



**UFCG – Universidade Federal da Campina Grande
Centro de Tecnologia e Recursos Naturais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental**

TESE DE DOUTORADO

SISTEMA DE ABLAÇÃO DE SAXITOXINA EM ÁGUA DE RIO

ALUNA: GABRIELA BRAGA DE SÁ

ORIENTADORAS: Dra. MÔNICA DE AMORIM COURA

Dra. ANDRÉA MARIA BRANDÃO MENDES DE OLIVEIRA

**Campina Grande - PB
2024**

GABRIELA BRAGA DE SÁ

SISTEMA DE ABLAÇÃO DE SAXITOXINA EM ÁGUA DE RIO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora.

ORIENTADORAS: Profa. Dra. Mônica de Amorim Coura.
Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira.

S111s Sá, Gabriela Braga de.
Sistema de ablação de saxitoxina em água de rio / Gabriela Braga de Sá. – Campina Grande, 2024.
209 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Mônica de Amorim Coura, Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira”.

Referências.

1. Tratamento de Água. 2. Filtro Lento. 3. Caulim. 4. Dióxido de Titânio. 5. Cianotoxina. 6. Fotocatálise. I. Coura, Mônica de Amorim. II. Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de. III. Título.

CDU 628.16(043)

GABRIELA BRAGA DE SÁ

SISTEMA DE ABLAÇÃO DE SAXITOXINA EM ÁGUA DE RIO

Aprovado em 05 de Junho de 2024

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Mônica de Amorim Coura (Orientadora) UFCG/ UAEC/CTRN

Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira (Orientadora) UFCG/CCTA/UACTA

Prof. Dr. Rui de Oliveira (Examinador externo) UEPB/ CCT/ PPGCTA

Prof. Dr. Sanduel Oliveira de Andrade (Examinador externo) SME/Patos-PB

Profa. Dra. Maria de Sousa Leite Filha (Examinadora externa) UFCG/CCT/UAMat

CAMPINA GRANDE - PB

2024



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
POS-GRADUACAO ENGENHARIA CIVIL AMBIENTAL
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

1. **ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**
2. **ALUNO(A): GABRIELA BRAGA DE SÁ / COMISSÃO EXAMINADORA: DR.ª MÔNICA DE AMORIM COURA - PPGECA/UFCG (PRESIDENTE) - ORIENTADORA, DR.ª ANDRÉA MARIA BRANDÃO MENDES DE OLIVEIRA – UACTA/CCTA – COORIENTADORA, DR. RUI DE OLIVEIRA – UEPB – EXAMINADOR EXTERNO, DR.ª MARIA DE SOUSA LEITE FILHA – UAMAT/CCT – EXAMINADORA EXTERNA, DR. SANDUEL OLIVEIRA DE ANDRADE – SME/PATOS-PB – EXAMINADOR EXTERNO (PORTARIA 19/2024). / TITULO DA TESE: “SISTEMA DE ABLAÇÃO DE SAXITOXINA EM ÁGUA DE RIO” / ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL / HORA DE INICIO: 08:00 HORAS / DE FORMA PRESENCIAL, NO LABORATÓRIO DE HIDRÁULICA I, BLOCO CR, CAMPUS SEDE DA UFCG, EM CAMPINA GRANDE.**
3. **EM SESSÃO REALIZADA EM FORMATO PRESENCIAL, APÓS EXPOSIÇÃO DE CERCA DE 40 MINUTOS, O(A) ALUNO(A) FOI ARGUIDO(A) ORALMENTE PELOS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA, TENDO DEMONSTRADO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO E CAPACIDADE DE SISTEMATIZAÇÃO NO TEMA DE SUA TESE, SENDO-LHE ATRIBUÍDO O CONCEITO “EM EXIGÊNCIA”, SENDO QUE A POSSIBILIDADE DE APROVAÇÃO ESTÁ CONDICIONADA À AVALIAÇÃO DA NOVA VERSÃO DO TRABALHO FINAL, SEGUINDO PROCEDIMENTOS PREVISTOS NA RESOLUÇÃO DO PROGRAMA. O PRESIDENTE DA COMISSÃO EXAMINADORA, OUVIDOS OS DEMAIS MEMBROS, DEVERÁ FICAR RESPONSÁVEL POR ATESTAR QUE AS CORREÇÕES SOLICITADAS NA LISTA DE EXIGÊNCIAS FORAM ATENDIDAS NA VERSÃO FINAL DO TRABALHO. A COMISSÃO EXAMINADORA, CUMPRINDO OS PRAZOS REGIMENTAIS, ESTABELECE UM PRAZO MÁXIMO DE 30 DIAS PARA QUE SEJAM FEITAS AS ALTERAÇÕES EXIGIDAS. APÓS O DEPÓSITO FINAL DO DOCUMENTO DE TESE, DEVIDAMENTE REVISADO E MEDIANTE ATESTADO DO ORIENTADOR, O CONCEITO "EM EXIGÊNCIA" PASSARÁ IMEDIATAMENTE PARA O DE “APROVADO”. NA FORMA REGULAMENTAR, FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, QUE É ASSINADA POR MIM, FLÁVIO PEREIRA DA CUNHA, SECRETÁRIO(A), ALUNO(A) E OS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA PRESENTES.**
4. **CAMPINA GRANDE, 05 DE JUNHO DE 2024**



Documento assinado eletronicamente por **Rui de Oliveira, Usuário Externo**, em 06/06/2024, às 10:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sanduel Oliveira de Andrade, Usuário Externo**, em 06/06/2024, às 12:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gabriela Braga de Sá, Usuário Externo**, em 06/06/2024, às 16:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MONICA DE AMORIM COURA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/06/2024, às 20:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **FLAVIO PEREIRA DA CUNHA, SECRETÁRIO (A)**, em 07/06/2024, às 08:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANDREA MARIA BRANDAO MENDES DE OLIVEIRA, PROFESSOR 3 GRAU**, em 07/06/2024, às 10:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARIA DE SOUSA LEITE FILHA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/06/2024, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **4429242** e o código CRC **63AA8AE0**.

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo a Deus pela força concebida durante a trajetória, sendo minha fortaleza e fonte de esperança até quando eu desanimei e desacreditei.

À minha família, toda minha gratidão! Vocês sempre serão minha fonte inesgotável de força e amor. Em especial, aos meus filhos e minha mãe, que me acompanharam durante todos esses anos, vocês são minha vida.

Ao meu pai, que não está entre nós, mas jamais será esquecido. Aos meus avó maternos, que perdi nesse percurso, vocês serão eternos! A dor é imensa e a gratidão por tudo que fizeram por mim também. Sei que estariam felizes com essa conquista.

Minha gratidão a Thamara, amiga que o Doutorado me deu! Obrigada por me acolher, acalmar e ser meu ponto de apoio durante o curso. Foram anos dividindo angústias, incertezas e compartilhando alegrias. Sua amizade foi um presente de Deus, espero tê-la comigo sempre.

Agradeço a Profa. Mônica de Amorim, por toda orientação e empenho. Obrigada por ser exemplo de força e perseverança, sem dúvida seus ensinamentos foram fundamentais para o andamento deste trabalho.

À Profa. Andrea Brandão, por me receber no laboratório com a amizade, carinho e acolhimento de sempre. Agradeço por todas as contribuições no decorrer da pesquisa e, sobretudo, pela calma que sempre transmitiu.

Não poderia jamais deixar de reconhecer a inestimável assistência que Luiz, técnico do laboratório, concedeu-me durante todo período experimental. Sempre atento, disposto a ajudar e a contribuir com o trabalho de forma amigável e humana.

Toda a minha gratidão a Zaira, que tanto amor dedicou aos meus filhos nessa trajetória! Obrigada por muitas vezes suprir a minha ausência, doando-lhes amor e carinho. A sua ajuda foi essencial e minha gratidão será eterna.

Agradeço a banca examinadora pela disposição e por todas as contribuições para melhoria deste trabalho.

*“Plante a sua semente, regue as
suas flores que a colheita de
quem persevera vai chegar”*

Autor desconhecido

RESUMO

A preocupação com o aumento de cianobactérias nos reservatórios brasileiros ocorre devido ao seu potencial de produção de metabólitos secundários, as cianotoxinas, que podem bioacumular na cadeia alimentar. Uma toxina de grande relevância é a STX, a sua ocorrência na água de abastecimento representa um problema de saúde pública e consequências podem ser observadas até mesmo nos casos em que as concentrações estão de acordo com o valor máximo permitido. Diante disso, o sistema proposto tem como foco tratamento de água bruta através da filtração lenta associada a fotocatalise heterogênea, para que possa ser utilizado como solução alternativa de abastecimento. Na primeira fase da pesquisa foram avaliados por 90 dias dois FLs com meio filtrante composto por areia e caulim. Ao final da operação foi selecionado um modelo para operar durante a segunda etapa. Na segunda etapa, foram confeccionadas esferas utilizando caulim, argila e TiO_2 , sendo caracterizadas por DRX e UV-vis. Em seguida, as esferas foram inseridas dentro do reator fotocatalítico, que foi interligado ao FL. A operação durou 20 dias, e procedeu-se variando a concentração de TiO_2 em 15 e 30%. Na primeira etapa, os resultados obtidos no FL1 atenderam ao padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria GM/MS N° 888/21 em 92% (turbidez), 100% (pH), 28% (cor aparente); 100% (nitrogênio amoniacal); 16% (*E. coli*) e 100% (STX). O FL2, atendeu ao padrão em 94% das amostras (turbidez), 100% (pH), 34% (cor aparente); 100% (nitrogênio amoniacal); 16% (*E. coli*) e 100% (STX). Na segunda etapa, a caracterização por DRX apontou a presença principal da fase Anatase e por meio da caracterização por UV-vis, foram obtidos os *band-gap* de 3,14 e 3,09 para as esferas contendo 15 e 30%, respectivamente. Os resultados apontaram uma melhor remoção de STX no reator operado com as esferas contendo 30% do TiO_2 , com a máxima eficiência de remoção em 95% e a eficiência mediana de 39%. Portanto, o sistema proposto promoveu a redução nos níveis de STX, sugerindo boa aplicabilidade como tratamento alternativo de água, principalmente em comunidades isoladas.

Palavras-chave: filtro lento; caulim; dióxido de titânio; cianotoxina; fotocatalise

ABSTRACT

Concerns related to the increasing concentration of cyanobacteria in reservoirs are motivated by the potential production of cyanotoxin, a secondary metabolite that is released in water by cell lysis and may bioaccumulate in the food chain, which can result in serious diseases and even death in the affected population. Saxitoxin (SXT) is a toxin that represents a public health issue when in water even in concentrations within the limits set by regulations. Therefore, the system developed and evaluated in this study focuses on raw water treatment by slow filtration associated with heterogeneous photocatalysis and is proposed to be used as an alternative to public water supply. In the first stage of the study, two slow filters (FL1 and FL2) with filter medium composed of sand and kaolin were evaluated during 90 days. Both models were evaluated based on physicochemical and microbiological parameters and one model was selected after the operation period. In the second stage of the study, balls were produced using kaolin, clay, and TiO₂ and characterized by X-ray diffraction (XRD) and ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis). Next, the balls were inserted inside the photocatalytic reactor, which was connected to the slow filter. The operation continued for 20 days, and the concentrations of TiO₂ used were 15% and 30%. The system was fed in both stages using Piranhas River water. In the first stage, the results obtained for FL1 met the potability standard values established in Ordinance GM/MS N° 888/21 in 92% (turbidity), 100% (pH), 28% (apparent color), 100% (ammoniacal nitrogen), 16% (*E. coli*), and 100% (STX) of the samples. FL2 met the standard values in 94% (turbidity), 100% (pH), 34% (apparent color), 100% (ammoniacal nitrogen), 16% (*E. coli*), and 100% (STX) of the samples. No filter met the requirement for fecal coliforms. In the second stage, the XRD results indicated the main phase as being anatase; from the UV-vis spectroscopy, bandgaps of 3.14 and 3.09 were obtained for balls with 15 and 30% of TiO₂, respectively. The results during the operation of the system indicated a more efficient removal of STX in the reactor with balls with 30% TiO₂, with maximum removal efficiency of 95% and average efficiency of 39%. Therefore, the system proposed could reduce STX levels and may be used as an alternative water treatment system, particularly in isolated communities. Moreover, clay and kaolin exhibited good capacity in the photocatalytic process mediated by sunlight, increasing degradation/oxidation when compared to other studies in which high sunlight exposure times were adopted.

Keywords: slow filter; kaolin; titanium dioxide; cyanotoxin; photocatalysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular da saxitoxina (SXT).	28
Figura 2 – Principais partes constituintes de um filtro lento	36
Figura 3 – Esquema do princípio da fotocatalise heterogênea usando TiO_2	52
Figura 4 - Fases cristalinas do dióxido de titânio (TiO_2)	55
Figura 5 - Mapa de localização do Rio Piranhas, Pombal Paraíba.	61
Figura 6 – Fluxograma geral das etapas metodológicas	63
Figura 7 – Partes constituintes do sistema de filtração lenta	65
Figura 8 – Calha de coleta instalada no sistema de filtração lenta	66
Figura 9 – Divisão interna de cada filtro lento (FL1 e FL2)	67
Figura 10 - Partes constituintes do sistema de filtração lenta e detalhes das crepinas cônicas	68
Figura 11 - Equipamento (agitador mecânico) utilizado para peneiramento dos materiais	71
Figura 12 – Etapas de preparação do meio filtrante.	72
Figura 13 - Becker contendo as amostras e tubos Falcon para centrifugação	75
Figura 14 – Processo de confecção das esferas de argila, caulim e TiO_2	77
Figura 15 - Reator fotocatalítico solar com esferas de TiO_2 /Caulim/Argila	79
Figura 16 - Visão geral do sistema para tratamento de água.	80
Figura 17 – Variação da turbidez ao longo dos 90 dias de operação.	89
Figura 18 – Variação do pH ao longo dos 90 dias de operação.	91
Figura 19 - Variação da condutividade elétrica ao longo dos 90 dias de operação.	93
Figura 20 - Variação da cor aparente ao longo dos 90 dias de operação	96
Figura 21 - Variação do ferro ao longo dos 90 dias de operação	98
Figura 22 - Variação do nitrogênio amoniacal ao longo dos 90 dias de operação	100
Figura 23 - Variação do fósforo ao longo dos 90 dias de operação.	101
Figura 24 - Variação dos coliformes totais e <i>E. coli</i> ao longo dos 90 dias de operação.	103
Figura 25 - Variação da Clorofila-a ao longo dos 90 dias de operação	106
Figura 26 - Variação da Saxitoxina ao longo dos 90 dias de operação	108
Figura 27 - Exemplares de microrganismos visualizados em amostras dos FLs.	112
Figura 28 – Material da raspagem da camada biológica no FL1 (Caulim) e FL2 (areia).	113
Figura 29 - Comportamento da perda de carga no FL1	114
Figura 30 - Comportamento da perda de carga no FL2	115

Figura 31 – Difratoograma da amostra aquecida a 400°C para 15% (a) e 30% (b) de TiO ₂	118
Figura 32 – Difratoograma da amostra aquecida a 600°C para 15% (a) e 30% (b) de TiO ₂	
Figura 33 – Desprendimento das esferas calcinadas a 400°C	119
Figura 34 - <i>Boxplot</i> da remoção de STX ao longo do sistema	122
Figura 35 – <i>Bloxplot</i> da turbidez ao longo do sistema por batelada	128
Figura 36 – <i>Boxplot</i> da temperatura ao longo do sistema	131
Figura 37 – <i>Boxplot</i> para Clorofila-a	134
Figura 38 - Mapa de calor mostrando coeficientes de correlação de Pearson entre concentrações de STX e as variáveis ambientais no reator com esferas contendo 15% (a) e 30% (b)	136
Figura 39 – Percentuais de remoção da STX	141
Figura 40 – Variação da temperatura, radiação solar e concentração de SXT para o reator	142
Figura 41 - Gráficos de espectroscopia por reflectância difusa no UV-Vis em função do comprimento de onda (λ)	143
Figura 42 - <i>Band-gap</i> calculados pelo método de <i>Tauc Plot</i> para amostras sintetizadas com 15% (a) e 30% (b) de TiO ₂	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características obtidas para o caulim e a areia	69
Tabela 2 – Parâmetros de qualidade da água avaliados nesta pesquisa.	73
Tabela 3 – Análises realizadas na segunda fase da pesquisa.	81
Tabela 4 - Análise da presença de cianotoxinas na água bruta do rio Piranhas ($\mu\text{g/L}$)	82
Tabela 5 - Análise da presença de cianotoxinas na água bruta do rio Piranhas ($\mu\text{g/L}$).	82
Tabela 6 - Composição e densidade da comunidade fitoplanctônica na água bruta (cel/ml).	83
Tabela 7 - Medianas dos parâmetros de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL1D e FL2 e testes <i>Kruskal-Wallis</i> (KW) e <i>Wilcoxon pareado</i> (W-P).	87
Tabela 8 - Estatística descritiva – Turbidez (NTU).	87
Tabela 9 - Estatística descritiva – Ph	90
Tabela 10 - Estatística descritiva – Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	93
Tabela 11 - Estatística descritiva - Cor aparente (uH)	95
Tabela 12 - Estatística descritiva - Ferro (mg L^{-1}).	97
Tabela 13 - Estatística descritiva – Nitrogênio Amoniacal (mgL^{-1}).	99
Tabela 14 - Estatística descritiva - Fósforo (mg L^{-1}).	100
Tabela 15 - Estatística descritiva – Clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$).	105
Tabela 16 - Estatística descritiva - Saxitoxina ($\mu\text{g L}^{-1}$).	107
Tabela 17 – Comparativo dos valores estabelecidos pela Portaria GM/MS N° 888/21 com as remoções alcançadas pelos filtros lentos.	109
Tabela 18 - Composição e densidade da comunidade fitoplanctônica (cél/ml)	110
Tabela 19 - Composição química do caulim e argila usados para confecção das esferas.	117
Tabela 20 - Estatística descritiva para STX por concentração de TiO_2 ($\mu\text{g L}^{-1}$).	122
Tabela 21 - Estatística descritiva para o pH.	125
Tabela 22 - Estatística descritiva para o comportamento da turbidez (NTU)	127
Tabela 23 - Estatística descritiva para Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	130
Tabela 24 - Estatística descritiva para Clorofila-a ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	133

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Efeitos da eutrofização em mananciais.	20
Quadro 2 - Cianobactérias dominantes em reservatórios de abastecimento público na Paraíba (2006-2009).	25
Quadro 3 - Vantagens e desvantagens da filtração lenta com limpeza por retrolavagem.	34
Quadro 4 - Atividades de operação e manutenção dos filtros lentos.	37
Quadro 5 - Variáveis físico-químicas indicadoras de qualidade da água.	38

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA – Agência Nacional de Águas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

BV - Bandas de Valência

B1 – Batelada 1

B2 – Batelata 2

BC - Banda de condução

Bg – *band-gap*

BV - Banda de valência

CY- Cilindrospermopsinas

CPC - Coletor Parabólico Composto

CAWST *Centre for Affordable Water and Sanitation Technology*

CU - Coeficiente de Uniformidade

D10 - Diâmetro de abertura de peneira em que passam 10% dos grãos, em massa

D60 - Diâmetro de abertura de peneira em que passam 60% dos grãos, em massa

E. COLI - Escherichia coli

ETA - Estação de Tratamento de Água

FL – Filtro Lento

STX – Saxitoxina

MCY- Microcistina

PCR – Reação em cadeia Polimerase

pH – Potencial hidrogeniônico

PVC - Policloreto de vinila

P – Fósforo

POA - Processos Oxidativos Avançados

R - Reator

ROS - espécies reativas de oxigênio

UV – Ultravioleta

MS – Ministério da Saúde

N – Nitrogênio

NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica

TiO₂ – Dióxido de Titânio

VMP – Valor máximo permissível

Laag – Laboratório de análise da água

OMS - Organização Mundial da Saúde

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Geral	19
2.2 Específicos	19
3. REVISÃO DE LITERATURA	20
3.1 Eutrofização	20
3.2 Cianobactérias	22
3.2.1 Florações ou <i>blooms</i> de cianobactérias	23
3.3 Considerações gerais sobre as cianotoxinas	26
3.3.1 Impactos da presença da saxitoxina em água de abastecimento humano	29
3.3.2 Métodos de detecção da saxitoxina	31
3.4 Filtração lenta	31
3.4.1 Limpeza de filtros lentos	33
3.4.2 Condições para eficiência da filtração lenta	35
3.4.3 Qualidade da água para filtração lenta	37
3.4.4 Taxa de filtração	39
3.4.5 Meio filtrante	40
3.5 Camada biológica ou <i>schmutzdecke</i>	42
3.6 Desempenho da filtração lenta na remoção de cianobactérias e cianotoxinas	44
3.7 Considerações gerais sobre o caulim	44
3.8 Processos oxidativos avançados – POAs	48
3.9 Mecanismos da fotocatalise heterogênea	50
3.9.1 Fotocatalise heterogênea usando TiO ₂ como catalisador	53
3.9.2 Síntese do catalisador e outros fatores que influenciam no processo de fotocatalise heterogênea	56
3.9.3 Radiação solar em processos fotocatalíticos	57
3.9.4 Fatores que interferem no processo fotocatalítico	59
3.9.5 Fotocatalise heterogênea para remoção de cianotoxinas	59
4. METODOLOGIA	61
4.1 Descrição do ponto de coleta	62
4.1.1 Avaliação da ocorrência de cianotoxina na água bruta	63
4.1.2 Descrição dos filtros lentos (FL1 e FL2)	63
4.1.3 Caracterização do meio filtrante	68
4.1.4 Preparação do meio filtrante	70
4.1.5 Operação dos filtros lentos	72
4.1.6 Monitoramento da eficiência de tratamento	73
4.1.7 Avaliação da Camada Biológica	74
4.1.8 Limpeza do meio filtrante pela técnica de retrolavagem	76
4.2 Fotocatalise heterogênea	76
4.2.1 Confecção das esferas	76

4.2.2	Caracterização das esferas por Difração de Raio X	77
4.2.3	Caracterização das esferas por refletância difusa UV-vis.	78
4.2.4	Descrição do reator fotocatalítico	78
4.2.5	Operação do sistema completo (filtro lento seguido do reator fotocatalítico)	80
4.2.6	Análises estatísticas	81
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1	Sistema de filtração lenta	82
5.1.2	Avaliação da ocorrência de cianotoxinas na água bruta	82
5.1.3	Desempenho dos filtros lentos (FL1 e FL2)	85
5.1.4	Comportamento dos dois filtros com relação aos padrões de potabilidade	106
5.1.5	Avaliação do <i>schmutzdecke</i>	107
5.1.6	Avaliação da perda de carga	110
5.2	Etapa de fotocatalise heterogênea	113
5.2.1	Caracterização das esferas por DRX	113
5.2.2	Operação e monitoramento do sistema (filtro lento seguido do reator fotocatalítico)	117
5.2.3	Correlações entre as variáveis ambientais	131
5.2.4	Análise do fitoplâncton	134
5.2.5	Mecanismos da fotocatalise	136
6.	CONCLUSÕES	141
7.	REFERÊNCIAS	142

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o crescente aumento de cianobactérias nos mananciais brasileiros ocorre devido ao seu potencial de produção de metabólitos secundários, as cianotoxinas, que são liberadas para a água por meio da lise celular e podem se bioacumular na cadeia alimentar, expondo a população a sintomas que variam de doenças graves à morte (Chorus, Fastner e Welker, 2021; Gradíssimo *et al.*, 2020).

A proliferação excessiva desses organismos tem sido relatada com frequência em diferentes regiões do Brasil (Barros *et al.*, 2019; Passos *et al.*, 2022). No Nordeste brasileiro, o regime hidrológico é um fator de contribuição importante, uma vez que tem direta relação com o nível da água dos reservatórios em virtude da frequência de longas secas, favorecendo uma maior concentração de nutrientes no sistema (Marengo *et al.*, 2018; Oliveira, 2021). O uso de fontes alternativas de água por populações mais carentes é, frequentemente, associado ao consumo de água bruta sem a efetiva eliminação de cianobactérias e cianotoxinas, aumentando os riscos de exposição da população a essas toxinas.

No Brasil, é obrigatório o monitoramento de três importantes cianotoxinas como parâmetro de controle da água tratada para abastecimento humano, que são: Cilindrospermopsina (CYN), Microcistina (MYC) e Saxitoxina (SXT). Entre essas, uma toxina de grande relevância é a STX, classificada como neurotoxina e que pode ser produzida por dinoflagelados e cianobactérias (Christensen e Khan, 2020; Pinto *et al.*, 2022), ocorrendo em mais de 50 variantes (Wiese *et al.*, 2010).

A ocorrência da STX na água de abastecimento representa um problema de saúde pública, e consequências podem ser observadas até mesmo nos casos em que as concentrações estão de acordo com o valor máximo permitido (VMP) pela legislação (Munoz *et al.*, 2019). Na esfera do tratamento de água, a presença de cianotoxina torna-se um desafio para as estações de tratamento de água (ETA) que utilizam processos convencionais, visto que etapas como coagulação, sedimentação e floculação podem ser ineficazes na remoção de compostos dissolvidos, como a STX. Além disso, alguns agentes químicos como dióxido de cloro e os elevados gradientes de velocidade usados na etapa de coagulação, podem causar a liberação da toxina para a água (Clemente *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2021).

Desse modo, têm-se buscado estratégias para remoção da saxitoxina por meio da associação de tecnologias que possam ser utilizadas como uma alternativa ao suprimento de água potável pelo sistema convencional que, na maioria das vezes, não atende comunidades

isoladas. Dentre as ações, têm-se avaliado a modificação de tecnologias já existentes, como a filtração lenta, que permite incorporar ou substituir materiais alternativos ao meio filtrante tradicional de areia. Um tratamento integrado à filtração lenta que têm comprovado excelentes resultados na degradação de cianotoxinas é a fotocatalise heterogênea, processo que envolve o uso de um semicondutor, geralmente o dióxido de titânio, para induzir reações redox através da radiação incidente na sua superfície, transformando os contaminantes em espécies ou substâncias menos tóxicas e facilmente degradáveis (Marinho *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2017).

Nesse contexto, ainda são incipientes estudos que analisem a remoção de saxitoxina. A maior parte das pesquisas encontradas na literatura são voltadas à remoção de outras toxinas como a microcistina e, na maioria das vezes, utilizando sistemas em escala de laboratório (Albuquerque *et al.*, 2022; Jin *et al.*, 2019; Gunaratne *et al.*, 2020). Existe, portanto, a necessidade de pesquisas que empreguem reatores em escalas mais próximas de uma aplicação real para remoção de STX.

Compreendendo a necessidade de desenvolver soluções alternativas de abastecimento que possam ser facilmente empregadas em comunidades isoladas que não têm acesso a água tratada, esta pesquisa propõe a aplicação da radiação solar, abundante no semiárido nordestino, e o uso do resíduo da mineração de caulim (passivo ambiental) como meio filtrante e como precursor na síntese do TiO_2 . O sistema aqui desenvolvido, tem como foco tratamento de água bruta através da filtração lenta associada a fotocatalise heterogênea contribuindo para a redução do teor de saxitoxinas, bem como melhoria dos indicadores físico-químicos e microbiológicos da água.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a eficiência de um sistema de tratamento de água para abastecimento composto por filtração lenta e fotocatalise heterogênea com foco na remoção de saxitoxina.

2.2 Específicos

Avaliar dois modelos de filtros lentos sob a ótica dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos do tratamento de água;

- Analisar os *schmutzdeckes* desenvolvidos nos filtros lentos;
- Estudar as esferas de TiO_2 através de DRX e refletância difusa UV-vis para verificar o potencial de aplicação na fotocatalise heterogênea;
- Verificar a eficiência na remoção da saxitoxina através da sintetização do TiO_2 em diferentes concentrações.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Eutrofização

Os rios e reservatórios são, continuamente, expostos a diversos estresses químicos, climáticos, biológicos e antrópicos (Jenny *et al.*, 2020) e as condições climáticas como déficit de chuvas e aumento da aridez favorecem o incremento da turbidez e a concentração de nutrientes na água. Conseqüentemente, a fertilização por nutrientes como fósforo (P) e nitrogênio (N), podem ocasionar eutrofização no corpo hídrico (Oliveira *et al.*, 2020).

Por sua vez, as algas e as cianobactérias presentes no ecossistema, se desenvolvem através do consumo do N e P (Yang *et al.*, 2019) e a dominância desses organismos pode reduzir a penetração da luz solar conseqüentemente, ocasionando dificuldade de absorção de luz, diminuição da fotossíntese e condições anóxicas, resultando na morte dos organismos aquáticos (Jia *et al.*, 2018). Além dos efeitos à vida aquática, algumas cianobactérias têm potencial de produzir toxinas com efeitos diretos sobre a saúde humana (Dittmann; Wiegand, 2006; Gradíssimo *et al.* 2020).

Atualmente a ocorrência da eutrofização tornou-se um problema mundial, ameaçando não somente a biodiversidade aquática, mas também interferindo em atividades e serviços essenciais à população como abastecimento de água, irrigação e lazer (Heino *et al.*, 2020; Pinto e Antunes, 2020), principalmente nos reservatórios artificiais localizados em regiões áridas e semiáridas tropicais (Barros *et al.*, 2019). É válido destacar que esse fenômeno é tratado pela literatura como um processo natural, no entanto, pode ocorrer devido às atividades humanas (Silva, 2019; Wurtsbaugh; Paerl e Dodds, 2019). O Quadro 1 apresenta os principais efeitos da eutrofização em ecossistemas aquáticos.

Quadro 1. Efeitos da eutrofização em mananciais.

1- Aumento da biomassa da comunidade aquática;
2- Possível predominância de espécies de cianobactérias produtoras de toxinas;
3- Alterações nos padrões organolépticos como sabor, odor e problemas no abastecimento de água
4- Formação de densos tapetes de macrófitas;
5- Redução na transparência da água
6- Depreciação do valor estético do corpo hídrico;

- | |
|---|
| 7- Elevação inicial do pH |
| 8- Aumento da mortalidade de peixes e outros organismos |
| 9- Restrições à pesca e atividades recreativas. |

Fonte: Adaptado de Smith *et al.* (1999).

Em ambientes eutrofizados as cianobactérias quase sempre constituem o grupo fitoplanctônico dominante, podendo provocar desequilíbrios ambientais significativos e o aumento no custo do tratamento da água de abastecimento (Fundação Nacional de Saúde - FUNASA, 2014). O trabalho realizado por Oliveira *et al.* (2020) identificou que as causas desse fenômeno nos reservatórios usados para abastecimento público no estado do Rio Grande do Norte, estão ligadas às características naturais e climáticas, visto que, o tipo de solo e seus nutrientes, as temperaturas elevadas, o nível de incidência solar, são fatores que já propiciam a eutrofização naturalmente.

No estado da Paraíba a crescente eutrofização tem sido influenciada pelos usos múltiplos das bacias hidrográficas por meio de atividades agrícolas, irrigação e pecuária. Aliado a esses fatores, a ausência de tratamento de esgotos e o consequente lançamento de efluentes nos cursos de rios também são responsáveis por esse fenômeno. Recentemente os reservatórios vêm sendo utilizados na implantação de cultivo de peixes em tanques rede, contribuindo significativamente para o incremento da eutrofização desses sistemas (Vasconcelos *et al.*, 2011).

Na esfera do tratamento, os mecanismos empregados nos processos convencionais (coagulação, floculação e sedimentação) adotados nas ETAs podem induzir ao rompimento ou 'lise' de células, aumentando significativamente a concentração de metabólitos dissolvidos na água final (De Almeida; Américo-Pinheiro, 2018; Pestana *et al.*, 2019). Além disso, esses processos possuem baixa capacidade de remoção de toxinas e metabólitos solúveis (Yang *et al.*, 2018). A cloração, usada comumente como barreira final de segurança, é considerada pouco eficaz na destruição de STX e por isso não deve ser considerada a única barreira final no tratamento (Kumar *et al.*, 2018).

Neste mesmo sentido, as elevadas concentrações de matéria orgânica proporcionadas em ambientes eutrofizados, pode resultar na necessidade do aumento de produtos químicos, colmatação mais rápida das unidades filtrantes e aumento no volume de lodo gerado (Clemente *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2021; Pestana *et al.*, 2019). Assim, a captação de água com a presença de cianobactérias interfere no funcionamento 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 (Almeida, 2021; Pestana *et al.*, 2019).

Nesse sentido, Vieira (2016) considera importante compreender a dinâmica populacional desses organismos, principalmente em ambientes sujeitos naturalmente a alterações contínuas na qualidade da água, como é o caso dos ambientes aquáticos de regiões semiáridas. Assim, será possível identificar como as cianobactérias respondem a essas mudanças bruscas e, além disso, compreender o funcionamento do próprio ecossistema.

3.2 Cianobactérias

As cianobactérias existem há pelo menos 2,7 bilhões de anos, também conhecidas como cianofíceas, são seres procariontes e pertencem ao domínio Bactéria (Costa *et al.*, 2023). São considerados os principais produtores primários de matéria orgânica e os primeiros organismos a liberar oxigênio por meio da fotossíntese, e por isso foram fundamentais para a oxigenação da atmosfera terrestre e para o desenvolvimento dos seres aeróbios (Badger; Price, 2003; Oliveira, 2018).

Morfologicamente apresentam uma grande diversidade, podendo ser encontradas nas formas unicelular (ocorrendo individualmente ou em colônias) e filamentosa (com ou sem ramificação) (Brasil, 2015; Silva, 2021). Reproduzem-se por fissão binária simples ou múltipla e fragmentação de filamento (Silva *et al.*, 2016) e possuem ainda a capacidade de fixar o nitrogênio atmosférico por meio de estruturas especializadas chamadas de heterócitos. Por sua vez, estas estruturas são responsáveis pela formação de células resistentes às condições não favoráveis, como sombreamento ou escassez de nutrientes (Pimenta, 2020; Silva *et al.*, 2016).

São organismos altamente resistentes e diversificados, podem ser encontrados em ambientes extremos, que vão desde locais extremamente frios como a Antártica, a locais quentes como fontes termais, e até mesmo sobreviver por longos períodos em ambientes escuros (Zanchett; Oliveira-Filho, 2013). Estudos mostram que esses organismos conseguem tolerar altas exposições aos raios ultravioleta (Jacinavicius *et al.*, 2021), altas concentrações de metais e outros parâmetros considerados como desfavoráveis ao seu desenvolvimento (Zhang *et al.*, 2019), o que demonstra a capacidade adaptativa às variações nos fatores abióticos (Silva, 2021a).

A literatura relata frequentemente a dinâmica de adaptação das cianobactérias e a sua capacidade de se multiplicar em águas superficiais sob diferentes condições. Desse modo, as principais florações de cianobactérias registradas em todo mundo são relacionadas a ambientes com elevadas temperaturas, sendo característico o aumento da taxa de crescimento maior em temperaturas acima de 20°C (Gianuzzi *et al.*, 2016), luz intensa, pH alto e a alta disponibilidade de nutrientes (N e P) (Li *et al.*, 2020; Scholz; Esterhuizen-Londt; Pflugmacher, 2017; Schaefer *et al.*, 2020; Xin *et al.*, 2020; Zanchett; Oliveira-Filho, 2013), aumento da transparência, da vazão da água (Oliveira *et al.*, 2019), turbidez e condutividade elétrica elevada (Alves *et al.*, 2017; Huisman *et al.*, 2018) e baixo volume de água em reservatórios ou mananciais (Cruz, 2019).

Outros estudos apontam algumas condições que contribuem para a presença, persistência e desenvolvimento de florações desses organismos, como por exemplo o tempo de retenção da água, a estratificação da coluna de água (Budzyńska *et al.*, 2019; Carvalho *et al.*, 2008; Dantas; Bittencourt-Oliveira; Moura, 2010; Sukenik e Kaplan, 2021; Zhang e Zang, 2015). Uma das principais vantagens ecofisiológicas das cianobactérias é sua capacidade de regular sua localização na coluna d'água, algumas espécies planctônicas se acumulam na superfície, principalmente pela manhã, depois de consumir uma porção significativa de seus carboidratos de reserva em períodos de baixa luz (Sukenik e Kaplan, 2021).

Desse modo, as suas características e resistência favorecem a sua ampla distribuição geográfica e a ocupação em diferentes nichos. Como por exemplo, apesar de serem encontradas principalmente em água doce, onde desempenham um papel ecológico fundamental pois, além de serem fixadoras de carbono, incrementam o nitrogênio no ambiente através da fixação biológica (Foster e Zehr, 2019) e podem colonizar ambientes de água salgada (Sanseverino *et al.*, 2017).

3.2.1 Florações ou *blooms* de cianobactérias

Os *blooms* são frequentemente descritos como uma proliferação de algas (Pindilli e Loftin, 2022) que são favorecidas pelo aporte de nutrientes inseridos no corpo hídrico, na maioria das vezes, de forma excessiva, alterando a capacidade de suporte (Le Moal *et al.*, 2019). Durante esses eventos, alguns gêneros de cianobactérias encontram condições ideais para síntese de compostos que apresentam de leve a alta toxicidade, liberando toxinas que

podem afetar órgãos e sistemas humanos sendo consideradas contaminantes ambientais em ecossistemas (Pinto, Pereira e Pereira, 2022; Grandíssimo, Mourão e Santos 2020).

Dentre as principais causas de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas, é citada a eutrofização artificial ou antrópica (Wang *et al.*, 2022), onde o aporte de nutrientes como N e P são inseridos no corpo hídrico na maioria das vezes, de forma excessiva alterando a capacidade de suporte (Le Moal *et al.*, 2019). Nesse sentido, atividades como a prática da agricultura que faz uso de fertilizantes químicos, despejo inadequado de efluentes e outras perturbações ambientais de origem humana podem ocasionar a proliferação de algas nocivas em regiões anteriormente não afetadas (Landrigan *et al.*, 2020).

Nos “*blooms*”, as concentrações de cianobactérias chegam a ser superiores a $1,5 \times 10^6$ cel.mL⁻¹, em que, associadas às microalgas e outras bactérias afetam não só a qualidade da água do manancial, mas também as diferentes etapas do tratamento de potabilização (Albuquerque, 2020; Sinha *et al.*, 2017). Esse aumento pode resultar em desequilíbrio ecológico do ambiente hídrico, alterando as interações tróficas na comunidade aquática (Moustaka-Gouni e Sommer, 2020), ocasionando a morte dos organismos aeróbios, como microcrustáceos e peixes, e a predominância de organismos anaeróbios associados aos processos de fermentação (Le Moal *et al.*, 2019). Na maioria das vezes, a estética do manancial também é afetada através da coloração da água que é visivelmente alterada (Huisman *et al.*, 2018).

Por serem um grupo diversificado, cada espécie possui características individuais que permitem vantagens sobre outros grupos do fitoplâncton eucariótico, favorecendo, na maioria das vezes, o domínio do ambiente. Entre os gêneros de cianobactérias presentes nas florações destaca-se *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Dolichospermum*, *Microcystis*, *Nodularia*, *Planktothrix* *Trichodesmium* (Huisman *et al.*, 2018).

Espécies dos gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Microcystis* e *Planktothrix* liberam compostos que podem conferir à água alterações em suas características como mudanças no gosto e odor, como a geosmina e o 2-metilisoborneol (MIB) (Clercic e Druschel, 2019; Cybis, 2006; FUNASA, 2013). Embora essas alterações não representem ameaças à saúde humana, sua presença na água potável pode induzir a percepção dos consumidores de que a água não é segura para beber ou para fins recreativos (Gaget *et al.*, 2022).

No Brasil, a ocorrência de florações tem sido relatada com frequência em diferentes regiões do País, inclusive, em mananciais utilizados para o abastecimento em função das características ambientais favoráveis ao desenvolvimento e à proliferação destes

microrganismos (Brasil, 2015). No semiárido brasileiro, especialmente nos estados de Pernambuco, Rio Grande do Norte e Paraíba, as florações são compostas por 49 espécies de cianobactérias, que se encontram distribuídas entre as ordens Chroococcales, Nostocales e Oscillatoriales. Dentre as espécies mais frequentes, destacam-se *R. raciborskii* (Nostocales), *M. aeruginosa* (Chroococcales) e *P. agardhii* (Oscillatoriales) (Moura; Aragão-Tavares e Amorim, 2018).

Em um estudo realizado no Ceará, a eutrofização foi o principal fator que favoreceu as florações, que foram intensificadas pelo clima quente e seco da região. Foram registradas florações em 20 reservatórios de abastecimento público, com ocorrência de microcistinas em 13, saxitoxinas em 9 e cilindrospermopsinas em 5 reservatórios (Barros *et al.*, 2019). No estado da Paraíba, Panosso *et al.* (2007) realizaram um levantamento da comunidade fitoplanctônica na bacia do Rio Piranhas-Açu entre os anos de 2002 e 2004 e constataram a ocorrência de 123 táxons, evidenciando a presença de cianobactérias potencialmente produtoras de toxinas no reservatório.

De acordo com estudo realizado por Vasconcelos *et al.* (2011) as espécies de cianobactérias mais frequentes e que são responsáveis pelas florações em reservatórios do estado da Paraíba são *Microcystis aeruginosa*, *Cylindrospermopsis raciborskii* e *Planktothrix agardhii*. Os autores destacaram em seu trabalho as principais cianobactérias dominantes em reservatórios de abastecimento público (2006 a 2009) conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Cianobactérias dominantes em reservatórios de abastecimento público na Paraíba (2006-2009).

Açude	Bacia Hidrográfica	Espécie
Gramame	Gramame	<i>Microcystis aeruginosa</i>
Acauã	Paraíba	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> <i>Planktothrix agardhii</i>
Soledade	Paraíba	<i>Planktothrix agardhii</i>
Vaca Brava	Paraíba	<i>Cylindrpermopsis raciborskii</i> <i>Oscillatoria tenuissima</i>
Açude Luiz Heleno	Paraíba	<i>Cilyndrospermopsis raciborskii</i>
Camalaú	Paraíba	<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Planktothrix agardhii</i>

Sumé	Paraíba	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>
Cordeiro	Paraíba	<i>Microcystis aeruginosa</i>
Coremas	Piranhas	<i>Microcystis aeruginosa</i>
Engenheiro Ávidos	Piranhas	<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i>

Fonte: Vasconcelos, *et al.* (2011).

Destacaram ainda que todas as espécies citadas no Quadro 2 são potencialmente produtoras de toxinas e dominaram a comunidade fitoplanctônica, principalmente em períodos de baixas precipitações pluviométricas. Macário *et al.* (2021) destacaram em seu estudo que mesmo sob condições de seca, as cianobactérias podem ser favorecidas devido ao aumento do tempo de residência da água, bem como com o aumento da salinização de águas doces.

Em outro estudo, Cardoso *et al.* (2017) verificaram a presença do fitoplâncton em bacia integrante do Projeto de Integração do Rio São Francisco, região semiárida. As densidades mais elevadas foram registradas em determinados pontos do reservatório: remanso do reservatório Engenheiro Ávidos, com 598.119 células. mL⁻¹, e no eixo do reservatório Armando Ribeiro Gonçalves, que apresentou uma concentração de 552.242 células. mL⁻¹.

Em uma importante revisão sobre os casos de dominância de cianobactérias em mananciais do Nordeste ao longo de 80 anos, foi verificado um aumento na frequência e intensidade das florações nas duas últimas décadas, sendo acompanhado de elevadas concentrações de cianotoxinas. Com isso, o crescimento de cianobactérias nessa região foi favorecido pela elevada eutrofização e mudanças climáticas, alertando para um possível incremento das florações tóxicas nos próximos anos (Moura; Aragão-Tavares; Amorim, 2018). Diante do exposto, ressalta-se a necessidade de medidas preventivas que visem diminuir a fertilização dos ecossistemas aquáticos, especialmente no que diz respeito ao incremento de nitrogênio e fósforo, os principais responsáveis pelo crescimento desses organismos (Bortoli e Pinto, 2015)

3.3 Considerações gerais sobre as cianotoxinas

As cianotoxinas são consideradas um importante grupo na ecotoxicologia e toxicologia de compostos em química ambiental (Zanchett; Oliveira-Filho, 2013). Atualmente existem aproximadamente 150 gêneros de cianobactérias, dentre eles 40 estão relacionados com a

produção de algum tipo de toxina (Ma *et al.*, 2021). Suas funções fisiológicas ainda não são totalmente compreendidas, no entanto, estudos mostram que esses metabólitos podem ser utilizados na interação alelopática com o fitoplâncton e plantas aquáticas, e na defesa contra herbivoria exercida por zooplâncton e peixes (Mohamed, 2017; Śliwińska-Wilczewska *et al.*, 2021), além de terem a potencial capacidade de causar desequilíbrios tróficos no ecossistema aquático (Pinto, Pereira e Pereira, 2022).

São preferencialmente contaminantes de coleções de água doce, como rios (em zonas de corrente reduzida), lagos e outros sistemas (Christensen e Khan, 2020; Stauffer *et al.* 2019). Essas toxinas podem ser encontradas sob duas condições: intracelular, ou seja, quando não foi liberada, e na forma extracelular, a qual está localizada exteriormente à célula da cianobactéria (Pinho *et al.*, 2015). Os mecanismos que regularam a sua liberação a partir das cianobactérias ainda são pouco conhecidos (Walls *et al.*, 2018) e a literatura aponta fortes indícios de correlação com a sazonalidade, radiação solar, temperatura da superfície da água e pH (Haider *et al.*, 2017).

A transferência desse metabólito para o meio aquático pode ocorrer durante o ciclo de vida ou após a morte da cianobactéria (Chorus *et al.*, 2021; Di Bernardo, Brandão e Heller, 1999). Como fatores antrópicos que favorecem a liberação para o meio aquático, podem ser destacados o uso de algicidas (sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio) e a cloração (Camacho *et al.*, 2013).

Ao serem liberadas, podem bioacumular na cadeia alimentar representando um risco à população que consome água sem o efetivo tratamento (Christensen e Khan, 2020; Passos *et al.*, 2022). A limitação do tratamento convencional para a remoção de cianobactérias e cianotoxinas é frequentemente relatada na literatura (Kaminski *et al.*, 2021; Oliveira *et al.*, 2021; Pestana *et al.*, 2019). Numerosas estratégias de tratamento como cloração, ozonização, e meios filtrantes têm sido utilizadas e fornecem bom desempenho em escala laboratorial. No entanto, o custo econômico, os elevados consumos de energia e a necessidade mais de elevada de produtos químicos para os tratamentos impedem a sua aplicação em ETA de grande escala (Kulabhusan e Campbell, 2024).

Assim, a remoção completa de cianotoxina da água é um grande desafio nas estações de tratamento que adotam processos convencionais, visto que alguns mecanismos de tratamento, como a coagulação e cloração, não são capazes de eliminar integralmente a toxina (Kulabhusan e Campbell, 2024; Munoz *et al.*, 2019, Macário *et al.*, 2021). Corroborando com essa informação, os estudos de Pestana *et al.* (2019) e Oliveira *et al.*

(2021) relatam riscos de danos e lise celular em cianobactérias e interferência na eficiência da remoção das toxinas dissolvidas ao longo das etapas das ETAs que utilizam tecnologias tradicionais. Além disso, o uso de cloro poderá não obter o efeito esperado especialmente no caso das STXs, pois são resistentes à cloração (Kumar *et al.*, 2018).

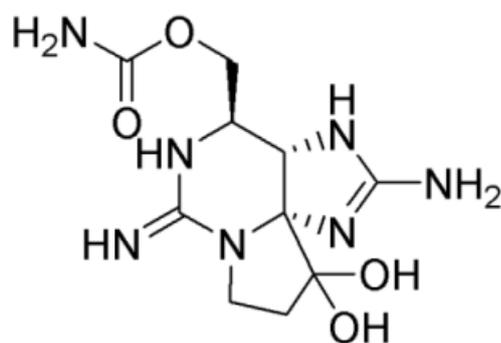
Atualmente, as cianotoxinas podem ser classificadas de acordo com o local de ação no organismo e podem agir em diversos órgãos, como no fígado (hepatotoxinas), na pele (dermatotoxinas) e no sistema nervoso (neurotoxinas) (Chorus e Welker, 2021; Lei *et al.*, 2022; Merel *et al.*, 2013; Sanseverino *et al.*, 2017). As hepatotoxinas recebem maior destaque por serem consideradas a causa mais comum de intoxicações. Entre elas, pode-se destacar a Microcistina, heptapeptídeos cíclicos com poder de interferir na inibição de fosfatases, agindo no desenvolvimento de tumores (Keliri *et al.*, 2021).

As dermatotoxinas são compostos lipopolissacarídeos capazes de provocar alergias e irritações na pele, além de distúrbios gastrointestinais (Huisman *et al.*, 2018; Sá, 2006). O seu controle deve ocorrer, de forma especial, em locais destinados à balneabilidade (Carvalho *et al.*, 2013). Com relação às neurotoxinas, essas têm efeitos biológicos no sistema nervoso (Rutkowska *et al.*, 2019) e suas consequências na saúde humana e animal podem variar de agudas a crônicas. Além disso, em casos de exposição mais graves pode ocorrer a morte por insuficiência respiratória (Christensen e Khan, 2020).

Dentre os metabólitos que vêm ganhando ênfase nos estudos, a saxitoxina é considerada uma toxina de ação rápida, com potencial de inibição da transmissão nervosa através de bloqueio dos canais de sódio nas células (Groome, 2023). Sua ocorrência é frequente em reservatórios brasileiros, principalmente nas florações em que há presença da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cybis, 2006; Carvalho *et al.*, 2013; Christensen, 2020; Dos Sanyos-Silva *et al.*, 2024; Jia *et al.*, 2021), considerada uma espécie filamentosa, formadora de florações que podem impactar a biodiversidade aquática e causar problemas socioambientais (Meriggi *et al.*, 2022).

