
- EGOROV, A.I., GRIFFIN, S.M., WARD, H.D., REILLY, K., FOUT, G.S., WADE, T.J. Application of a salivary immunoassay in a prospective community study of waterborne infections. **Water Res.** v. 142, pp.289–300, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.030>
- FAN, J., HOBSON, P., HO, L., DALY, R., BROOKES, J. The effects of various control and water treatment processes on the membrane integrity and toxin fate of cyanobacteria. **J. Hazard. Mater.** v. 264, pp. 313–322, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.059>
- GARCÍA-PÉREZ, J., MORALES-PIGA, A., GÓMEZ-BARROSO, D., TAMAYO-URIA, I., PARDO ROMAGUERA, E., FERNÁNDEZ-NAVARRO, P., LÓPEZ-ABENTE, G., RAMIS, R., 2016. Risk of neuroblastoma and residential proximity to industrial and urban sites: A case-control study. **Environ. Int.** v. 92–93, pp. 269–275, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.04.023>
- GIOLO, S.R.. **Introdução à análise de dados categóricos com aplicações**. Blusher, São Paulo, 2017.
- GUMBO, R., ROSS, G., CLOETE, E. Biological control of *Microcystis* dominated harmful algal blooms. **Afr. J. Biotechnol.** v. 7, pp. 4765–4773, 2008.
- GORHAM, P.R., MCLACHLAN, J., HAMMER, U.T., KIM, W.K. Isolation and culture of toxic strains of *Anabaena flos-aquae* (Lyngb.) de Bréb. **SIL Proceedings**, v. 1922-2010 15, pp. 796–804, 1964. DOI: <https://doi.org/10.1080/03680770.1962.11895606>
- HAAKONSSON, S., RODRÍGUEZ-GALLEGO, L., SOMMA, A., BONILLA, S.. Temperature and precipitation shape the distribution of harmful cyanobacteria in subtropical lotic and lentic ecosystems. **Sci. Total Environ.** v. 609, pp. 1132–1139, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.067>
- HAMILTON, P. B.; LEY, L. M., DEAN, S.; PICK, F.R. The occurrence of the cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* in Constance Lake: an exotic cyanoprokaryote new to Canada. **Phycologia**, v. 44(1), pp. 17-25, 2005.

- HO, L., DREYFUS, J., BOYER, J., LOWE, T., BUSTAMANTE, H., DUKER, P., MELI, T., NEWCOMBE, G. Fate of cyanobacteria and their metabolites during water treatment sludge management processes. **Sci. Total Environ.**, v. 424, pp. 232–238, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.025>
- JEANNERET, R., CONTINO, M., POLIN, M.. A brief introduction to the model microswimmer *Chlamydomonas reinhardtii*. Eur. Phys. **J. Spec. Top.** v. 225, pp. 2141–2156, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2016-60065-3>.
- KIM, C., LEE, S. IL, HWANG, S., CHO, M., KIM, H.S., NOH, S.H. Removal of geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB) by membrane system combined with powdered activated carbon (PAC) for drinking water treatment. **J. Water Process Eng.**, v. 4, pp. 91–98, 2014. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.006>
- LEUPOLD, M.; HINDERSIN, S., GUST, G., KERNER, M., HANELT, D. Influence of mixing and shear stress on *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus*, and *Chlamydomonas reinhardtii*. **J. Appl. Phycol.** v. 25, pp. 485–495, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10811-012-9882-5>.
- LI, H., PEI, H., XU, H., JIN, Y., SUN, J. Behavior of *Cylindrospermopsis raciborskii* during coagulation and sludge storage – higher potential risk of toxin release than *Microcystis aeruginosa*? **J. Hazard. Mater.**, v. 347, pp. 307–316, 2018. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.009>
- LI, X., DREHER, T.W., LI, R.. An overview of diversity, occurrence, genetics and toxin production of bloom-forming *Dolichospermum* (*Anabaena*) species. **Harmful Algae**, v. 54, pp. 54–68, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2015.10.015>
- LIN, T.F., CHANG, D.W., LIEN, S.K., TSENG, Y.S., CHIU, Y.T., WANG, Y.S.. Effect of chlorination on the cell integrity of two noxious cyanobacteria and their releases of odorants. **J. Water Supply Res. Technol. - AQUA**, v. 58, pp. 539–551, 2009. DOI:<https://doi.org/10.2166/aqua.2009.117>
- MARKELOVA, A.G, VLADIMIROVA, M.G, KUPTSOVA, E.S.. A comparison of cytochemical methods for the rapid evaluation of microalgal viability. **Russ. J. Plant Physiol.** v. 47, pp. 815–819, 2000. DOI <https://doi.org/10.1023/A:1026619514661>
- MOISANDER, P.H., HENCH, J.L., KONONEN, K., PAERL, H.W. Small-scale shear effects on heterocystous cyanobacteria. **Limnol. Oceanogr.** v. 47, pp. 108–119, 2002. DOI:<https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.1.0108>
- MUCCI, M., NOYMA, N.P., DE MAGALHÃES, L., MIRANDA, M., VAN OOSTERHOUT, F., GUEDES, I.A., HUSZAR, V.L.M., MARINHO, M.M., LÜRLING, M.. Chitosan as coagulant on cyanobacteria in lake restoration management may cause rapid cell lysis. **Water Res.**, v. 118, pp. 121–130, 2017. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.020>
- NACERADSKA, J., PIVOKONSKY, M., PIVOKONSKA, L., BARESOVA, M., HENDERSON, R.K., ZAMYADI, A., JANDA, V. The impact of pre-oxidation with potassium permanganate on cyanobacterial organic matter removal by coagulation. **Water Res.** v. 114, pp. 42-49, 2017. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.029>