Estruturalmente, a STX pertence à classe química dos alcalóides e todas partilham da mesma estrutura central (Schantz *et al.*, 1961), conforme apresentado na Figura 1 correspondente à estrutura molecular da STX.

Figura 1 - Estrutura molecular da saxitoxina (SXT).



Fonte: Metcalf *et al.*, 2012, apud, Albuquerque 2022.

Em água doce, as principais cianobactérias produtoras de saxitoxinas pertencem aos gêneros *Aphanizomenon*, *Anabaena*, *Planktothrix*, *Cylindrospermopsis* *Lyngbya*, *Raphidiopsis*, *Dolichospermum* (Chorus e Welker, 2021; Jørgensen *et al.*, 2022; Rodrigues *et al.*, 2021). Em ecossistemas marinhos, as STX são principalmente produzidas pelos dinoflagelados *Pyrodinium bahamense*, *Alexandrium* spp. e *Gymnodinium catenatum* (Christensen e Khan, 2020; Murk *et al.* 2019) com ocorrência registrada principalmente nas costas do Atlântico e do Pacífico, e nas costas Portuguesas já foram registrados diversos eventos de *blooms* (Carvalho *et al.*, 2019; O'Neill *et al.*, 2016).

Existe, atualmente, a Portaria do Ministério da Saúde GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 (BRASIL, 2021), que estabelece como valor máximo permitido (VMP) para as SXT totais a concentração 3,0 µg/L na água potável. Apesar de nos mananciais e reservatórios essa toxina ser encontrada, na maioria das vezes, em concentrações abaixo do VMP, há indícios de efeitos graves em decorrência da exposição a baixos níveis de saxitoxina levando em consideração o contato a longo prazo (Naeeni *et al.*, 2022).

Essa portaria ainda determina que se a contagem de células de cianobactérias representar 10% ou mais do fitoplâncton, deve ser realizado monitoramento semanal de cianobactérias no manancial, no ponto de captação. Quando a contagem de células de cianobactérias for menor ou igual a 10.000 células/mL, o monitoramento mensal de cianobactérias no ponto de captação deve ser realizado. Quando a contagem de células de cianobactérias exceder 20.000 células/mL, deve-se realizar análise das cianotoxinas microcistinas, saxitoxinas e cilindrospermopsinas no ponto de captação com frequência no mínimo semanal (BRASIL, 2021).

Diante disso, a presença da STX em água de abastecimento é considerada uma preocupação emergente para a saúde pública e ambiental (Mutoti *et al.*, 2022), tendo em vista

que, na maioria das vezes, aumentam os riscos à saúde pública e os custos com tratamento (Barros *et al.*, 2020).

3.3.1 Impactos da presença da saxitoxina em água de abastecimento humano

A intoxicação humana devido ao contato com cianotoxinas pode ocorrer por vias direta e indireta. Diretamente, ocorre pela ingestão e inalação de partículas ou pelo contato com a pele, enquanto a intoxicação indireta se dá pelo consumo de animais e plantas que apresentam a toxina acumulada (Silva, 2021A). O processo de acumulação ocorre devido à capacidade da STX em atingir indivíduos e diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, através da bioacumulação e biomagnificação (Scarlett *et al.*, 2020). A bioacumulação em alimentos de origem animal, como peixes de água doce, é frequentemente relatada, alertando para o cuidado com as águas destinadas à atividade de piscicultura (Manage, 2019).

Globalmente são registrados por ano, em média, 2.000 casos de intoxicação humana por STX, com uma taxa de mortalidade associada de 15% (Cusick e Saylor, 2013). O mais recente caso envolvendo a ingestão de STX foi em Portugal, na praia da Caparica (Lisboa) no ano de 2018, levando à intoxicação e hospitalização de duas pessoas devido ao consumo de mexilhões azuis (*Mytilus spp.*) contaminados com STX produzidas por dinoflagelados (Carvalho *et al.*, 2019). Outros estudos apontam que casos de intoxicação humana através do consumo de marisco, cefalópodes e peixes contaminados com essa toxina são relatados todos os anos, inclusive na América do Sul (Murk *et al.*, 2019; O'Neill *et al.*, 2016).

Efeitos fora do Brasil também foram relatados por Walsh *et al.* (2011), quando verificaram que a STX causa envenenamento paralítico por marisco que matou dezenas de pessoas ao longo do sudeste dos Estados Unidos. Outros autores também relataram efeitos dessa toxina como na Flórida, onde foi proibido o consumo do peixe baiacu devido às altas concentrações encontradas em seus tecidos (Abbott *et al.*, 2009; Landsberg *et al.*, 2006). No Brasil, um caso de saúde pública relacionado às cianobactérias e seus metabólitos ocorreu em Caruaru, PE, no ano de 1996, onde pacientes de uma clínica de hemodiálise apresentaram insuficiência hepática aguda e alguns vieram a falecer devido à exposição intravenosa de cianotoxinas (Azevedo, 2020).

Com relação aos níveis de exposição, estudos relatam que pesquisas de exposição *in vitro* em baixas concentrações de SXT demonstraram alterações no desenvolvimento de neuritos e alterações em proteínas relacionadas à apoptose celular e função mitocondrial

(Chen *et al.*, 2018; O'Neill *et al.*, 2017). Outra pesquisa recente identificou um sinergismo tóxico entre a STX e o Zika vírus (ZIKV), podendo a toxina ser um cofator ambiental associado à maior incidência de anormalidades cerebrais causadas pelo ZIKV. Através desse estudo, os autores demonstraram que a presença dessa toxina, em concentrações abaixo do limite máximo permitido em águas para abastecimento, foi suficiente para duplicar a quantidade de morte celular induzida pelo Zika vírus em organoides de cérebros humanos (Pedrosa *et al.*, 2020).

Ainda com relação à exposição a baixas concentrações, o estudo de Sun *et al.* (2021) avaliou os efeitos da exposição prolongada a baixas doses de saxitoxina em camundongos, sendo observado que os efeitos adversos à saúde começam a ocorrer após uma ingestão de 1,5 µg STX/kg de peso corporal. Por outro lado, para exposição a 0,5 µg STX/kg de peso corporal não foram observados efeitos adversos.

Atenção especial tem sido dada aos alimentos cultivados diretamente em água com a presença dessas toxinas, como o arroz (Wijewickrama *et al.*, 2019). Outros alimentos consumidos diariamente como alface, couve e tomate também podem ser potenciais vias de contaminação (Gutiérrez-Praena *et al.*, 2014). Além desses, os peixes que são pescados para consumo humano também acumulam saxitoxinas, principalmente no fígado (até 0,6 mg.kg⁻¹) e em menor concentração no tecido muscular (até 0,02 mg.kg⁻¹) (Testai *et al.*, 2016).

Com relação às alterações no corpo hídrico, WHO (2020) destaca que nem todas as produtoras de STX formam espuma superficial característica das florações, fazendo com que esses eventos possam, em algum momento, não ser identificados. Portanto, se houver suspeita da presença de cianobactérias, é importante a detecção baseada na microscopia para detectar a presença de cianobactérias que possam potencialmente produzir STXs. Além disso, as concentrações associadas às florações podem variar substancialmente sendo necessário, sempre que possível, realizar análises de toxinas se houver suspeita da presença da STX.

Embora a saxitoxina tenha sido detectada em diferentes águas naturais ao redor do mundo, estudos que abordem a aplicação de tecnologias de tratamento de água para remover esta toxina ainda são escassos. Os resultados e informações apresentados neste tópico, levantam uma preocupação de saúde pública em relação às consequências causadas pelo consumo de água ou alimentos contaminados com a SXT. Despertam ainda, a urgente necessidade de adotar medidas que complementem o tratamento de água com objetivo de viabilizar o consumo de água com qualidade.

3.3.2 Método de detecção da Saxitoxina

Os métodos que podem detectar a presença da SXT podem ser classificados em moleculares (reação em cadeia da polimerase - PCR), físicoquímicos (cromatografia líquida de alta performance – HPLC) e bioquímicos (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay - ELISA) (Sanseverino *et al.*, 2017). Entre os métodos analíticos que têm sido usados para detecção e quantificação de cianotoxinas, destaca-se o ELISA (Li *et al.*, 2019; De Sousa *et al.*, 2019). Neste método, é necessário que não haja interferência de impurezas e, para isso, a amostra é submetida a um processo de extração, na qual as toxinas presentes são extraídas, eluídas e são evaporadas, e ressuspendidas em água totalmente pura (Milli-Q) (Gradíssimo; Mourão e Santos, 2020; Sá, 2006).

Para uma detecção eficaz da presença da saxitoxina, o uso do kit ELISA se configura como um dos procedimentos mais usuais, sendo sensível, específico e rápido (Cunha *et al.* 2018; Morabito *et al.* 2018; Vogiazi *et al.* 2019; Murk *et al.* 2019; McCall *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2019). Devido ao seu baixo limite de detecção, com esta técnica consegue-se identificar com especificidade níveis mínimos de concentração da toxina na água tratada (BRASIL, 2015), podendo a análise ser realizada em amostras recém-coletadas ou preservadas (Sanseverino, 2017).

Tendo em vista a facilidade de acesso e aplicabilidade desse método, é de suma importância que as companhias e gestores da água mantenham o controle da qualidade da água do manancial. Esse controle é realizado através de acompanhamento e medições *in situ*, que servirão como base para investigar a melhor forma de remover esses componentes (Papenfus *et al.*, 2020).

3.4 Filtração lenta

A filtração lenta é considerada um dos processos mais antigos e eficazes de tratamento de água, é vista como uma forma de produzir água biologicamente segura para consumo humano proporcionando alterações na qualidade química, física e microbiológica do afluente (Chan *et al.*, 2018; Melo Júnior, 2021). Liu (2021), define a diferença entre mecanismos físico-químicos e biológicos, em que o primeiro é conseguido sem a presença

de atividade microbiana, já o biológico necessita da presença de atividade microbiana dentro do leito filtrante.

O processo biológico é considerado como fator principal no tratamento da água em filtros lentos, devido à formação do *schmutzdecke*. Nesses casos, o processo de tratamento da água depende da ação de bactérias que atuam como biocatalisadores na oxidação bioquímica, e desta forma, degradando os poluentes na água contaminada (Hasan *et al.*, 2020). O objetivo é reduzir potenciais instabilidades na qualidade da água por meio de oxidação da matéria orgânica biodegradável e compostos inorgânicos presentes na forma reduzida, tais como ferro, manganês, enxofre e amônia (Westphalen; Corção e Benetti, 2016). O processo biológico em filtros lentos, também é efetivo na remoção de coliformes totais, *Escherichia coli*, *Cryptosporidium sp.*, *Giardia sp.*, entre outros organismos (Souza *et al.*, 2020).

Outros processos também influenciam na qualidade da água tratada por filtros lentos, como a adesão (fenômeno físico-químico) e transporte (fenômeno físico). Com relação aos mecanismos de aderência, esses permitem que as partículas permaneçam aderidas à superfície dos grãos do meio filtrante. Já o mecanismo de transporte, é encarregado de conduzir as partículas suspensas em torno dos grãos de areia e pode ser representado pelos seguintes mecanismos: ação de coar (remove partículas maiores), sedimentação (remove sólidos por gravidade), interceptação (acumulação de partículas) e forças hidrodinâmicas (agregação de partículas em regiões de menor velocidade) (Maciel *et al.*, 2018; Maciel; Sabogal-Paz, 2020).

Mallongi *et al.* (2017), consideram a filtração lenta como um método seguro, capaz de ser implantado também em comunidades isoladas ou que não têm acesso a água que atenda aos requisitos de saúde. Outros fatores que favorecem a implementação dessa tecnologia é o fato de não necessitar da aplicação de produtos químicos e não requerer mão-de-obra especializada para sua operação (Melo Júnior *et al.*, 2021) visto que, o custo de operação de um filtro lento reside quase inteiramente na limpeza do meio filtrante, que pode ser realizada mecanicamente ou manualmente. Dessa forma, não é necessário treinamento e habilidade específica, quando comparado à operação de filtros rápidos (Iron, Abaraogu e Afangideh, 2022).

No entanto, para o dimensionamento e operação é necessário o controle de alguns parâmetros, como por exemplo, a taxa de filtração e o regime de alimentação. Nos filtros lentos a água é inserida com baixas taxas de filtração que, conforme a ABNT, podem variar

de 2 a 6 m³ m⁻² dia⁻¹ (ABNT, 1992), o que favorece a remoção de partículas suspensas no meio filtrante através de mecanismos físicos e remoção de patógenos principalmente pela atividade biológica (Hasan *et al.*, 2020; Souza, 2020).

Apesar da elevada demanda de área para instalação como consequência da adoção baixas taxas de filtração, quando essa técnica é voltada para tratamento de água em comunidades isoladas a necessidade de maiores áreas não se torna um fator limitante (Pizzolatti, 2014).

O regime de alimentação adotado para o sistema também influi nas condições de operação. Os filtros lentos podem ser operados em regime intermitente (Lubarsky *et al.*, 2022) ou em regime contínuo (Medeiros *et al.*, 2020). Os filtros contínuos operam sem interrupção da vazão de alimentação, com a entrada de água distribuída ao longo do dia (Freitas; Terin; Sabogal-Paz, 2023), por outro lado, os filtros com alimentação intermitente são projetados para ocorrerem pausas no abastecimento, assim, o volume de água a ser tratado é inserido e aguardado o tempo de retenção dentro do filtro, para em seguida ocorrer a liberação da água filtrada (FUNASA, 2019; Maciel; SabogaL-Paz, 2018).

Atualmente, pesquisadores têm intensificado estudos em tecnologias para o tratamento de água como a filtração lenta, principalmente em busca da remoção de microrganismos, cianotoxinas e matéria orgânica. Outro fator que intensifica a busca por essa tecnologia é a simples construção, operação e manutenção sendo utilizada, principalmente, em comunidades isoladas (Maciel, 2018; Nascimento, 2012). Assim, Souza *et al.* (2018) explicam que em locais onde não há mão de obra qualificada ou os recursos são escassos, a filtração lenta é uma boa alternativa visto que, sistemas mais simples são mais seguros devido à simplicidade e facilidade de operação refletindo em uma maior segurança no controle de qualidade da água.

Internacionalmente essa tecnologia também tem reconhecimento como produtora de água com segurança para consumo, Liu *et al.* (2019) destacam que a filtração lenta foi testada em áreas rurais da China como Hubei, Fujian, Sichuan e Guangxi, e recebeu o reconhecimento da maioria dos usuários de água por causa de sua operação e manutenção simples e baixo custo.

3.4.1 Limpeza de filtros lentos

Ao longo do tempo de funcionamento de um filtro lento, a retenção de impurezas ocorre principalmente no topo da camada filtrante, ou seja, a ação da camada superficial é predominante (Maciel, 2018). No entanto, o acúmulo de materiais no topo do leito filtrante e o desenvolvimento do *schmutzdecke*, tendem a favorecer a colmatção do meio filtrante, ocasionado pela redução da porosidade e da condutividade hidráulica (Lunardi *et al.*, 2022). Quando isso ocorre, a quantidade de água tratada estipulada pode reduzir sendo, então, necessária realizar a limpeza ou manutenção do filtro lento.

A limpeza pode ser feita através da raspagem na camada superior ou por retrolavagem, que apesar de elevar os custos do projeto apresenta vantagens operacionais (Pizzolatti, 2014; Wang *et al.*, 2022). Para que seja realizada a limpeza por raspagem, o funcionamento do filtro é interrompido, a água é drenada e, em seguida, são removidos em média 5cm do leito filtrante da camada superior (Di Bernardo; Sabogal-Paz, 2008). Após o procedimento, é necessário aguardar um tempo para que o filtro recupere toda a sua capacidade de tratamento, ou seja, aguardar o desenvolvimento adequado de um novo *schmutzdecke* (Maiyo *et al.*, 2023; Ranjan; Prem, 2018).

A aplicação da técnica de retrolavagem é tida como uma operação mais complexa, no entanto, consegue alcançar melhores resultados. Além disso, permite o funcionamento do filtro logo após a lavagem (Pizzolatti *et al.*, 2014). O procedimento pode ter duração de, em média, 2,5 a 10 minutos, dependendo do design do filtro e de outras condições estabelecidas em projeto (Sousa; Pizzolati e Sens, 2021; Souza *et al.*, 2021). Os sistemas com limpeza por retrolavagem podem ser facilmente aplicados em comunidades pequenas e isoladas ou em pequenas agroindústrias (FUNASA, 2019). O Quadro 4 a seguir apresenta as vantagens e desvantagens elencadas por Souza; Pizzolatti e Sens (2021).

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens da filtração lenta com limpeza por retrolavagem.

Vantagens	Desvantagens
Facilidade na limpeza	Maior dificuldade de projetar o sistema
Limpeza mais rápida	Necessita de mão de obra qualificada em casos de sistema de grande porte
Não ocorre perda do meio filtrante	Dificuldades na distribuição do fluxo de água de retrolavagem (área do filtro, drenagem do filtro e calhas).

Tem eficiência semelhante a filtração lenta regular	É necessário prever uma saída para água da retrolavagem
---	---

Fonte: Souza, Pizzolatti e Sens (2021)

Outra vantagem da retrolavagem é elencada no estudo de Souza *et al.* (2021), os autores avaliaram e compararam os dois métodos de limpeza e verificaram que a comunidade bacteriana foi menos estratificada no meio filtrante retrolavado, demonstrando que esse processo preserva mais biomassa do que a raspagem, favorecendo o amadurecimento mais rápido do filtro.

A retrolavagem é realizada com água limpa (podendo utilizar a água tratada pelo próprio filtro) e a entrada de água no filtro só é interrompida quando a água que atravessa o meio filtrante é liberada pela calha com aspecto límpido. No entanto, a transparência da água é apenas um indicativo da eficiência do processo, visto que alguns sedimentos podem permanecer aderidos à superfície dos grãos, não sendo removidos durante a limpeza (Zielina e Dąbrowski, 2021).

Para que seja considerada efetiva, deve garantir a fluidificação dos meios filtrantes, no entanto, sem que ocorra a mistura entre as camadas do leito do filtro. Neste sentido, evidencia-se a necessidade da seleção correta dos materiais filtrantes para que ocorra uma boa separação durante a limpeza do filtro (Roecker, 2021). O tipo de material está inteiramente ligado à eficiência do processo, criando uma relação entre a expansão da camada com a eficiência de remoção. Akkoyunlu (2003), relata que a expansão mínima que uma camada deve sofrer para produzir a limpeza do meio filtrante é de 25% da altura total da camada.

As condições observadas durante a operação irão definir o momento ideal para lavagem dos filtros. Em determinado estágio da operação, o acúmulo da biomassa causa obstrução do meio filtrante e o *schmutzdecke* deve ser removido para recuperação da carga hidráulica (Campos *et al.*, 2002). Outra situação que deve ser observada, é a elevação da turbidez no efluente acima de um valor máximo ou o alcance de uma perda de carga máxima, que reduz drasticamente a porosidade, justificando a limpeza do filtro (Richter, 2017).

3.4.2 Condições para eficiência da filtração lenta

Os filtros lentos são conhecidos pela fácil construção, manutenção e operação (Rosa e Silva *et al.*, 2021). Os filtros lentos tradicionais são geralmente tanques com 6 m de largura,

até 60 m de comprimento e compostos por quatro camadas (Mayio *et al.*, 2023), rotineiramente também podem ser confeccionados em PVC com menores dimensões, sendo constituídos por elementos como tubulação para entrada da água, registros e outros acessórios. De acordo com Abdiyev *et al.* (2023) uma camada de suporte de cascalho, seixo ou brita é colocada no fundo do tanque formando o sistema de drenagem e acima da camada de suporte, é colocada uma camada filtrante de areia com superfície desenvolvida e alta porosidade. Na Figura 2 são apresentadas as partes constituintes de um filtro lento.

Figura 2 – Principais partes constituintes de um filtro lento



Fonte: FUNASA, 2019.

A filtração lenta é o resultado da combinação de três ações que são o transporte das partículas em suspensão para as superfícies dos grãos; aderência das partículas aos grãos ou matéria previamente retida e a atividade biológica (Melo Júnior *et al.*, 2021). Em filtros lentos, as maiores remoções ocorrem por mecanismos biológicos, por isso, a qualidade da água afluyente é um fator decisivo na eficiência da filtração. Murtha, Eller e Libânio (2016) destacam que as temperaturas elevadas e insolação predominantes no Brasil favorecem a cinética dessas reações, além de acelerar a atividade metabólica dos organismos intervenientes no processo.

Além disso, outros aspectos como o design do filtro, a forma de operação (ou seja, período de pausa, maturação e taxa de filtração), e características do meio filtrante como a espessura e o tamanho dos grãos devem ser levados em consideração (Di Bernardo; Brandão e Heller, 1999; Freitas *et al.*, 2022; Lima, 2020). É importante destacar que nessa tecnologia

o meio filtrante utilizado apresenta uma baixa permeabilidade, permitindo assim a retenção de partículas coloidais (Maurya, Singh e Kumar, 2020).

Durante a operação, esses aspectos adotados devem ser controlados para uma boa eficiência da água efluente. Di Bernardo; Brandão e Heller (1999), destacam algumas das atividades que fazem parte dessas fases e influenciam a qualidade da água tratada pelo filtro (Quadro 4).

Quadro 4 - Atividades de operação e manutenção dos filtros lentos.

Atividades		
Diárias	Periódicas	Eventuais
<ul style="list-style-type: none"> • Controle e registro da vazão afluente no sistema • Medição e registro da turbidez na água filtrada • Remoção do material flutuante • Medição e registro da perda de carga. 	<ul style="list-style-type: none"> • Limpeza da tubulação e da câmara de entrada; • Limpeza entre carreiras (câmaras de entrada e saída, e raspagem do topo do meio filtrante); • Execução de exames para determinação do NMP de coliformes totais e fecais 	<ul style="list-style-type: none"> • Reposição da areia limpa e recomposição das camadas filtrantes remanescentes.

Fonte: Di Bernardo; Brandão e Heller (1999).

3.4.3 Qualidade da água para filtração lenta

Um dos pontos decisivos para a escolha da solução de tratamento mais adequada é conhecer a qualidade da água bruta, seja proveniente de mananciais superficiais ou subterrâneos. As características da água de estudo podem ser mensuradas a partir da determinação indicadores biológicos e físico-químicos de qualidade. Como a operação do filtro possui condições multifatoriais, é necessário estabelecer os parâmetros de qualidade de água que se deseja atingir.

Quando o objetivo do tratamento for a potabilidade, é necessário levar em consideração a Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021, do Ministério da Saúde, que dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Outros parâmetros também poderão ser avaliados conforme o objetivo final do tratamento. O

Quadro 5 apresenta alguns parâmetros que podem ser monitorados durante o processo de filtração lenta.

Quadro 5 - Variáveis físico-químicas indicadoras de qualidade da água.

Variável	Descrição
Turbidez	A turbidez representa o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar a água, devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos.
Condutividade elétrica	É a expressão numérica da capacidade da água conduzir a corrente elétrica. É indicativo da quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados. É proporcional à concentração de sólidos dissolvidos e valores elevados podem ser indicativos de características corrosivas da água.
Cor	Refere-se ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessar uma amostra de água.
Potencial hidrogeniônico (pH)	A depender da faixa que se encontre, tem efeito sobre a fisiologia das diversas espécies e nas reações de equilíbrio. Para cada classe de água, existe uma faixa de pH ótima, assim como cada organismo apresenta limites de tolerância a esse parâmetro.
Nitrogênio (N)	Pode ser encontrado na forma reduzida (orgânico e amoniacal) e na forma oxidada (nitrito e nitrato). Ambas podem ser indicativos de degradação ou poluição em um corpo hídrico.
Fósforo Total	Juntamente com o nitrogênio é um dos principais nutrientes para processos biológicos. O fósforo pode se apresentar nas águas sob três formas diferentes. Os fosfatos orgânicos; ortofosfatos e polifosfatos. Algumas fontes de poluição por fósforo em águas naturais são o despejo de matéria orgânica fecal, efluentes industriais, águas drenadas de áreas agrícolas e urbanas
Coliformes fecais (<i>E.coli</i>)	De origem exclusivamente fecal, a <i>E.coli</i> está presente nas fezes humanas e animais. É considerada o indicador mais adequado de contaminação fecal em águas doces.

Fonte: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2009).

Ao longo do funcionamento, os materiais particulados oriundos da água afluente vão se acumulando, principalmente, no topo da camada filtrante. Desse modo, o filtro lento se torna muito sensível a altas cargas de partículas presentes na água afluente. Recorrentes picos de turbidez podem sobrecarregar os filtros necessitando, deste modo, de menores intervalos entre limpeza e/ou manutenção (FUNASA, 2019).

Alguns estudos (Di Bernardo, Brandão e Heller, 1999; Sabogal-Paz *et al.*, 2020; Veras e Di Bernardo, 2008), esclarecem que para que o filtro produza água com turbidez relativamente baixa e não diminua a eficiência da desinfecção final, a turbidez da água deve ser limitada em 10NTU. Entretanto, picos de até 50 NTU podem ser tolerados por curtos períodos (CAWST, 2010).

Outros indicadores como cor verdadeira e teor de sólidos suspensos também devem ser relativamente baixos (Di Bernardo, Brandão e Heller, 1999; FUNASA, 2019; Sá 2006). Por esse motivo, unidades de pré ou pós-tratamento podem ser inseridas no sistema visando aumentar a abrangência da qualidade da água.

A eficiência da filtração lenta também pode ser afetada em casos de baixas temperaturas, visto que essa variável exerce influência tanto na velocidade com que as reações químicas ocorrem no interior do filtro, quanto na taxa de metabolismo de bactérias e outros microrganismos (Ranjan e Prem, 2018).

Desse modo, observa-se que a qualidade da água afluente tem grande influência na escolha da tecnologia de tratamento, pois interfere diretamente na sua eficiência. Ademais, a escolha correta será aquela que, além de compatível com a qualidade da água bruta, esteja de acordo com o contexto socioambiental, técnico e econômico de aplicação, para que os objetivos de tratamento sejam atendidos de forma satisfatória.

3.4.4 Taxa de filtração

Habitualmente, os filtros rápidos funcionam com taxas de filtração altas, variando entre 150 e 600 m³/m². d enquanto os filtros lentos operam com taxas variando de 3 a 6 m³/m².d (Di Bernardo, Brandão e Heller, 1999). A taxa de filtração baixa é uma das principais características dos filtros lentos, pois possibilita o tempo de contato adequado para que a comunidade do meio filtrante atue no tratamento da água (Amui e Moruzzi, 2016). Altas taxas de filtração podem estar associadas à colmatação acelerada e profunda no meio filtrante (Soares; Pizzolatti, 2019). A NBR 12216/1992 recomenda que a determinação da taxa de

filtração a ser adotada, seja realizada mediante testes em escala piloto, por período adequado para observar a ocorrência de todas as variações de qualidade da água bruta. Quando não for possível, a taxa de filtração não deve ser superior a $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$.

Esse parâmetro, assim como o tamanho efetivo dos grãos, pode explicar as variações ocorridas nas carreiras de filtração (Freitas *et al.*, 2021). À medida que ocorre o decaimento da taxa de filtração, é comum observar o conseqüente aumento da perda de carga que indica o avanço da carreira de filtração e da formação do *schmutzdecke* (Hojo, 2021). Portanto, ao reduzir a taxa de filtração poderão ser alcançadas maiores eficiências na filtração lenta (Terin *et al.*, 2022). Nesse sentido, destaca-se o estudo de Maciel e Sabogal-Paz (2018), que monitoraram filtros operados em regime de alimentação intermitente e as taxas de filtração ficaram entre $9,0$ e $0,8 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, no início e fim da carreira de filtração respectivamente.

Melo (2006), avaliou diferentes taxas de filtração (2 , 3 e $4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$) e pôde constatar diferenças entre elas na redução de cianotoxinas. Na taxa de filtração de $4 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ a eficiência de filtração foi inferior às demais. O estudo realizado por Liu, Li e Li (2023) verificou que a taxa de filtração foi um fator chave na formação da estrutura da comunidade bacteriana, cuja abundância relativa diminuiu significativamente utilizando menores taxas de filtração.

3. 4. 5 Meio filtrante

As características do material escolhido como o tamanho efetivo dos grãos, coeficiente de uniformidade, densidade e porosidade afetam a eficiência da filtração (Crittenden *et al.*, 2012). Em filtros lentos o material escolhido deve apresentar granulometria fina, com grãos variando entre $0,15$ e $1,00 \text{ mm}$ (Veras e Di Bernardo, 2008).

Alguns parâmetros devem ser investigados antes de o meio filtrante ser utilizado, como D_{10} (diâmetro efetivo dos grãos) e o coeficiente de uniformidade (CU). O diâmetro efetivo, configura-se como o diâmetro da abertura da peneira que permite a passagem de 10% da amostra, quanto menor o D_{10} , melhor será a qualidade da água produzida pelo filtro. O CU é definido como o intervalo de tamanho das partículas de igual classificação e é obtido por meio da relação entre a abertura da peneira que permite a passagem de 60% (D_{60}) dos grãos e a abertura da peneira que permite a passagem de 10% (D_{10}) (Souza *et al.*, 2020).

A areia usada em filtros de areia lentos deve ter um tamanho efetivo de $0,15$ a $0,35 \text{ mm}$ e um coeficiente de uniformidade de $1,5$ a 3 , porém, é preferível que sejam adotados

meios filtrantes com o menor coeficiente de uniformidade possível dentro dessa faixa, sendo desejável CU menores que 2 (Abubakar *et al.*, 2022; Iron; Abaraogu; Afangideh, 2022; Mayo *et al.*, 2023).

Nhanca *et al.* (2018) explicam que com o uso de granulometrias menores, a qualidade do efluente produzido é maior, ou seja, a remoção de partículas é inversamente proporcional ao tamanho da granulometria do meio. Conforme Soares e Pizzolatti (2019), como os grãos mais finos apresentam maior capacidade de retenção de materiais, o processo de colmatação (preenchimento do espaço poroso do meio filtrante) do filtro lento ocorre de forma mais rápida quando comparado ao uso de materiais mais grosseiros.

A colmatação do meio filtrante pode ocorrer devido ao acúmulo de substâncias, bactérias e microrganismos (colmatação biológica); filtração de partículas em suspensão (colmatação física); reações envolvendo precipitação e causadas por mudanças no perfil redox, pH e temperatura (colmatação química) e a redução da condutividade hidráulica com a retenção de ar/gases no espaço poroso (colmatação mecânica) (Soares e Pizzolatti, 2019).

Superfícies irregulares de grãos induzem a decorrência maiores porosidades devido a propiciarem maior formação de espaços vazios dentro do leito. Nesse sentido, quando comparados os formatos por exemplo: esféricos, desgastados e triturados, verifica-se, nessa sequência um aumento considerável da rugosidade do grão que se torna conseqüentemente mais áspero (Wichtmann *et al.*, 2019).

O meio filtrante também influencia em aspectos como carreira de filtração e no nível de água dentro do filtro, por isso, em dados momentos será necessário realizar limpeza para evitar interferência na eficiência do tratamento. Segundo Andreoli (2020), a operação do filtro lento sem manutenção pode ocorrer até o período próximo do fim da sua carreira de filtração. Nessa situação, os poros do meio filtrante encontram-se obstruídos pelo acúmulo de microrganismos e outras substâncias que entram no filtro, resultando em perda de carga hidráulica e alteração na taxa de filtração.

Diante disso, os materiais filtrantes devem ser escolhidos de forma que apresentem boa uniformidade e garantam um bom desempenho do filtro. Eles podem ser utilizados sozinhos ou em combinações, sendo que esta última apresenta a vantagem de obter dentro do filtro o tratamento por diferentes densidades e tamanhos de partículas (Crittenden *et al.*, 2012).

O filtro lento convencional possui o leito filtrante composto por areia e, ao fundo, uma camada suporte de pedregulho. Contudo, estudos vêm sendo realizados para aprimorar

e modificar essa tecnologia com intuito de contornar as exigências de qualidade da água bruta que os FL são capazes de tratar. Estudos propõem a substituição integral ou parcial da areia, mantendo eficiência da tecnologia. Além disso, as alterações buscam a remoção de contaminantes específicos que, muitas vezes, não são removidos com tratamentos convencionais de água. Para tanto, novos modelos de filtros são desenvolvidos com mudanças na operação ou nas suas características, a exemplo de mudanças nos meios filtrantes (Santos, Lima e Michelan, 2021). Alterações que promovam o uso da filtração em múltiplas camadas tendem a melhorar a qualidade da água e proporcionar bons resultados de potabilidade, com um percentual da ordem de 95% de redução da turbidez, por exemplo (Coutinho; Araújo e Silveira, 2015).

Estudos utilizando areia como meio filtrante demonstram o potencial remoção de turbidez atingindo remoções médias de 75% (Calixto *et al.*, 2020; Faria Maciel e Sabogal-Paz, 2018; Napotnik, Baker; Jellison, 2017) e até mais do que 90% (Sizirici, 2018, Sizirici *et al.*, 2019). No entanto, a eficiência na substituição da areia vem sendo analisada por materiais como bauxita (Urfer, 2016); meios filtrantes reciclados oriundos da construção civil (Junior, 2019); combinação de argila expandida e manta geotêxtil (Silva, 2014), carvão ativado (Franco, *et al.*, 2021; Westphalen; Corção; Benneti, 2016), maravalha de angelim-vermelho, fibra de coco e resíduos cerâmicos (LIMA, 2020). E, na maioria dos resultados foram observadas remoções consideravelmente maiores do que o filtro constituído somente de areia.

Por outro lado, Lima (2020) estudou diversos meios filtrantes alternativos à areia (maravalha de angelim-vermelho, resíduos cerâmicos, fibras de coco e carvão vegetal de rolhas de cortiça) e não constatou diferenças significativas no desempenho do sistema. Destacou como conclusão que, a depender do resíduo empregado como meio filtrante, pode-se obter remoções superiores às dos filtros convencionais para os diversos indicadores.

No que concerne à seleção dos materiais não convencionais a serem empregados como meio filtrante, é interessante avaliar os aspectos econômicos, técnicos e principalmente ambientais. Por exemplo, o uso de materiais que se caracterizem como resíduos de atividades econômicas, ou seja, resíduos gerados de forma abundante e que, em princípio, seriam descartados, é uma forma de mitigar os impactos ambientais e sociais (Santos; Lima; Michelan, 2023).

3.5 Camada biológica ou *schmutzdecke*

Durante a filtração da água, os materiais particulados e microrganismos presentes na água afluyente são acumulados no topo do leito filtrante (Hurlow, 2015). Nesses centímetros iniciais, ocorrem as principais remoções devido à formação de uma camada densa e complexa, denominada *schmutzdecke*. Nessa zona inicial, ocorre uma intensa atividade biológica que favorece o desenvolvimento de várias espécies microbianas (algas, bactérias, protozoários e zooplâncton) que atuam durante o processo de filtração (Abu Hasan *et al.*, 2022; Kurniawan *et al.*, 2022; Lamon *et al.*, 2020; Melo Júnior *et al.*, 2021; Souza, 2020)

Para o efetivo desenvolvimento do *schmutzdecke*, é necessária a presença de alimentos, oxigênio e temperaturas adequadas dentro do filtro. A população bacteriana depende das características da água de entrada, por isso, o desenvolvimento da camada biológica é limitado pela quantidade de material orgânico fornecido pela água bruta (Ranjan e Prem, 2018).

A concentração desses organismos na superfície do filtro permite alcançar maiores valores de remoção de indicadores microbiológicos da água (Calixto *et al.*, 2020; Ni' Matuzahroh *et al.*, 2020). Com relação ao seu aspecto, essa camada possui certa resistência ao toque e aspecto gelatinoso. A sua espessura é de aproximadamente 2 cm e está relacionada aos tamanhos dos grãos usados como meio filtrante (Liu *et al.*, 2019).

Para que o desempenho do filtro lento seja satisfatório, é necessário aguardar o amadurecimento da camada. É nesse período que os microrganismos que entram no filtro, através da água, se adaptam e conseguem desenvolver de forma satisfatória as conversões metabólicas e, conseqüentemente, atingir o objetivo final de tratar a água (Andreoli, 2020). Por outro lado, a partir do momento em que for observada dificuldade na passagem da água para o meio filtrante, é indício de que a carreira de filtração foi encerrada (Azevêdo *et al.*, 2022).

A duração do período de amadurecimento depende, principalmente, da qualidade da água afluyente. Aspectos como temperatura, concentração de partículas, tipos de microrganismo presentes são variáveis que influenciam na maturação de filtro (Urfer, 2016). Além disso, para que seja garantido o equilíbrio do crescimento da microbiota no filtro é necessário que condições como temperatura, taxa de filtração e qualidade da água sejam controladas (Di Bernardo; Brandão e Heller, 1999; Salati, 2010).

Para que o desenvolvimento ocorra de maneira adequada dentro da zona biológica, o topo do leito filtrante deve ser mantido com uma lâmina de água (que pode variar de 5 a 10cm). Em casos de filtros com regime intermitente, a profundidade dos processos biológicos também depende da quantidade de água que fica em cima do meio filtrante durante os intervalos. Uma profundidade de água mais baixa significa que mais oxigênio pode se difundir para a camada biológica e, como resultado, a zona biologicamente ativa pode crescer mais profundamente na areia. À medida que a espessura do *schmutzdecke* aumenta, se tornando uma camada densa e consistente, ocorre a redução na taxa de filtração. Nesses casos, quando a redução ocorre também na eficiência do filtro lento é necessário realizar a limpeza da camada superior (Ranjan e Prem, 2018).

Salati (2010), estudou a formação dessa camada e observou que nos filtros em que ocorreu o período de amadurecimento, a diversidade de organismos na camada biológica foi mais diversificada, sugerindo uma relação entre a diversidade de organismos que ocupam a camada biológica com a tempo de operação dos filtros lentos.

É possível considerar que os processos mais importantes durante a filtração lenta são decorrentes da camada biológica (Ni' Matuzahroh *et al.*, 2020). No entanto, por conter organismos patogênicos acumulados, há riscos associados ao manejo e descarte desse material. Pesquisadores registraram o aumento da proporção de cepas de patógenos oportunistas em relação à água do rio utilizada para o tratamento.

Alertas são feitos a respeito do descarte do biofilme retirado na limpeza, principalmente, em filtros domiciliares que são manuseados sem técnicas específicas, podendo levar a infecções devido ao contato com o material que se constitui na forma condensada de microrganismos (Hwang *et al.*, 2014). Diante do exposto, cabe ressaltar que devido à importância da formação dessa camada no desempenho de filtros lentos, é necessária uma melhor compreensão do seu manuseio (De Souza *et al.*, 2022).

3.6 Desempenho da filtração lenta na remoção de cianobactérias e cianotoxinas

Os processos de tratamento para reduzir STX na água de abastecimento humano baseiam-se na redução dessa toxina na forma intracelular ou extracelular. O primeiro, ocorre por remoção física usando processos como filtração lenta de areia para remoção de células de cianobactérias. No caso da toxina dissolvida, essas são eliminadas através da oxidação, podendo ser empregado métodos como a fotocatalise heterogênea (WHO, 2020).

Em estações de tratamento, as células de cianobactérias remanescentes da sedimentação são efetivamente removidas durante a filtração. No entanto, praticamente nenhuma remoção de cianotoxinas solúveis ocorre durante a filtração através de mecanismos físicos e/ou químicos, mas a comunidade microbiana desenvolvida em filtros lentos é capaz de realizar a biodegradação de toxinas (Sukenik e Kaplan, 2021).

Com relação ao potencial dos filtros lentos, Teixeira *et al.* (2016) avaliaram a sua eficiência para tratar água com a presença de cianobactérias e verificaram um bom potencial da filtração através da redução da clorofila-a (99%). O trabalho realizado por Ho *et al.* (2006), apesar do uso de taxas de filtração maiores que o recomendado para filtração lenta (7,2 e 28,8m/d), obtiveram uma remoção de 100% das microcistinas presentes na água bruta em concentração de 20,0µg/L.

Terin e Sabogal-Paz (2019) usaram filtros lentos em escala real para avaliar as remoções da cianobactéria *M. aeruginosa* e da cianotoxina microcistina-LR, em diferentes regimes de alimentação. Como resultados obtiveram taxas de remoção de *M. aeruginosa* de $2,39 \pm 0,34$ log e $2,01 \pm 0,43$ log, nos regimes contínuo e intermitente, respectivamente. A remoção média da cianotoxinas variou entre 74,3 e 76,4% para filtros lento domiciliares intermitentes.

No entanto, Veras e Di Bernardo (2008) destacam que a água deve passar por um tratamento de múltiplas barreiras, principalmente se houver variações no tamanho das impurezas. Nesses casos, é usual que o processo tenha pelo menos duas etapas. Corroborando com a ideia, Merel (2013) e seus colaboradores afirmam que a biodegradação de cianotoxinas em filtros lentos de areia ainda não deve ser considerada como uma solução individual, mas como um elo nas etapas de tratamento. Sukenik e Kaplan (2021), destacam que apesar da remoção grosseira de células de cianobactérias e subseqüentes toxinas intracelulares, as toxinas extracelulares podem persistir, por isso, tecnologias alternativas ou complementares têm sido exploradas para a remoção de cianotoxinas solúveis.

3.7 Considerações gerais sobre o caulim

Os argilominerais tornaram-se alvo frequente em pesquisas ambientais devido a capacidade de adsorver vários poluentes e outros componentes (compostos orgânicos aromáticos ou não, pesticidas e corantes) (Awad *et al.*, 2019). Um argilomineral que vem sendo reconhecido por suas características físico-químicas e versáteis em aplicações

industriais é o caulim, um mineral natural pertencente ao grupo de argilominerais do tipo 1:1 (Dewi *et al.*, 2018). A caulinita, principal constituinte do caulim, é um aluminossilicato hidratado de fórmula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, sua estrutura cristalina é composta por folhas octaédricas de AlO_6 e folhas tetraédricas de SiO_4 alternadas, conectadas por oxigênios (Simões, 2021).

A sua formação ocorre a partir de fortes ações de intemperismo de rochas cristalinas, que geralmente ocorrem na superfície ou muito próximo à superfície do solo (Dewi *et al.*, 2018). De acordo com Luz *et al.* (2008) suas partículas se diferenciam quanto à sua origem, primária ou secundária. O caulim de ordem primária é resultante da alteração de rochas *in situ*, devido à circulação de líquidos quentes derivados do interior da crosta, da ação de emanções vulcânicas ácidas ou da hidratação de um silicato anidro de alumínio, seguida da remoção de álcalis.

Os depósitos de caulim secundário são de origem sedimentar, provenientes da erosão, transporte e deposição de rochas pré-existentes na forma de camadas associadas com outras rochas sedimentares. Existem muito mais depósitos de caulim primário do que secundário, tal fato é explicado porque são necessárias condições geológicas especiais, tanto para a deposição quanto preservação do caulim secundário (Medeiros *et al.*, 2020).

No mundo, as reservas de caulim são consideradas abundantes e bem distribuídas geograficamente (cerca de 95% das reservas, um total de aproximadamente 15 bilhões de toneladas, estão concentradas em quatro países). O Brasil representa o segundo maior detentor de reservas com 28%, perdendo para os Estados Unidos (53%), e passando de países como Ucrânia (7%) e Índia (7%). No Brasil, os Estados do Pará, Amazonas e Amapá são as Unidades da Federação com maior destaque, participando, respectivamente, com 56%, 41% e 2% do total (Silva *et al.*, 2021).

É considerado um material quimicamente inerte em uma ampla faixa de pH, de baixo custo e vem sendo aplicado no preenchimento de algumas fórmulas industriais, cabe destacar ainda que não apresenta nenhuma restrição alimentar e ambiental (Caramelar *et al.*, 2021). Sua vasta aplicação está relacionada às suas propriedades observadas em meio aquoso, pois, trata-se de um material hidrofílico e que apresenta grande capacidade adsortiva (Buruga *et al.*, 2019; Dewi *et al.*, 2018).

No que diz respeito à composição desse material, o caulim possui composição química percentual composta, principalmente, por SiO_2 e Al_2O_3 (Zhang *et al.*, 2020). Um estudo recente elaborado por Medeiros *et al.* (2023), avaliou resíduos de caulim de Junco, Paraíba

e os resultados do FRX apontaram que os teores de SiO_2 variaram de 53 a 60% e Al_2O_3 de 32 a 38%, enquanto outros óxidos como K_2O e Fe_2O_3 foram encontrados em menores quantidade, cerca de 4% e 1%, respectivamente. Com relação à composição mineralógica, Medeiros *et al.* (2020) verificaram que o caulim dessa região é composto principalmente de caulinita, quartzo, moscovita e feldspato microclínio.

Outros estudos realizados também com o caulim oriundo de mineradoras da região Seridó da Paraíba observaram a predominância de sílica e óxidos de alumínio (Anjos e Neves, 2011; Dewi *et al.*, 2018), assim como estudos realizados com amostras de caulim oriundas do Rio Grande do Norte (Dos Santos *et al.*, 2022).

A análise elementar realizada em amostras de caulim na Índia verificou composição semelhante às amostras do caulim brasileiro, sendo observados os seguintes teores: 45,22% de SiO_2 , 38,43% de Al_2O_3 , 0,84% K_2O e 0,52% Fe_2O_3 , também foi identificada na amostra a presença do TiO_2 mesmo que em baixa quantidade (0,26%) (Kumar e Lingfar, 2022).

Estudo realizado por Kadir *et al.* (2022), analisou amostras do depósito de caulim em Mustafakemalpaşa, na Turquia e as concentrações químicas variaram da seguinte forma 24,04 a 31,25% de Al_2O_3 , 0,2 a 6,99% de Fe_2O_3 e cerca de 11% de SO_3 . Além disso, o material apresentou em sua composição a predominância de caulinita (30 - 90%) e quartzo (10 - 50%). Os elevados teores de caulinita e concentração de Al_2O_3 , assim como a presença do Fe_2O_3 e SO_3 favoreceram a utilização deste caulim por algumas empresas como fonte de matéria-prima para aplicações industriais como cerâmica, vidro, farmácia, tinta, fertilizante e cimento branco.

Atualmente, indústria de mineração e beneficiamento de caulim é um importante setor social e econômico. Entretanto, como resultado dessa atividade, a indústria produz uma quantidade de rejeito muito elevada. Conforme Medeiros *et al.* (2023), cerca de 70% do caulim bruto se torna rejeito nas usinas de beneficiamento e como forma de reduzir os custos de transporte, todo o material é depositado no interior da usina ou em áreas circunvizinhas, ocasionando, além de problemas operacionais, problemas ambientais severos em decorrência da disposição inadequada. Mendonça (2021) enfatiza o baixo rendimento do processo, estimado em cerca de 25%, de modo que para cada tonelada beneficiada são gerados 750kg de resíduo e, somente 250kg de caulim são aproveitados para comercialização.

O rejeito produzido pode ser de dois tipos, o primeiro possui características arenosas (principalmente quartzo, feldspato e muscovita) e é gerado na primeira etapa de

beneficiamento, que é a separação da areia do minério de caulim. Na segunda fase do beneficiamento, é gerado um resíduo de granulometria mais fina constituído essencialmente por uma suspensão aquosa do argilomineral caulinita, sob forma de partículas muito finas, que não são totalmente dispersas durante o processamento (Medeiros *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2020a; Oliveira *et al.*, 2020b)

No Brasil, os depósitos de caulim são encontrados em regiões variadas e a sua composição pode sofrer mudanças conforme o local onde foi originado. De acordo com Luz *et al.* (2008), no Amazonas, Pará e Amapá predomina o caulim sedimentar, com propriedades físico-químicas adequadas a diversas aplicações industriais, principalmente, revestimento de papel. Nas demais Unidades da Federação (Minas Gerais, Paraíba, São Paulo, Goiás, Santa Catarina e Paraná) predomina o caulim primário, originado tanto da alteração de pegmatitos como do intemperismo de granitos.

No estado da Paraíba, uma das principais reservas de caulim está localizada no município de Junco do Seridó, de onde o material extraído é empregado em uma gama de setores industriais e tecnológicos. Entretanto, nas mineradoras são produzidas quantidades de rejeito muito elevadas, tornando um problema ambiental que vem despertando a atenção de pesquisadores pelo descarte indevido dos resíduos no meio ambiente e seu acúmulo em torno das empresas de mineração há dezenas de anos. Conforme Rezende *et al.*, (2008), estima-se que a quantidade de rejeito oriundo do processo de beneficiamento do caulim no estado da Paraíba é cerca de 2,6 milhões de toneladas, o que constitui um grave problema ambiental.

Partindo do pressuposto que esse material é um passivo ambiental, é emergente o reuso do resíduo em outros processos produtivos ou atividades como forma de mitigar os danos ao ambiente. Seus principais usos e aplicações são destacados pelo CPRM (2020), em que cerca de 65 % do caulim bruto são consumidos por indústrias de pisos e revestimentos, principalmente as localizadas no estado de Santa Catarina, por outro lado, 35% são consumidos pelo setor de construção civil, com destaque para o estado de Minas Gerais. No que diz respeito ao caulim beneficiado, esse é majoritariamente consumido pela indústria de papel e celulose (99,7%) e 0,3% pela indústria de cerâmica branca.

A mineração e beneficiamento do caulim ocasiona inúmeros impactos no meio ambiente, principalmente devido aos descartes inadequados dos resíduos que são lançados no meio ambiente extrapolando a capacidade de suporte e ocasionando impactos, muitas vezes, irreversíveis. Assim, observa-se que, atualmente, um dos maiores desafios das

empresas de mineração do caulim é dar destinação correta às toneladas de resíduos que são gerados.

Nesse sentido, pesquisas vêm sendo intensificadas com o objetivo de conhecer melhor as propriedades desse resíduo para o seu reaproveitamento. Alguns trabalhos se debruçaram em estudar a utilização na fabricação blocos de vedação (Rezende *et al.*, 2008); argamassas para alvenaria (Menezes *et al.*, 2009); blocos de tijolos solo-cimento (Mendonça *et al.*, 2021), concretos asfálticos (Inguza *et al.*, 2014) e produção de blocos solo-cal (Anjos, 2011).

Outra linha de pesquisa vem avaliando o uso de argilomineirais no tratamento de água através da fotocatalise, devido a propriedades como alta área superficial e capacidade de adsorção, que favorecem sua aplicabilidade como meio de suporte (Ptáček; Soukal; Opravil, 2011; Caglar, 2012). No que diz respeito ao uso do argilomineral caulim, os bons resultados podem ser atribuídos à presença da SiO₂, que exibe propriedades como o aumento de sítios ativos que melhora a atividade fotocatalítica do TiO₂ (Zhu *et al.*, 2007), possui elevada área superficial (Machado *et al.*, 2019) e alta estabilidade térmica (Li *et al.*, 2013).

Ademais, quando combinado com o TiO₂, o caulim contribui para evitar a geração dos agregados de compostos fotoativos que ocasionam a redução da eficiência (Zhang; Gan; Zhang, 2011), corroborando o bom desempenho desse material como suporte na imobilização (Dagle, *et al* 2018).

3. 8 Processos oxidativos avançados - POAs

Uma tecnologia de tratamento que vem ganhando espaço na degradação de cianotoxinas são os procedimentos que fazem parte dos processos oxidativos avançados (POAs) e que degradam, eficientemente, compostos orgânicos recalcitrantes (Sukenic e Kaplan, 2021). Nos últimos anos os POAs vêm se difundindo como tecnologia de tratamento de efluentes com alta eficiência de mineralização e rápida taxa de reação, que promovem a destruição de compostos indesejáveis sem a geração de resíduos nocivos à saúde (; Brillas, 2020; Campiol, 2020; Ma *et al.*, 2021; Sgroi; Snyder; Roccaro, 2021).

A aplicação desse processo é ampla e vem sendo alvo de pesquisas que demonstram sua eficiência no controle de diversas espécies de cianobactérias e seus potenciais metabólitos (Antonίου *et al.*, 2018; Pinho *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2017). Além de degradar as cianotoxinas, os POAs são capazes de recalcitrar compostos orgânicos e desinfetar patógenos (Kulabhusan e Campbell, 2024).

Durante o processo, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e outros radicais altamente reativos são formados *in situ* e oxidam as cianotoxinas (Sukenic e Kaplan, 2021). Através de reações de degradação que envolvem os radicais hidroxila (OH) essa técnica transforma a maioria dos contaminantes orgânicos em subprodutos menos complexos como dióxido de carbono, ânions inorgânicos e água (Ahmed e Haider, 2018. Dhaka *et al.*, 2017; Teixeira e Jardim, 2004). Albuquerque (2020), corrobora explicando que nesses sistemas o OH participa como principal agente oxidante, permitindo a completa mineralização de espécies químicas de grande impacto ambiental.

De acordo com Derikvandi e Nezamzadeh-Ejhieh (2017), esses radicais oxidantes podem atacar os poluentes orgânicos presentes na água, quebrá-los e, em seguida, mineralizá-los. Gunaratne *et al.* (2020) explica que o catalisador é repetidamente ativado com radicais $\cdot\text{OH}$ que são continuamente gerados sem a necessidade de adicionar produtos químicos.

Os POAs são divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, com a utilização de H_2O_2 , O_3 e/ou radiação ultravioleta; e aqueles que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais fotoativos (Maffessoni *et al.*, 2021). A fotocatalise homogênea ocorre quando o catalisador e outros reagentes são todos dissolvidos na mesma solução, por outro lado, na fotocatalise heterogênea, o catalisador e a solução podem formar uma suspensão, ou o catalisador pode ser simplesmente um sólido que é colocado na solução (Bodzek, 2022).

Durante o processo, o fotocatalisador converte energia luminosa em energia química, degradando os poluentes (Antonopoulou *et al.*, 2021; Long *et al.*, 2020). Brillas (2020) afirma que essa técnica se baseia na irradiação de uma energia luminosa (luz UV) que age em um semicondutor, o qual atua como catalisador nas reações químicas podendo ser ativado por radiação solar ou artificial. Assim, o processo consiste na aceleração de uma reação fotoquímica através da presença de um fotocatalisador sensível à luz (Nevárez-Martínez, 2018).

Em resumo, algumas vantagens dos processos oxidativos avançados fazem com que essa tecnologia seja amplamente aplicada em diversos âmbitos do tratamento, como a mineralização do poluente (e não somente a transferência de massa); a sua versatilidade na aplicação como pré e pós-tratamento; o forte poder oxidante, a melhoria nos padrões organolépticos da água tratada e além de possibilitar o tratamento *in situ* (Buth, 2009; Teixeira e Jardim, 2004). Por fim, destaca-se que os POAs são bem documentados na

literatura, no entanto, faltam informações sobre os processos fotocatalíticos no que diz respeito à eliminação de toxinas utilizando água naturais.

Entre as tecnologias alternativas já existentes, a fotocatalise heterogênea mostra-se bastante eficiente para a mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes. Durante o processo, um determinado composto pode ser transformado em produtos como dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e outros produtos não tóxicos (Badvi e Javanbakht, 2021).

O processo fotocatalítico heterogêneo abrange uma gama de aplicações e estudos vêm destacando a aplicabilidade no tratamento de águas contaminadas e residuais como forma de avaliar sua eficiência na decomposição de poluentes (Cardoso, Bessegato e Boldrin, 2016); na remoção de cor em efluentes oriundos do processamento de couro (Teran, 2014); na remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estação de tratamento de água (Lima, 2017) e o tratamento de efluente de laticínios (Maculan *et al.*, 2016) são algumas das inúmeras aplicações.

Outras aplicações incluem a remediação ambiental (Molinari *et al.*, 2023), sistemas de purificação de ar e água (Zadi *et al.*, 2020), inativação de patogênicos (Yang *et al.*, 2023); redução fotocatalítica de CO₂ (Kumar *et al.*, 2019) e a síntese de compostos orgânicos (Parrino *et al.*, 2018). Nos últimos anos, foi demonstrado que esse processo pode ser usado para conter a proliferação acelerada de cianobactérias e seus metabólitos secundários (Chang *et al.*, 2015; Gunaratne, *et al.*, 2020; Pestana *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2018;). Através de reações de oxi-redução, os POAs possuem capacidade de destruir células de cianobactérias e oxidar toxinas associadas a elas (Song *et al.*, 2018).

3.9. Mecanismos da fotocatalise heterogênea

O processo fotocatalítico pode ocorrer na superfície do fotocatalisador ou no meio reacional. Desta forma, as espécies envolvidas na reação de superfície (H₂O, O₂ e o poluente) devem estar adsorvidas na superfície do sólido para que haja tanto a formação de radicais quanto uma maior eficiência da degradação do contaminante. Contudo, os radicais podem ser liberados para o meio reacional onde também serão capazes de promover a degradação do poluente (Wen *et al.*, 2015).

Por sua vez, dentro do reator, o fotocatalisador escolhido absorve a radiação ultravioleta e passa por um processo oxidativo, produzindo radicais livres e os oxidantes gerados promovem a oxidação de compostos orgânicos presentes no efluente, seja ele líquido

ou gasoso (Hasija *et al.*, 2019; Sobana, Muruganadham, Swaminathan, 2006). Neste sentido, o princípio desta tecnologia encontra-se na ativação desse semicondutor, que possui duas regiões energéticas, a banda de valência e a banda de condução.

Pasini *et al.* (2021) explicam que entre estas duas bandas, localiza-se o *band gap energy* (Eg), uma região considerada como a barreira a ser ultrapassada para que os elétrons possam ser considerados livres para condução ou reação. Conforme Al-Mamun *et al.* (2021), é um parâmetro importante para medir a estrutura eletrônica de um semicondutor, pois revela a energia necessária que deve ser absorvida para que ocorra a geração do par elétron-buraco.

A ativação do semicondutor através da irradiação de luz UV, visível ou infravermelha, excita os elétrons que migram da banda de condução (BC) para a banda de valência (BV), criando pares elétrons-lacuna que são os precursores da formação de radicais oxidantes (Chong *et al.*, 2009; Monge *et al.*, 2018).

Quando é irradiado com uma fonte de energia luminosa suficiente, os semicondutores, como o TiO₂, podem formar pares elétron-buraco fotogerados (e^- / h^+) (Hasija *et al.*, 2019). Esses pares elétron-buraco podem interagir com moléculas de água absorvidas e oxigênio dissolvido na água, para produzir espécies de oxigênio altamente reativas como radicais hidroxila e superóxido, que são capazes de oxidar os compostos orgânicos, principalmente por abstração de hidrogênio ou por adição eletrofílica a ligações duplas, favorecendo consideravelmente a degradação em compostos mais simples (Nguyen *et al.*, 2020; Sillanpää, Mohamed e Matilainen 2018).

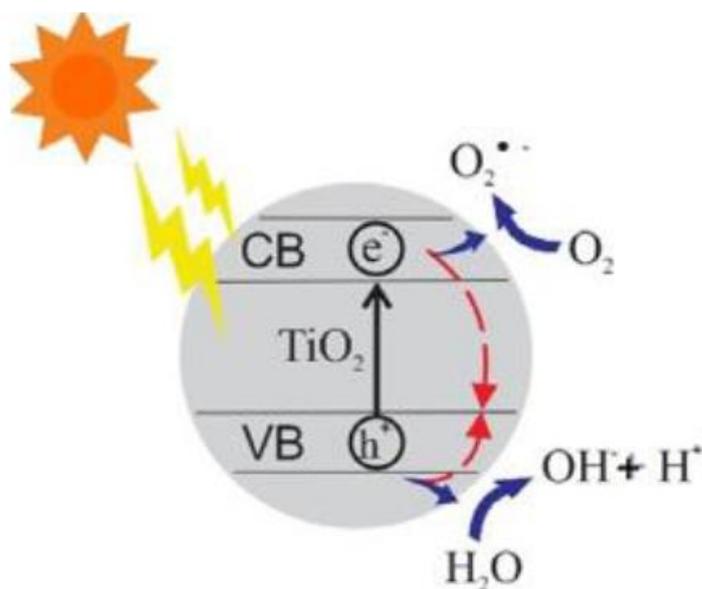
Essa ativação é causada pela absorção da energia necessária para que ocorra a transferência das bandas citadas acima, o *band-gap*. Assim, quanto menor o gap, mais fácil de promover um elétron de uma banda para a outra. A promoção de um elétron da BV para a BC gera de modo concomitante uma lacuna (H+) na BV (Ferreira, 2015).

Os valores de *band-gap* para ativação do TiO₂ na sua forma anatase é 3,2 eV, para as demais fases, os valores são 3,0 eV para rutilo, e 3,2 eV para brookita (Banerjee; Dionysiou; Pillai, 2015; Mohamad *et al.*, 2015). O valor obtido através da *band-gap* é um comprimento de onda de 387 nm, ou seja, a energia que consegue ativar, por exemplo, as partículas de anatase é alcançada com o uso de radiações abaixo de 387 nm, cuja região corresponde à porção de raios ultravioleta (50 a 400 nm) do espectro eletromagnético, o equivalente a uma fração de 3 a 5 % do espectro solar (Banerjee; Dionysiou; Pillai, 2015; Suárez *et al.*, 2017).

Para Nguyen *et al.* (2020), o *band-gap* de energia elevado é um dos obstáculos na utilização do dióxido de titânio, visto que, 5% representam apenas uma pequena parte da radiação ultravioleta. Nesse sentido, Raza e seus colaboradores (2020) explicam que a aplicação de TiO₂ não modificado pode não ser viável do ponto de vista prático, assim, para obter a eficiência com luz visível, outros materiais são incorporados ou combinados com estruturas do TiO₂ para melhorar o desempenho fotocatalítico.

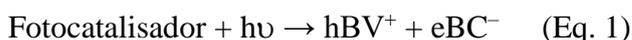
Durante esse processo podem ser observadas etapas como: absorção de luz pelo material semicondutor; formação de pares elétron (e⁻)/buraco (h⁺) foto gerados; transferência dos contaminantes para a superfície do fotocatalisador e a ocorrência de reações oxirredutoras na superfície do semicondutor (Garcia *et al.*, 2020; Morales-; Sun *et al.*, 2020; Marcello *et al.*, 2020; Rueda-Marquez *et al.*, 2020). A Figura 3 apresenta o esquema do processo fotocatalítico.

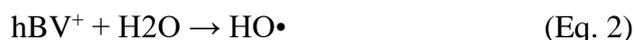
Figura 3 – Esquema do princípio da fotocatalise heterogênea usando TiO₂.



Fonte: Brito *et al.*, 2012.

A etapa de fotoativação é caracterizada pela ação da radiação – UV, visível ou infravermelha na presença do catalisador, que absorve luz ($h\nu$) e resulta na transformação química dos produtos por reações de oxirredução (Equações 1-3) (Marcello *et al.*, 2020; Khan *et al.*, 2019).





Na etapa de transferência de massa ocorre o transporte de moléculas presentes no sistema (solvente, compostos inorgânicos/orgânicos, O₂, OH⁻, entre outras) para a superfície do catalisador (Tolosana-Moranchel *et al.*, 2021), ocorrendo a adsorção do poluente no fóton ativado, a geração de radicais OH e H₂O₂ e a degradação química dos poluentes (Ahmed e Haider, 2018; Chong *et al.* 2010).

Os radicais •OH liberados durante o processo, por possuírem elétrons desemparelhados, apresentam caráter fortemente oxidante e, portanto, podem facilmente reagir com diversas moléculas orgânicas, degradando-as (Badvi; Javanbakht, 2021). Conforme Nisar *et al.* (2021) e Li *et al.* (2022), as moléculas interagem com os e⁻ e h⁺ fotogerados, atuando como aceptoras ou doadoras de e⁻ e evitando a recombinação dos pares de elétrons, o que é crucial para a eficiência fotocatalítica geral.

Os radicais hidroxila formados reduzem os contaminantes orgânicos em compostos intermediários, que são degradados pela mesma reação obtendo assim, dióxido de carbono e água como subprodutos (Li *et al.*, 2022). Assim, a geração e consumo da espécie altamente oxidante e não seletiva como os radicais hidroxila (*OH), permite a oxidação de substâncias dissolvidas ou dispersas, reduzindo assim a concentração de diversos contaminantes em fase aquosa (Borges *et al.*, 2016). O contaminante em questão não é transferido de fase, mas sim destruído por compostos oxidativos gerando os subprodutos destacados acima (Silva *et al.*, 2019; Mittal; Khanuja, 2020). O sucesso do processo depende, principalmente, do fotocatalisador e sua interação com o sistema. Portanto, além do conhecimento das propriedades do fotocatalisador, é extremamente importante conhecer os mecanismos reacionais e os melhores parâmetros operacionais, para poder desenvolver um sistema eficiente e econômico (Asif *et al.*, 2023; Varghese, 2020; Noel e Zysman-Colman *et al.*, 2022;). Entre os parâmetros que influenciam estão a concentração de fotocatalisador, o pH, o tipo de luz adotado, a intensidade de iluminação e a configuração do reator (Magaña *et al.*, 2021).

Diante da ineficiência ou inexistência do abastecimento de água tratada em algumas localidades, o uso métodos alternativos de tratamento vêm sendo estudados para obtenção de efluentes de qualidade (Heck *et al.*, 2019). Com isso, a fotocatalise heterogênea pode ser

uma alternativa para complementar o sistema convencional de tratamento de água (Borges *et al.*, 2016).

3.9.1 Fotocatálise heterogênea usando TiO₂ como catalisador

Diversos óxidos metálicos têm sido apontados como bons catalisadores, tais como ZnO, TiO₂, ZrO₂ e SnO₂ (Shathy *et al.*, 2022). No que tange aos processos oxidativos avançados, a fotocatalise tem ganhado grande importância com o uso do dióxido de titânio (TiO₂) como catalisador (Ahmed e Haider, 2018). A aplicação desse fotocatalisador apresenta condições experimentais amplas, assim, os processos fotocatalíticos empregando o TiO₂ podem ser aplicados a diversos campos e atividades (Al-Mamun *et al.*, 2019).

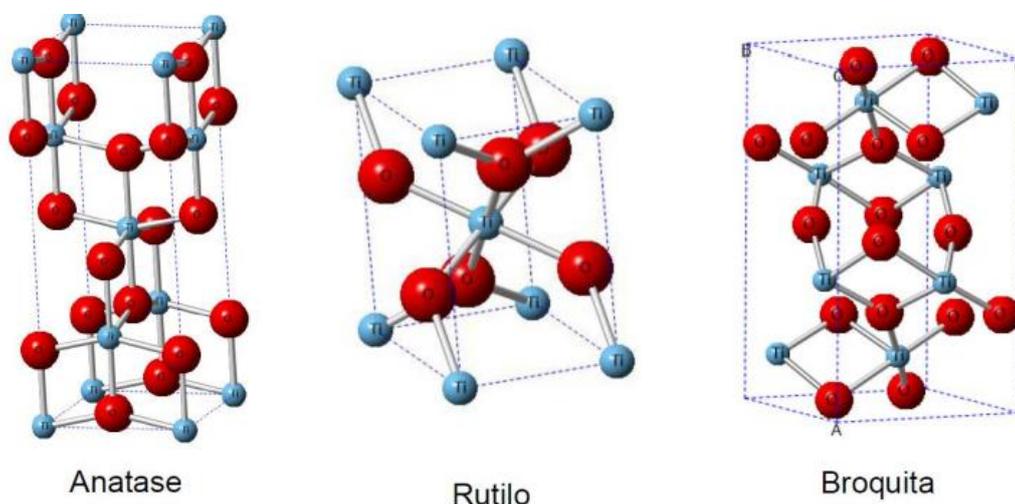
O TiO₂ vem sendo alvo de pesquisas (Chong *et al.*, 2009; Daghrir; Drogui; Robert, 2013; Pinho *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2017; Song *et al.*, 2018; Byrne; Subramanian; Pillai, 2018; Loeb *et al.*, 2019) e tem se destacado na literatura devido à sua eficiência para aplicações ambientais, isso graças às suas características como uma elevada reatividade fotoquímica, baixa toxicidade ambiental, baixo custo e possibilidade de ativação por luz solar, alta estabilidade química e possibilidade de reuso (Liu *et al.*, 2019; Higashimoto, 2019; Guo *et al.*, 2019). Além disso, pode permitir a completa mineralização de inúmeras espécies químicas em tempos relativamente curtos (Miklos *et al.*, 2018) e possui atividade antimicrobiana, principalmente após irradiação de luz ultravioleta (UV) (Lopes *et al.*, 2022).

As propriedades dos fotocatalisadores heterogêneos, como o dióxido de titânio, permitem que as reações de oxidação-redução ocorram na superfície do catalisador, gerando radicais livres de oxigênio, favorecendo a degradação e a mineralização de uma grande variedade de compostos orgânicos (Bordones e Jimenez., 2018). A sua associação com a tecnologia de fotocatalise, é considerada uma alternativa eficaz para tratamentos de poluentes hídricos que exijam complexidade no tratamento (Pavani *et al.*, 2022). Estudos mostram que as partículas de TiO₂ reduzem a atividade enzimática microbiana causando assim a remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo (Sivaraj *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2019).

Pode ser encontrado em três fases cristalinas: duas tetragonais (o rutilo e anatase) e uma romboédrica (bruquita). Assim, as fases rutilo e anatase possuem sistema cristalográfico tetragonal e a fase bruquita, sistema cristalográfico ortorrômbico (Ibrahim *et al.*, 2020; Katal *et al.*, 2020; Porto *et al.*, 2018). Embora o rutilo seja a forma de mais fácil

acesso, a anatase oferece um número superior de hidroxilas por área superficial quando comparado às outras formas estruturais, portanto, a mais eficiente para POAs por ser considerada a fase mais fotoativa. Já a broquita é considerada a forma menos estável entre as estruturas (Carré *et al.*, 2014; Katal *et al.*, 2020; Makki *et al.*, 2020). Deste modo, em aplicações de remediação via fotocatalise heterogênea, o TiO₂ na forma anatase vem sendo amplamente explorado (Cha *et al.*, 2022; Jang *et al.*, 2022; Salazar-Villanueva *et al.*, 2023). A Figura 4 apresenta as estruturas das fases do dióxido de titânio.

Figura 4 - Fases cristalinas do dióxido de titânio (TiO₂)



Fonte: Nascimento *et al.* (2017)

As duas estruturas cristalinas mais utilizadas na fotocatalise são a anatase e rutilo. No rutilo, o octaedro apresenta uma ligeira distorção ortorrômbica, enquanto na anatase o octaedro é significativamente distorcido de modo que sua simetria é menor do que ortorrômbico (Nah *et al.*, 2010). Essas variações na estrutura ocasionam diferentes propriedades para o TiO₂ (Rahimi *et al.*, 2016).

As fases apresentam variação na E_{bg}, por exemplo, a fase denominada de anatase apresenta E_{bg} = 3.2 eV, equivalente a um comprimento de onda de excitação de 388 nm, capaz de absorver a luz perto da faixa de UV. Já a fase rutilo apresenta E_{bg} = 3.0 eV com comprimento de onda de 410nm, que absorve a luz visível (Fatima *et al.*, 2019). Enquanto a fase broquita é a menos estudada devido à baixa atividade fotocatalítica (Denti *et al.*, 2022).

Amostras de TiO₂ podem possuir uma mistura de fases, apresentando variação na atividade fotocatalítica. A fase rutilo é termodinamicamente estável quando em condições

ambientais, no entanto, em condições de altas temperaturas, a fase anatase transforma-se em rutilo. A fase anatase pode ser sintetizada a menores temperaturas, dessa forma, quando a temperatura é aumentada o TiO_2 pode apresentar uma queda na atividade fotocatalítica (Pawar; Sendoğdular; Gouma, 2018).

Alguns estudos afirmam que o melhor rendimento fotocatalítico observado para a fase anatase está relacionado à sua estrutura cristalina. A diferente distância entre os átomos de titânio no rutilo e na anatase pode provocar rotas distintas na produção dos radicais $\text{OH}\cdot$. A fase rutilo tem uma maior capacidade em adsorver os radicais $\text{OH}\cdot$ que estão localizados próximo da sua superfície, já na fase anatase existe uma distância radial maior em que estes radicais se encontram dispersos (camada de difusão de $\text{OH}\cdot$), o que favorece o processo da fotocatalise (Kim *et al*, 2014; Nosaka e Nosaka, 2016).

Conforme Szczepanik (2017), algumas vantagens do uso de TiO_2 na forma anatase como a oxidação do poluente mesmo em baixa concentração, o uso de oxigênio como oxidante, a capacidade de realizar reações oxidativas e redutoras ao mesmo tempo. Além disso, é eficaz para substâncias inativas, podendo ser aplicado para solucionar problemas como derramamento de óleo, eliminação de surfactantes e remoção de corantes na água.

3.9.2 Síntese do catalisador e outros fatores que influenciam no processo de fotocatalise heterogênea

O processo básico da fotocatalise ocorre em um sistema formado por um reator, com catalisador que será ativado através de uma fonte de luz (Guo *et al.*, 2022). Assim, um aspecto relevante dentro da fotocatalise é a sua forma de utilização, que poderá ser suspensa ou imobilizada em determinado meio de suporte.

De acordo com Buth (2009) a vantagem de usar o catalisador em suspensão é a homogeneização do meio, promovendo uma elevada área de contato entre o catalisador e moléculas alvos. No entanto, ao final do processo, é necessário que o catalisador seja separado dos produtos que foram degradados, portanto, a aplicação em grande escala pode ser considerada inviável economicamente. Ramos e Tamayo (2012) destacam que no caso da fotocatalise solar usando TiO_2 em suspensão, é importante projetar o sistema evitando qualquer possível sedimentação no meio aquoso. Além disso, o tempo que o fluido será exposto à radiação é um parâmetro fundamental em reatores de passagem única.

Khataee e Mansoori (2012) consideram que, para garantir que o TiO_2 apresente a estrutura desejada em maior quantidade, é importante realizar a síntese em algum material suporte. Ao optar pelo uso de meios de suporte, a necessidade de implementar um processo de separação ao final é descartada. Bamba, Coulibaly e Robert (2017), destacam que cada vez mais os fotocatalisadores são projetados de forma que o processo de separação do efluente e do catalisador seja simples, eficaz e barato, destacando o uso de meios de suporte como uma alternativa viável.

O emprego de suportes melhora a capacidade de adsorção e reduz a tendência a acumulação, proporcionando um aumento na área superficial e porosidade. Dentre os materiais que podem ser usados, as argilas se destacam pelo seu baixo custo, baixa toxicidade, ampla disponibilidade, porosidade, estabilidade química e resistência mecânica (Mishra, Mehta e Basu, 2018).

Nessa perspectiva, o estudo realizado por Boruah e seus colaboradores verificou que o TiO_2 ao ser imobilizado, tem 80% de sua eficiência preservada mesmo após participar como catalisador por 10 ciclos (Boruah *et al.*, 2019). Além disso, nessas condições, exibe alta eficiência fotoelétrica e atividade fotocatalítica para fotodecomposição devido à sua alta área superficial (Chen *et al.*, 2020).

Um suporte adequado para o TiO_2 deve apresentar boa estabilidade mecânica, alta área superficial, boa capacidade de adsorção e uma configuração física que favoreça a separação fase sólida-fase líquida (Salateiro, 2010). Durante a escolha do catalisador deve-se observar outros aspectos como o suporte escolhido que deverá ser totalmente inerte, a aderência do catalisador e outro ponto importante é que a atividade do catalisador deve ser mantida de forma adequada durante todo o tempo de “processamento” (Buth, 2009).

Dentre os inúmeros meios de suporte empregados os argilominerais vêm chamando a atenção de cientistas devido às suas características como grande área de superfície, propriedades ecológicas e baixo custo (Barbosa *et al.*, 2015; Belver *et al.*, 2017; Chen; Zhu; Deng; Zhang e Geng, 2018; Zhang *et al.*, 2018; Wang, 2014).

O desenvolvimento de suportes com uso de argilas, destaca-se entre as tendências recentes de processos fotocatalíticos e vem apresentando melhoria na remoção de contaminantes. Estudos indicam que esse material quando incorporado a compósitos argilosos obtêm resultados ainda mais satisfatórios, uma vez que apresentam uma melhoria na capacidade de adsorção e na estabilidade, que permite um tempo de contato suficiente entre os centros ativos do TiO_2 e os poluentes, além de melhorar a dispersão das partículas

e evitar possíveis aglomerações (Dlamini, Maubane-Nkadimeng e Moma, 2021). Conforme Szczepanik (2017), a dispersão do TiO₂ na superfície de argilominerais, como a caulinita, é capaz de aumentar a atividade fotocatalítica devido à presença de maior quantidade de sítios ativos e a redução da aglomeração das partículas de TiO₂.

3.9.3 Radiação solar em processos fotocatalíticos

O fotocatalisador causa um efeito de blindagem que vai depender de sua concentração e, além disso, está diretamente ligado à posição e ao tipo da fonte luminosa (Yañez et al., 2022). Durante o processo fotocatalítico, é necessário que o catalisador seja constantemente iluminado. Nesse sentido, Huang *et al.* (2013) destacam que quando o TiO₂ é irradiado com fótons a um determinado comprimento de onda, sofre uma excitação eletrônica em que os elétrons migram da banda de valência para a banda de condução (Huang *et al.*, 2013).

O uso da luz solar em reações químicas complexas vem ganhando força (Ozin, 2022) e tem sido usada como alternativa para os processos fotocatalíticos, uma vez que cerca de 6 a 7% da luz que atinge a superfície terrestre está dentro da faixa UV (principalmente UVA e uma pequena contribuição de UVB) (Parsa *et al.*, 2021). O seu uso como fonte de radiação para ativação do catalisador, tem sido proposto principalmente pelas vantagens de se tratar de uma energia renovável, limpa, sem custo e ilimitada (Bharati *et al.*, 2017; Brahmia, 2016), além de alcançar bons resultados na degradação de estruturas moleculares complexas (Colpini *et al.*, 2020). De acordo com Kulabhusan e Campbell (2024), a combinação da radiação UV com catalisadores como o dióxido de titânio pode ser muito eficaz para a destruição de toxinas dissolvidas.

Yazdanbakhsh *et al.* (2019), estudaram a fotodegradação por meio da radiação solar e os melhores resultados no tratamento foram obtidos no período de 10 h30 min as 13 h30 min, em pH =7. No entanto, apesar do pH influenciar tanto na velocidade da reação, quanto da degradação do efluente, é necessário levar em consideração outros fatores como o material utilizado na confecção do reator solar, absorção de radiação, visto que cada reator tem uma característica de transmissão de radiação.

De acordo com Chang *et al.* (2018) e Hu *et al.* (2017), a ativação do TiO₂ precisa ocorrer sob irradiação de luz UV menor que 387 nm, devido à energia necessária para superar o gap (3,2 eV e 3,0eV para as formas anatase e rutilo de TiO₂ respectivamente) entre a

valência e a condução (Hu *et al.*, 2017; Pinho *et al.*, 2015b). Isto possibilita o uso da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre.

Borges *et al.* (2016) destacam o uso da luz solar como fonte de fótons para ativação do catalisador como sendo a principal vantagem do uso desse processo de fotodegradação. Nesse âmbito, a região semiárida brasileira, tem muito a ser explorado devido à alta incidência de sol durante todo o dia e pouca variação durante o ano.

Por fim, a eficiência da fotocatalise sofre a influência de fatores como o aumento da intensidade da fonte de luz, a natureza do catalisador (devido ao número de fótons absorvidos na superfície), além de propriedades morfológicas como tamanho e forma da partícula. Outros parâmetros que interferem e devem ser regulados durante o processo fotocatalítico são a temperatura e a quantidade de fotocatalisador (o qual deverá estar em uma concentração suficiente para que ocorra a reação, mas sem impedir a difusão da luz que desfavorece o processo) (Pawar, Sendogdular e Gouma, 2018).

3.9.4 Fatores que interferem no processo fotocatalítico

Entre os fatores que influenciam o processo fotocatalítico, destacam-se a fonte e intensidade da luz, temperatura, pH e a concentração do catalisador, afetando o desempenho fotocatalítico (Tolosana-Moranchel *et al.*, 2021; Yahia *et al.*, 2022).

A temperatura pode influenciar no desempenho de processos fotocatalíticos, em especial, daqueles que utilizam da radiação solar como fonte de ativação (Cabrera Reina *et al.*, 2020). As variações de temperatura possuem uma relação direta com a intensidade de radiação que chega ao sistema e pode representar o fornecimento de energia que é utilizada nas reações de degradação (Bora; Mewada, 2017). Com relação ao pH, esse influencia as propriedades de carga superficial do catalisador (Chowdhury *et al.*, 2020) através da formação de radicais livres, na formação de compostos intermediários e nos caminhos de transformação (Sushma, Kumari e Saroha, 2018).

A concentração do catalisador foi estudada por Silva (2022), o autor observou que aumento na quantidade do TiO₂ resultou em maior concentração de área superficial, favorecendo o aumento na taxa de degradação. Corroborando com essa informação, Zangeneh *et al.* (2015), afirmam que, além do aumento no número de sítios ativos disponíveis para a adsorção e reação, a quantidade de fótons absorvidos também aumenta.

Abdellahet *et al.* (2018), destacam que existe um nível de saturação de TiO₂, de modo que, acima dele o coeficiente de absorção de fótons de luz diminui devido ao aumento de turbidez da solução, dificultando a absorção de fótons de luz provocando redução na eficiência do processo.

No intuito de melhorar a eficiência do processo são adotados reatores fotocatalíticos, e tem se tornado comum o uso de coletores parabólicos para concentrar a luz (Martín-Sómer *et al.*, 2021). Comumente o vidro de borossilicato é o mais utilizado na montagem dos reatores, por apresentar propriedades transmissoras de energia solar com *cut-off* de cerca de 285 nm (Barndök *et al.*, 2016; García-Fernández *et al.*, 2015). Com relação aos coletores, a preferência é para os materiais que concentram ou refletem a luz. Nesse sentido, o alumínio é o mais recomendado devido ao baixo custo e elevada refletividade no espectro de UV solar (Malato *et al.*, 2009)

3.9.5 Fotocatálise heterogênea para remoção de cianotoxinas

A maioria dos estudos sobre a degradação de cianotoxinas tem se concentrado em tratamentos como a fotocatalise, ozonização e cloração (Chae *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2018). O uso da fotocatalise se destaca por possuir a capacidade de destruir simultaneamente estruturas de células de algas, bem como as toxinas geradas (Kaminski *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2019a).

A fotocatalise heterogênea quando realizada por semicondutores como o TiO₂ exibe bom potencial para auxiliar na remoção de cianotoxinas (Goyal, Chakraborty e Misra, 2018; Mazhari *et al.*, 2018), além de se caracterizar como uma alternativa de baixo custo para o controle de cianobactérias em água contaminada (Chang; Huo; Lin, 2018; Jin *et al.*, 2019; Song *et al.*, 2018).

Durante o processo, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e outros radicais altamente reativos são formados *in situ* e atacam as cianotoxinas presentes no meio reacional (Schneider e Bláha, 2020). Na série de ataques direcionados às toxinas, sugere-se que o ataque do radical hidroxila, a transformação UV e a oxidação direta do substrato sejam as principais vias de degradação (Fosso-Kankeu e Mishra, 2017).

A degradação de neurotoxinas foi estudada através do uso da radiação UV-A em uma solução aquosa com a adição de TiO₂. Foi verificado que, apenas o contato das toxinas com o catalisador não é suficiente para redução da sua quantidade na amostra. Por outro lado,

após a irradiação foi determinado que a degradação acelerada da toxina na solução e o dano constante às células cianobacterianas, se manifestavam pela liberação extracelular de ANTX-a e, após 30 minutos de irradiação, a presença de neurotoxina não foi determinada nas amostras (Kaminski *et al.*, 2021).

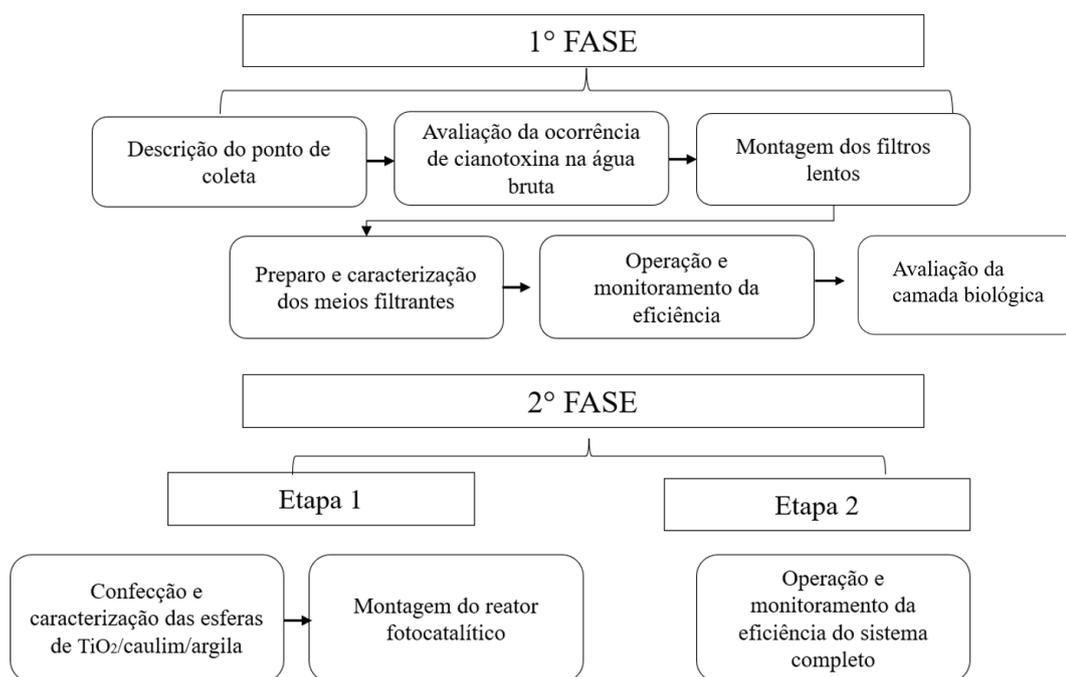
O estudo de Greenlee e Zhang (2019) também verificou que sem a ativação pela luz UV, a toxina não é removida significativamente pelo TiO₂, sugerindo que a adsorção não é um mecanismo primário de remoção e que a ativação UV da atividade catalítica é necessária. Outros estudos avaliaram a remoção da saxitoxina por meio de processos fotocatalíticos e obtiveram bons resultados, como o estudo realizado por Bonilla *et al.* (2016), que alcançou uma remoção de 79,6%. A pesquisa realizada por Kaminski *et al.* (2021) observou uma redução de 10 vezes na toxina extracelular.

Assim, Albuquerque *et al.* (2020) consideram que o uso dos POAs na degradação de cianotoxinas, tem comprovado excelentes resultados. Ao comparar os métodos convencionais de tratamento de água e os processos oxidativos, observa-se que estes são métodos economicamente viáveis e podem ser utilizados como práticas alternativas no tratamento de água. No entanto, apesar da grande quantidade de pesquisas disponíveis na literatura sobre o uso da fotocatalise na remoção de cianotoxinas, destaca-se que a sua utilização na remoção de saxitoxinas ainda não é bem difundida na literatura. A maioria dos estudos envolvendo a fotocatalise, centraram-se na remoção de microcistinas, uma vez que ocorrem com mais frequência em água doce (Kumar *et al.*, 2018).

4. METODOLOGIA

O desenvolvimento desta pesquisa ocorreu em duas fases distintas. A primeira fase, envolveu atividades como a descrição do ponto de coleta e análises iniciais da água bruta para verificar a ocorrência da saxitoxina. Nesta fase, também foram planejados, montados e operados/monitorados dois filtros lentos (FL1 e FL2) em escala piloto. A segunda fase do trabalho, por sua vez, abrangeu o estudo da fotocatalise heterogênea e foi dividida em duas etapas. A primeira etapa envolveu a confecção e caracterização de esferas para tratamento da água, bem como a montagem do reator fotocatalítico. A segunda etapa consistiu na operação do sistema completo composto por um dos filtros lentos (selecionado a partir dos resultados da primeira fase) e o reator fotocatalítico. Na Figura 6 é ilustrada a sequência detalhada para o desenvolvimento da pesquisa.

Figura 6 – Fluxograma das etapas metodológicas

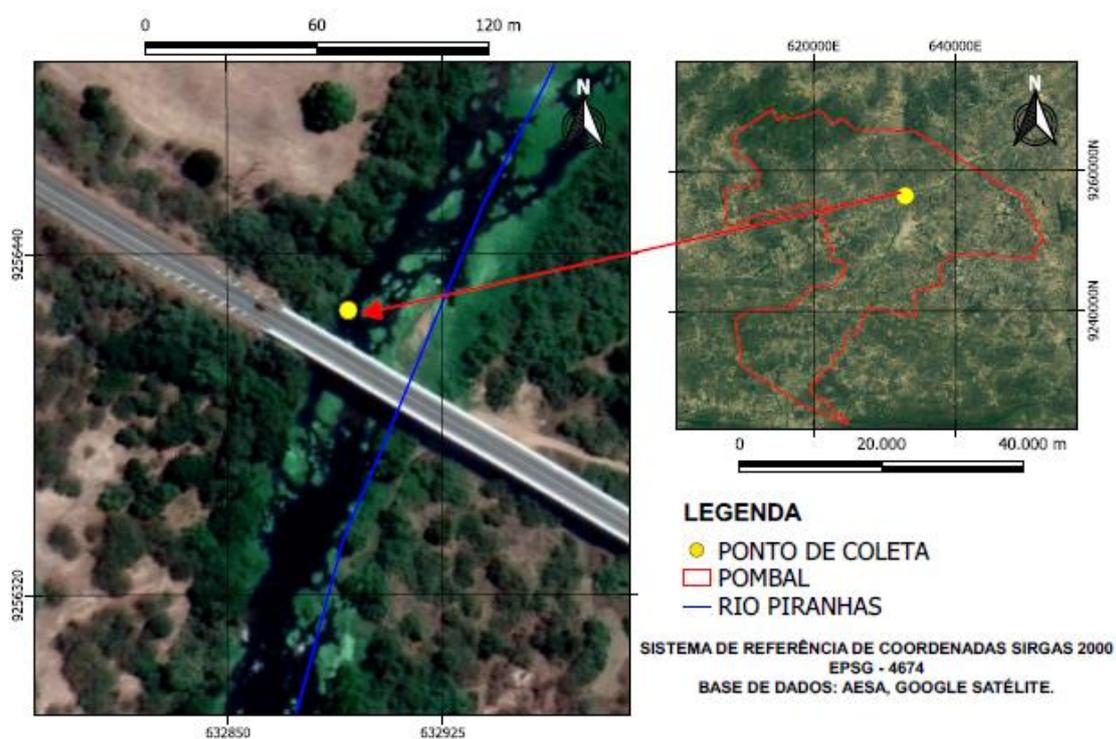


Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

4.1 Descrição do ponto de coleta

O ponto de coleta foi localizado na sub-bacia hidrográfica do Médio Piranhas Paraibano, pertencente à bacia hidrográfica do rio Piancó-Piranhas-Açu, especificamente no trecho do rio Piranhas que passa pelo município de Pombal, Paraíba, (Figura 5), entre as coordenadas geográficas latitude de 6° 43' 43" Sul e longitude 37° 47' 40" Oeste.

Figura 5 - Mapa de localização do Rio Piranhas, Pombal Paraíba.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Esse ponto do rio Piranhas fica localizado abaixo de uma ponte em um trecho da BR 230, distante 5km da cidade de Pombal. No local, existe uma estação fluviométrica da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico - ANA, operada pelo Serviço Geológico do Brasil - SGB/CPRM, também pode ser encontrada uma régua limnimétrica para medição e acompanhamento diário do nível da água.

Durante a 1ª fase da pesquisa foram realizadas coletas semanais de água bruta (AB), sendo a água bruta coletada em quantidade suficiente para alimentar os dois filtros lentos pelo período de uma semana. Para isso, em média, 100 L eram coletados semanalmente e conduzidos ao sistema experimental (localizado nas proximidades do Laboratório de Análise

de Água - LAAG, da UFCG, *Campus Pombal*), onde era armazenada em um reservatório (caixa d'água) de polietileno. Na segunda fase foram realizadas coletas diárias no ponto em questão, sendo coletados 40L/dia destinados à operação de todo o sistema.

4.1.1 Avaliação da ocorrência de cianotoxina na água bruta

Para avaliação da ocorrência de cianotoxinas (microcistina, cilindrospermopsina e saxitoxina) na água bruta, foram realizadas 4 coletas de água com frequência semanal. As amostras foram etiquetadas, armazenadas em caixa térmica e enviadas ao Laboratório de Ecologia Aquática (LEAq), na Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande. Para realização das análises, ensaios de Imunoabsorção Enzimática (ELISA; Abraxis) foram usados e as amostras foram congeladas e descongeladas três vezes, armazenadas em tubos eppendorf de 2,0 ml e mantidas em freezer (-86°C). A quantificação ocorreu por fotometria, utilizando um leitor de microplacas com comprimento de onda de 450nm.

A avaliação da comunidade biológica presente no fitoplâncton na água bruta realizou-se através de análises de microscopia e teve objetivo de verificar a ocorrência de cianobactérias e as possíveis produtoras de toxinas. Para tanto, foram coletadas amostras superficiais de água (aproximadamente 0,25m de profundidade) no rio Piranhas, em um recipiente plástico de 350ml (Ribeiro *et al.*, 2020). Em seguida, as amostras foram fixadas com lugol concentrado na proporção de 1:100 para posterior identificação das espécies constituintes (Malashenkov *et al.*, 2021; Vieira, 2020). Realizou-se a contagem do fitoplâncton de acordo com a metodologia descrita por Utermöhl (1958) (SMEWW 22ª Ed 10200 C-D-E-F: Método de Sedimentação: C1 - E3, E4 - F2C), em microscópio binocular com aumento de 400x e foram realizadas pelo LEAq.

4.1.2 Descrição dos filtros lentos (FL1 e FL2).

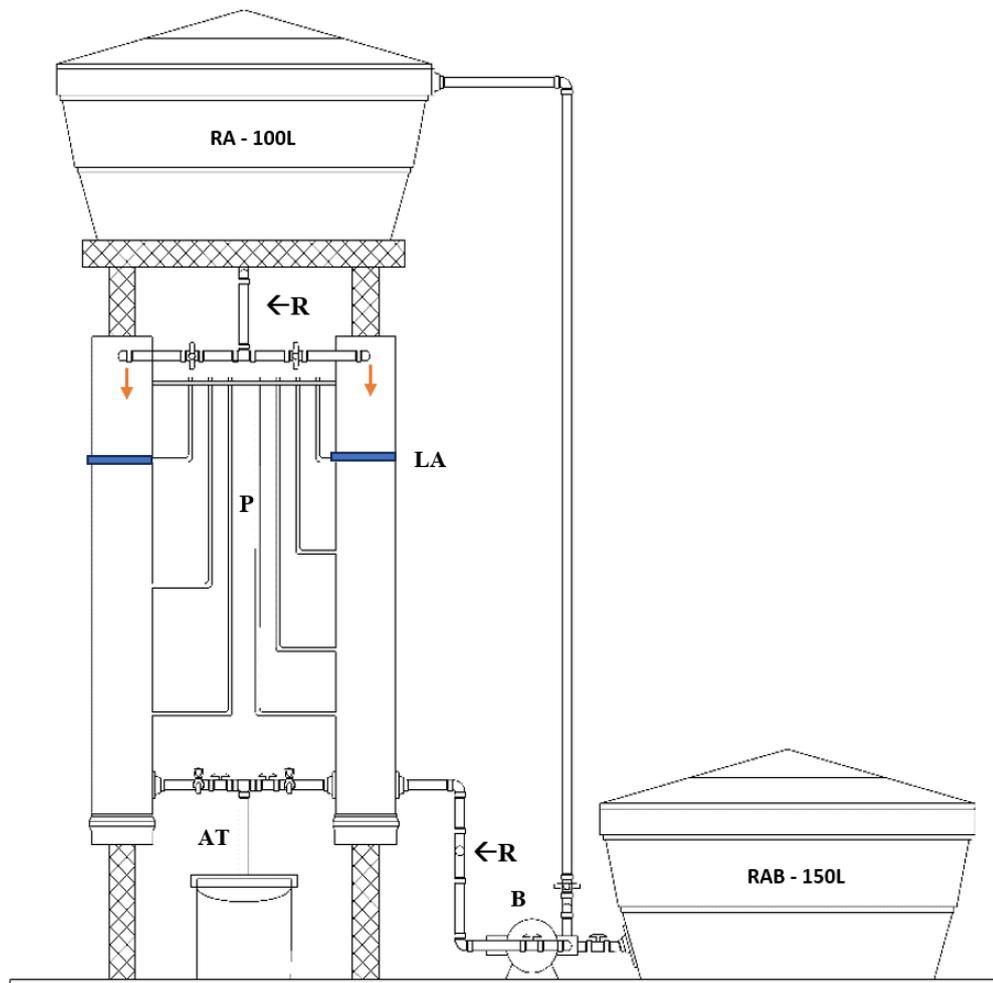
A estrutura experimental foi composta por dois filtros lentos (FL1 e FL2) operados em paralelo e um sistema de retrolavagem por bombeamento, em escala piloto. A alimentação do sistema foi de forma descendente e os filtros eram alimentados em paralelo com a água bruta coletada semanalmente. Para que o sistema fosse abastecido, foi necessária a instalação de uma plataforma de nível elevado que foi construída em madeira, permitindo

a instalação do reservatório de alimentação (capacidade de 100L), instalado a 2,35 m do solo.

O reservatório possuía uma tubulação de saída ($\varnothing 20\text{mm}$) para alimentar, simultaneamente, os dois FLs por onde a água escoava percorrendo o meio filtrante. Para facilitar o manuseio durante a operação, foram instalados, ao longo da tubulação, registros individuais para situações em que fosse necessário interromper o fluxo de água nos filtros lentos, bem como rotâmetro para medir a vazão de entrada.

Para monitorar a perda de carga durante o escoamento, piezômetros feitos de mangueiras de silicone transparentes foram anexados à coluna de filtração por meio de abraçadeiras de plástico e associados a uma escala graduada para marcação do nível de água. Com relação à estabilização das mangueiras no suporte contendo a escala graduada, também foram adotadas abraçadeiras. Para evitar a saída do meio filtrante, na saída das mangueiras foram colocadas telas de tecido com aberturas finas que permitissem, sem interferência, o fluxo da água. As partes constituintes do sistema de filtração lenta são apresentadas na Figura 7.

Figura 7 – Partes constituintes do sistema de filtração lenta



Nota: RA: Reservatório de alimentação; LA: lâmina de água; AT: Saída da água tratada; R: rotâmetro; B: bomba; P: piezômetros; RBA: Reservatório de água bruta.
 Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

Para o corpo do filtro foram utilizados tubos de policloreto de vinila - PVC com diâmetro nominal de 150mm e altura total de 1,60 m, sendo 0,10m destinado para manter a lâmina de água acima do leito filtrante. Em cada filtro foi instalada uma calha coletora localizada a 15cm acima do leito filtrante, responsável por direcionar a água de lavagem para fora do sistema. Os filtros lentos e o posicionamento da calha de coleta de coleta é apresentado na Figura 8.