NORSKER, N.-H., BARBOSA, M.J., VERMUE, M.H., WIJFFELS, R.H. Microalgal production — a close look at the economics. **Biotechnol. Adv.**, v. 29, pp. 24–27, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.08.005>.

PAERL, H.W., GARDNER, W.S., HAVENS, K.E., JOYNER, A.R., MCCARTHY, M.J., NEWELL, S.E., QIN, B., SCOTT, J.T.. Mitigating cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems impacted by climate change and anthropogenic nutrients. **Harmful Algae**, v. 54, pp. 213–222, 2016a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2015.09.009>

PAERL, H.W., QIN, B., MCCARTHY, M.J., NEWELL, S.E., HAVENS, K.E., GARDNER, W.S., JOYNER, A.R., SCOTT, J.T.. Mitigating cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems impacted by climate change and anthropogenic nutrients. **Harmful Algae**, v.54, pp. 213-222, 2016b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2015.09.009>

PEREYRA, J.P.A., D'AGOSTINO, P.M., MAZMOUZ, R., WOODHOUSE, J.N., PICKFORD, R., JAMESON, I., NEILAN, B.A. Molecular and morphological survey of saxitoxin-producing cyanobacterium *Dolichospermum circinale* (*Anabaena circinalis*) isolated from geographically distinct regions of Australia. **Toxicon**, v. 138, pp. 68–77, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2017.08.006>

PESTANA, C.J., CAPELO-NETO, J., LAWTON, L., OLIVEIRA, S., CARLOTO, I., LINHARES, H.P. The effect of water treatment unit processes on cyanobacterial trichome integrity. **Sci. Total Environ.**, v. 659, pp.1403–1414, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.337>

QI, J., LAN, H., LIU, R., MIAO, S., LIU, H., QU, J. Prechlorination of algae-laden water: The effects of transportation time on cell integrity, algal organic matter release, and chlorinated disinfection byproduct formation. **Water Res.** v. 102, pp. 221–228, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.039>

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, pp. 253–258, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hal.2014.08.006>

SHENG, H., LIU, H., WANG, C., GUO, H., LIU, Y., YANG, Y. Analysis of cyanobacteria bloom in the Waihai part of Dianchi Lake, China. **Ecol. Inform.**, v. 10, pp. 37-48, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2012.03.007>

SINHA, R., PEARSON, L.A., DAVIS, T.W., BURFORD, M.A., ORR, P.T., NEILAN, B.A.. Increased incidence of *Cylindrospermopsis raciborskii* in temperate zones - Is climate change responsible? **Water Res.** v. 46, pp. 1408–1419, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.019>