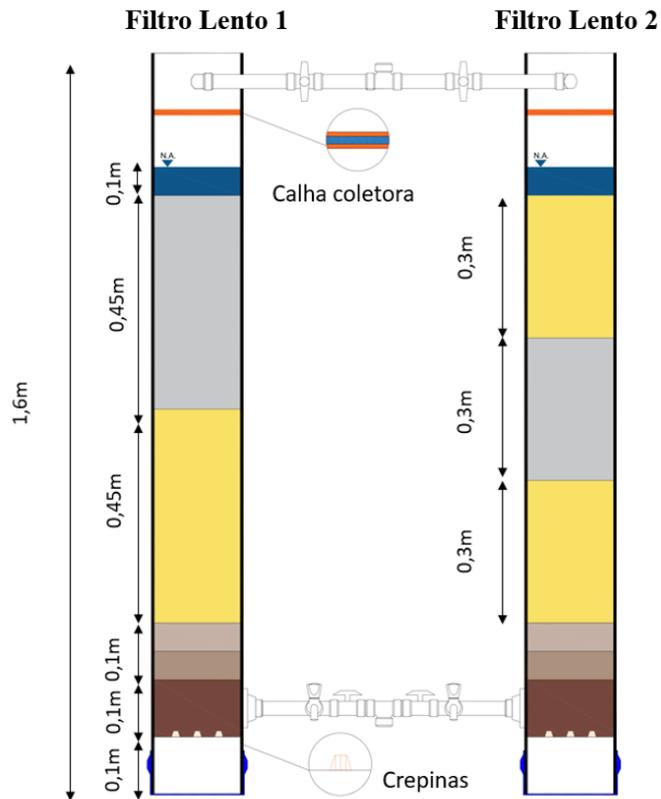
Figura 8 – Filtros lentos (a) e calha de coleta instalada no sistema de filtração lenta (b).



Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

Visando atender à recomendação da NBR 12216/1992 (ABNT, 1992), internamente, cada filtro continha 0,9 m de espessura de meio filtrante, que foram divididos de maneira diferente em cada modelo. Desse modo, a diferença entre os filtros lentos consistiu no número de camadas, o FL1 apresentava leito filtrante de camada dupla sendo a primeira camada de caulim e a segunda de areia e o outro continha leito filtrante de camada tripla organizado da seguinte forma: areia, caulim e areia (FL2). A composição e a disposição das camadas filtrantes de cada filtro lento são apresentadas na Figura 9.

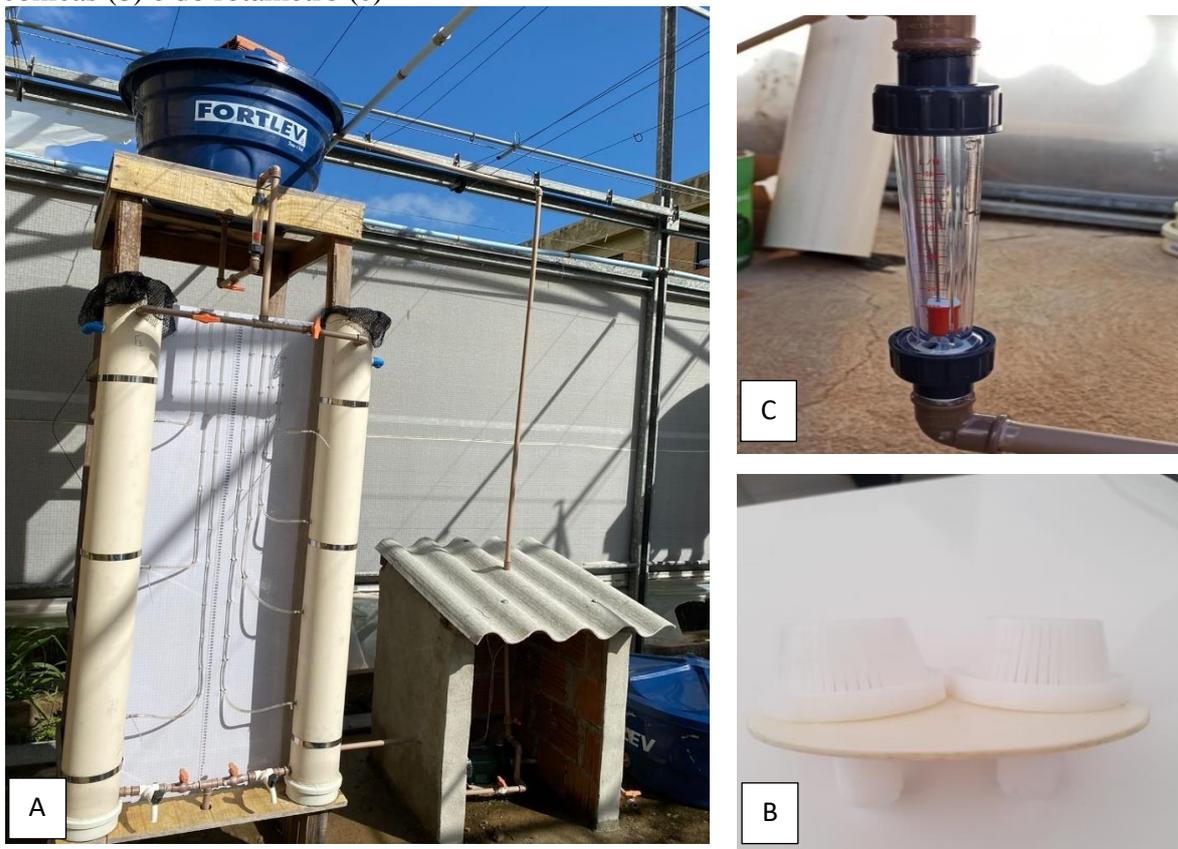
Figura 9 – Divisão interna de cada filtro lento (FL1 e FL2).



Nota: coloração cinza faz menção ao caulim, coloração amarela representa a areia.
Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

A transição entre o meio filtrante e o sistema de drenagem foi composta por uma camada de pedregulho com granulometrias de 5 e 7mm e 0,20m de altura, que teve o objetivo de sustentar o meio e impedir que o material fino entrasse no sistema de drenagem, interferindo na coleta da água filtrada. Abaixo da camada suporte de cada filtro, foi instalado o sistema de drenagem de fundo, composto por uma circunferência em PVC com duas crepinas cônicas de 70 mm de diâmetro cada, que serviram para auxiliar na distribuição homogênea da água durante a operação de retrolavagem, evitar a perda de material e diminuir a possibilidade de obstrução pelo material da camada suporte. A Figura 10 apresenta o sistema completo instalado ao lado do LAAG, bem como detalhes dos rotômetros e crepinas cônicas instaladas no fundo de cada filtro.

Figura 10 - Partes constituintes do sistema de filtração lenta (a), detalhes das crepinas cônicas (b) e do rotômetro (c)



Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

4.1.3 Caracterização do meio filtrante

Após a montagem do sistema de filtração lenta e antes do preenchimento dos filtros, os meios filtrantes passaram por um processo de caracterização e preparo. Como o caulim é um material considerado inovador, pois ainda não teve suas propriedades como meio filtrante difundidas na literatura, algumas análises especificadas na etapa de caracterização do meio filtrante foram realizadas apenas para este material, com intuito de conhecer melhor as suas propriedades.

A areia utilizada foi obtida em uma loja de material de construção e optou-se pelo material classificado como areia fina visto que é usualmente empregada em filtros lentos (ABNT, 2016; Di Bernardi, Brandão; Eller, 1999). O caulim foi coletado diretamente em uma mineradora no município de Junco do Seridó, Paraíba. Após a coleta, cada material foi pesado, homogeneizado e quarteado, em seguida foram coletadas amostras representativas para os ensaios de caracterização descritos a seguir.

4.1.3.1 Fluorescência de raios-X e Difração de raios-X

Os ensaios de Fluorescência de raios-x e Difração de raios-X foram realizados apenas para o caulim, para tanto, amostras representativas de caulim foram secas e peneiradas na peneira ABNT N° 200 (0,074mm). A composição química elementar foi determinada por Fluorescência de raios-X, por meio do equipamento *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer* (modelo EDX 720 da marca *Shimadzu*). Para a análise mineralógica por Difração de raios-X (XDR), a amostra foi analisada utilizando o equipamento modelo XRD 6000 da marca *Shimadzu*. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA), e o modo de operação foi o de tempo fixo com tempo de permanência de 0,60 segundos e passo de 0,020. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, *campus* Campina Grande.

4.1.3.2 Ensaios de distribuição granulométrica, solubilidade em ácido e determinação da massa específica

O ensaio granulométrico e a solubilidade em ácido foram realizados nos moldes estabelecidos pela ABNT NBR 11799:2016: Material filtrante - Areia, antracito e pedregulho - Especificação (ABNT, 2016) para a areia e o caulim. A massa específica foi determinada conforme metodologia descrita na NBR 6458 (ABNT, 2016). As principais características do caulim e da areia usados como meio filtrante estão resumidas na Tabela 1 e detalhadas no Apêndice A.

Tabela 1 – Características obtidas para o caulim e a areia

	Caulim	Areia
Composição mineralógica (DRX)	SiO ₂ ; Al ₂ O ₃	-
Composição química (EDX)	Caulinita; quartzo; ilita	-
Caracterização granulométrica	D10 (mm) 1	0,35
	CU 2	1,57

Solubilidade em ácido	0,53*	0,51*
Massa específica da partícula (g cm ⁻³)	2,61	2,4
Porosidade	0,61	0,33**

Nota: D10: Diâmetro efetivo; CU: Coeficiente de uniformidade; SiO₂

Dióxido de silício; Al₂O₃: Óxido de alumínio; * valores de solubilidade abaixo do limite de 5% estabelecido pela NBR 11799 (ABNT, 2016); **adotado de Freitas *et al.* (2021).

Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

4.1.4 Preparação do meio filtrante

Primeiramente os materiais foram peneirados em agitador mecânico a fim de restringi-los dentro de limites granulométricos conhecidos e, sobretudo, buscou-se utilizar granulometrias comumente empregadas em filtros lentos, tomando como referência a NBR 11779 (ABNT, 2016a). Para tanto, foi montado um conjunto com peneiras ABNT com numerações que permitissem a separação dos grãos de cada material.

Após montado o conjunto de peneiras, amostras de 300g foram colocadas no topo e agitadas com o auxílio do agitador mecânico por 15 minutos a 5Hz. Realizou-se o mesmo procedimento para os dois meios filtrantes utilizados nesta pesquisa. As granulometrias adotadas como meio filtrante foram ABNT n° 30 (0,6mm) e 16 (1,18 mm), para areia e caulim respectivamente. A Figura 11 apresenta o agitador mecânico montado com o conjunto de peneiras utilizadas na separação granulométrica.

Figura 11 - Equipamento (agitador mecânico) utilizado para peneiramento dos materiais.



Fonte: dados da pesquisa, 2023.

Após o peneiramento do material, deu-se início à etapa de lavagem dos materiais nas granulometrias escolhidas. A areia foi lavada conforme metodologia adaptada de Lamon (2020) e Andreoli (2020), em que uma porção do material (2kg) foi misturada a 5L de água e aguardados 5 segundos para sedimentação dos grãos, rejeitando o sobrenadante em seguida. O caulim, apresentou partículas indesejáveis com características de um pó fino aderido aos grãos maiores, que correspondem, principalmente, ao material fino residual de caulinita e solo, que poderiam interferir na qualidade da água submetida ao tratamento. Desse modo, para a lavagem do caulim, procedeu-se primeiramente com a retirada do pó com o auxílio de uma peneira e água corrente e, em seguida, foi aplicada a metodologia descrita para a areia. Para os dois materiais o procedimento foi repetido até obtenção da turbidez menor que 10uT na água de lavagem.

Para eliminar potenciais impurezas presentes nos materiais em decorrência do manuseio, realizou-se a desinfecção por imersão em água com uma concentração de 0,5% de hipoclorito de sódio por 48h (Souza, Freitas e Sabogal-Paz, 2019). Finalizado o tempo estabelecido, o material foi exposto ao sol, em local seco e sem risco de contaminação, sobre lonas plásticas e bandejas para secar. O tempo dessa etapa variou pois estava sujeito às

condições climáticas (Terin *et al.*, 2022). A Figura 12 apresenta as etapas de preparação descritas anteriormente.

Figura 12 – Etapas de preparação do meio filtrante.



Nota: A) lavagem preliminar do caulim B) desinfecção C) secagem da areia D) Secagem do caulim

Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

4.1.5 Operação dos filtros lentos

O sistema de filtração lenta foi operado de junho a setembro de 2022, totalizando 90 dias de operação. Durante esse período, os filtros foram alimentados diariamente (exceto finais de semana e feriados) e recebiam 7L de água, volume correspondente à capacidade máxima de armazenamento de cada FL.

O regime de alimentação intermitente considerou um período de pausa de 6h (Napotnik *et al.*, 2021) para o tratamento da água e durante a alimentação, a taxa de filtração

adotada de $6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (ABNT, 1992) foi mantida pelo controle da vazão nos registros instalados ao longo do sistema, aferida pelo rotâmetro. Desse modo, a rotina adotada consistiu em, às 8h, realizar a coleta de amostras da água bruta e em seguida abrir o registro instalado no reservatório elevado permitindo a alimentação dos filtros lentos de forma simultânea, em seguida, os registros eram fechados para dar início ao período de pausa. As amostras de água tratada eram coletadas às 14h, armazenadas e encaminhadas ao LAAG para análise dos indicadores pré-estabelecidos na Tabela 2.

Durante a operação dos filtros lentos, o meio filtrante não pode ser exposto, por isso, os filtros operaram com água no seu interior o tempo todo, além de uma lâmina de água de 10cm acima do leito filtrante para a manutenção e desenvolvimento do *schmutzdecke*. Realizou-se diariamente o monitoramento da perda de carga por meio da medição do nível da água em cada piezômetro instalado na lateral dos FLs, conforme discutido na seção 4.2.2 (montagem dos filtros lentos). A avaliação deste parâmetro foi utilizada para verificar a necessidade de lavagem dos filtros, visto que, ao longo da operação, ocorre a colmatação do meio filtrante, interferindo na eficiência do tratamento. Além da perda de carga, durante a operação dos filtros também foram realizadas atividades como a limpeza por retrolavagem e avaliação da camada biológica, as quais são detalhadas nas seções 4.3.6 e 4.3.7.

4.1.6 Monitoramento da eficiência de tratamento

A avaliação da eficiência do tratamento de água em ambos os filtros lentos foi realizada por meio de amostras da água bruta e da água tratada analisadas diariamente (para análises pontuais), exceto em fins de semana e feriados. Os indicadores avaliados e as respectivas frequências são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Indicadores de qualidade da água avaliados nesta pesquisa.

Parâmetro	Frequência	Equipamento
pH	Diário	Medidor de pH digital MS TECNOPON (Modelo mPA-210)
Turbidez (NTU)	Diário	Turbidímetro Policontrol (Modelo AP2000 iR)
Cor aparente (UH)	Diário	Colorímetro digital Lovibond (Modelo PCcheckit)

Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Diário	Condutivímetro digital Tecnal (Modelo Tec04-MP)
Clorofila-a	Semanal	Espectofotometro
Fósforo (mgP L^{-1})	Semanal	Fotocolorímetro (AT 100P)
Alumínio ($\text{mgAl}^3\text{L}^{-1}$)	Semanal	Fotocolorímetro (AT 100P)
Ferro total ($\text{mgFe}^{-1} \text{L}^{-1}$)	Semanal	Fotocolorímetro (AT 100P)
Nitrogênio amoniacal ($\text{mgN-NH}^3 \text{L}^{-1}$)	Semanal	Fotocolorímetro (AT 100P)
Saxitoxina ($\mu\text{g/L}$)	Quinzenal	Kit Elisa
E Coli ($\text{UFC } 100\text{mL}^{-1}$)	Semanal	Método de membrana filtrante com meio Levine Agar (E.M.B)
Coliformes totais ($\text{UFC } 100\text{mL}^{-1}$)	Semanal	Método de membrana filtrante com meio Levine Agar (E.M.B)

Nota: as análises semanais foram realizadas sempre no dia da coleta de água bruta no Rio Piranhas
 Fonte: dados da pesquisa, 2024

Para maior confiabilidade da eficiência de tratamento as coletas foram realizadas em triplicata, tanto para água bruta, quanto para a água tratada coletada na saída de cada filtro lento. Após coletadas, as amostras foram encaminhadas para o LAAG, UFCG, *Campus Pombal*, e analisadas em função dos indicadores expostos na Tabela 2. Os resultados obtidos foram comparados às exigências da Portaria do Ministério da Saúde nº 888 de 4 de maio de 2021.

4.1.7 Avaliação da Camada Biológica

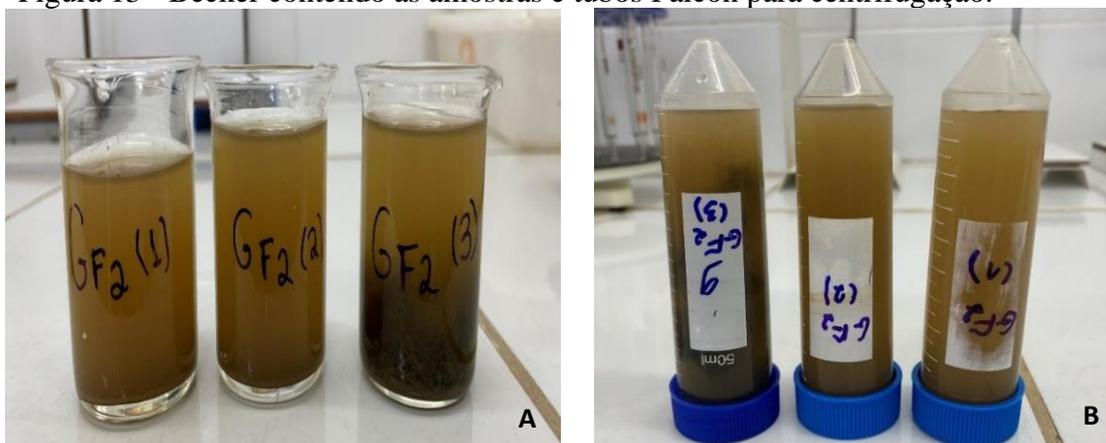
A avaliação da camada biológica dos filtros lentos ocorreu no mesmo período da realização da retrolavagem. Para esta análise, foi necessário reduzir um pouco o nível de água dos filtros para realizar a raspagem dos centímetros iniciais da camada filtrante. Aproximadamente 5cm do meio filtrante de cada filtro (FL1 e FL2) foi retirado com o auxílio de uma concha de aço inox, previamente higienizada.

O material coletado foi colocado em uma bandeja plástica e, em seguida, transferido para um frasco de vidro com tampa, que teve seu volume parcialmente completado com água deionizada. Em seguida, as garrafas foram agitadas vigorosamente para que o material

aderido aos grãos se desprendesse. O líquido foi transferido para um béquer e, sob agitação, (agitador magnético de bancada da marca Thelga), alíquotas de 50ml foram retiradas e transferidas para tubo tipo falcon e centrifugada a 365,4xg por 15 min para obtenção de um pellet com microrganismos concentrados (Nasser Fava *et al.*, 2020).

As amostras foram coletadas em triplicatas, identificadas e enviadas ao Laboratório de Ecologia Aquática – LEAq para identificação, onde realizou-se a quantificação da comunidade fitoplanctônica em microscópio invertido com aumento de 400X, enumerando os indivíduos em campos aleatórios e contando no mínimo 100 indivíduos da espécie mais frequente. A Figura 13 apresenta a separação das amostras em triplicada, para cada filtro lento.

Figura 13 - Becker contendo as amostras e tubos Falcon para centrifugação.



Nota: A: amostras em triplicata para o FL2; B: Amostras em triplicata para serem colocadas na centrífuga.

Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

4.1.8 Limpeza do meio filtrante pela técnica de retrolavagem

Para a retrolavagem foi utilizada a água do reservatório de abastecimento do próprio sistema apoiado ao solo e com capacidade para armazenamento de 150 L. Para expansão do meio filtrante, utilizou-se uma bomba d'água periférica 1/2 CV (marca Machine) e registros que foram abertos para regular o fluxo que era mostrado pelo rotâmetro. Considerou-se uma expansão teórica de 25% e as porosidades expandidas de 0,69 para o caulim e 0,56 para a areia, de acordo com o recomendado para filtros lentos retrolaváveis (FUNASA, 2019).

Para favorecer a distribuição uniforme, a entrada de água de lavagem ocorreu pelo fundo através de uma tubulação localizada na parte central de cada FL. A vazão adotada foi

de 283,3 L h⁻¹ e o tempo de lavagem foi de 10 min (Sousa; Pizzolati e Sens, 2021; Souza *et al.*, 2021), totalizando em um volume de água utilizado para a limpeza de 47,2 L para cada filtro lento. Após percorrer o meio filtrante, a água era direcionada para fora dos filtros por meio de uma calha coletora instalada acima da lâmina (BRASIL, 2019). Nesta pesquisa, não foi possível verificar experimentalmente se a porosidade expandida teórica foi atingida durante a fluidização do leito filtrante, uma vez que o material utilizado na confecção dos filtros não permitia a visualização interna.

4.2 Fotocatálise heterogênea

4.2.1 Confecção das esferas

O TiO₂ foi imobilizado na forma de esfera e as matérias-primas usadas foram caulim, argila e água destilada. Também foi usado um TiO₂ de alta pureza (mín. 99%) em forma de pó fino com coloração branca, o caulim utilizado foi o mesmo usado nos filtros lentos, porém, nessa fase foi submetido ao peneiramento para a fração < 200 *mesh* (74 µm ASTM) para obter a consistência de pó e facilitar a homogeneização dos materiais. A argila utilizada foi oriunda também da mineradora localizada em Junco do Seridó, Paraíba e a sua composição mineralógica foi analisada por EDX, conforme detalhado no apêndice B.

Na modulação das esferas foram utilizadas 20g de argila, 30g de caulim e a concentração do dióxido de titânio foi de 30% em peso (9g) e 15% em peso (4,5g) em relação a quantidade do caulim utilizado na mistura (Saleiro *et al.*, 2010). O procedimento consistiu em misturar e homogeneizar as proporções pré-determinadas, adicionando-se aos poucos a quantidade adequada de água destilada até a formação de uma massa consistente.

Em seguida, as esferas foram conformadas manualmente e passaram pelo processo de recobrimento de acordo com o método de impregnação proposto por Mills *et al.* (2006) e Liu *et al.* (2020), com adaptações. Uma “pasta” preparada com o catalisador e água destilada foi passada manualmente nas esferas de forma fossem recobertas. Finalizada a conformação, as esferas eram colocadas no dessecador por cerca de 2h para, em seguida, passar pelo processo de calcinação em forno tipo mufla (Zendehzaban *et al.*, 2013).

As esferas foram aquecidas a duas temperaturas, que foram 400 C° e 600 C°, por 5h na mufla (Horti, *et al.*, 2019; Zhang, *et al.*, 2020) e o resfriamento foi feito a partir do desligamento do forno até retornar à temperatura ambiente, quando eram recolhidas e

identificadas. A Figura 14 destaca as principais etapas no processo de conformação das esferas.

Figura 14 – Processo de confecção das esferas TiO_2 /caulim/argila



Nota: A: materiais principais utilizados na mistura; B: massa sendo homogeneizada; C: preparação da pasta de dióxido de titânio; D: esferas prontas para ir à mufla.

Fonte: Dados da pesquisa, 2023

4.2.2 Caracterização das esferas por Difração de Raio X

As fases cristalinas foram analisadas para as esferas que continham 15% e 30% do TiO_2 e foram analisadas as esferas calcinadas a 400 e 600 $^{\circ}\text{C}$. Para avaliar o efeito da temperatura de calcinação no TiO_2 , as esferas foram desfeitas, peneiradas (200 *mesh*) em seguida foram submetidas à análise por Difração de Raios X no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, *campus* Campina Grande. Para realização da análise, foi utilizado o equipamento modelo XRD 6000 da marca *Shimadzu* operando a 40 kV e 30 mA usando radiação $\text{K}\alpha$ do cobre; a velocidade do goniômetro de $2^{\circ}/\text{min}$ e passo de $0,02^{\circ}$ que permitiu a determinação das propriedades cristalográficas de composição.

4.2.3 Caracterização das esferas por refletância difusa UV-vis.

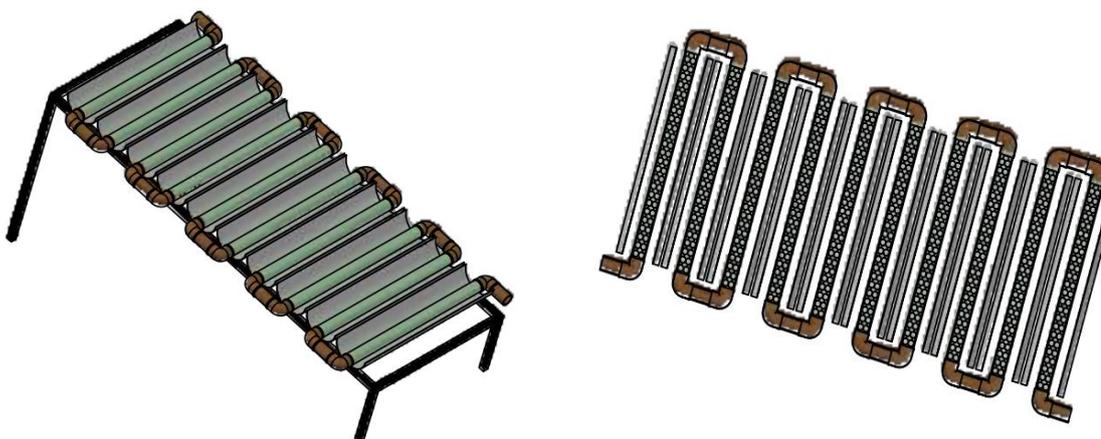
As análises foram realizadas pelo Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm/CEAR), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), em João Pessoa, PB. Para realização da análise, amostras das esferas (concentração 15 e 30%) foram peneiradas (200 *mesh*) para obtenção de um pó fino. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da *Shimadzu* UV-2600, UV-vis, usando a faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

A técnica de espectrofotometria por refletância difusa UV-Vis foi empregada para obter informações das propriedades ópticas das amostras, bem como para cálculos de energia do band gap, através da função de *Tauc plot*, pela representação gráfica de $(F(R) \times hv)^{1/n}$ versus a energia de fótons hv (eV).

4.2.4 Descrição do reator fotocatalítico

O reator fotocatalítico foi desenvolvido de forma que fosse capaz de se adequar à estrutura e operação do filtro lento, tomando como base a geometria adotada por Osório *et al.* (2019) e Martín-Sómer *et al.* (2023). O material utilizado foi o vidro borossilicato e chapas de alumínio para permitir uma boa transmissão da radiação (Sarmiento *et al.*, 2021), conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Reator fotocatalítico solar com esferas de TiO₂/Caulim/Argila



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Uma estrutura metálica de sustentação foi montada com uma diferença de altura que admitisse a alimentação diretamente pelo filtro, além de permitir o fluxo da água pelos tubos. A primeira altura foi de 33cm e a altura final foi de 11,5cm, além disso, a estrutura contou com 10 hastes de apoio posicionadas verticalmente para receber os coletores. A superfície do coletor solar foi construída empregando-se chapas de alumínio de 0,6 mm de espessura, 28,5cm de comprimento e 9,8 cm de largura, que foram fixadas sobre a base metálica para impedir deslocamentos ao longo da operação.

Sobre essa estrutura de suporte, foram colocados os 10 tubos de vidro borossilicato, com 30cm comprimento, 20mm de diâmetro e espessura de 2mm, que foram conectados em série por meio de conexões do tipo joelho (20mm). Cada tubo foi preenchido com, em média, 30g de esferas e fechado com uma tela para evitar a passagem das esferas. Ademais, essa estrutura foi planejada de forma que fosse possível retirar os tubos em eventuais necessidades, como a troca de esferas permitindo a sua utilização em ambas as bateladas. As dimensões do reator fotocatalítico estão descritas com mais detalhes no apêndice D e a imagem real do sistema completo é apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Visão geral do sistema para tratamento de água.



Nota: (a) Ponto de coleta FL (b) Ponto de coleta do reator (c) tubos e calhas coletoras
Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

4.2.5 Operação do sistema completo (filtro lento seguido do reator fotocatalítico)

A operação do reator foi realizada por 20 dias, divididos em duas etapas com 10 dias cada uma, variando a concentração de TiO₂ empregado na confecção de esferas. Na primeira batelada (B1), foram inseridas no reator as esferas com concentração 15% do fotocatalisador que, ao final, foram removidas para empregar no sistema as esferas com concentração de 30%. Cada concentração foi monitorada por 10 ciclos consecutivos (Boruah *et al.*, 2019).

O sistema foi operado uma vez ao dia, em horário que permitisse o aproveitamento da radiação solar. Assim, às 7h o filtro lento era alimentado (conforme descrito na seção 4.5), em seguida os registros eram fechados para aguardar o período de pausa, que era finalizado às 13h. O reator era alimentado com água filtrada, que foi inserida por meio de uma mangueira acoplada à saída do filtro lento. O tempo de exposição à radiação solar foi de 3 minutos, considerado pela literatura como suficiente para reduzir o teor de cianotoxina (Kaminski *et al.*, 2021). A intensidade de radiação foi verificada através de um medidor de energia solar digital com escala de 2000 W/m² da marca *Instrutherm*.

Para analisar individualmente a eficiência do sistema de fotocatalise, além da água bruta, amostras de água foram coletadas na saída do FL e após passar pelo pós-tratamento. Nesta fase, as análises foram realizadas para parâmetros relacionados à presença e remoção da saxitoxina, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Análises realizadas na segunda fase da pesquisa.

Indicadores	Equipamento
Ph	Potenciométrico/Medidor de pH digital MS TECNOPON (modelo Mpa-210)
Temperatura	Indicador de temperatura digital
Turbidez	Turbidímetro Policontrol (Modelo AP2000 iR)
Clorofila	Espectrofotômetro
Saxitoxina	Kit Elisa
Radiação solar	Radiômetro <i>Instrutherm</i>

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

A temperatura foi medida imediatamente após a retirada das amostras do sistema e a radiação também foi medida em campo, sendo coletada apenas durante a passagem da água

pelo reator. Para análise dos demais indicadores, amostras de água foram coletadas em frascos previamente identificados e levadas ao LAAG, UFCG, *campus* Pombal.

4.2.6 Análises estatísticas

Na etapa de filtração, todos os dados foram testados quanto à normalidade da distribuição de probabilidades e homogeneidade de variâncias utilizando-se respectivamente os testes de Shapiro-Wilk e Levene. Como os dados não satisfizeram os pressupostos dos testes paramétricos, foram utilizados testes não-paramétricos (Kruskal-Wallis seguido do teste de Wilcoxon pareado). Estas análises foram realizadas no programa R 3.5.0 (R Core Team, 2018) para os conjuntos de dados dos indicadores de qualidade da água avaliados nesta pesquisa e compreenderam comparações entre a água bruta e água tratada por cada modelo de filtro.

Para a etapa de fotocatalise, uma análise estatística descritiva das variáveis foi conduzida, abrangendo métricas como média, mediana, desvio padrão e quartis. As variáveis analisadas no estudo foram filtradas conforme as etapas do sistema de tratamento de água, comparando os grupos de dados da água bruta, após o filtro lento e após o reator. As diversas situações e suas propriedades estatísticas foram submetidas à comparação entre os dois grupos de bateladas, utilizando o Teste de Mann-Whitney e T-Student. Este procedimento estatístico permitiu a avaliação de diferenças significativas entre as etapas do sistema e diferentes bateladas, contribuindo para a identificação de padrões e variações nas respostas observadas.

Com o propósito de abordar as condições de operação do reator fotocatalítico, esta etapa abordou os aspectos relacionados às correlações entre as variáveis ambientais avaliadas nesta pesquisa. Assim, amostras de água bruta, filtro lento e reator foram analisadas para determinar associações entre a concentração de saxitoxina com a temperatura, pH, clorofila-a e turbidez. Com os dados coletados, calcula-se o coeficiente de correlação de Pearson para cada par de variáveis. O coeficiente de correlação de Pearson mede a força e a direção da relação linear entre duas variáveis, variando de -1 a 1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sistema de Filtração lenta

Nesta seção, primeiramente são apresentados os resultados referentes às atividades preliminares como a caracterização da água bruta e a preparação e caracterização do meio filtrante. Em seguida, serão discutidos os parâmetros de monitoramento para os primeiros 90 dias de operação dos filtros lentos.

5.1.1 Avaliação da ocorrência de cianotoxinas na água bruta

A Tabela 5 apresenta os dados referentes ao monitoramento da água bruta para fins de observações da ocorrência de cianotoxinas.

Tabela 5 - Análise da presença de cianotoxinas na água bruta do rio Piranhas ($\mu\text{g/L}$).

Semana	Microcistina	Cilindrospermopsina	Saxitoxina
1	0,00	0,00	0,045
2	0,01	0,00	0,033
3	0,00	0,001	0,023
4	0,02	0,00	0,032

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Entre as três toxinas analisadas, apenas a saxitoxina se manteve frequente durante o período analisado, sendo detectada em 100% das amostragens e com concentrações variando de 0,023 a 0,045 $\mu\text{g/L}$. A microcistina foi identificada em 50% das análises e sua concentração variou de 0,01 a 0,02, já a cilindrospermopsina, apresentou indícios de uma frequência sazonal no manancial sendo identificadas em 25% das coletas realizadas com concentração bem reduzidas (0,001 $\mu\text{g/L}$) No entanto, é necessário compreender que as condições do corpo hídrico podem fornecer respostas diferenciadas para o desenvolvimento de cada organismo. Além disso, a predominância de ciatoxinas como saxitoxina e microcistina é comum em corpos hídricos do semiárido (Moura, Aragão-Tavares e Amorim, 2018).

A STX foi detectada durante todo o período estudado, o que pode sugerir que o manancial apresenta condições para o seu desenvolvimento e permanência. Ainda que tenha

sido encontrada em concentrações inferiores ao VMP estabelecido na legislação brasileira (Brasil, 2021), que é 3,0 µg/L, é necessário considerar o risco para o consumidor, tendo em vista que a intoxicação em seres humanos pode ocorrer, principalmente, pela ingestão de água e pescado contaminados. Neste contexto, cabe destacar os estudos de Sant’anna et al. (2008), O’Neill *et al.* (2017) e Pedrosa *et al.* (2020), que tratam da exposição prolongada a baixos teores de saxitoxina e dos seus efeitos na saúde. A Tabela 6 expressa a diversidade na composição da comunidade fitoplanctônica do Rio Piranhas após uma coleta em triplicata, tendo sido identificadas 5 classes e 2048 indivíduos.

Tabela 6 - Composição e densidade da comunidade fitoplanctônica na água bruta (cel/ml).

Classes	Quantitativo
Cyanophyceae	
<i>Oscillatoria</i> sp.	1179
Euglenophyceae	
<i>Trachelomonas volvocina</i>	41
Bacillariophyceae	
<i>Cocconeis</i> sp.	41
<i>Cyclotella</i> sp.	62
<i>Cymbella</i> sp.	21
<i>Navicula</i> sp.	41
<i>Nitzschia</i> sp.	21
<i>Stauroneis</i> sp.	21
Chlorophyceae	
<i>Chlamydomonas</i> sp.	21
<i>Chlorella vulgares</i>	21
<i>Crucigenia quadrata</i>	83
<i>Desmodesmus opoliensis</i>	83
<i>Monoraphidium contortum</i>	21
<i>Scendesmus dimorfus</i>	165
Cryptophyceae	
<i>Cryptomonas</i> sp.	62
<i>Rhodomonas lacustris</i>	165
TOTAL	2048

Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

A classe mais representativa foi a Cyanophyceae com predominância da espécie *Oscillatoria* sp. pertencente ao gênero de cianobactérias não fixadoras de nitrogênio que, geralmente, ocorrem quando a disponibilidade de nitrogênio é maior no ambiente (BRASIL,

2016). As demais classes identificadas foram a Chlorophyceae (19%), Cryptophyceae (11%), Bacillariophyceae (10%) e Euglenophyceae (3%). A predominância da classe Cyanophyceae ocorre naturalmente e é frequentemente observada em ambientes aquáticos, reduzindo a diversidade fitoplanctônica em resposta à dominância de espécies oportunistas como as cianobactérias (Oliveira *et al.*, 2020).

A maior abundância dessa classe é frequentemente observada em corpos hídricos do Nordeste, estudos relatam uma contribuição com as maiores densidades em todas as amostragens e dominância superior a 50% em relação às demais classes encontradas (Cardoso *et al.*, 2017; Moura *et al.*, 2012; Vieira *et al.*, 2020). Em especial, em corpos hídricos da Bacia hidrográfica do Rio Piancó-Piranhas-Açu, em que foi registrada a ocorrência de grupos do fitoplâncton semelhantes aos encontrados nesta pesquisa (Cyanophyceae, Cryptophyceae, Chlorophyceae, Bacillariophyceae) (Rego, Rangel-Junior e Costa, 2020).

Através da análise do fitoplâncton não foi identificada nenhuma cianobactéria produtora da STX, no entanto, conforme relatado anteriormente, as análises com o Kit ELISA conseguiram detectar a presença da cianotoxina. A persistência de cianotoxinas no ambiente está relacionada ao tempo de degradação, sendo, por vezes, necessários períodos de até 30 dias para atingir 90% da degradação da toxina dissolvida no ambiente (CETESB, 2013). O tempo de meia-vida da saxitoxina, por exemplo, é cerca 9 a 28 dias (Welker e Steinberg, 2000). De acordo com WHO (2020), em águas naturais, essa toxina pode persistir por até 2 meses.

Com base nisso, cabe destacar o trabalho de Fonseca *et al.* (2015), que, estudando o fitoplâncton, verificaram que a presença das cianotoxinas não está relacionada ao máximo da densidade de cianobactérias no momento estudado, dessa forma, a toxina poderá permanecer quimicamente estável por longos períodos no ambiente mesmo sem a presença da cianobactéria. A mesma condição foi encontrada por Machado *et al.* (2022) que, estudando a comunidade fitoplanctônica em um reservatório na cidade de São Paulo, não observaram correlação significativa entre os teores de saxitoxina e a biomassa de *R. raciborskii*, gênero produtor da STX. Segundo os autores, sugere-se que a STX pode ser liberada em condições de estresse, já que os maiores teores foram observados quando a biomassa de *R. raciborskii* foi menor.

As causas da liberação de cianotoxina para a água ainda são incertas e contam com complexas interações entre a disponibilidade de nutrientes e variáveis relacionadas com o

clima, podendo ser relacionada à fatores como a competição por nutrientes com as macrófitas aquáticas ou mecanismo de defesa contra a predação pelo zooplâncton (Anneville *et al.*, 2015; Boopathi; Ki, 2014). Além disso, o fitoplâncton sofre influência de vários fatores, incluindo variáveis físico-químicas e o regime hidrológico (Qu *et al.*, 2018).

Elevadas densidades de cianobactérias, assim como a presença da saxitoxina alertam para possíveis riscos à saúde pública. Tendo em vista que o rio Piranhas é utilizado como fonte de abastecimento público, é relevante o monitoramento para prevenir e minimizar possíveis impactos que possam ocorrer pela concentração desses organismos na água.

5.1.3 Desempenho dos filtros lentos (FL1 e FL2)

Neste tópico será abordada a qualidade da água filtrada, monitorada durante o período de operação dos FLs. Os resultados dos indicadores foram analisados tomando como base as exigências para potabilidade especificadas na Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021 (Brasil, 2021), no entanto, alguns parâmetros apresentados que não estão estabelecidos nesta Portaria, foram monitorados com intuito de avaliar o desempenho dos filtros.

A estatística descritiva dos indicadores analisados é apresentada na Tabela 7, contendo os valores das medianas para a água bruta (AB) e as águas tratadas pelos FL1 e FL2. Também são apresentados os p-valores resultantes da aplicação do teste estatístico de *Kruskal-Wallis* e as diferenças significativas entre a AB e as águas tratadas pelos filtros lentos, resultante da aplicação do teste *Wilcoxon* pareado.

Tabela 7 - Medianas dos parâmetros de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL1 e FL2 e testes *Kruskal-Wallis* (KW) e *Wilcoxon pareado* (W-P).

Parâmetro	Medianas			Testes estatísticos		
	AB	FL1	FL2	p-valor (KW)	W-P	
pH	7,3	7,1	7,1	p > 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS
Turbidez (NTU)	6,47	1,65	1,64	p < 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS
Cor aparente (UH)	35	19	19	p < 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS

CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	274,70	275,00	273,70	p > 0,05	AB - FL1	NS
					AB - FL2	NS
					FL1- FL2	NS
Ferro total (mgFe L ⁻¹)	0,33	0,11	0,075	p < 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS
Nitrogênio amoniaco (mgN-NH ₃ L ⁻¹)	0,08	0,01	0,01	p < 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS
Fósforo total (mgP L ⁻¹)	0,17	0,19	0,26	p < 0,05	AB - FL1	NS
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	S
Alumínio (mgAl ³⁺ L ⁻¹)	0,00	0,00	0,00	p > 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS
Coliformes totais (UFC 100mL ⁻¹)	6450	120	85	p < 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	S
<i>Escherichia coli</i> (UFC 100mL ⁻¹)	1500	60	39,5	p < 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS
Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$)	5,85	6,10	5,95	p > 0,05	AB - FL1	NS
					AB - FL2	NS
					FL1- FL2	NS
Saxitoxina ($\mu\text{g/L}$)	0,019	0,004	0,09	p < 0,05	AB - FL1	S
					AB - FL2	S
					FL1- FL2	NS

Nota: NS= não foram encontradas diferenças estatísticas entre as amostras; S= existe diferença significativa entre as amostras

Fonte: Autoria própria (2023)

Turbidez

A Tabela 8 apresenta a estatística descritiva para a turbidez. Os valores mínimos e máximos da água bruta (AB) foram de 1,11 a 109,67 NTU respectivamente, enquanto a turbidez da água filtrada variou entre 0,82 e 20,03 no FL1 e entre 0,99 e 20,63 no FL2. com respectivas medianas inferiores à mediana da água bruta (6,47NTU).

Tabela 8 - Estatística descritiva - Turbidez (NTU).

	AB	FL1	FL2
Mínimo	1,11	0,82	0,99
Máximo	109,67	20,03	20,63
Mediana	6,47	1,65	1,64
Eficiência de remoção (%)		72,2	67,5

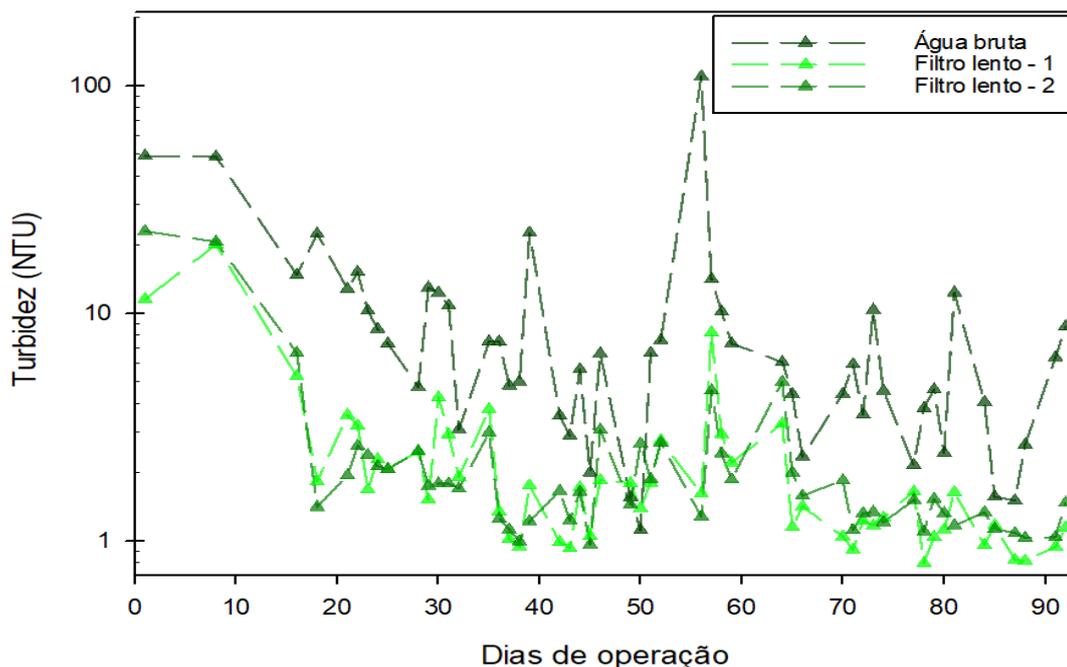
Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Ao longo do período de operação, 47% das amostras de AB ficaram acima do valor máximo ideal para ser tratada em filtros lentos, considerado por Haig *et al.* (2014) como 10 NTU. Com relação à água filtrada, o FL1 produziu 34% das amostras com turbidez menor que 1,0 NTU e no FL2 15% do total estiveram de acordo com o valor de 1 NTU. No entanto, o padrão de potabilidade nacional que é de 1,0 NTU deve ser atendido em 95% das amostras após filtração lenta, o que não ocorreu em nenhum dos filtros (BRASIL, 2021).

Por outro lado, o sistema em questão é uma forma alternativa de tratamento e, portanto, pode se enquadrar no padrão organoléptico de potabilidade exigido pela referida portaria, o qual permite que a turbidez de água para consumo humano em SAA (sistemas de abastecimento de água) pode atingir um máximo de 5 NTU. Desse modo, o FL1 alcançou em 92% das amostras uma remoção para valores abaixo do limite de 5NTU e o FL1 produziu esse resultado em 94% das leituras.

Com relação à eficiência de remoção, essas foram de 72,2% para o FL1, enquanto o FL2 atingiu uma eficiência mediana de 67,5%. Estudos encontrados na literatura avaliando filtros lentos com meio filtrante tradicional (areia) obtiveram eficiências de remoção superior (Junior *et al.*, 2019; Lamon *et al.*, 2021). Enquanto a inserção de meios filtrantes alternativos produziu eficiência inferior ao encontrado para esta pesquisa, como por exemplo, o trabalho de Santos, Lima e Michelin (2023), que obtiveram eficiência de 50% utilizando filtros de areia com resíduos cerâmicos. Na Figura 17 observa-se a variabilidade desse indicador ao longo do período operacional.

Figura 17 – Variação da turbidez ao longo dos 90 dias de operação.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

O monitoramento ao longo do tempo trouxe resultados positivos sobre a melhoria na qualidade da água filtrada em relação à água bruta. Inicialmente, as remoções foram menos expressivas, no entanto, houve redução de turbidez desde o início de operação do sistema. Nesse período, sugere-se que o principal mecanismo de atuação foi a adsorção nos grãos do meio filtrante (Hamisi *et al.*, 2022). De acordo com Terin e Sabogal-Paz (2019) essa instabilidade em filtros contendo areia, pode ocorrer nos primeiros 20 dias, conforme identificado neste estudo.

Maior estabilidade no sistema foi verificada a partir do 20º dia de operação e, ao que parece, esse resultado pode estar relacionado ao desenvolvimento de um *schmutzdecke* mais maduro, que permitiu a formação de uma camada bem estruturada com a capacidade efetiva de remoção de turbidez e bactérias (Pompei *et al.*, 2022; Sugimoto, 2014). A estabilidade de um sistema ao longo do tempo também é relatada por Moruzzi *et al.* (2017), os autores explicam que no início da operação do filtro lento, a remoção da turbidez pode chegar em média a 47%, podendo promover um melhor tratamento da água ao longo da operação, atingindo uma remoção de 79%.

Por outro lado, a turbidez na saída do filtro pode ser oriunda da presença sólidos suspensos como argila, lodo, matéria orgânica, algas e bactérias (Agrawal, Sharma, Sharma,

2020), indo além de alterações estéticas na água, podendo afetar as condições biológicas (Quem, 2017).

Analisando a Figura 17, percebe-se que um pico severo de turbidez (109NTU) foi registrado na água bruta no dia 55º de operação. Neste dia, os filtros alcançaram um bom desempenho na remoção reduzindo a turbidez para 1,61 e 1,28 NTU (FL1 e FL2, respectivamente), indicando que conseguiram manter a qualidade da água em momentos de instabilidade. Próximo aos 60 dias de operação os filtros começaram a apresentar instabilidade na remoção de turbidez, momento em que foi realizada a retrolavagem.

Com relação a dados encontrados na literatura para sistemas de filtração lenta, os resultados obtidos foram semelhantes ao trabalho de Medeiros *et al.*, (2020), que obtiveram uma eficiência de remoção no filtro lento de 60% na turbidez. No estudo de Terin e Sabogal-Paz (2019), foi avaliada a remoção desse parâmetro em filtros contínuos e intermitentes, os filtros contínuos apresentaram uma redução de 84,39% e os com alimentação intermitente alcançaram uma redução de 81,41%. Em suas análises, Junior *et al.*, (2019) chegaram a um resultado de 81,21% de eficiência na remoção da turbidez, valor superior aos encontrados nesta pesquisa.

Agrawal, Sharma e Sharma (2020), avaliando a capacidade de remoção de turbidez encontraram valores de água bruta de 35NTU que foram reduzidos para 3NTU, apresentando também uma boa eficiência de remoção. Os autores atribuíram o bom desempenho dos filtros às diferentes composições das matérias-primas utilizadas como meio filtrante. Outros trabalhos como o de Freitas *et al.* (2021), avaliaram a redução de parâmetros de qualidade da água em dois filtros lentos de areia e a média de turbidez foi semelhante aos resultados encontrados nesta pesquisa, atingindo valores de 3,13 e 3,13 NTU na água tratada.

pH

Durante o período de coletas, o pH da água bruta variou de 6,37 a 8,44 e com mediana de 7,34. Após a água passar pelos filtros, os valores variaram de 6,68 a 8,63 na água tratada pelo FL1 e 6,57 a 8,68 no FL2, com valores medianos de 7,1 para os dois modelos (Tabela 9). De acordo com os testes estatísticos (Tabela 7), foi verificado que houve diferenças significativas entre AB e os FLs, mas não houve diferença entre FL1 e FL2.

Tabela 9 - Estatística descritiva - pH

AB	FL1	FL2
----	-----	-----

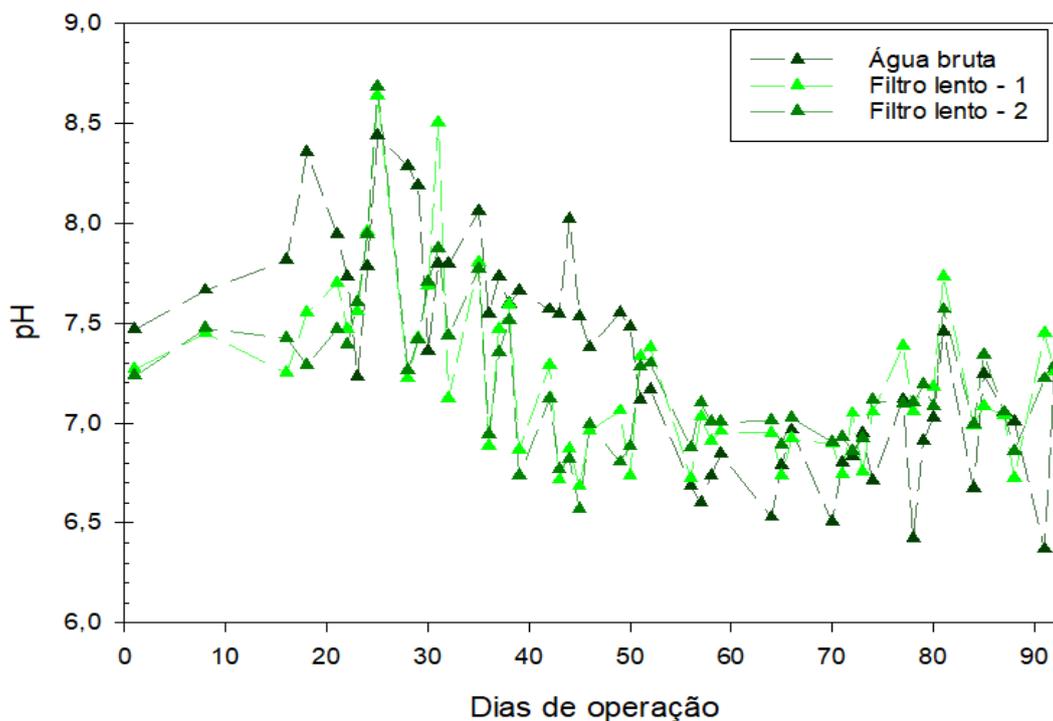
Mínimo	6,37	6,68	6,57
Máximo	8,44	8,63	8,68
Mediana	7,3	7,1	7,1

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Alguns trabalhos encontrados na literatura estudaram a variação do pH em filtros lentos de areia em escala real e compactos e obtiveram valores semelhantes, com pH da água tratada entre 6,9 e 7,2 (Abubakar *et al.*, 2022; Agrawal; Sharma; Sharma, 2020; Freitas *et al.*, 2021; Santos; Lima; Michelan, 2023; Terin *et al.*, 2022).

A Portaria nº 888 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2021) estabelece que o pH da água do sistema de distribuição esteja na faixa de 6,00 a 9,00. Desse modo, os valores observados estiveram de acordo com o que recomenda a legislação em vigor em 100% das amostras, nos dois modelos de filtro. Os resultados obtidos foram semelhantes ao estudo de Abubakar *et al.* (2022), por outro lado, divergiram do estudo de Santos, Lima e Michelan (2023) em que analisando filtros de areia com resíduos cerâmicos verificaram que somente 82.7% das amostras apresentaram pH adequado para consumo humano. A Figura 18 apresenta a variação ao longo dos 90 dias de operação e é possível observar o comportamento semelhante entre os dois filtros.

Figura 18 – Variação do pH ao longo dos 90 dias de operação.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Ao observar a variação do pH durante todo o período de operação, pode-se perceber uma tendência de elevação do pH das águas tratadas, chegando a valores superiores aos da água bruta (49% para o FL1 e 53% das amostragens do FL2). Essa elevação foi observada sobretudo a partir dos 55 dias de operação, o que pode indicar uma relação deste parâmetro com o desenvolvimento do *schmutzdecke*, visto que, ao longo do tempo, ocorre o maior desenvolvimento de biomassa e densidade de algas. Nesse sentido, Souza *et al.* (2021) mencionam em seus estudos que as alterações no pH podem sugerir a atuação de mecanismos bioquímicos relacionados com atividades fotossintetizantes e respiratórias de organismos autótrofos presentes na camada biológica.

No tratamento de água, alguns autores atribuem o aumento do pH após a filtração lenta à lixiviação da areia usada como meio filtrante (Calixto *et al.*, 2020; Sabogal-Paz *et al.* 2020). Por outro lado, estudos atribuem o decaimento neste parâmetro aos ácidos formados em reações que ocorrem no interior do meio filtrante (Romero *et al.*, 2020) e à oxidação de carbono (Kennedy *et al.*, 2012).

Diante do exposto, sugere-se que a substituição de parte do leito filtrante de areia, pelo caulim não promoveu efeitos negativos para este parâmetro, visto que o pH se manteve

dentro da faixa recomendada pela Portaria 888/2021(BRASIL, 2021) em ambos os filtros. Assim, as pequenas variações nas medições refletem o potencial dos FLs em controlar possíveis alterações nesse parâmetro, bem como sugerem que a faixa obtida para a água tratada favoreceu o desenvolvimento do *schmutzdecke*.

Condutividade Elétrica

A Tabela 10 apresenta os resultados da condutividade elétrica da água bruta (AB) e da água efluente dos filtros (FL1 e FL2). É possível observar que este indicador variou de 230,53 a 305 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para AB e os valores mínimos e máximos medidos foram de 242,53 e 307,27 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e de 241,97 e 308,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para a água filtrada pelos FL1 e FL2, respectivamente.

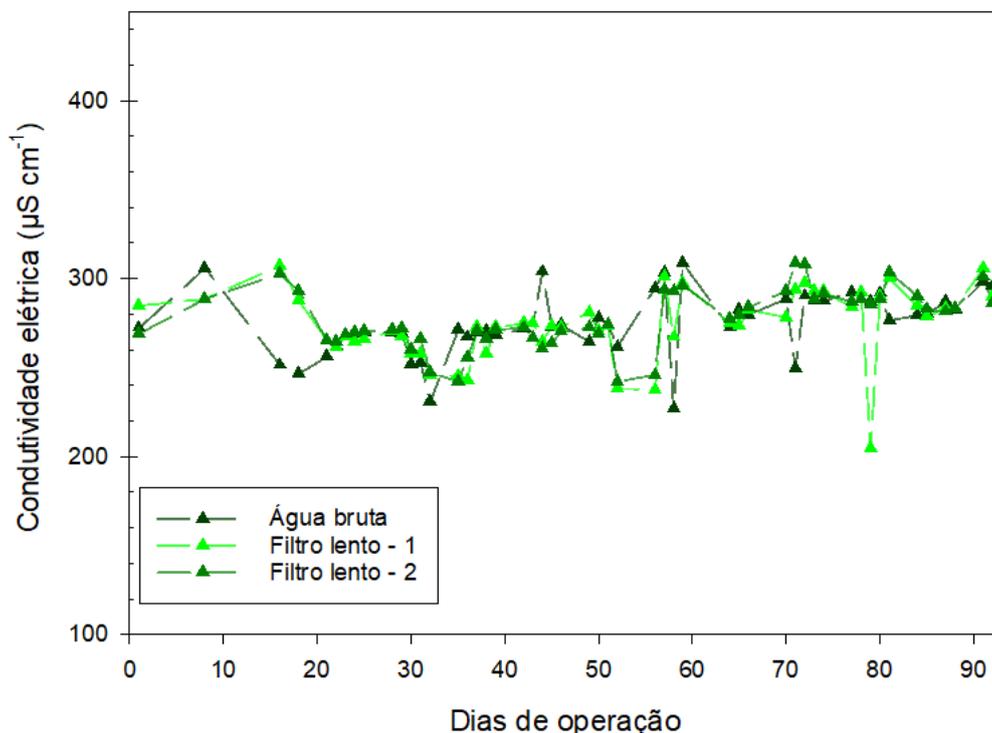
Tabela 10 - Estatística descritiva - Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

	AB	FL1	FL2
Mínimo	230,53	242,53	241,97
Máximo	305,93	307,27	308,67
Mediana	274,70	275,00	273,70

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Ao comparar as medianas obtidas, percebe-se que os valores não apresentaram grandes diferenças, sendo a mediana do FL1 ligeiramente superior à do FL2 e da AB. Quando realizada a comparação estatística do conjunto de dados (Tabela 7) foi constatado que não houve diferença significativa para os dados de AB, FL1 e FL2. A Figura 19 detalha a variabilidade da condutividade ao longo do período operacional.

Figura 19 - Variação da condutividade elétrica ao longo dos 90 dias de operação.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

De acordo com a Figura 19 observa-se que os filtros tiveram comportamentos semelhantes entre si. Os resultados da água tratada foram próximos ao da água de bruta. Pequenas alterações ao longo da operação podem ser visualizadas, no entanto não foram suficientes para apresentar uma diferença estatisticamente significativa. Outros estudos também não observaram variações significativas na CE da água após a filtração (Lamon *et al.*, 2020; Terin *et al.*, 2021).

De acordo com Hojo (2021), esses resultados podem ser um indicativo de que não houve remoção significativa de sólidos dissolvidos. Por outro lado, Freitas (2021) considera a condutividade elétrica como parâmetro auxiliar para a caracterização da água filtrada, portanto, sua variação não necessariamente implica em grandes alterações na eficiência dos modelos estudados. É importante destacar que com relação a exigências normativas, a Portaria 888/2021 não prevê um valor máximo permissível de condutividade elétrica da água pós-filtração lenta.

Nesse sentido, destaca-se o estudo de Araújo *et al.* (2018) que encontrou menores valores de condutividade elétrica em mananciais com características mais preservadas e valores mais elevados em áreas menos preservadas. Assim, os valores elevados encontrados

nesta pesquisa para água bruta, podem ser um indicativo da forte interferência humana na área em questão, em especial, ao recebimento de esgotos provenientes da ocupação urbana. Com relação à água tratada, outros trabalhos realizados usando filtros lentos também não constataram variações significativas para esse parâmetro após a filtração (Calixto *et al.*, 2020; Sabogal-Paz *et al.*, 2020).

Cor aparente

A água bruta apresentou valores de cor aparente entre 12 e 439uH e mediana de 35 uH. Os valores máximos apresentados para os FLs foram registrados nos primeiros dias de operação, o que pode ser considerado comum para a etapa inicial de filtração. Os valores máximos e mínimos dos dados aferidos ao longo dos 90 dias de operação, bem como as eficiências de remoção são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Estatística descritiva - Cor aparente (uH)

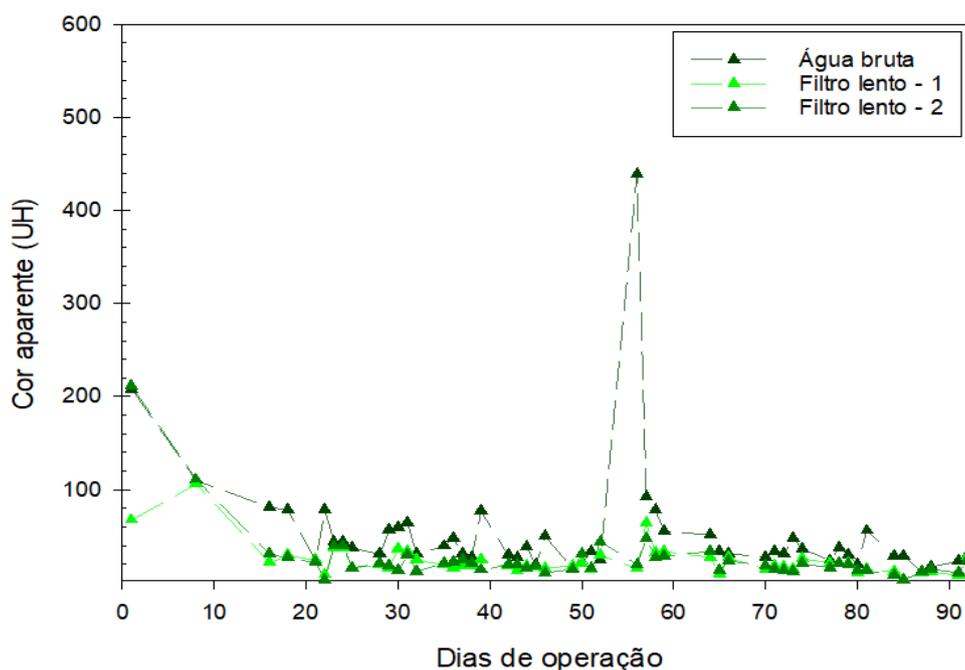
	AB	FL1	FL2
Mínimo	12	3,33	3,33
Máximo	439	106	211
Mediana	35	19	19
Eficiência de remoção (%)		41,86	40,08

Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

Aplicando os testes estatísticos (Tabela 7), não foram encontradas diferenças entre o tratamento do FL1 e FL2, no entanto, os dois foram diferentes estatisticamente da AB. Apenas 28% das amostras do FL1 e 34% do FL2 se enquadravam no padrão de potabilidade, que exige que a cor aparente da água seja menor ou igual a 15uH.

Embora as unidades de filtração não tenham atingido valores significativos de remoção, os resultados de monitoramento da cor aparente mostraram que houve melhoria na qualidade da água filtrada em relação à água bruta. Além disso, observando a Figura 20, evidencia-se o desempenho dos filtros lentos no controle desse parâmetro uma vez que não foram identificados picos de piora da qualidade da água após a filtração lenta.

Figura 20 - Variação da cor aparente ao longo dos 90 dias de operação



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Ao longo do tempo houve variação nos dados da água tratada em decorrência da oscilação da qualidade da água bruta e, especialmente no 55º dia de operação, a AB teve um pico de 439 uH. No entanto, os FLs conseguiram realizar o tratamento efetivo, deixando a água tratada com 15 uH e 20uH (FL1 e FL2, respectivamente). Também foram observadas reduções na eficiência do tratamento em alguns dias ao longo do monitoramento, registrados especialmente após os dias em que o sistema permaneceu sem operação. Conforme Verma *et al.* (2017), os filtros lentos podem ser negativamente influenciados por condições ociosas do sistema.

Estudos usando filtros lentos retrolaváveis obtiveram remoção de cor em torno de 46%, semelhante ao resultado dos FLs estudados nesta pesquisa (Sousa; Pizzolatti; Sens, 2021). Os resultados desta pesquisa se assemelham também aos encontrados por Souza, Freitas e Sabogal-paz (2019) que, estudando filtros lentos, obtiveram uma remoção de quase 50%, e uma produção de águas filtradas com valores de cor aparente acima do VMP.

Outros trabalhos encontrados na literatura avaliaram o desempenho dos filtros lentos através da média de valores, como Freitas *et al.* (2021) que obtiveram o valor médio de 16uH e Terin *et al.* (2021) obtiveram 18,7 e 19,7 uH pós filtração lenta, atingindo valores ideais de 9,7 e 11,7uH somente após desinfecção. Lubarsky *et al.* (2022) avaliaram protótipos de FLs com diferentes regimes de operação (contínuo e intermitente), o filtro lento operado em

regime intermitente alcançou 77% de remoção de cor e residual médio de 8,03uH. No entanto, os bons resultados podem ter sido alcançados em virtude de um pré-tratamento composto de sedimentação e uma filtração em manta tipo feltro.

Ferro

As concentrações de Fe na água bruta variaram de 0,11 a 1,13 mg L⁻¹, com valor mediano de 0,33 mg L⁻¹. Nos filtros, as concentrações mínimas e máximas foram de 0,02 e 0,46 mg L⁻¹ e 0 e 0,48 mg L⁻¹ para o FL1 e FL2, respectivamente. A eficiência de remoção alcançada foi de 57% para o FL1 e 73,8% para o FL2, conforme apresentado na Tabela 12.

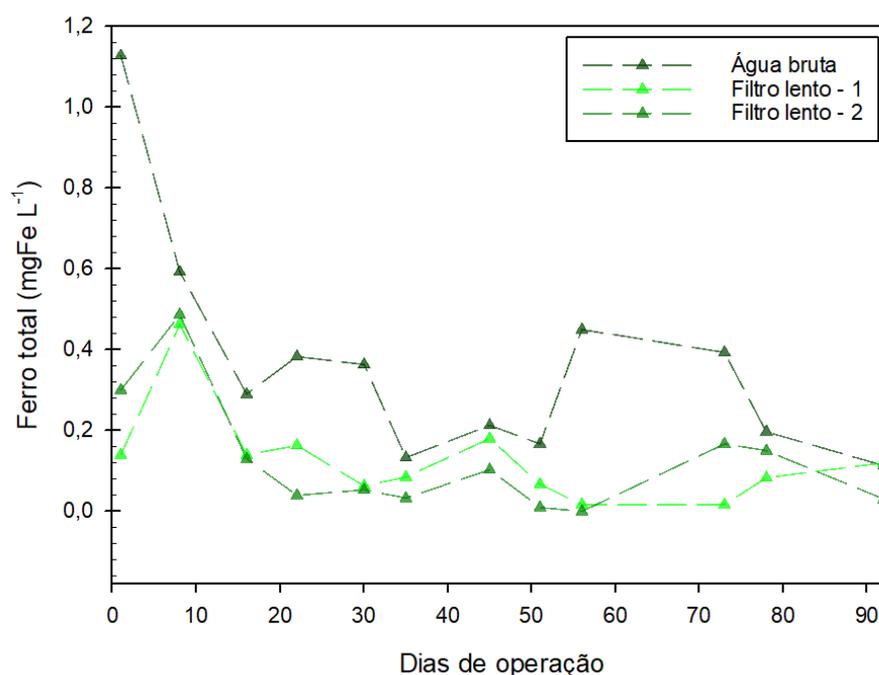
Tabela 12 - Estatística descritiva - Ferro (mg L⁻¹).

	AB	FL1	FL2
Mínimo	0,11	0,02	0
Máximo	1,13	0,46	0,48
Mediana	0,33	0,11	0,075
Eficiência de remoção (%)		57,00	73,8

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Ao longo do período de operação as eficiências máximas registradas foram de 97% e 94% (FL1 e FL2, respectivamente), semelhantes ao estudo de Demir (2016) que avaliou a aplicabilidade de filtros lentos de areia para remoção de Fe em pequenas comunidades, obtendo remoções de 90 a 95% de Fe na água filtrada. Liu *et al.* (2019), avaliaram a eficiência da filtração lenta na remoção de Fe utilizando água afluyente com concentração semelhante à avaliada nesta pesquisa e obtiveram uma remoção de 95%. Outros aspectos a respeito da variação desse indicador ao longo do tempo podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 - Variação do ferro ao longo dos 90 dias de operação.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Na água bruta, os valores estiveram acima do indicado para potabilidade ($0,3 \text{ mg L}^{-1}$) em 58% das amostras e estudos atribuem essa elevação à dissolução de rochas e minerais, águas residuais, fontes de mineração e uso de pesticidas (Dalai *et al.*, 2015; Marsidi *et al.*, 2018). Com relação às amostras de água tratada, o valor máximo permissível estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro (BRASIL, 2021) foi atendido em 92% das amostras analisadas para cada filtro.

De acordo com a Figura 21, houve redução dos níveis de Fe pelos dois modelos de FLs, inclusive, uma redução significativa já nas primeiras semanas de operação, momento em que os filtros ainda não apresentavam, normalmente, uma boa eficiência de tratamento. Nesse contexto, sugere-se que o mecanismo de remoção predominante foi do tipo físico-químico (Sharma *et al.*, 2005). No entanto, na reta final do monitoramento o FL1 apresentou uma tendência a elevação nos níveis de Fe, sendo registrado no último dia de operação um incremento de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe na água tratada. Conforme Pacini *et al.* (2005), o desprendimento e arraste de precipitados formados ao longo do tempo no filtro podem resultar em incremento na água tratada.

Nitrogênio amoniacal

Para as águas filtradas, as concentrações de N-NH₃ foram de 0,00 a 0,83 mgL⁻¹ no FL1 e de 0,00 a 0,84 mgL⁻¹ na água tratada pelo FL2. A Tabela 13 apresenta os valores máximos e mínimos para água bruta e as eficiências de remoção obtidas para esse parâmetro.

Tabela 13 - Estatística descritiva – Nitrogênio Amoniacal (mgL⁻¹).

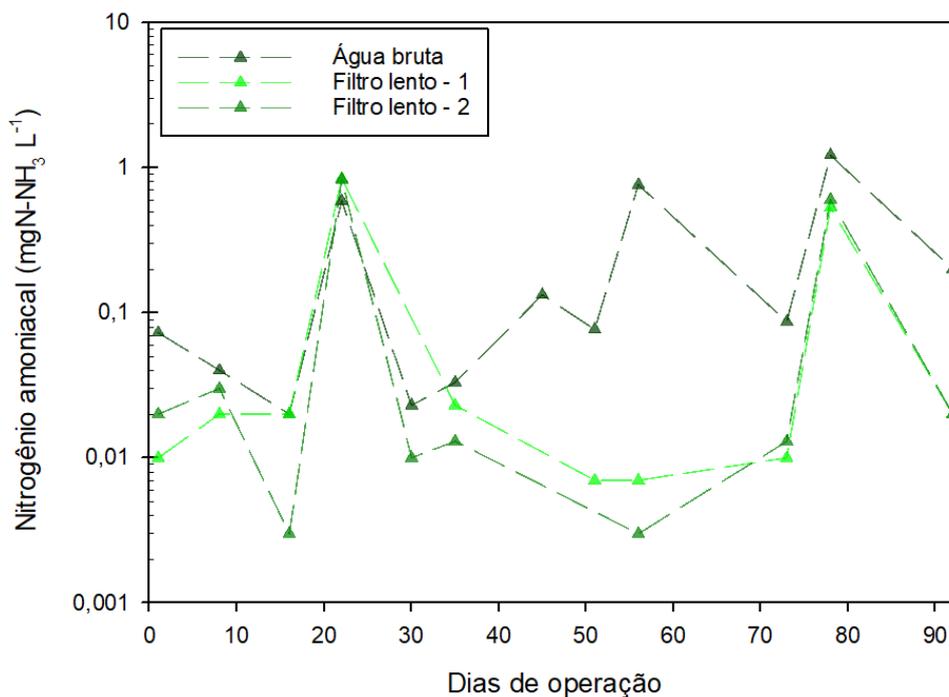
	AB	FL1	FL2
Mínimo	0,07	0,00	0,00
Máximo	1,22	0,83	0,84
Mediana	0,08	0,01	0,01
Eficiência de remoção (%)		86,11	82,29

Fonte: dados da pesquisa, 2022.

O padrão organoléptico de potabilidade exigido pela Portaria GM/MS nº 888/2021 apresenta o VMP para N-NH₃, que é de 1,2 mg L⁻¹. Neste estudo, tanto o FL1 como o FL2 obtiveram resultados abaixo do estabelecido em 100% das amostragens. Estatisticamente não foram encontradas diferenças entre os tratamentos.

Com relação às eficiências medianas, essas foram de 86,11% (FL1) e 82,29% (FL2). Estes resultados foram condizentes com o encontrado por Ji *et al.* (2022) e abaixo dos valores obtidos nos estudos de Pramanik *et al.* (2015) e Liu *et al.* (2019) que ao investigarem a remoção do N-NH₃ em filtros lentos, obtiveram eficiências de remoção que variaram de 95 a 99%. A variabilidade desse indicador pode ser observada com detalhes na Figura 22.

Figura 22 - Variação do nitrogênio amoniacal ao longo dos 90 dias de operação.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Ao longo dos 90 dias de operação, a água bruta apresentou bastante variabilidade nos teores de N-NH₃ e o mesmo comportamento foi observado para o FL1 e FL2. No entanto, um período de maior estabilidade pode ser observado entre os 40 a 71 dias de funcionamento dos filtros, o que pode estar relacionado a um melhor desenvolvimento da camada biológica. Aos 80 dias, a água bruta apresentou um valor acima do VMP pela legislação de potabilidade, no entanto, os filtros apresentaram boa resposta de tratamento, reduzindo os níveis de N-NH₃ a valores aceitáveis pela Portaria (< 1,2 mg L⁻¹), com eficiências de remoção de 64% (FL1) e 53% (FL2) para aquele dia.

Fósforo Total

As concentrações mínimas e máximas de P na água filtrada foram de, respectivamente, 0,11 e 0,31 mg L⁻¹ no FL1 e FL2 apresentou as concentrações de 0,11 e 0,38 mg L⁻¹, conforme observado na Tabela 14.

Tabela 14 - Estatística descritiva - Fósforo (mg L⁻¹).

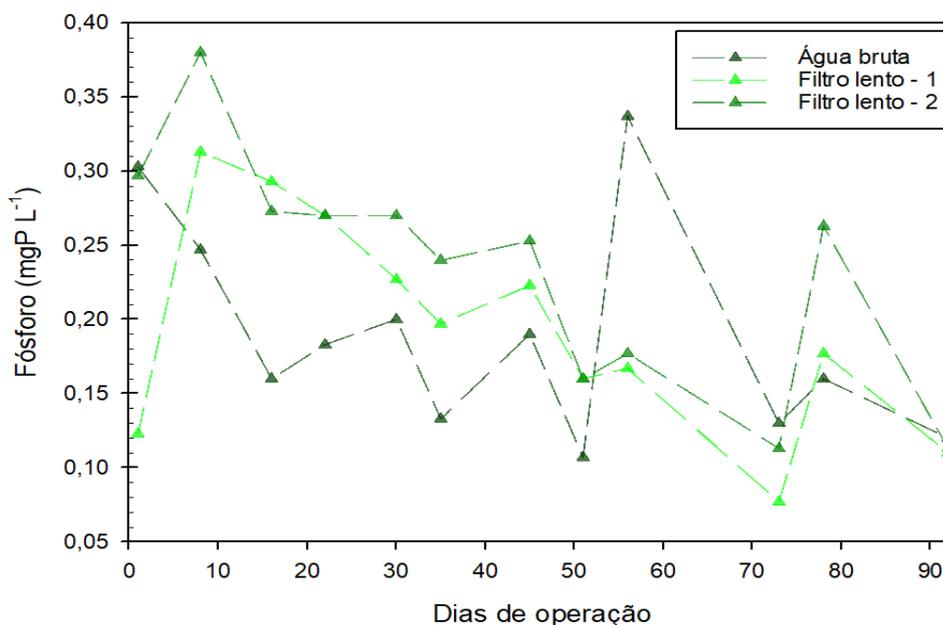
	AB	FL1	FL2
Mínimo	0,11	0,11	0,11
Máximo	0,30	0,31	0,38
Mediana	0,17	0,19	0,26

Fonte: dados da pesquisa, 2022.

Considerando os valores medianos, verificou-se um aumento nos níveis de P nas águas tratadas pelos filtros, o que pode estar relacionado com a lise celular de cianobactérias que se encontram acumuladas no *schmutzdecke* (Liu; Jiang; Yang, 2022). De acordo com Rout *et al.* (2021), o P é liberado para o sistema com parte da biomassa aumentando na carga interna desse nutriente. Nesse sentido, outros estudos relatam que a remoção de P em filtros lentos de areia é dependente do desenvolvimento do *schmutzdecke* e das baixas taxas de transferência de fósforo no meio poroso (Eveborn *et al.*, 2014; Morvannou *et al.*, 2021). Os principais mecanismos de remoção envolvem interação hidrofóbica com matéria orgânica e precipitação química com os minerais dissolvidos (ferro e cálcio) dos filtros de areia (Hamisi *et al.*, 2022).

Na água bruta, o nível elevado de P pode ser atribuído às chuvas, que são responsáveis por trazer material fosfatado alóctone do ambiente, e, conseqüentemente, aumentando a quantidade de biomassa (Marcante *et al.*, 2018). Em alguns casos, o aumento dos níveis de fósforo ocorre devido à própria carga interna dentro dos mananciais, através da liberação do fósforo dos sedimentos (Moura *et al.*, 2020; Rocha Junior *et al.*, 2018). A Figura 23 apresenta a variação temporal durante a operação do sistema.

Figura 23 - Variação do fósforo ao longo dos 90 dias de operação.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Neste estudo, em 67% das amostragens de cada FL ocorreram elevações nas concentrações de P da água filtrada, com incrementos máximos de 0,13 mg L⁻¹ (FL1) e 0,12 mg L⁻¹ (FL2). No entanto, valores superiores foram encontrados por Papp *et al.* (2022), que avaliaram um filtro lento de areia e relataram um aumento de até 4 mg L⁻¹ de P na água filtrada. As remoções medianas foram de 0,12 mg L⁻¹ (FL1) e 0,15 mg L⁻¹ (FL2), inferiores aos resultados obtidos no estudo de Hamisi *et al.* (2022) que, avaliando um FL de areia encontrou remoção média de 0,44 mg L⁻¹.

Próximo aos sessenta dias de operação a AB apresentou um pico na presença do P (0,34 mg L⁻¹) e os filtros conseguiram reduzir os níveis a valores medianos de 0,17 e 0,19 mg L⁻¹ para o FL1 e FL2, respectivamente. Percebe-se que, apesar do incremento na água tratada, os filtros apresentaram ao longo do tempo uma tendência de redução dos níveis de P no sistema. No entanto, esse padrão foi alterado quando o fim da operação foi se aproximando (após os 70 dias de operação).

E *Coli* e coliformes totais

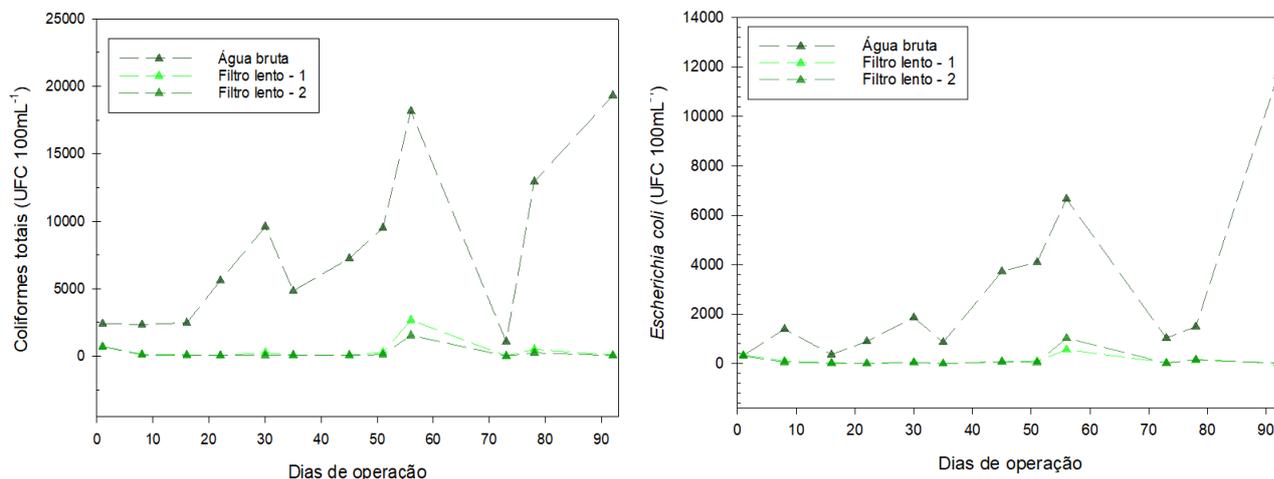
Para Coliformes constatou-se que houve diferença significativa entre a água bruta e os FLs. De acordo com os testes estatísticos, o tratamento do FL1 apresentou diferença significativa quando comparado ao FL2. As reduções medianas foram de 6.450 UFC 100 mL⁻¹ (AB) para 120 (FL1) e 85 UFC 100 mL⁻¹ (FL2). Com relação as eficiências de remoção, o sistema de filtração lenta teve um papel relevante, tal constatação fica mais notável se forem analisados os valores percentuais de eficiência de remoção, que foram 97,8% e 98,6% para FL1 e FL2, respectivamente.

Quanto a *E. Coli*, de acordo com o teste estatístico, não houve diferença significativa entre os filtros lentos que divergiram apenas da AB. Os valores das medições de água bruta resultaram em uma mediana de 1500 UFC 100 mL⁻¹ e os valores na água tratada foram de 60 UFC 100 mL⁻¹ no FL1 e 39,5 UFC 100 mL⁻¹ no FL2. A eficiência mediana de remoção deste indicador foi de 96,5% (FL1) e 97,4% (FL2). Embora os filtros tenham alcançado remoções expressivas, a ausência de bactérias foi alcançada em apenas 16% das amostras do FL1 e 8,33% no FL2, reforçando a necessidade de um pós-tratamento da água filtrada em ambos os filtros para maior segurança sanitária, como sugerido nos trabalhos de Rosa e Silva *et al.* (2021) e Garcia *et al.* (2022).

As expressivas eficiências de remoção tanto para coliformes como para *E. Coli*, podem ter relação com o desenvolvimento da camada biológica, visto que, ao longo tempo as bactérias provenientes da água bruta ficam aderidas aos grãos do meio filtrante e colonizam a camada superior do filtro (Mushila *et al.*, 2016). No entanto, a Portaria do Ministério da Saúde 888/2021 determina que não devam ocorrer unidades formadoras de colônia (UFC) nas amostragens. Assim, os resultados obtidos, apesar de apresentarem remoção expressiva quando comparados à água bruta, não estão de acordo com o padrão de potabilidade. Situação semelhante foi observada por Mayo *et al.* (2023) que, ao estudar a remoção de bactérias em filtros lentos, constataram que, em alguns casos, a filtração lenta de areia remove bactérias coliformes, mas muitas vezes não até os limites regulamentares. Mais detalhes desses indicadores são apresentados na Figura 24, através da variação ao longo do tempo.

Figura 24 - Variação dos coliformes totais e *E. coli* ao longo dos 90 dias de operação.

Fonte: dados da pesquisa, 2022.



De forma geral, para os dois parâmetros, a remoção ao longo do tempo indica um aumento da atividade biológica e, portanto, uma degradação biológica mais eficiente. No entanto, o desempenho dos filtros não parece ter sido afetado após a retrolavagem, momento em que ocorre a destruição ou comprometimento do *schmutzdecke*. Conforme apontado por Maiyo *et al.* (2023), a ruptura do biofilme durante a limpeza do filtro resulta em um declínio na remoção de bactérias. Ademais, depois que um filtro é perturbado pela limpeza, ele precisará restabelecer uma comunidade biológica viável para retomar as condições de tratamento anteriores. Nos dois filtros, nas amostragens seguintes à retrolavagem, a eficiência foi retomada. Conforme relatado por Manav Demir (2016), a formação de um novo *schmutzdecke* é iniciada cerca de um ou dois dias após a lavagem do filtro.

Os resultados obtidos foram condizentes com os encontrados em outros trabalhos que, alcançaram boas reduções, mas não foram suficientes para atingir a ausência de *E. coli* ou coliformes. Fitriani *et al.* (2020) estudaram o desempenho de filtros lentos de areia na remoção de *E. coli* e obtiveram uma remoção de 96%. O estudo desenvolvido por Souza *et al.* (2021), avaliou dois filtros de areia e a eficiência de remoção de coliformes totais variou de 87% a 97%. Outros trabalhos na literatura obtiveram resultados semelhantes a esta pesquisa ao atingir praticamente 100% de remoção de coliformes totais e *E. coli* usando a

tecnologia de filtração lenta (Iron; Udechukwu; Afangideh, 2022; Liu *et al.*, 2019; Napotnik, Baker e Jellison, 2020; Sizirici *et al.*, 2019; Teixeira *et al.*, 2016).

Estudos que avaliaram a remoção desses parâmetros utilizando meios filtrantes alternativos também relataram melhoria na eficiência em relação ao filtro lento convencional, como Zipf *et al.* (2016) e Junior *et al.* (2019) que utilizaram ardósia e materiais reciclados de obras, respectivamente. O estudo de Kumar *et al.* (2019) avaliou o uso de resíduos agroindustriais como lodo desidratado, fibras de cânhamo e resíduos de celulose. Desse modo, apesar de não atender à legislação, o FL1 e o FL2 conseguiram atingir níveis de remoção próximos aos citados pela literatura para filtros tradicionais de areia.

Clorofila-a

Para a clorofila-a, o valor mediano da AB foi de 5,85 $\mu\text{g L}^{-1}$ e quando comparado ao valor de cada filtro foi constatado um aumento, sendo os valores medianos na água tratada 6,10 e 5,95 $\mu\text{g L}^{-1}$ para FL1 e FL2, respectivamente. As concentrações máximas e mínimas são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Estatística descritiva – Clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$).

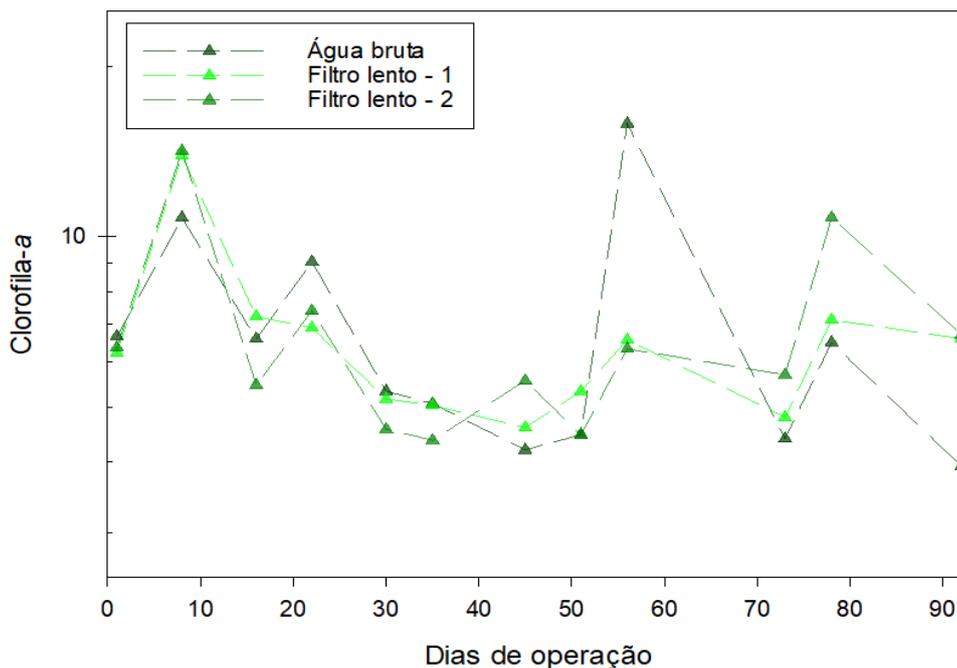
	AB	FL1	FL2
Mínimo	3,93	4,80	4,37
Máximo	15,93	13,90	14,17
Mediana	5,85	6,10	5,95

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Conforme apresentado na Tabela 7, não foram encontradas diferenças estatísticas significativas entre a água bruta e os filtros lentos. Durante o período de operação, o FL1 reduziu valores de Chl-a em 25% das amostras e o FL2 conseguiu a redução em 50% das amostras, nas demais coletas os valores encontrados na água tratada foram superiores ao medido na água bruta. Embora tenham sido registrados incrementos na água tratada, os filtros apresentaram certa estabilidade na remoção de Chl-a a partir do 20º dia de operação, indicando uma dependência do desenvolvimento do *schmutzdecke*.

A alteração registrada no 55º dia de operação foi responsável pelo maior valor na AB (15,93µg/L), no entanto, o comportamento dos filtros foi satisfatório, reduzindo a concentração para 6,57 µg/L (FL1) e 6,33 µg/L (FL2) (Figura 25).

Figura 25 - Variação da Clorofila-a ao longo dos 90 dias de operação.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

As maiores concentrações na água tratada foram observadas na primeira semana de operação, quando a Chl-a apresentou um aumento significativo, atingindo valores de 13,90 e 14,7 µg/L para o FL1 e FL2, respectivamente. As concentrações desse indicador estão diretamente relacionadas com a densidade de organismos fitoplanctônicos, podendo ser utilizado para estimar probabilidades de proliferação de algas nocivas e cianobactérias na água (CETESB, 2020; Fang *et al.*, 2019; Sá, 2006; Teixeira *et al.*, 2016);).

O tempo de detenção adotado no período de pausa pode ter favorecido o aumento da clorofila-a na saída dos FLS. De modo que, longos tempos de detenção e quantidades elevadas de fósforo como foram observadas nos FLs favorecem o contato da biota com os nutrientes, aumentando a biomassa fitoplanctônica (Hussain *et al.*, 2016; Marcante *et al.*, 2018).

A profundidade do leito filtrante também influencia na quantidade de algas presente no sistema (Souza, 2021). Apesar do *schmutzdecke* ser formado nos primeiros centímetros do leito filtrante, algumas algas (*Nitzschia* e *Synedra*, *Chlamidomonas*, *Euglena*, *Navícula* e *Phacus*) e cianobactérias podem, devido à sua forma, tamanho ou mobilidade, penetrar em uma maior profundidade contribuindo para o conteúdo de clorofila-a (Di Bernardo, Minillo, Dantas, 2010). A exemplo, certas espécies dos gêneros de diatomáceas de *Nitzschia* e *Navícula* podem penetrar a uma profundidade de 30 cm ou mais no leito filtrante (Oliveira Neto, 2023).

Saxitoxina

Conforme a Tabela 7 entre a AB e os dois modelos de FL houve diferença significativa. No entanto, os FLs não diferiram estatisticamente entre si. As concentrações de SXT na água bruta variaram de 0,019 a 0,059 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os filtros lentos apresentaram máximos de 0,014 e 0,043 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o FL1 e FL2, respectivamente. E os valores mínimos para cada FL foi abaixo da terceira casa decimal, conforme apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Estatística descritiva - Saxitoxina ($\mu\text{g L}^{-1}$).

	AB	FL1	FL2
Mínimo	0,019	0,000	0,000
Máximo	0,059	0,014	0,043
Mediana	0,019	0,004	0,090
Eficiência de remoção (%)		74,2	65,2

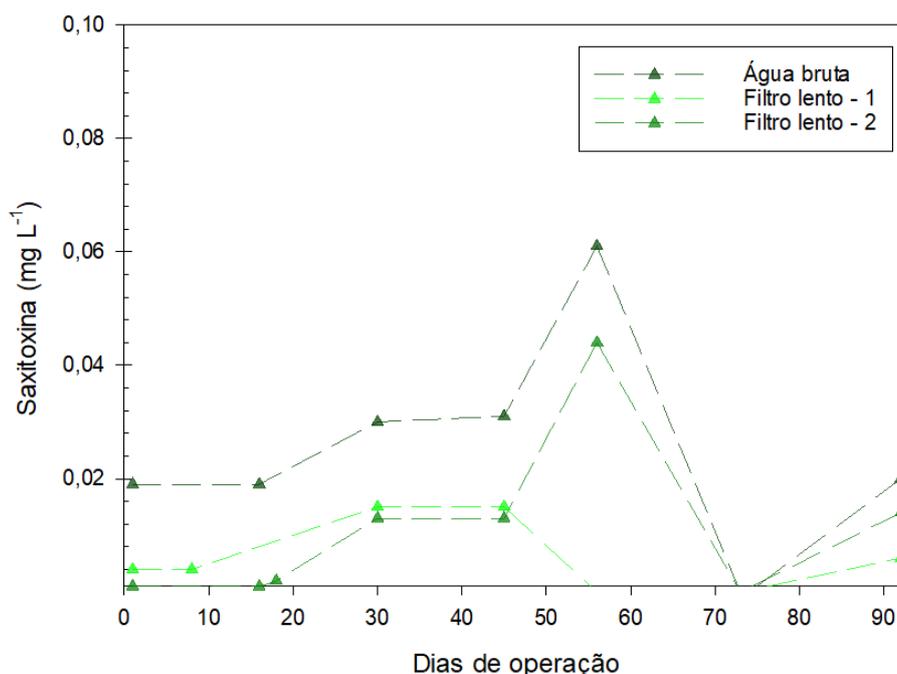
Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

A remoção mediana no FL1 foi de 0,004 e no FL2 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$, ambos os filtros foram capazes de reduzir a quantidade de saxitoxina identificada na água bruta em 100% das amostragens, não sendo identificado o transpasse de toxinas para a água tratada. Nos dois modelos, os residuais das medições diárias estiveram em conformidade com o estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro, que é de 3,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2021).

As remoções obtidas nessa pesquisa foram de 74,2%, no FL1 e 65,2% no FL2, superiores ao relatado pela literatura, que atribui a baixa remoção de cianotoxinas como uma característica comum em tratamentos convencionais por filtração lenta (Heck *et al.*, 2019; Kurmar *et al.*, 2018; Kaminski *et al.*, 2021; Liang *et al.*, 2020; Mohamed *et al.*, 2023;

Oliveira *et al.*, 2021; Pestana *et al.*, 2019). Os resultados da variabilidade da STX ao longo do tempo nos filtros são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Variação da Saxitoxina ao longo dos 90 dias de operação



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Conforme mostrado na Figura 26, os filtros apresentaram comportamentos diferentes ao longo dos 90 dias de operação. Analisando a dinâmica do FL1, percebe-se que, inicialmente a remoção da STX não ocorreu de forma efetiva, sendo observada uma tendência de estabilização entre os dias 30 e 50 de funcionamento do filtro. Por outro lado, no FL2, inicialmente verificou-se uma melhor remoção, que foi sendo reduzida ao longo do tempo. Comparando os dois modelos de FLs, observa-se que o FL1 apresentou melhor redução após a etapa de retrolavagem.

A remoção de toxinas em filtros lentos, comumente, é atribuída ao mecanismo de biodegradação (Terin e Sabogal-Paz, 2019). Além disso, o uso de meios filtrantes com granulometria fina como o empregado nesta pesquisa (0,6mm), promove a retenção física (He *et al.*, 2016). As cianotoxinas são aderidas aos grãos, que se tornam uma via importante

para a eliminação desses componentes do sistema (Schneider e Bláha, 2020 e Klitzke *et al.*, 2011).

No entanto, a ressuspensão dos sedimentos pode reintroduzir as toxinas na coluna de água (Huisman *et al.*, 2018; Bouaïcha e Corbel, 2016), exigindo cuidados durante a operação dos filtros nas etapas de abastecimento e retrolavagem, para evitar a quebra da parede celular e a possibilidade de liberação de cianotoxinas na água tratada (Mouchet e Bonneley, 1998).

5.1.4 Comportamento dos dois filtros com relação aos padrões de potabilidade

O comportamento dos dois filtros ao longo dos 90 dias de operação foi monitorado e avaliado com relação a 12 indicadores da qualidade da água. No Brasil, a Portaria GM/MS Nº 888/2021 estabelece valores máximos permissíveis para determinados parâmetros e apresenta o padrão organoléptico de potabilidade. Dos doze estabelecidos para esta primeira etapa da pesquisa, nove constam na referida Portaria. A Tabela 17 apresenta um comparativo com os valores exigidos pela legislação e a conformidade de cada filtro com esses indicadores.

Tabela 17 – Comparativo dos valores estabelecidos pela Portaria GM/MS Nº 888/21 com as remoções alcançadas pelos filtros lentos.

Indicadores	VMP ¹	% Atendida por amostra	
		FL1	FLL2
Turbidez (NTU)	1uT ²	34%	15%
	5uT ³	92%	94%
pH	6 -9	100%	100%
Cor aparente (uH)	15uH	28%	34%
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	1,2	100%	100%
Coliformes totais (UFC 100ml ⁻¹)	Ausente	0%	0%
E. Coli (UFC 100ml ⁻¹)	Ausente	16%	16%
Saxitoxina (µg/L)	3,00	100%	100%

(1) Valor máximo permitido

(2) VMP após filtração lenta

(3) VMP de acordo com o padrão organoléptico de potabilidade

Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Observou-se que os dois filtros apresentaram semelhança, atendendo os mesmos padrões (diferenciando apenas na eficiência de remoção conforme discutido anteriormente). Assim, as duas configurações de filtros testadas atenderam aos limites de pH, alumínio, ferro, nitrogênio amoniacal e saxitoxina. Os valores máximos foram ultrapassados para turbidez, cor aparente, *E. coli* e coliformes totais. Destaca-se que não foram encontrados valores limitantes para condutividade elétrica, clorofila-a e fósforo na Portaria de potabilidade.

5.1.5 Avaliação do *schmutzdecke*

Os *schmutzdeckes* desenvolvidos nos dois modelos de filtro lento foram avaliados com 60 dias de operação. As algas formaram o grupo mais significativo no *schmutzdecke* dos dois filtros lentos, no entanto, a diversidade de organismos variou para cada filtro estudado, sendo maior no FL1. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores que avaliaram o desenvolvimento dessa camada em filtros lentos de areia, tendo as algas como grupos mais significativos no *schmutzdecke* (Karygianni *et al.*, 2020; Medeiros *et al.*, 2020; Nasser Fava *et al.*, 2020; Lubarsky *et al.*, 2022). A Tabela 18 apresenta a composição e densidade da comunidade fitoplanctônica para cada filtro.

Tabela 18 - Composição e densidade da comunidade fitoplanctônica (cél/ml).