SUN, F., PEI, H.Y., HU, W.R., MA, C.X., 2012. The lysis of *Microcystis aeruginosa* in  $AlCl_3$  coagulation and sedimentation processes. **Chem. Eng. J.**, v.193–194, pp.196–202, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.043>

SZLAG, D.C., SINCLAIR, J.L., SOUTHWELL, B., WESTRICK, J.A.. Cyanobacteria and cyanotoxins occurrence and removal from five high-risk conventional treatment drinking



water plants. **Toxins (Basel)**. v. 7, pp. 2198–2220, 2015.  
DOI:<https://doi.org/10.3390/toxins7062198>

TORNEVI, A., SIMONSSON, M., FORSBERG, B., SÄVE-SÖDERBERGH, M.,  
TOLJANDER, J. Efficacy of water treatment processes and endemic gastrointestinal illness -  
A multi-city study in Sweden. **Water Res.**, v. 102, pp. 263–270, 2016.  
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.018>

TRENBERTH, K.E., DAI, A., VAN DER SCHRIER, G., JONES, P.D., BARICHIVICH, J.,  
BRIFFA, K.R., SHEFFIELD, J. Global warming and changes in drought. **Nat. Clim. Chang.**  
v. 4, pp. 17–22, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1038/nclimate2067>

TSAI, K.P. Effects of two copper compounds on *Microcystis aeruginosa* cell density,  
membrane integrity, and microcystin release. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** v. 120, pp.428–435,  
2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.06.024>

WANG, C.; LAN, C.Q. Effects of shear stress on microalgae – A review. **Biotechnology  
Advances**, v. 36, pp. 986–1002, 2018.

WOITZIK, D.; WECKESSER, J.; JURGENS, U.J. 1988. Isolation and characterization of cell  
wall components of the unicellular cyanobacterium *synechococcus* sp. PCC 6307.  
**Microbiology**, v. 134, pp. 619–627. DOI:<http://dx.doi.org/10.1099/00221287-134-3-619>.

XIE, P., CHEN, Y., MA, J., ZHANG, X., ZOU, J., WANG, Z. A mini-review of preoxidation  
to improve coagulation. **Chemosphere**, v. 155, pp. 550–563, 2016. DOI:  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.003>

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 Res.** v. 83,  
pp. 171–183, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.06.038>

ZARANTONELLO, V.; SILVA, T.P.; NOYMA, N.P.; GAMALIER, JP; MELLO, M.M.;  
MARINHO; M.M.; MELO, R.C.N. The Cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii*  
(CYRF-01) Responds to Environmental Stresses with Increased Vesiculation Detected at  
Single-Cell Resolution. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, pp.272, 2018. DOI:  
[10.3389/fmicb.2018.00272](https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.00272)

ZHOU, S., SHAO, Y., GAO, N., ZHU, S., LI, L., DENG, J., ZHU, M. Removal of  
*Microcystis aeruginosa* by potassium ferrate (VI): Impacts on cells integrity, intracellular  
organic matter release, and disinfection by-products formation. **Chem. Eng. J.** v. 251, pp.  
304–309, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.081>

#### APPENDIX IV -COMPLEMENTARY MATERIALS

The continuous stirred tank reactors used is an equipment commonly applied for water treatment assays to perform coagulation, flocculation, and sedimentation optimization tests (Figure 1). The reactors are constituted by six jars of 2000 mL each, made of acrylic with dimensions of 22,0 x 10,5 cm. Each reactor has one stainless-steel paddle containing height adjustment for sample mixing. The equipment presents adjustable rotation varying from 10 to 600 rpm.

Figure 1 – Continuous stirred tank reactors used in order to evaluate the impacts of velocity gradient, mixing time and PAC addition on *M. aeruginosa*, *D. circinale* and *R. raciborskii* cell integrity.



Source: The author (2021).

The formula used for the calculation of the velocity gradient was:

$$y = 2.6735x - 120.21$$

Where:

y: Calculated velocity gradient ( $s^{-1}$ );

x: paddle rotation in rpm.