Filtro 1	Total	Filtro 2	Total
Cyanophyceae (48%)		Bacillariophyceae (95%)	
Geitlerinema splendidum	7446	Amphora sp.	458
Pseudanabaena galeata	1002	Euptemia sp. 57	57
Bacillariophyceae (49%)		Gomphonema sp.	2635
Cymbella sp.	29	Navicula sp.	11255
Euptemia sp.	458	Nitzschia sp.	143
Gomphonema sp.	2062	Synedra sp.	29
Navicula sp.	5327	Stauroneis sp.	831
Nitzschia sp.	29	Chlorophyceae (5%)	
Pinnularia sp.	57	Chlamydomonas sp.	849
Synedra sp.	430	Chlorella vulgares	86
Stauroneis sp	115		

Chlorophyceae (5%)			
Chlorella vulgares	515		
TOTAL	17470		16343

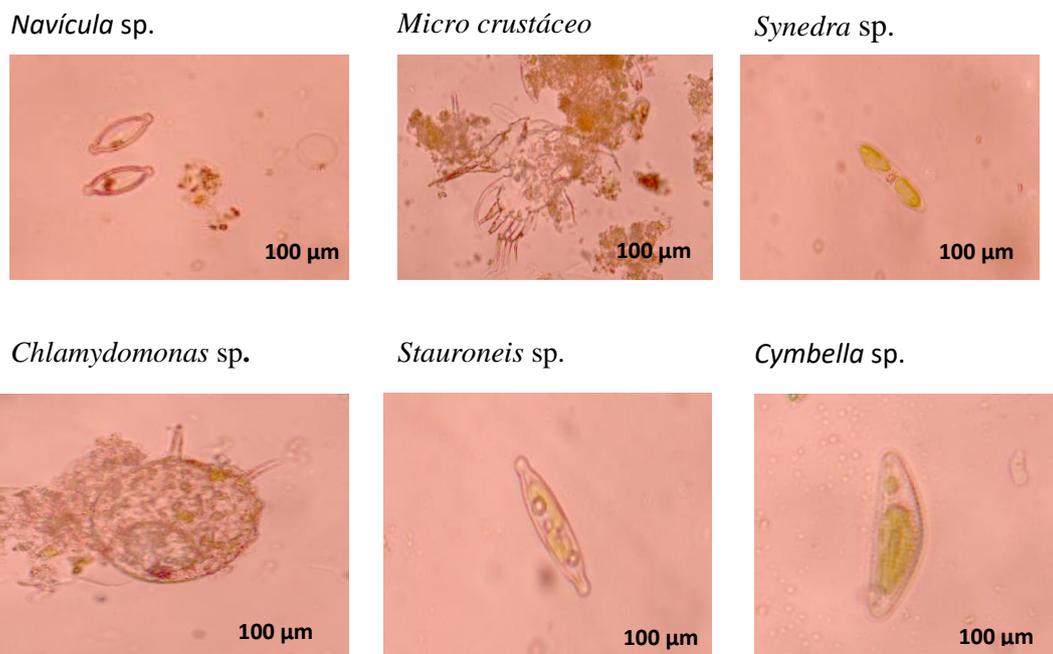
Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

De acordo com a Tabela 18, as classes de algas predominantes foram as mesmas no FL1 e FL2. Essa situação pode ser explicada pelo fato de que a qualidade da água afluenta é um fator determinante para a formação e diversidade da comunidade biológica e para a manutenção do seu metabolismo no biofilme (De Souza *et al.*, 2022; Ranjan e Prem, 2018).

As algas desempenham um papel importante na formação do *schmutzdecke*, pois são consideradas organismos colonizadores primários e base da cadeia alimentar. Ao passo que se desenvolvem, favorecem a formação do biofilme na camada superior (Nakamoto *et al.*, 2014; Pompei *et al.*, 2022). Algumas espécies de algas são apontadas na literatura como produtoras de substâncias tóxicas que ajudam a reduzir o número de coliformes na água (Delgado-Gardea *et al.*, 2019). A predominância de algas pode ter sido influenciada pela incidência solar atuante no topo do leito filtrante, que é um fator influente no crescimento desses organismos em sistemas de filtração abertos (Oliveira Neto, 2023).

As cianobactérias (*Cyanophyceae*) foram identificadas apenas no FL1. Apesar dos filtros compartilharem de características estruturais comuns, os *schmutzdeckes* podem apresentar diferenças de acordo com as condições ambientais que lhes são inerentes, o que influencia diretamente na sobrevivência desses grupos, como a quantidade de nutrientes e oxigênio, por exemplo (Lubarsky *et al.*, 2022). Portanto, cada filtro desenvolve um ambiente diferente, fazendo com que os microrganismos se adaptem às suas condições, podendo apresentar diferentes respostas em termos de diversidade de espécies (Lamon *et al.*, 2021). A Figura 27 apresenta alguns microrganismos visualizados nos *schmtuzdeckes* que foram identificados nos modelos de FLs. Além de algas e cianobactérias, foram identificados outros microrganismos como rotíferos, microcrustáceos, diatomáceas e algumas espécies de protozoários, que ocorreram em menores proporções.

Figura 27 - Exemplos de microrganismos visualizados em amostras dos FL1 e FL2.



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

Freitas (2021), Nasser Fava *et al.* (2022) e Terin (2021), estudando filtros lentos deram destaque à presença de protozoários, rotíferos e microcrustáceos, conforme os identificados nesta pesquisa. Os rotíferos e protozoários são organismos predadores que prosperam na parte superior do leito do filtro colaborando com a remoção de patógenos em filtros lentos devido, principalmente, às relações de predação (Fierer, 2019; Ranjan e Prem, 2018; Siqueira-Castro, 2016). Embora encontrados em menores proporções, sugere-se que esses organismos desempenham um papel essencial no controle populacional de outros microrganismos, favorecendo o controle de patógenos e auxiliando na remoção de coliformes totais e *E. coli* através de suas interações tróficas (Valencia-Cárdenas *et al.*, 2023). Os centímetros iniciais utilizados para análise nos FL1 e FL2 são apresentados a seguir (Figura 28).

Figura 28 – Material da raspagem da camada biológica no FL1 (Caulim) e FL2 (areia).



Fonte: Dados da pesquisa, 2022.

5.1.6 Avaliação da perda de carga

As leituras dos níveis de água, foram realizadas nas tomadas piezométricas instaladas no corpo de cada FL, com o auxílio da escala em papel milimetrado. Ao longo dos dias de operação pode-se avaliar o comportamento da perda de carga e, como consequência, inferir sobre alguns aspectos dos filtros como a retenção de impurezas e possível necessidade de lavagem. O monitoramento da altura da lâmina d'água através dos piezômetros instalados entre as camadas do leito filtrante do FL1 e FL2 resultou nos gráficos vistos nas Figuras 29 e 30. De acordo com Cescon e Jiang (2020) e Ghisi *et al.* (2019), observações realizadas na carga hidráulica máxima (15cm) e na eficiência da remoção de turbidez são utilizadas como parâmetro para realização da retrolavagem.

Figura 29 - Comportamento da perda de carga no FL1

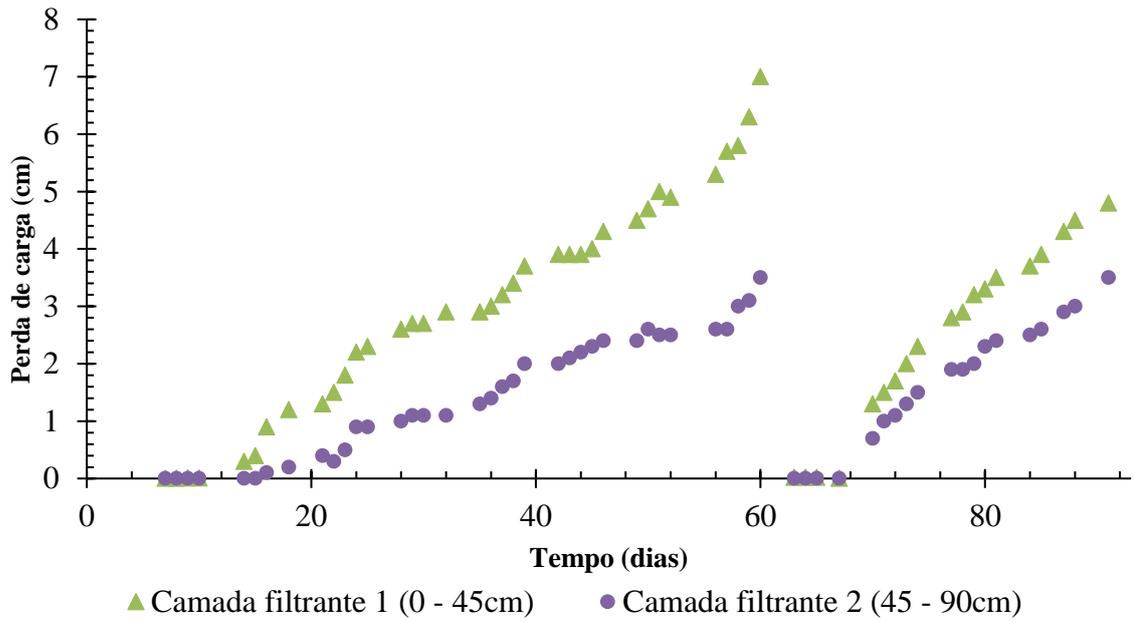
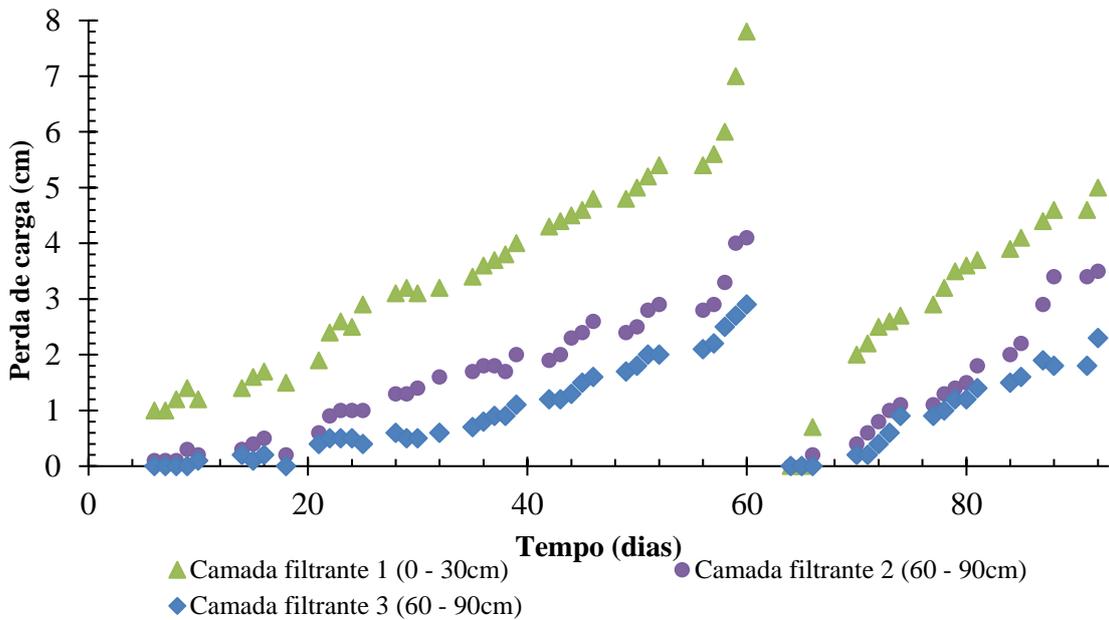


Figura 30 – Comportamento da perda de carga no FL2



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Nos primeiros dias de operação não foram verificados valores de perda de carga que, só se tornaram evidentes a partir do sétimo e sexto dia de operação (FL1 e FL2, respectivamente). Essa condição pode ser atribuída ao fato de que, no começo da operação o meio filtrante encontra-se limpo, desse modo, a perda de carga nesse período é a resistência inicialmente encontrada pelo fluxo através do leito (Cescon e Jiang, 2020).

Outro ponto observado, foi que houve uma pequena diferença entre as perdas de carga na primeira camada de cada FL. Foi verificado aumento mais acelerado da perda de carga na 1ª camada do FL2, uma diferença suave foi observada nos primeiros dias de operação e foi se intensificando ao longo da operação. Conforme Lunardi *et al.* (2022), essa relação pode ser justificada pelo diâmetro efetivo dos grãos, que foram menores na camada do FL2, retendo mais impurezas e conseqüentemente, acelerando a perda de carga.

De forma geral, nos dois modelos (FL1 e FL2) os valores foram mais acentuados nas camadas iniciais (0 – 45cm no FL1 e 0 – 30cm no FL2). A maior perda de carga na camada superficial pode ser atribuída ao mecanismo de filtração por ação de superfície e ao desenvolvimento do *schmutzdecke* que se formou nos centímetros iniciais, se estabelecendo ao longo do tempo de operação (Maciel; Sabogal-Paz, 2020; Ranjan; Prem, 2018; Souza Freitas *et al.*, 2022).

A partir do dia 49º de operação o FL1 começou a apresentar uma perda de carga mais acelerada, por outro lado, essa situação foi observada no FL2 aos 40 dias de operação. No entanto, um fato em comum foi registrado aos cinquenta e três dias de operação, um pico de turbidez na água afluyente (109UT) favoreceu o aumento brusco na perda de carga que permaneceu elevada até os sessenta dias de operação.

Diante disso, verificou-se uma tendência de crescimento acelerado das perdas de carga ao longo do tempo, que ficou evidente aos 60 dias de operação. Neste período, além de elevadas perdas de carga, foram verificadas reduções nas eficiências de remoção de turbidez, fato considerado como um possível final de carreira de filtração. Assim, aos 60 dias de operação realizou-se uma intervenção através da realização da retrolavagem. Deste modo, pode-se dizer que a carreira de filtração tanto no FL1 como no FL2 foi de 60 dias, semelhantes às encontradas nos estudos de Garcia *et al.* (2022) e Medeiros *et al.* (2020), que verificaram intervalos de, em média, 40 a 60 dias.

Nas camadas inferiores, as perdas de carga foram semelhantes no FL1 e FL2 ao longo do período de operação. Na medida em que o sistema era alimentado, impurezas e biomassa eram acumuladas ao longo das camadas mais profundas do leito filtrante, favorecendo o

aumento da perda de carga. No entanto, é importante considerar que, nos dois filtros o aumento da perda de carga ocorreu de forma mais lenta, possivelmente devido à formação e estruturação do *schmutzdecke*, que retém a maior parte dos materiais nos primeiros centímetros do leito.

O resultado da retrolavagem pode ser observado após os 60 dias de operação, quando a perda de carga registrada diminuiu bruscamente. Posteriormente à limpeza os valores de perda de carga em ambos os filtros continuaram a aumentar, dessa vez, em um período mais rápido do que no início da operação. Os primeiros valores após a limpeza foram medidos no terceiro dia de operação (FL1) e no segundo dia foram registrados os primeiros valores de perda de carga para o FL2. A rápida retomada da perda de carga pode ser atribuída à insuficiência da retrolavagem em remover a totalidade da biomassa aderida ao meio filtrante, que pode permanecer acumulada dentro do leito filtrante, justificando o rápido desenvolvimento de perda de carga após o processo de retrolavagem, conforme comentado por Cescon e Jiang, 2020 e De Souza *et al.* (2021).

Apesar de serem utilizados meios filtrantes distintos, as diferenças de perdas de carga encontradas foram razoáveis, a perda de carga máxima atingida foi de 7cm (FL1) e 7,8cm (FL2). Assim, nesta pesquisa, a perda de carga na camada mais superficial de cada filtro lento chegou a corresponder a 63,6% e 52% da perda de carga total no FL1 e FL2, respectivamente.

A influência do caulim na perda de carga pode ser verificada comparando as primeiras camadas dos FLs, em que o FL2 (com camada superficial de areia) atingiu perda de carga máxima ligeiramente superior à do FL1. Sugere-se que a heterogeneidade dos grãos, bem como os diâmetros maiores do caulim induzem a maiores porosidades no leito filtrante (Xie; Wang; Shen, 2022), resultando em menores valores de perda de carga ao longo do tempo.

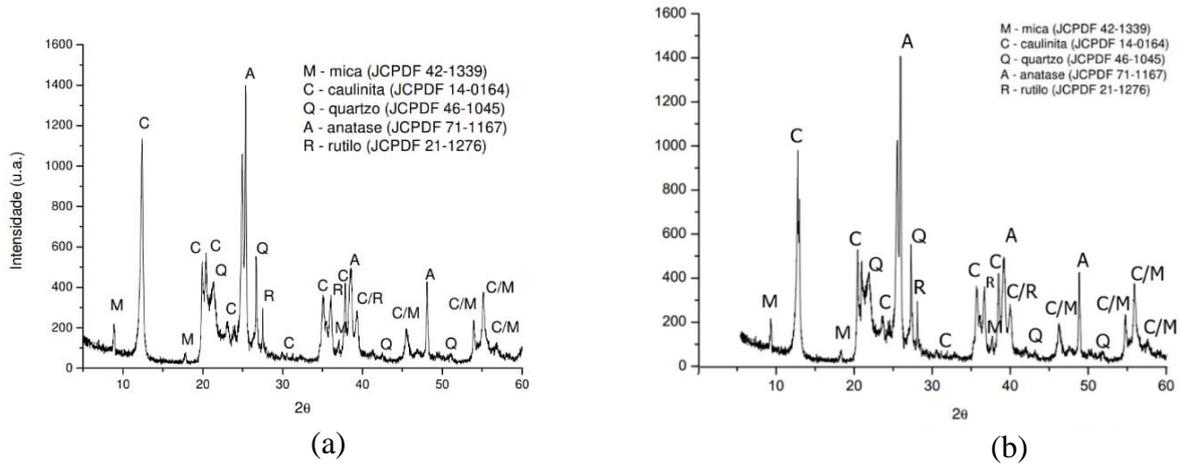
5.2 Etapa de fotocatalise heterogênea

5.2.1 Caracterização das esferas por DRX

As esferas conformadas e aquecidas (conforme detalhado na seção 4.4.2), foram analisadas por DRX e os difratogramas são mostrados nas Figuras 31 e 32. Nos gráficos são evidenciadas a presença dos picos principais para as amostras calcinadas a 400°C e 600°C,

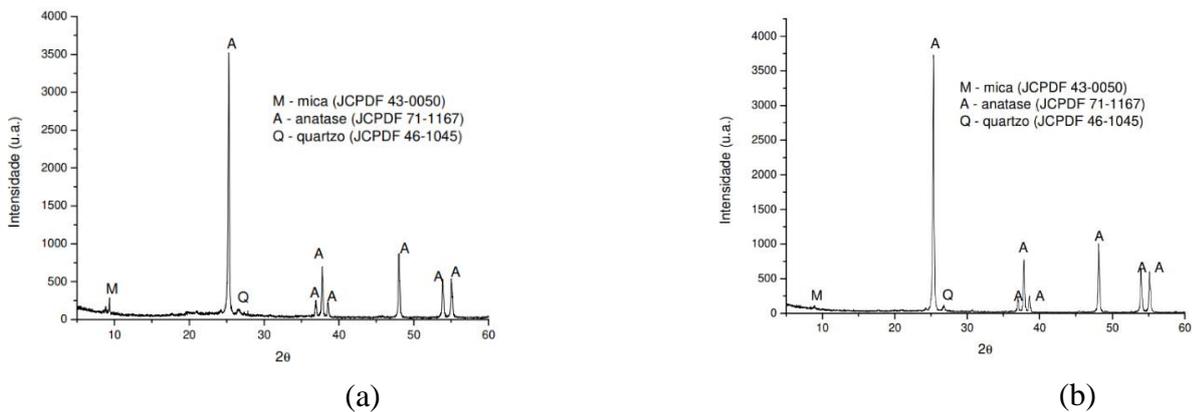
servindo como base para selecionar a melhor temperatura a ser utilizada na confecção das esferas.

Figura 31 – Difratoograma da amostra aquecida a 400°C para 15% (a) e 30% (b) de TiO₂



Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

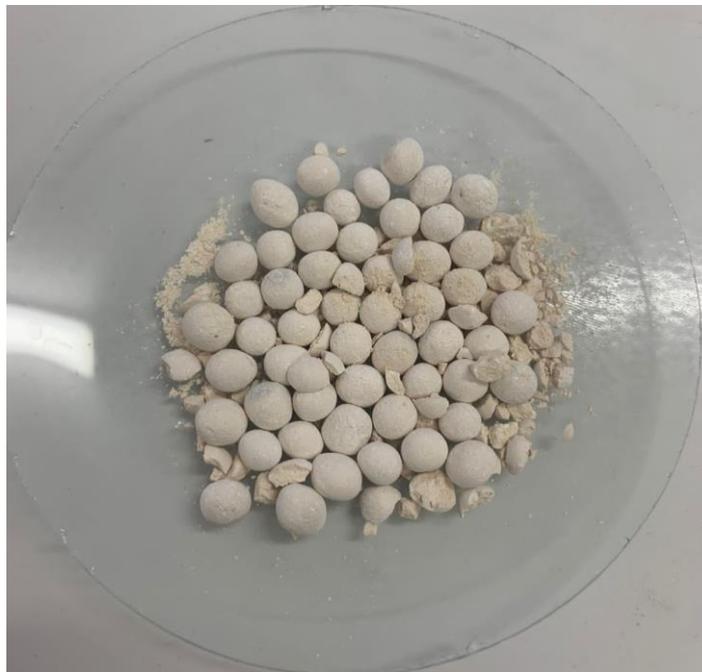
Figura 32 – Difratoograma da amostra aquecida a 600°C para as concentrações de 15% (a) e 30% (b) de TiO₂.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Na amostra tratada a 400°C (Figura 31), além da presença da fase anatase, ocorreu a formação da fase rutilo (JCPDF 21-1276). O primeiro pico característico foi identificado em aproximadamente $2\Theta = 27^\circ$, resultado da ocorrência de uma transição de fases do TiO_2 . Comparando os dois gráficos observa-se que a amostra contendo 30% do TiO_2 apresentou menores picos de caulinita, que podem ter sido influenciados pela presença das fases anatase e rutilo. Desse modo, quanto maior a quantidade de dióxido de titânio adicionado, menor a intensidade dos picos da caulinita (Saleiro *et al.*, 2010). Os picos de mica (JCPDF 43-0050), quartzo (JCPDF 46-1045) e caulinita (JCPDF 14-0164) indicados no gráfico não representam padrão do TiO_2 , e sim, são decorrentes do caulim e argila usados na produção das esferas. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Shi *et al.* (2017) e Damasceno-Junior *et al* (2020), que também sintetizaram o dióxido de titânio com um argilomineral e os picos correspondentes à presença de quartzo foram identificados em aproximadamente $21,1^\circ$ e $26,8^\circ$. Após o processo de calcinação, verificou-se que as esferas apresentaram aspecto quebradiço, conforme apresentado na Figura 33.

Figura 33 – Desprendimento das esferas calcinadas a 400°C.



Fonte: Dados da pesquisa, 2023

Com relação à amostra aquecida a 600°C (Figura 31) pode-se observar um pico com alta intensidade para a fase anatase (JCPDF 71-1167), com o primeiro pico característico em aproximadamente $2\Theta = 25^\circ$. A cristalinidade do material pode ser evidenciada pelo aumento da intensidade dos picos no difratograma, conforme evidenciado no estudo de Gapale e Borse, (2018). Observou-se também que os picos de anatase têm suas intensidades aumentadas conforme o aumento da quantidade de TiO₂ incorporada na síntese.

Comparando as Figuras 31 e 32, observa-se que nas amostras calcinadas a 600°C os picos de mica e quartzo foram menos intensos do que nas amostras calcinadas a 400°C. A redução na intensidade desses picos é característica de amostras aquecidas à elevadas temperaturas (>600°C). Além disso, verificou-se que os picos da caulinita desapareceram devido à desidroxilação da caulinita (Dziewiątka *et al.*, 2023) para formação da metacaulinita amorfa, uma fase menos cristalina. Com a amorfização da caulinita, os picos referentes ao anatase são realçados (Saleiro *et al.*, 2010). Para Lopes *et al.* (2019) essa mudança também pode ocorrer a 500 °C.

Resultados semelhantes foram relatados por Koči *et al.* (2011), ao estudarem uma amostra contendo dióxido de titânio e caulinita calcinada a 600 °C, eles verificaram apenas a presença da fase anatase e a presença em pequenas quantidades de mica e quartzo. Zhang *et al.* (2020) avaliaram os efeitos da calcinação no TiO₂ em diferentes temperaturas e verificaram que, em valores mais baixos (300°C), obtém-se um material amorfo. No entanto, em temperaturas entre 500 e 700°C foram identificados os sinais da fase anatase, sendo que as amostras calcinadas em temperaturas a partir de 600°C, apresentaram o melhor resultado de cristalinidade. Autores como Silva e Alves (2023), Silva, (2021) e Horti *et al.* (2019), também verificaram a presença da fase anatase em temperaturas próximas ou iguais a 600°C.

A imobilização do TiO₂ em cerâmicas calcinadas a temperaturas elevadas (700 a 900 °C), permite preservar a fase anatase, alcançar uma adequada adesão entre o substrato e a camada aplicada e ainda ter alta área superficial (Silva *et al.*, 2018). Ademais, em condições de elevadas temperaturas ocorre maior cristalização da anatase (Dassoler, 2022). Esses fatores podem ser justificados através da dispersão de partículas de dióxido de titânio na superfície dos argilominerais, que é capaz de aumentar a atividade fotocatalítica devido à presença de maior quantidade de sítios ativos e a redução da aglomeração das partículas de TiO₂ (Szczepanik, 2017).

Assim, percebe-se que o aumento da temperatura favorece a atividade fotocatalítica devido ao aumento da cristalinidade das nanopartículas de anatase (Dassoler, 2022). No

entanto, o uso de temperaturas de tratamento muito elevadas, como 800°C, pode favorecer a formação da fase rutilo, consequência da transformação entre as fases polimórficas do TiO₂ (Lopes *et al.* 2019; Silva e Alves, 2023) e a eficiência fotocatalítica pode voltar a reduzir (Dassoler, 2022). O emprego da temperatura de 600°C comprova a existência da fase anatase e reforça o potencial de remoção de toxinas pelas esferas calcinadas a esta temperatura.

5.2.2 Operação e monitoramento do sistema (filtro lento seguido do reator fotocatalítico)

Antes de iniciar a operação da segunda fase o filtro passou pelo período de maturação, que foi definido conforme o tempo que o *schmutzdecke* levou para se estabelecer na primeira etapa (30 dias) e o sistema foi operado conforme descrito no item 4.4.7. Na primeira batelada (B1) foram realizados 10 ciclos do experimento com objetivo de avaliar a eficiência do tratamento na remoção de STX na presença de 15% de TiO₂, enquanto o segundo ciclo avaliou a redução da SXT com as esferas contendo 30%, também por 10 ciclos. Os valores resultantes de cada indicador analisado são apresentados nos *boxplot* a seguir.

Saxitoxina

Apesar das condições variáveis da água bruta, a saxitoxina esteve presente em todas as amostras coletadas (20 dias de operação). Na água filtrada, os valores máximos registrados foram de 0,026 (B1) e 0,011 (B2) e os mínimos 0,006 e 0,005 na B1 e B2, respectivamente. No reator operado na B1, a mediana foi de 0,014 µg L⁻¹ e os valores máximos e mínimos obtidos para a água tratada pelo reator foram de 0,029 e 0,001 µg L⁻¹, respectivamente. Por outro lado, na B2 o valor mediano foi de 0,005, com máximo de 0,011 e mínimo de 0,004 µg L⁻¹ (Tabela 20).

Tabela 20 - Estatística descritiva para STX por concentração de TiO₂ (µg L⁻¹).

B1 15%	AB	FL	R
Mínimo	0,019	0,006	0,001
Máximo	0,039	0,026	0,029
Percentil 25%	0,025	0,010	0,012
Mediana	0,029	0,016	0,014
Percentil 75%	0,033	0,020	0,025

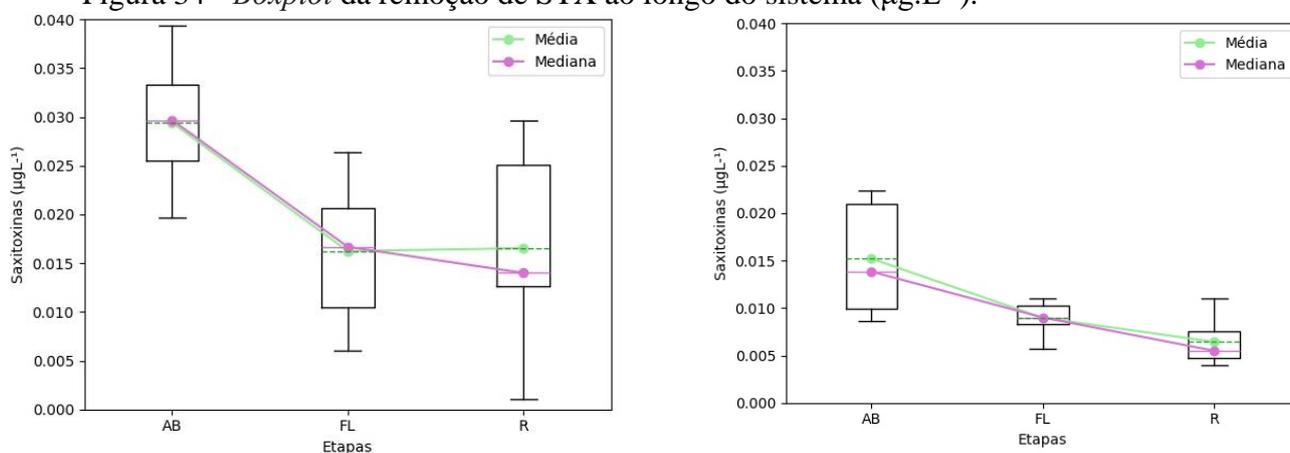
Eficiência de remoção		30%	32%
B2 30%	AB	FL	R
Mínimo	0,008	0,005	0,004
Máximo	0,022	0,011	0,011
Percentil 25%	0,009	0,008	0,004
Mediana	0,014	0,009	0,005
Percentil 75%	0,021	0,010	0,007
Eficiência de remoção		34%	40%

Nota: o cálculo da eficiência de remoção do FL considerou a AB e para a eficiência do reator (R), foram utilizados os dados do FL.

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Notavelmente, nos dois momentos, as concentrações de STX no efluente do reator estiveram abaixo do limite de $3\mu\text{gL}^{-1}$ estabelecido pela legislação brasileira para água potável. Esse resultado demonstra o potencial de aplicação do reator na remoção da saxitoxina, melhorando a qualidade de vida e saúde das pessoas em condições de falta de abastecimento, como ocorre em comunidades isoladas. A Figura 34 apresenta a variação da da STX ao longo do sistema para cada concentração (15% e 30% de dióxido de titânio).

Figura 34 - *Boxplot* da remoção de STX ao longo do sistema ($\mu\text{g.L}^{-1}$).



Fonte: Dados da pesquisa, 2024

De acordo com o *boxplot*, em ambas as etapas ocorreram as reduções dos teores de STX pelo FL e as eficiências de remoção foram 30 e 34% (B1 e B2, respectivamente). Esses resultados são inferiores aos obtidos na primeira fase desta pesquisa (item 4.3.3) e podem estar relacionados ao menor tempo de operação, que influencia na eficiência do tratamento (Terin e Sabogal-Paz, 2019). No entanto, o pré-tratamento com a filtração lenta reduz a

ocorrência de lise celular no reator através da remoção de células de cianobactérias (Pinho *et al.*, 2015; Verma *et al.*, 2023), tornando-se uma etapa imprescindível para alcançar bons resultados.

O reator também promoveu a redução da STX em ambas as bateladas, indicando uma boa atuação das esferas na remoção da cianotoxina. Reduções mais expressivas foram obtidas no reator operado com a concentração de 30%, atingindo uma eficiência de remoção de 39%, ao passo que o reator contendo esferas com 15%, alcançou uma remoção de 32%. Comparando estatisticamente os dois tratamentos (15% e 30%), foi constatado que houve diferença significativa.

Os resultados sugerem que a degradação da toxina é acelerada com o aumento da concentração de TiO₂, o que pode ser explicado devido a maior concentração de área superficial promovida pelo aumento do catalisador, que favorece a taxa de degradação (Baird, 2023; Chen *et al.*, 2015; Pestana *et al.*, 2015; Silva, 2022). Além da degradação, a adsorção no catalisador também pode ser responsável pela remoção da cianotoxina. Em processos fotocatalíticos o aumento do número de locais de adsorção, é proporcional ao aumento da concentração do catalisador até um certo limite (Almeida e Lied, 2023; Schneider e Bláha, 2020).

Outros estudos analisaram a remoção de STX por fotocatalise usando tempos de exposição similares ao adotado nesta pesquisa (3 minutos) e verificaram que após 2 minutos de exposição à radiação foram observadas remoções e durante os primeiros 4 min de irradiação na presença de TiO₂, foi observada uma diminuição de 10 vezes na toxina (Kaminski *et al.*, 2021). Boas remoções utilizando baixos tempos de exposição também foram relatadas no estudo de Pestana *et al.* (2015), em que o reator removeu rapidamente (cerca de 10 min) a cianotoxina. Por outro lado, no estudo de Jørgensen *et al.* (2022) foram relatados valores de eficiência inferiores aos desta pesquisa (13% a 17% de remoção de STX), usando maior tempo de exposição à radiação solar (4 - 8h de exposição).

Analisando o tratamento do sistema como um todo, as eficiências medianas obtidas foram de 52% para a primeira batelada e 64% na segunda batelada. A eficiência máxima obtida pelo reator na B1 foi de 85%, sob condições de temperatura de 43°C, ausência de chuva e radiação 714,2 W/m². No segundo momento de operação, o reator apresentou a máxima eficiência (95%) sob condições de temperatura de 48°C, ausência de chuvas e radiação solar 880 W/m². As eficiências máximas coincidiram com a máxima temperatura

verificada na água tratada pelo reator, corroborando com o estudo de Mohamed *et al.* (2023) em que a taxa de biodegradação da STX aumenta com a temperatura.

O processo de fotocatalise se mostrou favorável à remoção da STX, especialmente considerando as baixas concentrações tipicamente encontradas em corpos hídricos. Pôde-se verificar que a imobilização do dióxido e titânio em esferas compostas por argila e caulim, tem potencial para remover a saxitoxina. As remoções, comumente, são relacionadas à maior área superficial (Deng; Zhang e Geng, 2018; Zhang *et al.*, 2018), maior quantidade de sítios ativos e a redução da aglomeração das partículas de TiO₂ (Dlamini, Maubane-Nkadimeng e Moma, 2021; Szczepanik, 2017), que são promovidas por esses materiais. Assim, a redução dos teores de toxina na água para consumo humano, reduz o risco de contaminação devido ao consumo prolongado de água contaminada.

De forma geral, as diferenças observadas entre os FL nas duas etapas da pesquisa estiveram relacionadas principalmente à qualidade da água bruta. Isto indica que, em relação ao alcance dos indicadores de qualidade da água esperados, os filtros apresentaram desempenhos semelhantes entre si, apesar da diferença entre os tempos de operação. Além disso, como pré-tratamento, proporcionou remoções da STX justificando sua aplicabilidade. Diante da concentração do fotocatalisador que foi empregada, foi possível evidenciar que o aumento do TiO₂ resultou em uma remoção mais eficiente da STX após a etapa de filtração, sugerindo que a oxidação da cianotoxina foi um mecanismo eficaz durante a etapa fotocatalítica (Fosso-Kankeu e Mishra, 2017).

pH

Os valores mínimos e máximos na água tratada pelo FL variaram de 7,00 a 7,43 na B1 e de 7,13 a 7,66 na B2, com valores medianos de 7,23 (B1) e 7,36 (B2). No reator, a mediana na B1 foi de 8,33, evidenciando a elevação do pH. Por outro lado, o comportamento na B2, foi concernente à redução do pH, com valores medianos de 7,31 (Tabela 21).

Tabela 21 - Estatística descritiva para o pH.

15%	AB	FL	R
Mínimo	6,86	7,00	7,90
Máximo	7,56	7,43	8,66
Percentil 25%	7,03	7,20	8,15

Mediana	7,06	7,23	8,33
Percentil 75%	7,33	7,35	8,48
30%	AB	FL	R
Mínimo	6,93	7,13	7,26
Máximo	7,56	7,66	7,40
Percentil 25%	7,00	7,26	7,26
Mediana	7,33	7,36	7,31
Percentil 75%	7,34	7,49	7,33

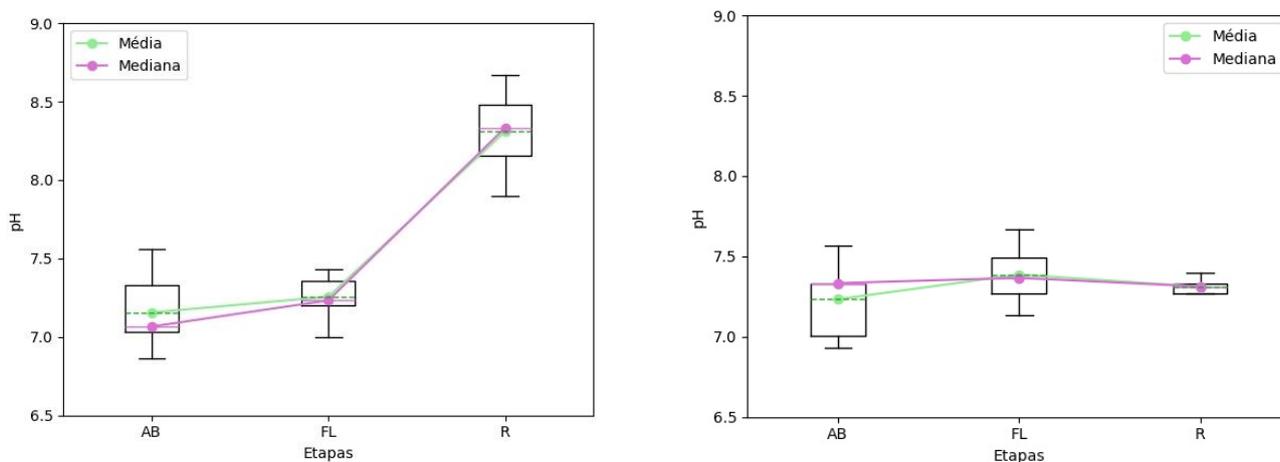
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Comparando estatisticamente as duas bateladas, não foram identificadas diferenças significativas entre os valores de pH medidos nas amostras do FL (B1 e B2). Por outro lado, no reator os resultados obtidos apresentaram diferenças estatísticas.

As amplitudes interquartis calculadas para o FL foram baixas 0,43 (B1) e 0,53 (B2), indicando menor dispersão dos dados. No reator os valores também determinaram baixas amplitudes (0,76 e 0,14, na B1 e B2 respectivamente), no entanto, na primeira batelada os resultados obtidos pelo R estiveram mais dispersos. Esses resultados podem ser visualizados com maior clareza na Figura 35.

Figura 35– *Bloxplot* para o pH ao longo do sistema.

Fonte: Dados da pesquisa, 2024



Em ambas as bateladas, o filtro lento apresentou comportamento semelhante ao identificado na primeira fase de operação (filtração lenta), resultando no aumento do pH da

água filtrada. Conforme explicado no tópico 4.3.3 acerca da operação dos FL, essa condição pode estar relacionada à lixiviação do meio filtrante (Calixto *et al.*, 2020; Souza Freitas e Sabogal-Paz, 2021) e ao aumento da produtividade primária, que, normalmente provoca aumento nessa variável (Marcante *et al.*, 2018).

Ainda que os tratamentos pelo reator (B1 e B2) tenham apresentado diferenças significativas, foi observado que os valores indicaram um meio reacional básico ($\text{pH} > 7,00$), o que contribui para uma taxa de degradação da STX mais acelerada devido à maior produção de radicais hidroxilas (Brito e Silva, 2012; Rahmani-Aliabadi e Nezamzadeh-Ejhieh, 2018) e a sua instabilidade em meio básico, que também proporciona uma decomposição mais rápida da toxina (Leal e Cristiano, 2022).

Estudos da influência do TiO_2 na atividade fotocatalítica indicam que as partículas de dióxido de titânio em condições neutras ou básicas, apresentam morfologia uniforme com baixa aglomeração, proporcionando um aumento na área superficial do catalisador, favorecendo o tratamento fotocatalítico (Mishra, Mehta e Basu, 2018). No entanto, espera-se que as condições sejam ligeiramente básicas, pois pH superior a 8,8 pode ser prejudicial (Serrà, 2021).

Em todas as etapas do sistema, os resultados encontrados são condizentes com valores de pH estabelecidos pelo padrão de potabilidade brasileiro (pH entre 6 e 9) (Brasil, 2021). Alguns estudos consideram o pH de 6 a 9 ideal para o desenvolvimento de cianobactérias (Guo *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2020). No entanto, no que diz respeito à remoção da STX por fotocatalise, pH básicos são mais indicados para alcançar, juntamente com outros parâmetros, uma remoção mais efetiva da STX (Vilar e Molic, 2020).

Os resultados encontrados nessa pesquisa foram semelhantes ao estudo de Rorar (2022), que avaliando a degradação da STX através do uso do carvão ativado em pó, verificou que em níveis mais elevados de pH (meio básico) foram removidos de 46 a 76% da STX.

Turbidez

Durante a operação da primeira batelada, a turbidez mediana da água tratada pelo FL foi de 1,47 NTU, enquanto no reator foi alcançado o valor de 1,93 NTU. Ao longo do sistema na segunda batelada, os valores medianos de turbidez foram de 0,99 para o FL e 1,42 para o reator. Com relação à água bruta, os valores máximos estiveram de acordo com o

recomendado para águas tratadas por filtros lentos (abaixo de 10NTU) (Sabogal-Paz *et al.*, 2020; Veras e Di Bernardo, 2008) (Tabela 22).

Tabela 22 - Estatística descritiva para o comportamento da turbidez (NTU).

15%		AB	FL	R
Mínimo		1,16	0,97	1,76
Máximo		8,36	2,32	2,30
Percentil 25%		2,10	1,07	1,83
Mediana		3,00	1,47	1,93
Percentil 75%		5,09	2,03	2,06
Eficiência de remoção			51%	-
30%		AB	FL	R
Mínimo		5,76	0,89	1,06
Máximo		8,90	1,56	2,73
Percentil 25%		6,97	0,91	1,25
Mediana		7,69	0,99	1,42
Percentil 75%		7,90	1,18	1,94
Eficiência de remoção			87%	-

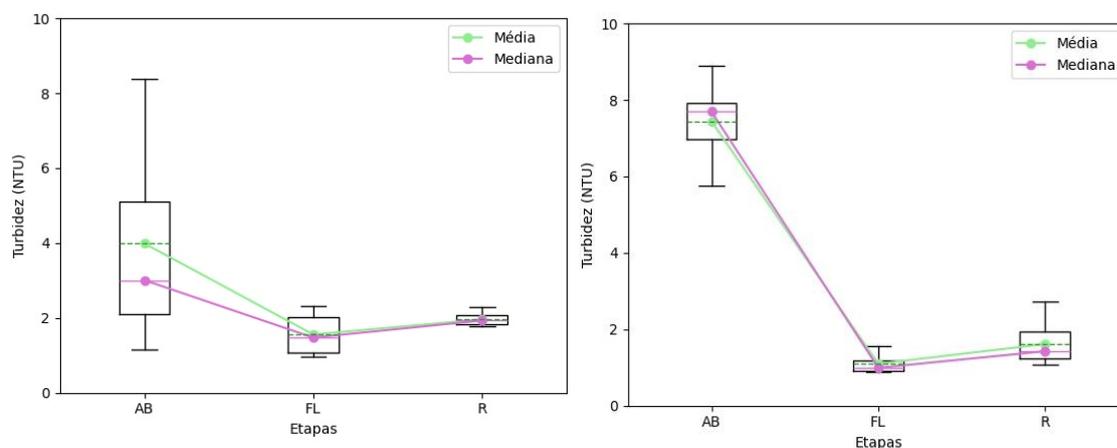
Nota: o cálculo da de remoção do FL considerou a AB e para a eficiência do reator, foram utilizados os dados do FL.

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Os valores de turbidez da água filtrada atenderam ao valor máximo de 1 NTU, estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021 (Brasil, 2021), em 30% das amostras na B1 e em 60% das amostras na B2. No reator, esse limite não foi atingido em nenhuma amostra coletada durante o período de operação. No entanto, considerando que a água potável deve estar em conformidade com o padrão organoléptico de potabilidade atendendo ao limite de 5NTU (Brasil, 2021), 100% das amostras (no filtro e reator), obedeceram ao estabelecido.

O estudo de Chauque *et al.* (2021) reforça os resultados obtidos nesta pesquisa, corroborando com o padrão de turbidez de 5 NTU que, segundo os autores, é satisfatório em muitos sistemas de tratamento de água para comunidades isoladas. A Figura 35 apresenta a variabilidade deste parâmetro ao longo do sistema.

Figura 35 - *Boxplot* da turbidez ao longo do sistema



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Os boxplot de cada batelada apresentaram comportamentos semelhantes ao longo das fases do sistema, com remoções obtidas na etapa de filtração e incrementos verificados na água tratada pelo reator. Os gráficos também apresentam a dispersão dos dados, no FL a amplitude interquartil na B1 (1,35) foi superior à amplitude da segunda batelada (0,67) e tais diferenças podem ser atribuídas à variabilidade da água bruta, que interfere no tratamento pelo FL. No reator, as amplitudes foram de 0,54 e 1,67 para a B1 e B2, respectivamente.

Analisando a etapa concernente ao reator, não foram encontradas diferenças estatísticas, podendo ser inferido que o aumento da carga do catalisador (30%) não interferiu no aumento da turbidez, conforme relatado por Gogate e Pandit (2004). Esse resultado sugere que os incrementos de turbidez podem ser atribuídos às condições no preparo das esferas (especialmente na etapa de recobrimento) (Camacho-González *et al.*, 2022) e operação do reator, que ocasionaram desprendimento de partículas que foram verificadas na água tratada.

Com relação às eficiências de tratamento, as remoções alcançadas pelo FL foram de 51 e 87% na B1 e B2, respectivamente (Tabela 22) e foram inferiores aos resultados obtidos na primeira etapa desta pesquisa. No entanto, a eficiência da filtração lenta na redução da turbidez é relatada com frequência na literatura (Agrawal, Sharma e Sharma, 2020; Freitas *et al.*, 2021; Shigeoka *et al.*, 2017) e por vezes associada ao desenvolvimento do *schmutzdecke*, que favorece maiores reduções ao longo do tempo (Pompei *et al.*, 2022), conforme discutido na seção 3.6 deste trabalho.

Em contrapartida, na água tratada pelo reator foram verificados incrementos em 80% (B1) e 90% (B2) das amostras, o que pode estar relacionado às partículas do catalisador introduzidas ao meio pela presença do sólido (Gogate e Pandit, 2004). E embora os incrementos não tenham sido expressivos, Deemter *et al.*, (2022) consideram que esses acréscimos interferem negativamente no processo de fotocatalise. Os estudos de Ali *et al.* (2022) e Chauque *et al.* (2021) que também estudaram a influência da turbidez na fotocatalise, concordam com a necessidade da redução desse parâmetro para garantir a eficiência do processo, visto que as partículas de TiO₂ dispersam a luz e o excesso de catalisador nas suspensões impedirá a penetração da luz solar.

Os resultados encontrados nesta pesquisa divergiram dos estudos de Agudelo *et al.* (2018) e Nascimento *et al.* (2020), que utilizando reatores fotocatalíticos obtiveram remoções de turbidez no efluente final do reator, atingindo valores de 60% de remoção e média de 0,65NTU respectivamente. Durante a operação quase todas as amostras apresentaram incremento (80% na B1 e 90% na B2) e as demais conseguiram reduzir a turbidez, divergindo também dos resultados mencionados no trabalho de Rosa e Silva (2022) que, usando sistema de filtração lenta com pós-tratamento por radiação solar, verificaram que nas amostras do reator não houve incremento, sendo mantido o valor obtido pelo filtro lento.

Percebe-se, portanto, que comumente a literatura relata remoções de turbidez em processos fotocatalíticos. No entanto, apesar dos incrementos identificados durante a operação, os baixos valores de turbidez sugerem um desprendimento mínimo, especialmente nos últimos dias de operação, quando foram registrados os maiores incrementos (2,4 e 2 NUT, na B1 e B2 respectivamente), indicando um maior desgaste nas camadas de TiO₂ ao final do tempo de operação.

Temperatura

A temperatura da água bruta variou de 26,9 a 34,40°C na B1 e de 20,9 a 34,50°C na B2, ao passo que a temperatura da água filtrada variou entre 29,40 e 35,5°C no primeiro momento e, na B2, o valor mínimo registrado foi de 24°C enquanto a temperatura máxima registrada foi de 34,50 °C. Como esperado, os dados das amostras do reator foram superiores aos observados no FL, como pode ser observado na Tabela 23.

Tabela 23 - Estatística descritiva para Temperatura (°C)

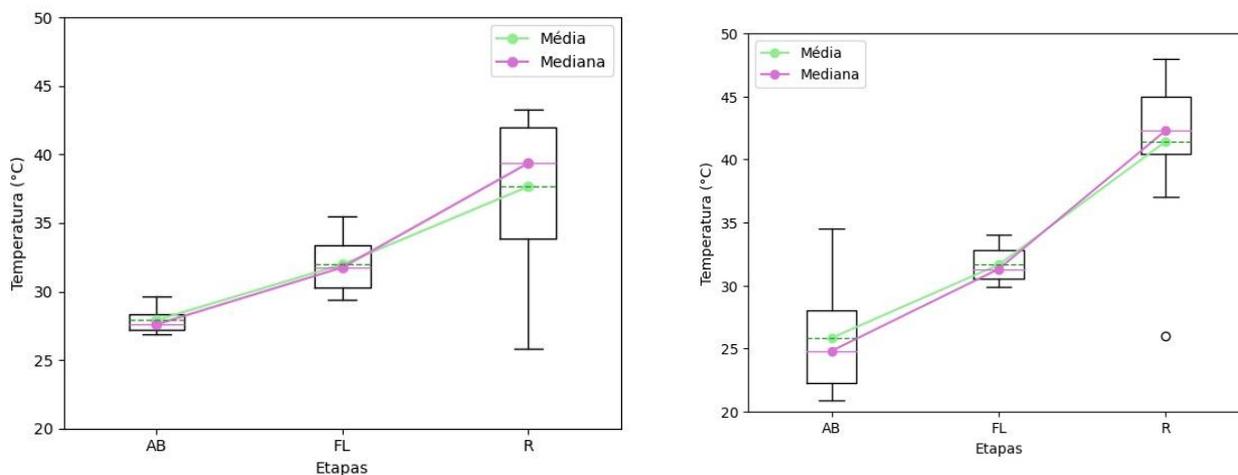
15%		AB	FL	R
Mínimo		26,90	29,40	25,80
Máximo		29,60	35,50	43,30
Percentil 25%		27,22	30,25	33,87
Mediana		27,60	31,75	39,35
Percentil 75%		28,35	33,35	41,97
30%		AB	FL	R
Mínimo		20,90	24,00	36,00*
Máximo		34,50	34,00	48,00
Percentil 25%		22,25	30,12	41,30
Mediana		24,80	31,30	43,00
Percentil 75%		28,05	32,81	45,00

Nota: *o menor valor da temperatura da água no reator (B2) foi 26°C, considerado como outlier

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Em termos medianos, ao longo do sistema os valores na B1 foram de 27,9, 31,75 e 39,35 °C (AB, FL e R, respectivamente), evidenciando o aumento da temperatura ao longo do sistema. O mesmo comportamento foi identificado na B2, em que as medianas foram de 24,80, 31,30 e 43°C (AB, FL e R, respectivamente). Os resultados acerca da variabilidade da temperatura podem ser observados na Figura 36.

Figura 36 – *Boxplot* da temperatura ao longo do sistema



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

As amostras de água bruta na B2 tiveram valores mais dispersos quando comparado a AB na B1, refletindo nas amplitudes de 13,6 e 7,5, respectivamente. A menor variabilidade encontrada nos dados da B1 pode favorecer a atividade de organismos da camada biológica. No entanto, sugere-se que a variabilidade apresentada nas amostras da segunda batelada não causa influência significativa no tratamento, visto que não houve mudanças extremas de temperatura (Arnold *et al.*, 2016).

As amostras de água filtradas (B1 e B2) não apresentaram diferenças estatísticas entre si e possuíam temperatura ligeiramente superior às da água bruta, além de amplitudes com valores de 6,1 e 10,5 na B1 e B2, respectivamente. O aumento da temperatura em filtros lentos sugere ocorrência da atividade biológica e conseqüentemente, o amadurecimento da *schmutzdecke* (Ranjan; Prem, 2018). Ao longo da operação, não foram registradas condições extremas de temperatura, fator que também contribui para o bom desempenho do filtro, visto que a ocorrência de temperaturas muito altas e muito baixas reduzem a eficiência do FL (Arnold *et al.*, 2016; Freitas *et al.*, 2022). Resultados semelhantes foram encontrados por Santos, Lima e Michelan (2020), que verificaram aumento da temperatura após a água passar pelo filtro lento.

De acordo com o *boxplot* do reator, a amplitude calculada para esta etapa do tratamento foi de 17,5 (B1), sendo evidenciada a elevada amplitude pela altura da caixa (Figura 36). Por outro lado, no segundo momento, considera-se uma menor dispersão dos dados e uma amplitude de 12.

Observando o *boxplot* do reator, percebe-se um aumento considerável na temperatura em relação a água filtrada em ambas as bateladas. Ao longo dos ciclos de operação, 80% das amostras (B1) apresentaram aumento da temperatura ao passar pelo reator, já no segundo momento (B2), em 100% das amostras foram registrados aumento desse parâmetro. Aplicando o teste estatístico foi evidenciado que os tratamentos possuem diferenças significativas entre os valores de temperatura medidos nas amostras de cada batelada. Tais diferenças podem ser atribuídas ao evidenciado no estudo de Sarmiento *et al.* (2021), que as variações de temperatura são constantemente influenciadas por fontes de radiação, como a radiação solar.

Nesse sentido, interferências diárias ocasionadas pelas condições climáticas, como as flutuações diárias e horárias de irradiação solar e temperaturas podem interferir na dinâmica do reator (Mueses *et al.*, 2021). A exemplo das condições de nebulosidade

observadas nos dias em que a água tratada pelo reator apresentou as menores temperaturas, que foram de 25°C (B1) e 26°C (B2). Nos demais dias de operação, os valores apresentaram uma tendência de elevação, atingindo os valores máximos de 43,3 e 48°C, na B1 e B2 respectivamente.

Os resultados sugerem que o reator atingiu os resultados esperados para esse parâmetro, sendo semelhante ao trabalho de Bernal *et al.* (2022) que avaliaram o processo de fotocatalise com dióxido de titânio utilizando um reator solar composto por dois tubos de vidro conectados entre si e observaram aumentos da temperatura na água tratada pelo reator, atingindo valores de até 35,6°C. O trabalho de Teixeira e Canela (2007) avaliou um reator fotocatalítico contendo 4 tubos de borosilicato (1m cada) e com tempo de detenção maior que o adotado nesta pesquisa (14min), os autores também evidenciaram o aumento da temperatura, que atingiu valores de até 38°C.

O aumento da temperatura é evidenciado na literatura como limitante da ocorrência de STX no meio, estudos mostram que a temperatura pode alterar significativamente o total de STX, principalmente em temperatura elevadas (> 30°) (Kim *et al.*, 2021; Mesquita *et al.*, 2019).

Algumas espécies de STX exibem respostas diferentes quando submetidas a diferentes combinações de luz e temperatura, refletindo a variabilidade intraespecífica para cada cepa (Mesquita *et al.*, 2019). Além disso, na remoção de contaminantes, o tempo de exposição é outra variável que deve ser considerada juntamente com a temperatura. A relação entre essas duas variáveis mostra que é possível atingir maiores reduções com menor tempo de exposição associado a elevadas temperaturas. Por outro lado, menores temperaturas podem alcançar boas remoções em um período mais longo (Rajkhowa, 2020).

A eficiência de remoção foi superior à obtida no estudo de Jørgensen *et al.* (2022), que avaliaram os efeitos da radiação solar na liberação e degradação de STXs e constataram que a exposição à luz solar natural causou a degradação de STX extracelular, sendo observada uma redução de 13 a 17% na água filtrada após a exposição à luz solar natural.

Clorofila

Os resultados obtidos após o monitoramento das duas bateladas do experimento estão descritos na Tabela 24. No FL os valores medianos foram de 8,05 e 6,90 µg. L⁻¹ para B1 e B2, respectivamente. No reator, a primeira batelada obteve um valor mediano de 7,10 e a segunda batelada foi de 7,50 µg. L⁻¹. A concentração mediana ao longo da operação, no

entanto, variou de 6,65 a 9,16 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (FL-B1) e 6,13 a 9,33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (FL-B2). No reator, a primeira batelada teve o mínimo registrado de 6,13 e o máximo 9,33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. O mesmo comportamento foi observado na B2, com concentração mínima no reator de 5,36 e máxima de 10,70 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

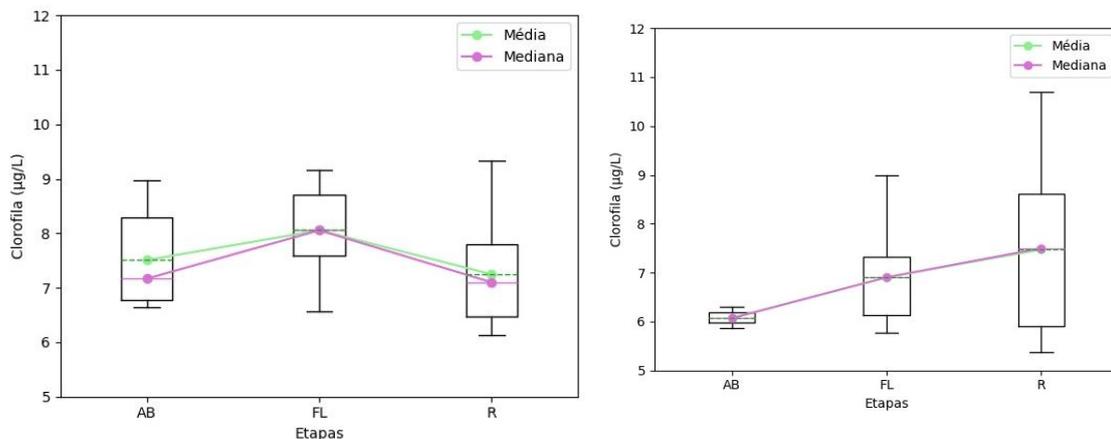
Tabela 24 - Estatística descritiva para Clorofila-a ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

15%	AB	FL	R
Mínimo	6,63	6,56	6,13
Máximo	8,96	9,16	9,33
Percentil 25%	6,78	7,58	6,47
Mediana	7,16	8,05	7,10
Percentil 75%	8,28	8,70	7,80
Eficiência de remoção (%)		-	11,85
30%	AB	FL	R
Mínimo	5,86	5,76	5,36
Máximo	6,30	9,00	10,70
Percentil 25%	5,97	6,12	5,90
Mediana	6,06	6,90	7,50
Percentil 75%	6,18	7,33	8,61
Eficiência de remoção (%)		-	-

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

De acordo com os testes estatísticos, houve diferença significativa nas remoções de clorofila-a entre os dois momentos de operação do FL. No entanto, para as diferentes configurações do reator (concentração 15% e 30%) não foram encontradas diferenças estatísticas. Na Figura 37 é apresentada a variação da clorofila-a ao longo do sistema.

Figura 37 – *Boxplot* para Clorofila-a



Fonte: Dados da pesquisa, 2024

Observando os valores do *boxplot*, verifica-se que os teores de clorofila aumentaram na água tratada pelo FL (em ambos os momentos de operação), tal comportamento foi semelhante ao discutido no tópico 4.3.3 deste trabalho e pode estar relacionado ao longo período de pausa, que favorece o contato da biota com os nutrientes (Marcante *et al.*, 2018).

Pode-se observar que na primeira batelada, o reator favoreceu a remoção da Chl-a (eficiência de remoção 11,85%). Esse resultado indica, principalmente, a ocorrência de dano/estresse oxidativo induzido por espécies reativas de oxigênio (ROS) (Imtiaz *et al.*, 2024; Middepogu *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2019) que ocasionam a degradação de componentes do pigmento de algas, como clorofila- *a* (Chang *et al.*, 2015), mediada pela atuação das esferas de argila/caulim/TiO₂.

Assim, a redução nos teores de Chl-a pode ser explicada pela ação das partículas do TiO₂, que pode danificar a integridade da membrana celular e dificultar as trocas de substâncias entre a célula e o ambiente, suprimindo a atividade fotossintética, o crescimento e a reprodução (Huang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2021a). Outros estudos que avaliaram a remoção de clorofila utilizando reatores fotocatalíticos, também verificaram que durante o processo de oxidação ocorre alterações na morfologia das células das algas e cianobactérias (Fan *et al.*, 2024; Metzler *et al.*, 2011).

Com relação ao aumento da Chl-a verificado na B2, sugere-se que foi favorecido pelas elevadas temperaturas (>40°C) da água (Cloern *et al.* 2014; Lürling *et al.*, 2018). A

máxima concentração de Chl-a foi verificada na B1 (9,33 $\mu\text{g. L}^{-1}$) quando os valores de temperatura da água e radiação solar foram de 41,6°C e 994 W/m², respectivamente. Já a produtividade mínima foi de 6,13 $\mu\text{g. L}^{-1}$ e, neste mesmo dia, a temperatura da água foi 33,4°C e a radiação solar 130 W/m². Na B2, a Chl-a apresentou a concentração máxima de 10,70 $\mu\text{g. L}^{-1}$ e os valores de temperatura e radiação solar medidos foram de 47,2°C e 950 W/m². O valor mínimo registrado (5,36 $\mu\text{g. L}^{-1}$) e, neste dia, os valores de temperatura (37°C) e radiação solar (630 W/m²), foram mais baixos.

Assim, as variações nos valores de clorofila-a (Tabela 24) ajudaram a embasar a dinâmica da produtividade da biomassa no reator, sendo possível inferir sobre as condições de crescimento ou decaimento da biomassa algal no sistema. Em ambas as bateladas foi observada uma relação proporcional entre a Chl-a e os parâmetros acima mencionados, e essas influências também foram relatadas em outros estudos que consideram o aumento na temperatura da água (Lürling *et al.*, 2018) e radiação solar (Arcila; Buitrón, 2017; Rastogi *et al.*, 2020), favoráveis ao aumento no teor clorofila- a.

Os resultados encontrados nesse estudo foram semelhantes ao trabalho de Nascimento *et al.* (2020) e Park e Craggs (2011), que obtiveram valores médios de 7,5 e 7,0 mg.L^{-1} , respectivamente. Com relação aos incrementos identificados, Albuquerque *et al.* (2022) avaliaram a degradação da STX em sistemas convencionais seguidos de fotocatalise e verificaram que os efluentes das amostras com saxitoxina (SXT) apresentaram as maiores taxas de incremento (Cha-a/dia) com valores variando entre 1,27 e 1,76 $\mu\text{g. L}^{-1}$.

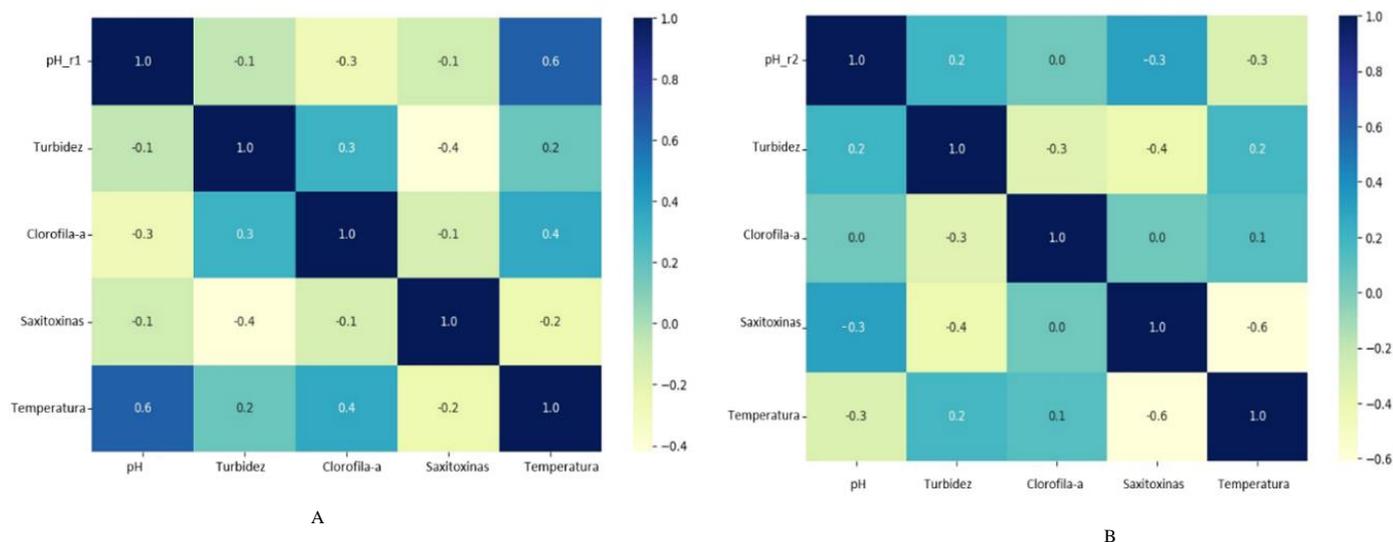
Por outro lado, foram divergentes dos resultados obtidos por Abdala Neto e Dantas (2019), que verificaram uma redução substancial nos teores de Chl-a (remoção média de 91.94%) e Zhou *et al.* (2005) que estudaram o efeito do TiO₂ na inibição de cianobactérias e verificaram uma queda na produção de clorofila após a exposição à luz solar. Outros estudos que empregaram reatores fotocatalíticos e a radiação solar utilizando como fotocatalisadores como Ag₃VO₄/BiVO₄ (Fan *et al.*, 2024), MoS₂@ZIF-67/TiO₂ (Wei *et al.*, 2024) e Ag₂MoO₄/TACN@LF (Fan *et al.*, 2023), também encontraram boas remoções de clorofila chegando até 99%. No entanto, cabe destacar que todas as remoções citadas foram obtidas em maiores tempos de exposição à radiação solar, variando de 2 a 4h de exposição, sendo considerados tempos bem superiores ao empregado nesta pesquisa (3minutos).

5.2.2 Correlações entre as variáveis ambientais

Analisando os gráficos *boxplot* (Figuras 34 a 37), observa-se que a ocorrência de saxitoxinas parece depender não apenas da taxa de divisão celular das cianobactérias, mas também, das variáveis ambientais avaliadas nesta pesquisa, que devem ser examinadas considerando a atuação de fatores sinérgicos (Jeon *et al.*, 2024). Assim, neste tópico, buscou-se verificar os efeitos de cada parâmetro na variação da STX, sendo dado enfoque ao comportamento das variáveis ambientais no reator fotocatalítico.

A partir dos mapas de calor gerados (Figura 38a e 38b), foram identificadas na B1 correlações da STX com a clorofila-a, turbidez, pH e com a temperatura da água. Paralelamente, na B2, o único parâmetro que não apresentou correlação com a SXT foi a clorofila-a. As correlações encontradas são semelhantes ao exposto no estudo de Haider *et al.* (2017), que aponta fortes indícios de correlação dessa toxina com a radiação solar, temperatura da água e o pH.

Figura 38 - Mapa de calor mostrando coeficientes de correlação de Pearson entre concentrações de STX e as variáveis ambientais no reator com esferas contendo 15% (a) e 30% (b)



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

As correlações encontradas para STX e temperatura foram de 0,2 (B1) e 0,6 (B2), ambas negativas. Assim, o controle da STX no reator pode estar relacionado à temperatura, uma vez que as maiores remoções ocorreram quando a temperatura da água estava acima de

30°C. Uma associação entre os teores de STX e elevadas temperaturas da água foi relatada no estudo de Kim *et al.* (2021), que mostraram o decaimento da toxina em temperaturas acima de 30 ° C. Além disso, uma correlação negativa entre esses dois parâmetros também foi identificada nos estudos de Jeon *et al.* (2024), Casali *et al.* (2017) e Maileht *et al.* (2013).

Durante a operação do sistema, os maiores valores de temperatura estiveram associados aos menores valores de saxitoxina, a exemplo da maior temperatura registrada na B2 (48°C) que correspondeu ao dia em que foi verificada a menor concentração da STX (0,004 µg L⁻¹). Ainda na segunda batelada, no terceiro dia de operação a temperatura da água foi de 26°C e, neste dia, a concentração de STX foi de 0,11 µg L⁻¹ correspondendo ao maior valor medido durante a operação. Na B1 os resultados também demonstraram a mesma relação, com destaque para o dia em que o sistema apresentou maior eficiência de remoção sob condições de temperatura 43°C e radiação 714,2 W/m². Os resultados apontam que condições em que a radiação e a temperatura são altas (>30°C), não favorecem crescimento dessa cianotoxina (Mesquita *et al.*, 2019).

Além disso, outros trabalhos que avaliaram a remoção de saxitoxina verificaram maiores taxas de degradação em temperaturas mais elevadas como 30°C (Mohamed *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2022), 32,8°C (Kovács, Présing e Vörös, 2016) e 35°C (Saker e Griffiths, 2019). Paralelamente, o estudo de Casero *et al.* (2014) comparou culturas a 25°C com culturas expostas a 15°C, e verificaram que a produção de STX por célula foi maior nas amostras com temperatura mais baixa. Resultados obtidos em outros trabalhos corroboram com essa hipótese e verificaram que a exposição a temperaturas mais baixas, como 20°C (Beers, 2020), 23°C (Cires *et al.*, 2017) e 15° (Casero *et al.*, 2014) resultou em maiores concentrações de STX.

Nesta pesquisa observou-se que as temperaturas mais favoráveis ao decaimento de STXs são mais elevadas (>30°C), devendo ser considerado também o sinergismo com outras variáveis, como a radiação solar. E em condições de temperatura baixa (<25 °C), a STXs responderam de forma diferente, apresentando um aumento na concentração, corroborando com Leal e Cristiano (2022) que a temperatura afeta significativamente a estabilidade dessa toxina.

Entre a saxitoxina e o pH, o coeficiente de correlação de Pearson foi negativo em ambas as bateladas (Fig 38a e 38b). Estando esses dois parâmetros inversamente correlacionados, sugere-se que o pH limitou a ocorrência da STX à medida que foi constatada sua elevação, conforme identificado no estudo de Casali *et al.* (2017). A

interferência dessa variável na STX é relatada devido ao seu impacto na estabilidade (que é maior em meio ácido, pH 3-4) e toxicidade, tornando-a altamente vulnerável a alterações de pH (Leal e Cristiano, 2022).

Contribuindo para fundamentar a correlação negativa identificada nesta pesquisa, o estudo de Vilar e Molic (2020) verificou que, em meio neutro-ácido, pode ocorrer o aumento na quantidade de saxitoxinas totais, devido à sua maior estabilidade nessas condições. Ao passo que, o estudo de Mohamed *et al.* (2023) verificou que as menores concentrações foram identificadas em pH mais elevado (por exemplo, pH 8). Esses resultados podem indicar que alterações significativas na composição das saxitoxinas estão fortemente relacionadas com variações de pH (Vilar e Molic, 2020). Em contraste, Pomati *et. al* (2004) consideram que em condições extremas (pH>9) pode ocorrer o aumento dos teores de STX na água.

O uso do TiO₂ combinado com elevações do pH, promove eficácia da degradação da saxitoxina (Kulabhusan e Campbell, 2024). Adicionalmente, é relatado na literatura um sinergismo entre o pH e temperatura na ocorrência da STX. É evidenciado que, em meio ácido (pH 3 - 4) e a baixas temperaturas, a saxitoxina demonstra alta estabilidade, e essa condição é significativamente reduzida à medida que ocorre o aumento da temperatura e do pH (Che *et al.*, 2020). Em resumo, altas temperaturas combinadas com altos valores de pH induzem a uma maior instabilidade e a uma decomposição mais rápida da STX.

Em um estudo recente, Garcia *et al.* (2024) investigaram o impacto do pH na oxidação de diferentes concentrações de saxitoxina (STX) e verificaram que a degradação foi mais eficiente em níveis de pH mais elevados (remoção de até 74%). Ao passo que, em pH 6, a remoção da SXT foi de, em média, 43%.

No cenário de correlação com a turbidez e saxitoxina, foi verificada uma relação inversamente proporcional (-0,4). Desse modo, a concentração de STX na água tratada reduziu na medida em que ocorreu o aumento da turbidez, sugerindo que uma determinada porcentagem do fotocatalisador pode ter atuado em suspensão (Camacho-González, 2022). O estudo desenvolvido por Moraes *et al.* (2021) também verificou correlação negativa entre esses parâmetros, confirmando que a regulação da produção de SXT foi impactada por essa variável ambiental. Em contraste, o estudo de Subbiah *et al.* (2019), encontrou correlações positivas entre a STX e a turbidez

A correlação da STX com a clorofila-a foi negativa na B1 (Figura 38a), demonstrando uma relação de proporcionalidade entre essas duas variáveis, em que, o aumento da Chl-a pode ser um fator limitante na produção de SXT. Em contrapartida, a

segunda batelada (Figura 38b) não seguiu esta variação, de modo que não foi observada correlação entre os teores de saxitoxina e a Chl-a. Esse fenômeno pode ser atribuído a duas condições principais. Primeiro, pode-se considerar que a concentração da STX independe dos teores de Chl-a, e essa ausência de correlação pode ser corriqueira, já que a Chl-a tem associação com outros organismos fotossintéticos que vivem no ambiente aquático, não apenas em cianobactérias (Wang e Convertino, 2023; Mariano, 2017).

Por outro lado, a ausência da correlação pode ser explicada porque normalmente a existência da toxina não apresenta correlação consistente com a presença da cianobactéria produtora, exibindo variações significativas no espaço e no tempo (Colas *et al.*, 2021).

Comparando estatisticamente (teste de Shapiro-Wilk e teste t) as duas bateladas (B1 e B2), os resultados indicaram que não houve diferença significativa entre as correlações encontradas para os indicadores avaliados.

5.2.4 Análise do fitoplâncton

Ao final da operação, realizou-se a análise da camada biológica dos filtros lentos para verificar a composição da comunidade fitoplanctônica. Nesta segunda etapa do tratamento, a diversidade de cianobactérias encontradas nos filtros lentos foi maior sendo, em número, identificadas 21.822 células de cianobactérias. Essas alterações no *schmutzdecke* identificadas entre as duas fases da pesquisa ocorre porque a estrutura do fitoplâncton é extremamente sensível às mudanças ambientais. O arcabouço da comunidade e a abundância são controladas principalmente pela disponibilidade de nutrientes e outros fatores, por exemplo, temperatura, disponibilidade de luz, pH, CE, salinidade, turbidez, SST e fosfato (Le e Phan, 2023).

A predominância foi da espécie *Oscillatoria* sp. com 12.100, mas também foram registradas a presença da *Geitlerinema splendidum* (7.240) e *Pseudanabaena catenata* (2.482). Outras espécies pertencentes a classe Bacillariophyceae foram registradas, como *Amphora* sp., *Cymbella* sp., *Nitzschia* sp e espécies de Navículas.

Pseudanabaena spp. são cianobactérias filamentosas capazes de atuar como produtores primários nos sistemas e são frequentemente identificadas em eventos de proliferação de algas. O seu potencial de toxicidade em organismos aquáticos e humanos ocorre devido à produção da microcistina (Zhu *et al.*, 2015). Cepas de *Pseudanabaena*, como *Pseudanabaena catenata*, são capazes de crescer em ambientes de

alto pH e mostrar tolerância à radiação (Foster *et al.*, 2020; Foster, 2019). A *Geitlerinema splendidum* é considerada como termotolerante, sendo capaz de suportar temperaturas acima de 50°C, sendo considerada ainda como espécie de fontes termais (Strunecky *et al.* 2019). A *Oscillatoria* sp. pertencente ao gênero de cianobactérias não fixadoras de nitrogênio e, geralmente, ocorrem quando a disponibilidade de nitrogênio foi maior no ambiente (Brasil, 2016).

Um estudo realizado por Moraes *et al.* (2021) encontrou correlações significativas e positivas entre as concentrações de STX e cópias do gene *sxtA* para biovolumes de *Geitlerinema* em um corpo hídrico destinado a água potável. Nesse estudo, os autores consideraram essa cianobactéria como espécie produtora de STX. No entanto, o verdadeiro gênero ou gêneros de cianobactérias responsáveis pela produção dessa toxina não pode ser determinado, em parte porque o gene *sxtA* pode ter se originado de espécies que não foram observadas por microscopia. No entanto, para vincular um gênero específico à produção de uma cianotoxina, é necessário o isolamento das cianobactérias seguido de uma busca pelos genes alvo em cada cepa (Moreira *et al.*, 2014)

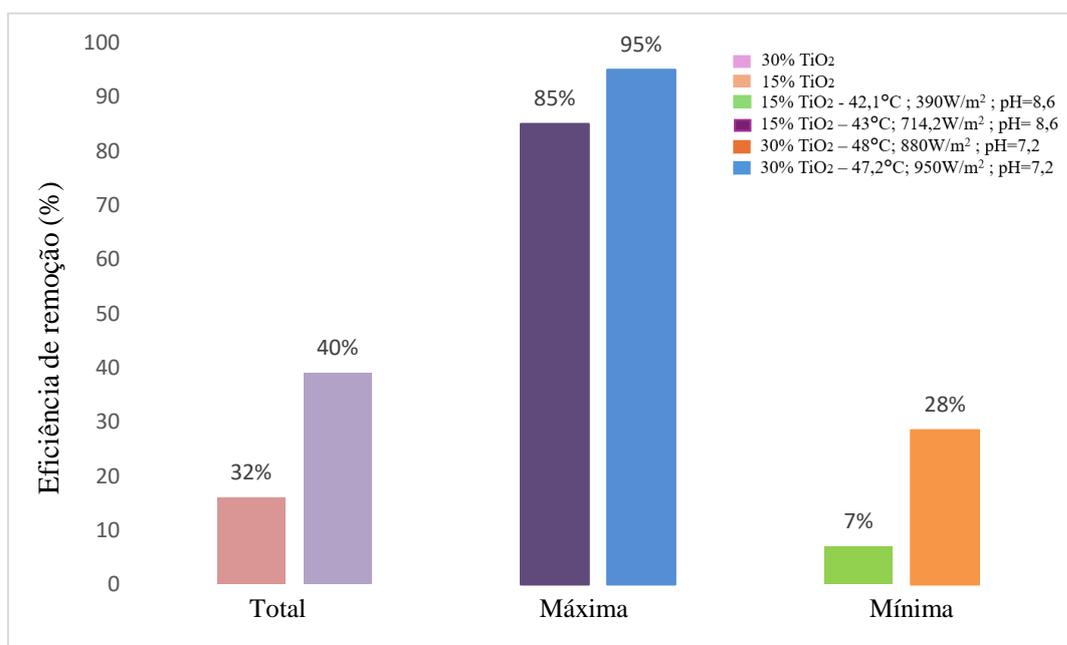
Assim, a investigação da composição da camada biológica não evidenciou nenhuma espécie produtora da saxitoxina, mas foi capaz de registrar a ocorrência de espécies que são potencialmente produtoras de outras toxinas como a *Pseudanabaena catenata* (produtora da microcistina) e a *Oscillatoria* que, de acordo com a literatura, algumas espécies desse gênero são produtoras de Microcistinas (França *et al.*, 2022) e da neurotoxina anatoxina-a (Gradíssimo, Mourão e Santos, 2020). Também foi identificada a *Geitlerinema splendidum*, considerada como produtora de novas toxinas solúveis em água que afetam mamíferos quando administradas oralmente (Range *et al.*, 2014; Rangel *et al.*, 2013). Portanto, mais estudos são necessários para fornecer uma visão clara sobre quais cianobactérias são responsáveis pela produção de STX em águas doces.

5.2.5 Mecanismos da fotocatalise

A eficiência da degradação da STX foi identificada a partir de análises na entrada e saída do reator, indicando a remoção diária da toxina e sendo possível calcular a eficiência do sistema ao longo dos dias de operação. Indicadores como temperatura, radiação, pH e concentração do catalisador, são frequentemente relatados como os principais fatores que interferem no processo fotocatalítico (Al-Mamun *et al.*, 2019; Byrne; Subramanian; Pillai,

2018; Chowdhury *et al.*, 2020; Loeb *et al.*, 2019). Portanto, na Figura 39 são apresentados os percentuais de remoção total (mediano), máximo e mínimo para cada concentração de TiO₂ adotada levando em consideração estes parâmetros.

Figura 39 – Percentuais de remoção da STX.



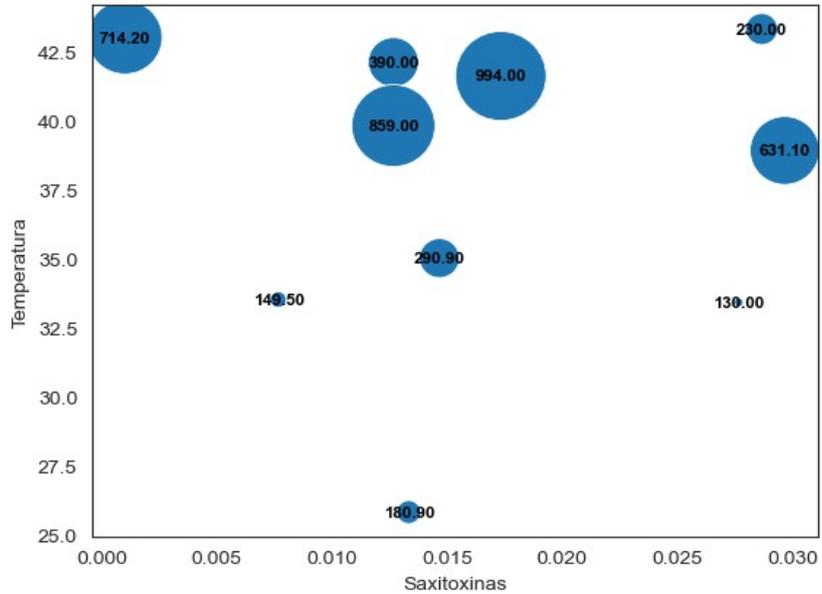
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

De acordo com a Figura 39 nota-se que a eficiência de remoção foi maior, em termos medianos, utilizando as esferas com concentração de 30% do catalisador (eficiência de 40%). Ao comparar a eficiência máxima e mínima obtida entre os reatores, os valores foram mais favoráveis no reator fotocatalítico contendo as esferas de 30%, alcançando maior valor máximo (95%) e com mínimo de 28%, ao obtido no reator com as esferas de 15% (85% e 7% máximo e mínimo, respectivamente).

No presente estudo, a maior remoção foi obtida quando o pH foi de 7,2, temperatura da água 47,2°C, radiação solar de 950 W/m² e a concentração de 30% de TiO₂, conforme visto na Figura 39. Por outro lado, a menor remoção da saxitoxina foi verificada quando as condições foram de 42,1°C, pH 8,6 e radiação 390 W/m², com a concentração de 15% do dióxido de titânio. Esses resultados sugerem que a taxa de degradação da SXT no reator, exibiu uma dependência da intensidade de radiação solar (Dubí, Um e Sivan, 2020) e da concentração do catalisador, que pode ter favorecido a quantidade de fótons absorvidos (Zangeneh *et al.*, 2015), aumentando a disponibilidade dos sítios ativos do TiO₂ (Dziewiątka

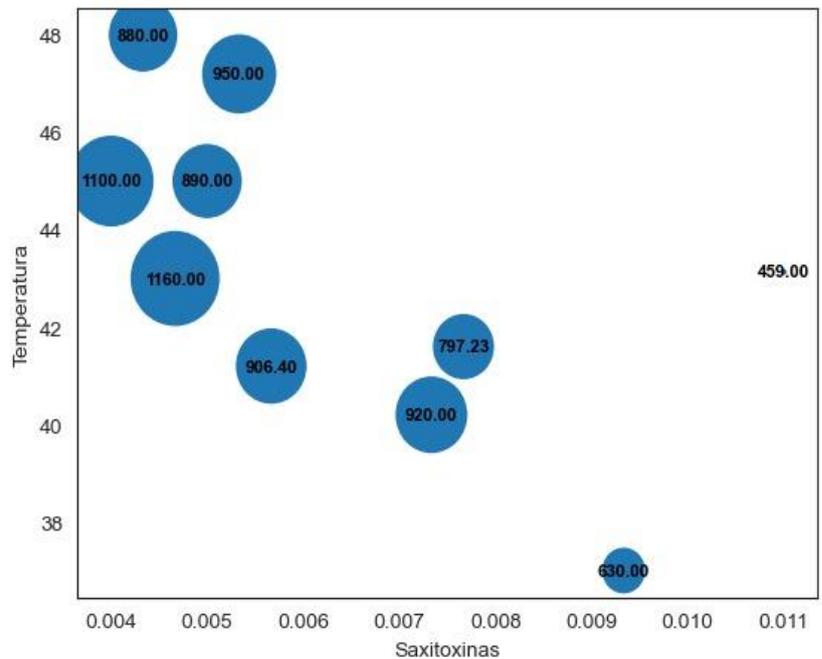
et al., 2023) e prevenindo a agregação entre as partículas (Wang *et al.*, 2018). As Figuras 40A e 40B mostram as concentrações de STX associadas às medições de temperatura e radiação dos experimentos realizados com as concentrações de 15 e 30% de TiO₂.

Figura 40A - Temperatura, radiação solar e concentração de SXT para o reator (15%)



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 40B – Temperatura, radiação solar e concentração de SXT para o reator (30%)



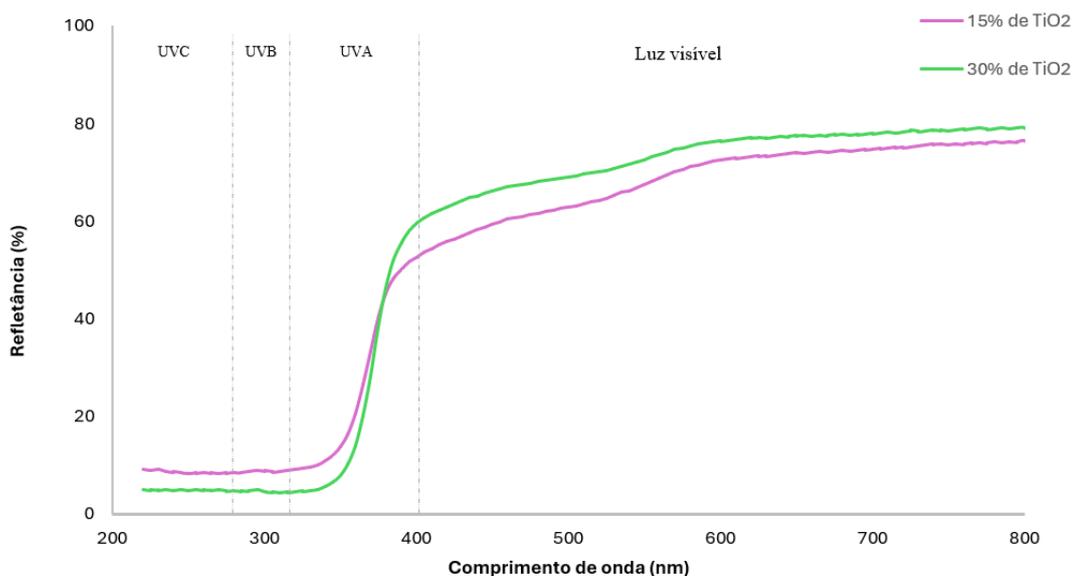
Durante a operação do sistema, as temperaturas máximas atingidas foram de 43,5 e 48°C, o que de acordo com Herrmann (2010) está entre a temperatura ótima para a

fotocatálise que, geralmente, está entre 20 e 80°C. Observa-se que a elevação da temperatura na água está associada, principalmente, às maiores intensidade da radiação solar, o que também foi determinado no estudo de Pan *et al.* (2020), em que a temperatura do reator foi dependente da radiação solar. O sinergismo entre esses dois parâmetros influenciou nos teores de STX, em que os maiores valores estão associados às menores concentrações da toxina. Os menores valores sugerem que a taxa de degradação exibe dependência da intensidade de radiação (Dubi, Un e Sivan, 2020) e em elevadas temperaturas, os radicais livres são produzidos mais rapidamente, causando melhores remoções (Meng *et al.*, 2018).

No reator com a maior concentração do catalisador (30%), as medições de radiação solar foram mais elevadas (100% da radiação acima de 400W/m²), o que pode ter favorecido a maior remoção da STX, quando comparado ao tratamento com 15% de TiO₂. Em concentrações mais elevadas, o TiO₂ promove o aumento na quantidade de fótons absorvidos que, por sua vez, em alta intensidade de radiação favorecem o ataque às toxinas com a ação dos radicais •OH produzidos quando o catalisador é excitado pela radiação ultravioleta (Gunaratne *et al.*, 2020; Rincón e Pulgarin, 2003).

Após a absorção da radiação, ocorre a geração de pares elétron/buraco (Eq. 1) separados entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV). Assim, à medida que as esferas são irradiadas com uma energia maior ou igual ao *band-gap*, um elétron é promovido da BV para a BC, com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na BV (Ortiz *et al.*, 2018). A Figura 41 apresenta o espectro da refletância *band-gap* para as esferas contendo 15% e 30% de dióxido de titânio.

Figura 41 - Gráficos de espectroscopia por reflectância difusa no UV-Vis em função do comprimento de onda (λ)



Fonte: Dados da pesquisa, 2024

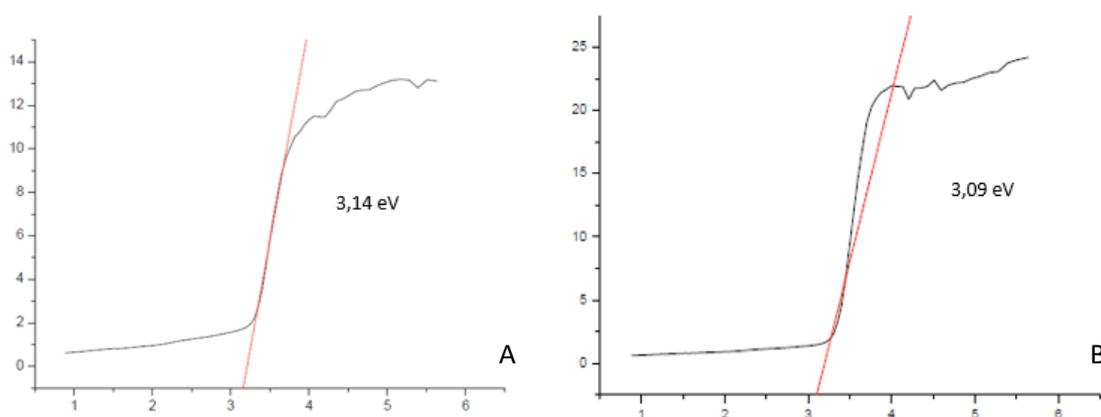
De acordo com a espectroscopia por refletância difusa, o aumento da concentração do fotocatalisador não alterou o espectro de refletância para ativação por luz visível, permanecendo na radiação UV em ambos os casos. Conforme relatado no estudo de Jin *et al.* (2019), o comprimento de onda na radiação UV limita a aplicação do TiO₂ no tratamento de água potável, no entanto, os resultados obtidos corroboram com outros trabalhos da literatura em que o dióxido de titânio é relatado como fotocatalisador ativo com luz UV (Arora *et al.*, 2022; Beltrán, 2017; Pealez *et al.*, 2010). Em geral, notou-se uma diminuição na largura de banda quando a proporção de TiO₂ aumentou no material analisado, de acordo com López-Vásquez *et al.* (2016) isso implica em uma excitação dos fotoelétrons e buracos com melhor aproveitamento da radiação.

Os comprimentos de ondas das bordas de absorção identificados no gráfico de refletância difusa foram 340nm para a amostra com 15% de TiO₂ e 358nm para a amostra contendo 30% do catalisador, estando de acordo com o necessário para a ativação do TiO₂, que ocorre sob irradiação de luz UV $\lambda < 387$ nm (Chang *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2017). Como os valores obtidos experimentalmente estiveram de acordo com o necessário para ativação do dióxido de titânio, é possível considerar que houve energia suficiente para a excitação dos elétrons entre as bandas de valência e condução, permitindo que ocorresse o mecanismo de fotocatalise (Karim *et al.*, 2018; Najafian *et al.*, 2018).

Levando em consideração que, quanto maior a extensão da absorção de luz, maior é o número de elétrons fotoinduzidos e lacunas disponíveis no fotocatalisador para a realização

eficiente das reações (Acharya *et al.*, 2022), é possível considerar que a maior proporção do TiO₂ favoreceu a maior absorção na faixa de luz UVA (de 320 a 400 nm). Por meio da análise da refletância difusa, foi possível obter as energias de ativação necessário para cada tipo de esfera usada no reator (15 e 30% de TiO₂) (Figura 42).

Figura 42 - *Band-gap* calculados pelo método de *Tauc Plot* para amostras sintetizadas com 15% (a) e 30% (b) de TiO₂



Fonte: Dados da pesquisa, 2024

Observou-se diferença entre as amostras na energia de *band-gap*, sendo o menor valor obtido para a concentração de 30% (Fig. 42b), que obteve *band-gap* de 3,09, ao passo que as amostras contendo 15% (Fig. 42a) o *band-gap* foi de 3,14. A variação nos valores pode estar relacionada às diferentes concentrações utilizadas na síntese, tendo em vista que durante este processo podem ocorrer diferentes rearranjos na estrutura cristalina, resultando em diferentes valores de *band-gap* (Pollitto *et al.*, 2017). Os valores da eV revelaram uma redução após a sintetização do TiO₂ em caulim e argila, sugerindo que houve melhorias nas propriedades do dióxido de titânio. O menor valor possibilita a ativação do semiconductor por fótons de energia menor, permitindo a absorção de radiação em maiores comprimentos de onda, aproveitando melhor o espectro solar (Choi *et al.*, 2021).

Os valores encontrados neste estudo, Fig. 42, foram inferiores ao relatado na literatura para o TiO₂ puro na fase anatase que é de 3,2eV (Byrne *et al.*, 2018; Khan e Shah, 2023), indicando uma melhoria das propriedades ópticas dos nanocompósitos, proporcionada pela interação da argila e caulim com as partículas de TiO₂.

Além disso, é possível sugerir que a temperatura de calcinação utilizada foi ideal para permanência da fase anatase, que proporciona maior absorção quando comparada às demais

fases do dióxido de titânio (Da Silva *et al.*, 2019). No entanto, não foi possível comparar o valor encontrado pela síntese TiO₂/Caulim/Argila, pois não foram encontrados na literatura trabalhos que elucidassem este valor utilizando esses materiais.

A remoção da saxitoxina no reator fotocatalítico pode ter ocorrido devido à atuação conjunta das variáveis ambientais avaliadas, onde a redução da concentração pode ser atribuída, principalmente, ao mecanismo oxidação, no qual um papel importante é desempenhado pela radiação solar, envolvendo a interação com o catalisador (TiO₂). Segundo dados da literatura, sugere-se que o ataque do radical hidroxila e a radiação UV sejam as principais vias de eliminação de cianotoxinas em processos fotocatalíticos (Fosso-Kankeu e Mishra, 2017).

As esferas sintetizadas a 600°C e com concentração de 30% de TiO₂, exibiram a maior atividade fotocatalítica devido à menor banda de energia, o que de acordo com Zhang e Jaroniec (2018) indica uma melhor capacidade de absorção sob ação da luz visível ou luz solar natural. Portanto, os resultados experimentais obtidos nesta pesquisa sugerem que as diferenças entre as esferas utilizadas tiveram um impacto significativo nas propriedades dos fotocatalisadores, assim como a incidência da radiação solar, demonstrando o potencial do reator contendo esferas de TiO₂/Caulim/Argila para o tratamento de águas contaminadas com STX. No entanto, é imprescindível destacar que os experimentos indicaram que o TiO₂ exibe atividade fotocatalítica, mesmo que a intensidade da radiação seja baixa.

6 CONCLUSÕES

- O filtro FL1 em detrimento do FL2, ao longo dos 90 dias de operação, apresentou melhor eficiência nas remoções de turbidez, cor aparente, fósforo total, *E. coli* e saxitoxina. Os resultados sugerem que a redução da espessura das camadas, ou seja, a maior estratificação do leito, pode reduzir a eficiência de tratamento com base nesses indicadores.
- O topo do leito filtrante no FL1, cuja última camada é constituída de caulim, apresentou o *schmutzdecke*, com número maior de algas filamentosas, especialmente da classe *Cyanophyceae*, que não foi observada no FL2. Também, em relação a outras espécies, em termos quantitativos, o FL1 superou o *schmutzdecke* do FL2. Esses resultados indicam a boa atuação do caulim na formação de uma camada biológica densa para atuar como meio filtrante não convencional em filtros lentos no tratamento de água.
- Quanto ao método de imobilização do dióxido de titânio, pode-se concluir que foi eficiente para os meios suportes utilizados (caulim e argila). Além disso, o recobrimento com TiO_2 seguido de calcinação resultou em boa fixação de TiO_2 , o que provavelmente favoreceu a atividade fotocatalítica dentro do reator.
- As amostras calcinadas a 400°C não apresentaram uma boa resistência mecânica, tornando-se quebradiças. Tal fato não favoreceu a sua utilização no processo fotocatalítico durante os 20 ciclos, devido à possibilidade de incremento de turbidez e consequente redução da eficiência do processo que é influenciado pela absorção da radiação. As esferas calcinadas a 600°C apresentaram boa resistência, além disso, a formação da fase anatase favoreceu a sua utilização no reator, visto que é a fase mais fotoativa do TiO_2 .
- A análise da reflectância difusa revelou que a síntese do TiO_2 em argila e caulim não foi capaz de alterar o espectro de reflectância para ativação por luz visível, permanecendo na radiação UV. No entanto, resultou na largura de banda, implicando em uma maior excitação dos fotoelétrons e buracos com melhor aproveitamento da radiação.
- Na remoção da saxitoxina, o melhor desempenho obtido foi no reator que operou com as esferas contendo 30% do dióxido de titânio, no entanto, a remoção completa da toxina não foi

alcançada em nenhuma das amostras. Esse resultado indica que o tempo de exposição adotado (3min) não foi suficiente para remoção completa da SXT. Sugere-se outras pesquisas com tempos maiores a serem adotados gradativamente.

- Apesar da remoção completa da saxitoxina não ter sido alcançada, sugere-se que o uso do suporte de argila e caulim apresentou boa capacidade no processo fotocatalítico mediado por luz solar, aumentando a possibilidade de degradação/oxidação quando comparado a outros trabalhos que adotaram elevados tempos de exposição à luz solar.

7. REFERÊNCIAS

ABDELLAH, M. H.; NOSIER, S. A.; EL-SHAZLY, A. H.; MUBARAK, A. A. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. *Alexandria engineering journal*, v. 57, n. 4, p. 3727-3735, 2018.

ABU HASAN, H.; SAI ANNANDA SHANMUGAM, D.; SHEIKH ABDULLAH, S. R.; MUHAMAD, M. H.; BUDI KURNIAWAN, S. Potential of Using Dual-Media Biofilm Reactors as a Real Coffee Industrial Effluent Pre-Treatment. *Water*, v. 14, n. 13, p. 2025, 2022.

ABNT -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12216: Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público. Rio de Janeiro, 1992. 18 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11799: Material filtrante - Areia, antracito e pedregulho, 2016, 8p.

ABUSHANDI, E. Evidence of Improved Seawater Quality using a Slow Sand Filtration. *Advances in Science, Technology and Engineering Systems Journal*. v. 6, n. 2, p. 359-367, 2021.

ACULAN, J. L.; LUZZA, M.; POKRYWIECKI, J. C.; DUSMANN, E.; TONIAL, I. B.; POKRYWIECKI, T. S. Aplicação de fotoirradiação solar para tratamento de efluentes de laticínios. *Revista Tecnologia e Ambiente*, Criciúma, v. 22, p. 24-33, 2016.

AGRAWAL, A.; SHARMA, N.; SHARMA, P. Designing an economical slow sand filter for households to improve water quality parameters. *Materials Today: Proceedings*, v. 43, p. 1582-1586, 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). Plano de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Piancó-Piranhas-Açu / Agência Nacional de Águas - Brasília: ANA, 2016.

AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018

AISSAT, M.; HAMOUDA, S.; BETTAHAR, N.; TARBOUSH, B. J.; BAHMANI, A. Characterization and application of ceramic membranes prepared from Algerian kaolin. *Revista Cerâmica*, n. 65, p. 554-561, 2019.

ARNOLD, N.; ARCHER, A.; BARKDOLL, B. Bacterial adaptation and performance of household biosandwater filters in differing temperatures. *Water Science and Technology: Water Supply*, 16(3), p. 794–801, 2016.

ALMEIDA, S. L.; LIED, E. B. Produção de material cerâmico incorporado com resíduo de TiO₂: estudo das propriedades físico-mecânicas e fotocatalíticas. *Encontro nacional de aproveitamento de resíduos na construção*, v. 8, p. 1-8, 2023.

ALBUQUERQUE, M. V. C.; RAMOS, R. O.; SILVA, M. C. C. P. E.; CARTAXO, A. S. B.; RODRIGUES, R. M. M.; LEITE, V. D.; LOPES, W. S. Degradação de Microcistina - LR no tratamento de água de abastecimento em sistema convencional seguido de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂). **Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais**, v. 12, p. 274-286, 2022.

ABDALA NETO, E. F.; DANTAS DE AQUINO, M. Fotocatálise Heterogênea associada a eletro-oxidação no pré-tratamento de água eutrofizada em uma estação piloto de tratamento de água. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, v. 5, n. 3, p. 11-19, 2012.

ARCILA, J. S.; BUITRÓN, G. Influence of solar irradiance levels on the formation of microalgae-bacteria aggregates for municipal wastewater treatment. **Algal Research**, [S. l.], v. 27, n. March, p. 190–197, 2017.

ALI, N. S.; KALASH, K. R.; AHMED, A. N. Desempenho de um reator solar de fotocatalise como pré-tratamento de águas residuais via UV, UV/TiO₂ e UV/H₂O₂ para controle de incrustações em membranas. **Sci Rep**, v. 12, n. 16782, 2022.

ARUOJA, V. H. C.; DUBOURGUIER, K.; KASEMETS, A. K. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*. **Science of the total environment**, v. 407, n. 4, p. 1461-1468, 2009.

ARORA, I.; CHAWLA, H.; CHANDRA, A.; SAGADEVAN, S.; GARG, S. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, p. 109700, 2022.

ABDIYEV, K.; AZAT, S.; KULDEYEV, E.; YBYRAIYMKUL, D.; KABDRAKHMANOVA, S.; BERNDTSSON, R.; SULTAKHAN, S. Review of Slow Sand Filtration for Raw Water Treatment with Potential Application in Less-Developed Countries. **Water**, v. 15, n. 11, p. 2007, 2023.

AKKOYUNLU, A. Expansion of granular water filters during backwash. **Environmental Engineering Science, Larchmont**, v.20, n.6, p.655-665, 2003.

ALBUQUERQUE, M. V. C.; CARTAXO, A. S. B.; SILVA, M. C. C. P.; RAMOS, R. O.; SÁTIRO, J. R. Lopes, W. S. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas presentes em águas de reservatórios eutrofizados por processos oxidativos avançados (POAs). **Brazilian Journal of Development**, v.6, n.8, p. 61234-61248, 2020.

ALMEIDA, J. M.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. Efeitos de cianobactérias tóxicas em ambientes aquáticos. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 14, n. 2, 2018.

AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M. S.; KHAN, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103248, 2019.

ALMEIDA, M. V. A.; ANDRADE, A. Z. S. S.; ANDRADE, L. R. S.; SILVA, J. N. C.; ALENCAR, L. D. In: Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade - vol. 3: Congestas, ISSN 2318-7603, 2015.

ALMEIDA, J. M.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. Efeitos de cianobactérias tóxicas em ambientes aquáticos. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 14, n. 2, 2018.

ALMEIDA, A. S. O. **Impactos do tratamento fotocatalítico (TiO₂/uv) em reservatório eutrofizado do semiárido em escala de mesocosmo**. 2021, 202 f. Tese (doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

ALVES, W. D. S.; SANTOS, L. N. S.; MEDEIROS, V. S.; AQUINO, D. S.; MORAIS, W. A.; SALEH, B. B.; MOURA, D. M. B. Avaliação da qualidade da água e estado trófico do ribeirão das abóboras, em Rio Verde - GO, Brasil. **Geociencias**, v. 36, n. 1, p. 13–29, 2017.

ALBANO, P.; PEREIRA, P.; PEREIRA, J. L. Toxinas produzidas por cianobactérias e dinoflagelados: o caso particular das saxitoxinas. **Revista Ambiente e Saúde**, v. 11, n. 2, 13p., 2022.

AMUI, C. R., MORUZZI, R. M. C. M. **Desenvolvimento e Avaliação de Protótipos de Filtro Lento para Tratamento de Água em Domicílios Rurais**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental), 2016, 97f. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2016.

ANTONOPOULOU, M.; KOSMA, C.; ALBANIS, T.; KONSTANTINO, I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of the total environment**, v. 765, p. 144163, 2021.

ANDREOLI, F. C. **Filtros lentos de areia em escala domiciliar como alternativa de tratamento de águas subterrâneas com risco microbiológico em comunidades isoladas**. 2020. Tese (Doutorado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020, 212 p.

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

ANNEVILLE, O.; DOMAIZON, I.; KERIMOGLU, O.; RIMET, F.; JACQUET, S. Blue-green algae in a “Greenhouse Century”? New insights from field data on climate change impacts on cyanobacteria abundance. **Ecosystems**, v.18, n.3, p. 441-458, 2015.

ARAÚJO, J. A. F.; SALES, R. J. M.; SOUZA, R. O. Risco de eutrofização em reservatórios de regiões semiáridas com uso da teoria dos conjuntos difusos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 10, n. 1, p. 29-39, 2013.

ARAÚJO, B. A.; DE SOUZA, J. E. S.; SARMENTO, K. K. F.; REBOUÇAS, L. D.; DE MEDEIROS, K. M.; DE LIMA, C. A. P. Processos oxidativos avançados aplicados no

tratamento de efluentes da produção de membranas: revisão de literatura. **Research, Society and Development**, v.10, n. 4, p. e27210414253-e27210414253, 2021

ARAUJO, P. L.; HAMBURGER, D. S.; JESUS, T. A.; BENASSI, R. F.; CICCIO, V. Relação entre a qualidade da água e o uso do solo em microbacias do reservatório Billings, na Região Metropolitana de São Paulo – SP. **Revista Rega**. v. 15, 2018

AGUDELO, C. A.; TERRANOVA; J. P. ALCANTARA. Evaluacion de un sistema de fotocatalisis heterogénea y pasteurización para desinfección de aguas lluvias. **Ciencia e Ingeniería neogranadina**, v. 28, n. 1, p. 117–134, 2018.

AZEVÊDO, L. C.; JESUS, A. L.; MICHELAN, D. C. G. S. Comunidade Microbiana de Biofilmes de Filtros Lentos para o Tratamento de Água: Uma Revisão Sistemática: Comunidade Microbiana em Filtros Lentos. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 8, 2022.

AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K.L.; LAU, S.; SHAW, G.R.; EAGLESHAM, G.K. Human Intoxication by Microcystins During Renal Dialysis Treatment in Caruaru-Brazil. **Toxicology**, p. 441-446, 2002.

AWAD, A. M.; SHAIKH, S. M. R.; JALAB R.; GULIED, M. H.; NASSER, M. S.; BENAMOR, A.; ADHAM, S. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v.228, 2019.

ABUBAKAR, U. I.; IBRAHIM, N. A.; BOBI, A. S. Comparative Studies on the Performance Evaluation of Slow and Rapid Sand Filters in Potable Water Purification and Production-A Case Study of Chanchaga Water Works. **Arabian Journal of Chemical and Environmental Research**, v. 9, n. 2, p. 257-269, 2022.

ALMEIDA, A. S. O. **Impactos do tratamento fotocatalítico (TiO₂/UV) em reservatório eutrofizado do semiárido em escala de mesocosmo – Ceará**. 2021. 202 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2021.

AN, N.; ZHOU, C. H.; ZHUANG, X. Y.; TONG, D. S.; YU, W. H. Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors. **Applied Clay Science**, 114, p. 283-296, 2015

ASIF, A. H.; RAFIQUE, N.; HIRANI, R. A. K.; SHI, L.; ZHANG, S.; WANG, S.; SUN, H. α Fe₂O₃/rGO heterostructure designed with graphitic carbon nitride for visible light guided photochemical oxidation of sulfamethoxazole. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, p. 138630, 2023.

ABBOTT, J. P.; FLEWELLING, L. J.; LANDSBERG, J. H. Saxitoxin monitoring in three species of Florida puffer fish. **Harmful Algae**, v. 8, n. 2, p. 343-348, 2009.

AL-MAMUN, R.; KARIM, N.; NITUN, N. A.; KADER, S.; ISLAM, S.; KHAN, Z. H. Photocatalytic performance assessment of GO and Ag cosynthesized TiO₂ nanocomposite

for the removal of methyl orange dye under solar irradiation. **Environmental Technology & Innovation**, v.22, p. 101537, 2021.

ANDREOLI, F. C.; SABOGAL-PAZ, L. P. Household slow sand filter to treat groundwater with microbiological risks in rural communities. **Water Research**, v. 186, p. 1-11, 2020.

BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 396-428, 2015.

BADVI, K.; JAVANBAKHT, V. Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124518, 2021.

BOUAÏCHA, N.; CORBEL, S. Cyanobacterial toxins emerging contaminants in soils: a review of sources, fate and impacts on ecosystems, plants and animal and human health. **Soil Contam. - Curr. Consequences Furth. Solut.**, p. 105–126, 2016

BAIRD, B. (2023). Photocatalytic Nanoparticle Treatment of Cyanotoxins in Harmful Algal Blooms. Civil Engineering Undergraduate Honors Theses Retrieved from.

BEERS, E. N. **Investigating the Effects of Temperature on the Growth and Toxin Production of Saxitoxin, Anatoxin and Cylindropsermopsin-Producing Cyanobacteria**. 2020. Tese de Doutorado. Bowling Green State University.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, 1393–1421, 2017.

BARNDÖK, H.; HERMOSILLA, D.; HAN, C.; DIONYSIOU, D. D.; NEGRO, C.; BLANCO, Á. Degradation of 1,4-dioxane from industrial wastewater by solar photocatalysis using immobilized NF-TiO₂ composite with monodisperse TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 44–52, 2016.

BELTRÁN, F. J; REY, A. Ozonização Fotocatalítica Solar ou UVA-Visível de Contaminantes de Água. **Molecules**, v. 22, n. 1177, 2017.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.

BORDONES, G. C.; JIMENEZ, Y. Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte. **Tekhné**, v. 21, n. 4, 2018.

BADGER, M. R.; PRICE, G. D. CO₂ concentrating mechanisms in cyanobacteria: Molecular components, their diversity and evolution. **Journal of experimental botany**, v. 54, n. 383, p. 609-622, 2003.

BRASIL, J.; ATTAYDE, J. L.; VASCONCELOS, F. R.; DANTAS, D. D.; HUSZAR, V. L. Drought-induced water-level reduction favors cyanobacteria blooms in tropical shallow lakes. *Hydrobiologia* v. 770, n. 1, p. 145 - 164, 2016.

BAVITHRA, G.; AZEVEDO, J.; OLIVEIRA, F.; MORAIS, J; PINTO, E.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; VASCONCELOS, V.; CAMPOS, A.; ALMEIDA, M. R. Assessment of constructed wetlands' potential for the removal of cyanobacteria and microcystins (MC-LR). *Water (Switzerland)*, v. 12, n. 1, 2020.

BAMBA, D.; COULIBALY, M.; ROBERT, D. Nitrogen-containing organic compounds: origins, toxicity and conditions of their photocatalytic mineralization over TiO₂. *Science of the Total Environment*, v. 580, p. 1489-1504, 2017.

BARBOSA, A. S. **Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas superficiais com uso de filtro doméstico seguido de processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂)**. 2018, 71f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

BARBOSA, L. V.; MARÇAL, L.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; GIL, A.; KORILI, S. A.; CIUFFI, K. J.; FARIA, E. H. Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catalysis Today*, v. 246, p. 133-142, 2015.

BARROS, S. G. **Influência de *Moringa oleifera* L. Na remoção de cianobactérias na filtração lenta com manta não tecida**, 2017, 114f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo – SP. 2017.

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, p. 128–137, 2019.

BARROS, M. U. G.; LEITÃO, J. I. R.; ARANHA, T. R. B. T.; SIMSEK, S.; BULEY, R. P.; FERNANDEZ-FIGUEROA, E. G.; GLADFELTER, M. F.; WILSON, A. E.; CAPELO-NETO, J. I-cyano: a cyanobacterial bloom vulnerability index for drinking water treatment plants. *Water Supply*, v. 20, n.8, p. 3517–353, 2020.

BATISTA, A. A.; MEIRELES, A. C. M.; ANDRADE, E. M. de; IZIDIO, N. S. de C.; LOPES, F. B. Sazonalidade e variação espacial do índice de estado trófico do açude Orós, Ceará, Brasil. *Revista AgroAmbiente on line*, v. 8, n. 1, p. 39–48, 2014.

BELLIDO, J. D. A.; ALMEIDA, M. M.; COTTA, A. N. S.; JÚLIO, G. P. O.; VAZ, C. A. S. Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento do corante rodamina b–uso de catalisador de tio₂ sob radiação UV. *Revista e-xacta*, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2019.

BELVER, C.; DIONYSIOU, D. D.; HAN, C.; RODRIGUEZ, J. J. Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine. *Catalysis Today*, v. 280, p. 21-28, 2017.

BEAVER, J. R.; TAUSZ, C. E.; SCOTESE, K. C.; POLLARD, A. I.; MITCHELL, R. M. Environmental factors influencing the quantitative distribution of microcystin and common potentially toxigenic cyanobacteria in U.S. lakes and reservoirs. **Harmful Algae**, v. 78, p. 118–128, 2018.

BHARATI, B.; SONKAR, A. K.; SINGH, N.; DASH, D.; RATH, C. Enhanced photocatalytic degradation of dyes under sunlight using biocompatible TiO₂ nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 4, n. 8, p. 085503, 2017.

BISPO Jr., N. J. O. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado**. 2005. Dissertação (Mestrado), Rio de Janeiro.

BORGES, S. S. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. **Revista Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 836-844, 2016.

BOOPATHI, T.; KI, JANG-SEU. Impact of environmental factors on the regulation of cyanotoxin production. **Toxins**, v. 6, n. 7, p. 1951-1978, 2014.

BODZEK, M. Nanoparticles for water disinfection by photocatalysis: A review. **Archives of Environmental Protection**, v. 48, n. 1, 2022.

BORUAH, B.; GUPTA, R.; MODAK, J. M.; MADRAS, G. Novel insights into the properties of AgBiO₃ photocatalyst and its application in immobilized state for 4-nitrophenol degradation and bacteria inactivation. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**, v. 373, p. 105-115, 2019.

BRAHIM, N. S.; LEAW, W. L.; MOHAMAD, D.; ALIAS, S. H.; NUR, H. A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28553-28565, 2020

BRAHMIA, O. Photocatalytic degradation of a textile dye under UV and solar light irradiation using TiO₂ and ZnO nanoparticles. **Int. J. Adv. Chem. Eng. Biol. Sci**, v. 3, p. 225-227, 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS Nº 888, de 04 de maio de 2021, p. 30. 2021

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. 7º Caderno de pesquisa em engenharia de saúde pública / Fundação Nacional de Saúde. – Brasília: Funasa, 2013. 244 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS / Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. – Brasília: Funasa, 112 p., 2014.

BRASIL. Cianobactérias/cianotoxinas: procedimentos de coleta, preservação e análise / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. – Brasília: Ministério da Saúde, 106 p., 2015.

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

BRASIL. Ministério da Saúde - Orientações técnicas para o monitoramento de cianobactérias/cianotoxinas nos mananciais de abastecimento de água para consumo humano Brasília: 2016. 22 p., 2016.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Caderno técnico: projeto e operação de filtros lentos retrolaváveis para o tratamento de água para abastecimento / Fundação Nacional de Saúde. – Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 64 p., 2019.

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, v. 250, p. 126-198, 2020.

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

BUDZYŃSKA, A., ROSIŃSKA, J., PEŁECHATA, A., TOPOROWSKA, M., NAPIÓRKOWSKA-KRZEBIETKE, A., KOZAK, A. Environmental factors driving the occurrence of the invasive cyanobacterium *Sphaerospermopsis aphanizomenoides* (Nostocales) in temperate lakes. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 1338-1347, 2019.

BURUGA, K.; SONG, H.; SHANG, J.; BOLAND, N.; KALATHI, J. T.; KIM, K.-H. A review on functional polymer-clay based nanocomposite membranes for treatment of water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, 2019

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009, 95f. Dissertação de (Mestrado em engenharia cinética-área de concentração: cinética, reatores e catálise) - Universidade federal do Rio Grande do Sul- Escola de engenharia, Porto alegre, 2009.

CLOERN, J. E, FOSTER, S. Q, Kleckner. Produção primária de fitoplâncton nos ecossistemas estuarinocosteiros do mundo. **Biogeociências** 11: 2477–2501.

COLAS, S.; MARIE, B.; LANCE, E., QUIBLIER, C., TRICOIRE-LEIGNEL, H.; MATTEI, C. Anatoxin-a: Overview on a harmful cyanobacterial neurotoxin from the environmental scale to the molecular target. **Environmental Research**, 193, 110590, 2021

CABRAL, S.M. **Avaliação da remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas eutrofizadas utilizando fotocatalise heterogênea**, 2012, 97f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, 2012.

CARTAXO, A. S. B. Remoção de *Microcystis aeruginosa* microcistina-LR de águas superficiais com uso de filtro doméstico seguido de processo oxidativo avançado (uv/h₂o₂), Dissertação de mestrado, 2018 Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), 2018.

CESCON, A.; JIANG, J. Filtration process and alternative filter media material in water treatment. **Water**, v. 12, n. 12, p. 3377, 2020.

REINA, A. C.; MIRALLES-CUEVAS, S.; CORNEJO, L.; POMARES, L.; POLO, J.; OLLER, I.; MALATO, S. The influence of location on solar photo-Fenton: Process performance, photoreactor scaling-up and treatment cost. **Renewable Energy**, v. 145, p. 1890–1900, 2020.

CHEN L, Z. C.; DIONYSIOU D. D.; O'SHEA K. E. TiO₂ photocatalytic degradation and detoxification of cylindrospermopsin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** p. 307–308:115–122, 2015.

CHEN, C. Y.; WU, L. C.; CHEN, H. Y.; CHUNG, Y. C. Inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* in Water Using Photocatalysis with Fixed TiO₂. **Water Air Soil Pollut**, v. 212, pp. 231–238, 2010.

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 Res.** v. 141, p. 217–226, 2018

CHANG, S. Y., HUANG, W. J., LU, B. R., FANG, G. C., CHEN, Y., CHEN, H. L.; Hsu, C. F. An environmentally friendly method for testing photocatalytic inactivation of cyanobacterial propagation on a hybrid Ag-TiO₂ photocatalyst under solar illumination. **International journal of environmental research and public health**, v. 12, n. 12, p. 15819-15833, 2015.

CASERO, M. C., BALLOT, A., AGHA, R., QUESADA, A. CIRÉS, S. Characterization of saxitoxin production and release and phylogeny of sxt genes in paralytic shellfish poisoning toxin-producing *Aphanizomenon gracile*. **Harmful Algae** 37, 28-37, 2014.

CHOI, H.; HAN, C.; ANTONIOU, M. G. Sustainable and green decomposition of cyanotoxins and cyanobacteria through the development of new photocatalytic materials. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 28, p. 100444, 2021.

CHEN, J.; OLLIS, D. F.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms. **Water Research**, v.33, n.3, p.669-76. 1999.

CHRISTOPHER, H.; XIN, A.; MARIMUTHU E. S. LINIC. Características singulares e mecanismos únicos de ativação de ligações químicas de reações fotocatalíticas em nanoestruturas plasmônicas, **Nat. Matéria**, v. 11, p.1044–1050, 2012

CIRÉS, S.; DELGADO, A.; GONZÁLEZ-PLEITER, M.; QUESADA, A. Temperature influences the production and transport of saxitoxin and the expression of sxt genes in the cyanobacterium *Aphanizomenon gracile*. **Toxins**, v. 9, n. 10, p. 322, 2017.

CHAUQUE, B. J. M; BENETTI, A. D; CORÇÃO, G.; SILVA, C. E; GONÇALVES, R, F; R. O. Um novo sistema de desinfecção solar de água de fluxo contínuo que inativa cistos de *Acanthamoeba castellanii* e bactérias. **Fotoquímica Fotobiologia Ciência**. v. 20, p. 123–137, 2021.

CHOWDHURY, P.; SARATHY, S. R.; DAS, S.; LI, J.; RAY, A. K.; RAY, M. B. Direct UV photolysis of pharmaceutical compounds: Determination of pH-dependent quantum yield and full-scale performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, n. August 2019, p. 122460, 2020.

CAMPOS, L. C.; SU, M. F. J.; GRAHAM, N. J. D.; SMITH, S. R. Biomass development in slow sand filters. **Water research**, v. 36, n. 18, p. 4543-4551, 2002.

CALIXTO, K. G.; SABOGAL-PAZ, L. P.; POZZI, E.; CAMPOS, L. C. Ripening of household slow sand filter by adding fish food. **Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development**, v.10, n. 1, p. 76-85, 2020.

CALADO, S. L.; SANTOS, G. S.; VICENTINI, M.; BOZZA, D. C.; PRODOCIMO, V.; MAGALHÃES, V. F.; CESTARI, M. M.; SILVA DE ASSIS, H. C. Resposta de múltiplos biomarcadores em um peixe neotropical exposto a toxinas paralisantes de moluscos (PSTs). **Quimosfera**, 2020.

CREMONA, F.; TUVIKENE, L.; HABERMAN, J.; NOGES, P.; NOGES, T. Factors controlling the three-decade long rise in cyanobacteria biomass in a eutrophic shallow lake. **Science of The Total Environment**, v. 621, p. 352-359, 2018.

CETESB (São Paulo) Manual de cianobactérias planctônicas: legislação, orientações para o monitoramento e aspectos ambientais/CETESB; Maria do Carmo Carvalho ... [et al.]. -- São Paulo: **CETESB**,2013.

CHORUS, I.; FASTNER, J.; WELKER, M. Cyanobacteria and cyanotoxins in a changing environment: Concepts, controversies, Challenger. **Water**, v. 13, n. 18, 2021.

COLPINI, L. M. S.; REAL, L. R.; MAKUDA, J. L.; NICOLINI, M. V. S.; ABREU, E.; FIDELIS, M. Z.; LENZI, G. G. Discoloration of methylene blue dye using Nb2O5/UV and Nb2O5/solar systems/Descoloração do corante azul de metileno utilizando sistemas Nb2O5/UV e Nb2O5/solar. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 5, p.30859-30880, 2020.

CAZU, D. C.; PEREIRA, E. R.; PATERNIANI, J. E. S.; JANZ, F. J. L.; VIZIBELLI, D., NUNES, A. S.; RIBEIRO, T. System for water disinfection. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n° 3, p. 21479-21492, 2022.

CAGLAR, B. “Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite”. **Journal of Molecular Structure**, v. 10, n. 20, pp. 48-55, 2012.

CARVALHO, I. L.; PELERITO, A.; RIBEIRO, I.; CORDEIRO, R.; NÚNCIO, M. S.; VALE, P. Paralytic shellfish poisoning due to ingestion of contaminated mussels: A 2018 case report in Caparica (Portugal). **Toxicon**: **X**, v. 4, p. 100017, 2019.

CAMACHO, F. P.; MORETI, L. O. R.; ARAKAWA, F. S.; SHIMABUKU, Q. L.; DA SILVA, G. F.; VALVERDE, K. C.; BERGAMASCO, R. Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina em água eutrofizada através do processo combinado de coagulação/floculação seguido de nanofiltração. **E-xacta**, v. 6, n. 2, p. 45- 53, 2013.

CASAS-MONROY, O.; RAJAKARUNA, H.; BAILEY, S. A. Improving estimation of phytoplankton abundance and distribution in ballast water discharges. **Journal of applied phycology**, v.32, p. 1185–1199, 2020.

CARRÉ, G.; HAMON, E.; ENNAHAR, S.; ESTNER, M.; LETT, M. C.; HORVATOVICH, P.; ANDRE, P. TiO₂ photocatalysis damages lipids and proteins in *Escherichia coli*. **Applied and environmental microbiology**, v. 80, n. 8, p. 2573-2581, 2014.

CHAE, S.; NOEIAGHAEI, T.; OH, Y.; KIM, I.S.; PARK, J. S. Effective removal of emerging dissolved cyanotoxins from water using hybrid photocatalytic composites. **Water Res**, v. 149, p. 421–431, 2019.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G.; TREATMENT, M. S. W. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012.

COSTA, J. Y.; SAMPAIO, D. S.; MARQUES, D.; CAMPOS, P. A. de C. **Introdução as Algas**. Atlas Digital de Sistemática de Criptógamas. Disponível em: <<http://www.criptogamas.ib.ufu.br/node/5>>. Acesso em: 18 de mar. de 2023.

CUNHA, I.; BILTES, R.; SALES, M. G. F.; VASCONCELOS, V. Aptamer-based biosensors to detect aquatic phycotoxins and cyanotoxins. **Sensors**, v. 18, n. 7, p. 2367, 2018.

CLERCIN, N. A.; DRUSCHEL, G. K. Influence of environmental factors on the production of MIB and geosmin metabolites by bacteria in a eutrophic reservoir. **Water Resources Research**, v. 55, n. 7, p. 5413-5430, 2019.

CAMELAR, L. S.; RIBEIRO, C. B.; MORAIS, M. G.; CARVALHO, T. A.; COSTA, T. G.; OLIVEIRA, L. O. F. Caulim: Características físicas e químicas de um marcador de consumo ideal. **Revista Archivos de Zootecnia**, v.70, n. 270, p.200-213, 2021.

CALIXTO, K. G.; SABOGAL-PAZ, L. P.; POZZI, E., & CAMPOS, L. C. Amadurecimento do filtro de areia doméstico lento adicionando comida de peixe. **Journal of Water Sanitation and for Development**, v.10, n.1, p. 76–85, 2020.

CAMPLESI, D. C. F. **Desempenho da tecnologia de filtração em múltiplas etapas (FiME) no tratamento de águas de abastecimento em escala piloto.** 2009. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009, 192 f.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; ZANONI, M. V. B. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water research**, v. 98, p. 39-46, 2016.

CAMPIOL, J. L. M. **Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processo fotocatalítico: efeito do tempo reacional e otimização da fotocatalise heterogênea.** 2020. Tese (Doutorado), 2020, 91f. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, USP, 2020.

CAWST. **Biosand Filter Construction Manual.** Centre for Affordable Water and Sanitation Technology, n. August, p. 2, 2012.

CARVALHO, M. C.; AGUJARO, L. F.; PIRES, D. A.; PICOLI, C. **Manual de cianobactérias planctônicas: legislação, orientações para o monitoramento e aspectos ambientais** / CETESB; São Paulo: CETESB, 47 p., 2013.

CARDOSO, A. R.; MARWELL, D. T. B.; SOBRAL, M. C. M.; MELO, G. L.; CASÉ, M. C. C. Análise da presença do fitoplâncton em bacia integrante do Projeto de Integração do Rio São Francisco, região semiárida, Nordeste brasileiro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n.2, 261-269, 2017.

CETESB -Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. (2009) Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem.

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, p. 217-226, 2018.

CHAN, S.; PULLERITS, K.; RIECHELMANN, J.; PERSSON, K. M.; RÅDSTRÖM, P.; PAUL, C. J. Monitoring biofilm function in new and matured full-scale slow sand filters using flow cytometric histogram image comparison (CHIC). **Water Research**, v. 138, p. 27-36, 2018.

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-TiO₂ Photocatalyst under Solar Illumination. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 12, p.15819 -15833, 2015.

CHA, G.; MAZARE, A.; HWANG, I.; DENISOV, N.; WILL, J.; YOKOSAWA, T.; BADURA, Z.; ZOPPELLARO, G.; TESLER, A. B. SPIECKER, E.; SCHMUKI, P. An easy “dark” deposition approach for single-atom Pt trapping in faceted TiO₂ anatase nanoflakes and use in photocatalytic generation of H₂. **Electrochimica Acta**, v. 412 p. 140129, 2022.

CHEN, D.; ZHU, H.; WANG, X. A facile method to synthesize the photocatalytic TiO₂/montmorillonite nanocomposites with enhanced photoactivity. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 158-166, 2014.

CHEN, H.; HUANG, M.; LIU, Y.; MENG, L.; MA, M. Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 739, p. 139944, 2020.

CHONG, M. N.; JIN, B.; SAINT, C. P. Bacterial inactivation kinetics of a photo-disinfection system using novel titania-impregnated kaolinite photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, n. 171, v. 1, p. 16–23, 2011.

CHONG, M. N.; LEI, S.; JIN, B.; SAINT, C.; CHOW, C. W. K. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n.3, p.355–363, 2009.

CHORUS, I.; WELKER, M. Toxic Cyanobacteria in Water; A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management. **World Health Organization**, CRC Press, p. 859, 2021.

CHOI, H.; ANTONIOU, M.G.; PELAEZ, M.; DE LA CRUZ, A. A.; SHOEMAKER, J. A.; DIONYSIOU, D. D. Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 21, p. 7530-7535, 2007.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

CHRISTENSEN, V. G.; KHAN, E. Freshwater neurotoxins and concerns for human, animal, and ecosystem health: A review of anatoxin-a and saxitoxin. **Science of the Total Environment**, v. 736, p. 139515, 2020.

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.

COUTINHO, M. M.; ARAÚJO; R. N.; SILVEIRA, L. R. Utilização da filtração lenta para tratamento de água com variações da turbidez. **Revista Eletrônica de Educação da Faculdade Araguaia**, v. 8, p. 114-123, 2015.

CRUZ, P. S. **Dinâmica de cianobactérias durante períodos de estiagem prolongada no semiárido brasileiro e suas implicações para qualidade da água**. 2019, 109f. Tese (doutorado), Universidade Estadual de Campina Grande – UEPB, 2019.

CUSICK, K. D.; SAYLER, G. S. An overview on the marine neurotoxin, saxitoxin: Genetics, molecular targets, methods of detection and ecological functions. **Marine Drugs**, v. 11, n. 4, p. 991–1018, 2013.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil - Relatório Final – Avaliação econômica do Projeto Rio Capim, 157p., 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB), Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo e relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Apêndices A-Q + anexo A. São Paulo: CETESB, 2020.

CYBIS, L. F.; BENDATI, M. M.; MAIZONAVE, C. R. M.; WERNER, V. R. V. DOMINGUES, C. D. Manual para estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da represa Lomba de Sabão e lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Rio de Janeiro: **ABES**, 2006. 64p.

DASSOLER, T. S. Atividade fotocatalítica de revestimentos cerâmicos recobertos com titânia suportada em metacaulinita. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022, 5 fls.

DAMASCENO-JUNIOR, E.; ALMEIDA, J. M. F.; SILVA, I. N.; ASSIS, M. L. M.; SANTOS, L. M.; DIAS, E. F.; ARAGÃO, V. E. B.; VERÍSSIMO, L. M.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R. pH-responsive release system of isoniazid using palygorskite as a nanocarrier. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 55, 2020.

DALAI, C.; JHA, R.; DESAI, D. V. Rice husk and sugarcane baggase based activated carbon for iron and manganese removal. **Aquatic procedia**, v. 4, p. 1126-1133, 2015.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Application: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 52, p. 3581-3599, 2013.

DE SOUZA, R. A.; DE OLIVEIRA, V. P. S.; DE REZENDE, T. M. Qualidade da água: parâmetros e métodos mais utilizados para análise de água de recursos hídricos superficiais. **Holos Environment**, v. 19, n. 2, p. 205-219, 2019.

DE SOUZA, F. H.; ROECKER, P. B.; SILVEIRA, D. D.; SENS, M. L.; CAMPOS, L. C. Influence of slow sand filter cleaning process type on filter média biomass: backwashing versus scraping. **Water Research**, v. 189, 2021.

DEMIR, N. M. Estudo experimental de fatores que afetam a remoção de ferro e manganês em filtros de areia lentos e identificação de espécies microbianas responsáveis, Pol. J.

DEWI, R.; AGUSNAR, H.; ALFIAN, Z. Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1116, n. 4, p. 042010, 2018.

DENTI, A. F.; MESQUITA B. G.; DALLAGO, R. M.; STEFFENS, J. Uso da fotocatalise heterogênea com semicondutores baseados em hidrotalcita e dióxido de titânio para o tratamento de efluentes com corantes. **Revista CIATEC-UPF**, v. 14, n. 3, 2022.

DENG, H.; ZHANG, Y.; GENG, S. Enhanced copper removal from aqueous solution by hydrous TiO₂/zeolite composite. **Advances in Applied Ceramics**, v. 117, n. 2, p. 118-126, 2018.

DERIKVANDI, H.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug in aqueous solution: effect of coupling, supporting, particle size and calcination temperature, *Journal of Hazardous Materials*, 321, p. 629–638, 2017.

DELGADO-GARDEA, M. C. E.; TAMEZ-GUERRA, P.; GOMEZ-FLORES, R.; GARFIO-AGUIRRE, M.; ROCHA-GUTIÉRREZ, B. A.; ROMO-SÁENZ, C. I.; INFANTE-RAMÍREZ, M. D. R. Streptophyta and Acetic Acid Bacteria Succession Promoted by Brass in Slow Sand Filter System Schmutzdeckes. **Scientific Reports**, v. 9, n.1, p. 7021, 2019.

DHAKA, S.; KUMAR, R.; KHAN, M. A.; PAENG, K. J.; KURADE, M. B., KIM, S. J.; JEON, B. H. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method, **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 11-19, 2017.

DI BERNARDO L.; BRANDÃO C. C. S.; ELLER, L (1999): Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas. Rio de Janeiro - RJ: ABES/PROSAB.

DI BERNARDO, L. MINILLO, A. DANTAS, A. D. B. Florações de algas e de cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento. 1nd. ed. São Carlos: LDiBe, 2010.

DOS SANTOS SILVA, R. D., SEVERIANO, J. S., DE OLIVEIRA, D. A., MENDES, C. F., BARBOSA, V. V., CHIA, M. A., & DE LUCENA BARBOSA, J. E. Spatio-temporal variation of cyanobacteria and cyanotoxins in public supply reservoirs of the semi-arid region of Brazil. **J. limnol.**, v.79, n.1, 2020.

DOS SANTOS, B. A.; ARAUJO, M. E. B.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese da zeólita NaA utilizando material de baixo custo e aplicação como adsorvente na remoção do corante violeta cristal. **Conjecturas**, v. 22, n. 5, p. 167-181, 2022.

DLAMINI, M. C.; MAUBANE-NKADIMENG, M. S.; MOMA, J. A. The use of TiO₂/clay heterostructures in the photocatalytic remediation of water containing organic pollutants: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106546, 2021.

DE SOUZA, F. H.; ROECKER, P. B.; SILVEIRA, D. D.; SENS, M. L.; CAMPOS, L. C. Influence of slow sand filter cleaning process type on filter média biomass: backwashing versus scraping. **Water Research**, v. 189, p. 116581, 2021.

DOS SANTOS SILVA, R. D.; CHIA, M. A.; BARBOSA, V. V.; DOS SANTOS SEVERIANO, J.; DE LUCENA BARBOSA, J. E. Synergistic effects of temperature and nutrients on growth and saxitoxin content of the cyanobacterium *Raphidiopsis raciborskii*. **Journal of Applied Phycology**, v. 34, n. 2, p. 941-952, 2022.

DEEMTER, D.; COELHO, F. E. B.; OLLER, I.; MALATO, S.; AMAT, A. M. Assessment of a Novel Photocatalytic TiO₂-Zirconia Ultrafiltration Membrane and Combination with

Solar Photo-Fenton Tertiary Treatment of Urban Wastewater. **Catalysts**, v. 12, n. 5, p. 552, 2022.

DUBI, Y.; UN, I. W.; SIVAN, Y. Thermal effects—an alternative mechanism for plasmon-assisted photocatalysis. **Chemical Science**, v. 11, n. 19, p. 5017-5027, 2020.

DIONYSIO, D. D.; KHODADOUST, A. P.; KERN, A. M.; SUIDAN, M. T.; BAUDIN, I.; LAÏNE, J. M. Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO₂ rotating disk reactor. **Applied Catalysis**, v.24, n,3/4, p. 139 155, 2000.

DZIEWIĄTKA, K.; MATUSIK, J.; TRENCZEK-ZAJĄC, A.; CEMPURA, G. TiO₂-loaded nanotubular kaolin group minerals: The effect of mineral support on photodegradation of dyes as model pollutants. **Applied Clay Science**, v. 245, p. 107123, 2023.

DZIALLAS, C.; GROSSART, H. Temperature and biotic factors influence bacterial communities associated with the cyanobacterium *Microcystis* sp. **Environmental Microbiology**, v. 13, n. 6, p. 1632–1641, jun. 2011

DA SILVA LOPES, J.; RODRIGUES, W. V.; OLIVEIRA, V. V.; BRAGA, A. D. N. S., DA SILVA, R. T., FRANÇA, A. A. C.; DA SILVA FILHO, E. C. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 295-303, 2019.

DAGLE, V. L.; FLAKE, M. D.; LEMMON, T. L.; LOPEZ, J. S.; KOVARIK, L.; DAGLE, R. A.; Effect of the SiO₂ support on the catalytic performance of Ag/ZrO₂/SiO₂ catalysts for the single-bed production of butadiene from etanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, n. 15, p. 576-587, 2018.

DI BERNARDO, L; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologia de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe LTDA. 878p. 2008.

ESTEVES, F. A. "Fundamentos de Limnologia". 3ª edição revista e ampliada, Editora Interciência. 789pp. 2011.

EVEBORN, D.; GUSTAFSSON, J. P.; ELMEFORS, E.; YU, L.; ERIKSSON, A. K.; LJUNG, E.; RENMAN, G. Phosphorus in soil treatment systems: Accumulation and mobility. **Water research**, v. 64, p. 42-52, 2014.

SCHANTZ, E. J.; MOLD, J. D.; HOWARD, W. L.; BOWDEN, J. P.; STANGER, D. W.; LYNCH, J. M.; WINTERSTEINER, O. P.; DUTCHER, J. D; WALTERS, D. R.; B. Riegel, Paralytic shellfish poison, VIII. Some Chemical and physical Properties of purified clam and mussel poisons. **Can. J. Química**, n. 39 , p. 2117–2123, 1961.

FELTRIN, J. **Estabilização da fase anatase a altas temperaturas com partículas submicrométricas de quartzo e alumina**. 2017. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

FIORITO, T. M.; ICOZ, I.; STOTZKY, G. Adsorption and binding of the transgenic plant proteins, human serum albumin, β -glucuronidase, and Cry3Bb1, on montmorillonite and

kaolinite: Microbial utilization and enzymatic activity of free and clay-bound proteins. **Applied Clay Science**, 39, n. 3-4, p. 142-150, 2008.

FONSECA, J. R.; VIEIRA, P. C. S.; KUJBIDA, P.; COSTA, I. A. S. D. Cyanobacterial occurrence and detection of microcystins and saxitoxins in reservoirs of the Brazilian semi-arid. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 27, n. 1, p. 78-92, 2015.

FOSTER, L. **Understanding the microbial ecology of highly radioactive nuclear storage facilities**. The University of Manchester (United Kingdom), 2019.

FOSTER, L.; MUHAMADALI, H.; BOOTHMAN, C.; SIGEE, D.; PITTMAN, J. K.; GOODACRE, R.; LLOYD, J. R. Radiation tolerance of *Pseudanabaena catenata*, a cyanobacterium relevant to the first generation magnox storage pond. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, p. 515, 2020.

FANG, S.; DEL GIUDICE, D.; SCAVIA, D.; BINDING, CE; BRIDGEMAN, T. B.; CHAFFIN, J. D.; EVANS, M. A.; GUINNESS, J., J., T. H.; OBENOUR, D. R. Um modelo geostatístico espaço-temporal para estimativa probabilística da biomassa de proliferação de algas nocivas e extensão da área. **Ciência do Meio Ambiente Total**, v. 695, p.133776, 2019

FATIMA, R.; AFRIDI, M. N.; KUMAR, V.; LEE, J.; ALI, I.; KIM, K. H.; KIM, J. O. Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems. **Journal of cleaner production**, v. 231, p. 899-912, 2019

FAVA, N. M. N.; FREITAS, B. L. S.; TERIN, U. C.; OLIVEIRA, M.; LAMON, A. W.; PICHEL, N.; BYRNE, J.A.; SABOGAL-PAZ, L. P.; FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P. Biological Layer in Household Slow Sand Filters: Characterization and Evaluation of the Impact on Systems Efficiency. **Water**, v. 14, p. 1078, 2022.

FARIA MACIEL, P. M.; SABOGAL-PAZ, L. P. Household slow sand filters with and without water level control: continuous and intermittent flow efficiencies. **Environmental Technology**, p. 1–15, 2018.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise Heterogênea Com Tio₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário, **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FITRIANI, N.; KUSUMA, M. N.; WIRJODIRDJO, B.; HADI, W.; HERMANA, J.; KURNIAWAN, S. B.; MOHAMED, R. M. S. R. Performance of geotextile-based slow sand filter média in removing total coli for drinking water treatment using system dynamics modelling. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04967, 2020.

FILHO, R. B. S. **Estudo de Caracterização de Rotas Sintética de Dióxido de Titânio**. 2007. Dissertação (Mestrado- Programa de Pós-graduação em Química), Universidade de São Paulo, 2007, 92 p.

FOSTER, R. A.; ZEHR, J. P. Diversity, Genomics, and Distribution of Phytoplankton-Cyanobacterium Single-Cell Symbiotic Associations. **Annual Review of Microbiology**, v. 73, n.1, p. 435-456, 2019.

FREITAS, B. L. S.; TERIN, U. C.; FAVA, N. M. N.; SABOGAL-PAZ, L. P. Filter media depth and its effect on the efficiency of Household Slow Sand Filter in continuous flow. **Journal of Environmental Management**, v. 288, n. 1124, p. 12, 2021.

FRANCO, E. S.; CAMARGO, J. A.; HIRLE, N. P.; MARQUES, I. C. Estudo de caso da eficiência do filtro de carvão ativado granular para remoção de ácidos haloacéticos em amostras sintéticas. *Revista Vértices*, v. 23, n. 2, p. 590-607, 1 jun. 2021.

FUNASA, Fundação Nacional de Saúde. Manual de saneamento. 5. Ed. Brasília, 545p. 2019.

FUNARI, E.; TESTAI, E. Human health risk assessment related to cyanotoxins exposure. **Review Toxicol.** v. 38, p. 97–125, 2008.

FRANÇA, J. M. B. D.; SILVA, S. M. O. D.; MONTEIRO, C. M. G.; PAULINO, W. D.; CAPELO NETO, J. Qualidade da água em um sistema de reservatórios em cascata—um estudo de caso no semiárido brasileiro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 27, p. 113-123, 2022.

FREITAS, B. L. S.; TERIN, U. C.; FAVA, N. D. M. N.; MACIEL, P. M. F.; GARCIA, L. A. T.; MEDEIROS, R. C.; SABOGAL-PAZ, L. P. A critical overview of household slow sand filters for water treatment. **Water Research**, v.208, 2022.

FAN, G.; LIN, Q.; LIN, J.; XIA, M.; CHEN, S.; LUO, J.; XU, K. Effective photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa* by Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction under visible light. **Chemosphere**, v. 347, p. 140710, 2024

FAN, G.; CAI, C.; CHEN, Z.; LUO, J.; DU, B.; YANG, S.; WU, J. Visible-light-driven self-floating Ag₂MoO₄/TACN@ LF photocatalyst inactivation of *Microcystis aeruginosa*: Performance and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 441, p. 129932, 2023.

FOSSO-KANKEU, E.; MISHRA, A. K. Photocatalytic degradation and adsorption techniques involving nanomaterials for biotoxins removal from drinking water. In: **Water Purification**. Academic Press, 2017. p. 323-354.

GAPALE, D. L.; BORSE, R. Y. Effect of temperature on structural, optical and electrical properties of spray deposited TiO₂ thin films. **Int. Res. J. de Ciência e Engenharia**, p. 116 – 121, 2018.

GUL, T.; KHAN, I.; AHMAD, B.; AHMAD, S.; ALSAIARI, A. A.; ALMEHMADI, M.; SAEED, K. Efficient photodegradation of methyl red dye by kaolin clay supported zinc oxide nanoparticles with their antibacterial and antioxidant activities. **Heliyon**, v. 9, n. 6, 2023.

GARCIA, L. A.; SILVA, F. L.; FREITAS, B. L.; FAVA, N. N.; REYGADAS, F.; SABOGAL-PAZ, L. P. Efficiency of a multi-barrier household system for surface water treatment combining a household slow sand filter to a Mesita Azul@ultraviolet disinfection device. **Journal of Environmental Management**, n. 321, 2022.

GAGET, V.; ALMUHTARAM, H.; KIBUYE, F.; HOBSON, P.; ZAMYADI, A.; WERT, E.; BROOKES, J. D. Benthic cyanobacteria: A utility-centred field study. **Harmful Algae**, v. 113, p. 102185, 2022.

GIRARDI, F. **Modificação superficial de argila caulinitica: oclusão de agentes tensoativos**. Tese (Doutorado), 2013, 113f. – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis, SC, 2013.

GIANNUZZI, L.; KROCK, B.; MINAGLIA, M. C. C.; ROSSO, L.; HOUGHTON, C.; SEDAN, D.; HERNANDO, M. Growth, toxin production, active oxygen species and catalase activity of *Microcystis aeruginosa* (Cyanophyceae) exposed to temperature stress. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 189, p. 22-30, 2016.

GRADÍSSIMO, D. G.; MOURÃO, M. M.; SANTOS, A. V. Importância do Monitoramento de Cianobactérias e Suas Toxinas em Águas Para Consumo Humano. **Revista Brasileira de Criminalística**, v. 9, p. 15-21, 2020.

GROOME, J. R. Historical Perspective of the Characterization of Conotoxins Targeting Voltage-Gated Sodium Channels. **Marine Drugs**, v. 21, n. 4, p. 209, 2023.

GUO, Q.; ZHOU, C.; MA, Z.; YANG, X. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019.

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' photoreactor pod containing TiO₂ coated glass beads and LEDs for continuous photocatalytic destruction of cyanotoxins in water. *Environ. Sci.: Water Res. Technol*, v. 6, p. 945- 950, 2020.

GUTIÉRREZ-PRAENA, D.; CAMPOS, A.; AZEVEDO, J.; NEVES, J.; FREITAS, M.; GUZMÁN-GUILLÉN, R.; CAMEÁN, A.M.; RENAUT, J.; VASCONCELOS, V. Exposure of *Lycopersicon esculentum* to microcystin-LR: effects in the leaf proteome and toxin translocation from water to leaves and fruits. **Toxins**, v.6, p.1837-1854, 2014.

GU, N.; GAO, J.; WANG, K.; YANG, X.; DONG, W. ZnO–montmorillonite as Photocatalyst and Flocculant for Inhibition of Cyanobacterial Bloom. **Water Air Soil Pollut**, v. 226, p. 136-148, 2015.

GUO, Z.; PENG, X.; CZAJA, A. D.; CHEN, S.; TA, K. Cellular taphonomy of well-preserved Gaoyuzhuang microfossils: A window into the preservation of ancient cyanobacteria. **Precambrian Research**. v. 304, p. 88- 98, 2018.

GUO, Y.; DONG, S.; ZHOU, D. Optimization of photocatalyst coating and operating conditions in a closely coupled photocatalysis and biodegradation reactor: Towards stable and efficient performance. **Environmental Research**, v.204, p. 111971, 2022.

GARCIA, L. D.; RORAR, J.; CUTRIGHT, T. J.; SUMMERS, M.; MOU, X. Impact of pH on the Oxidation of Saxitoxin and Anatoxin-a with Chlorine. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 46, n. 1, p. 1-8, 2024.

GOMES, J.; LINCHO, J.; DOMINGUES, E.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; MARTINS, R. C. N-TiO₂ photocatalysts: A review of their characteristics and capacity for emerging contaminants removal. **Water**, v. 11, n. 2, p. 373, 2019.

GONGDUAN F.; LIN, Q.; LIN, J.; XIA, M.; CHEN, S.; LUO, J.; XU, K. Effective photocatalytic inactivation of *Microcystis aeruginosa* by Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction under visible light. **Chemosphere**, v. 347, p. 140710, 2024

GREENLEE, L.; ZHANG, W. An In Situ Approach to Harmful Algal Blooms: Simultaneous Treatment of Cyanobacteria and Cyanotoxins in Natural Water Sources Using Catalytic Nanoparticle-Fiber Nets. **Arkansas Bulletin of Water Research**.

GAGALA, I.; MANKIEWICZ-BOCZEK, J. The natural degradation of microcystins (Cyanobacterial hepatotoxins) in fresh water - the future of modern treatment systems and water quality improvement. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 21, n. 5, 2012.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, I.; FERNÁNDEZ-CALDERERO, I.; POLO-LÓPEZ, M. I.; FERNANDEZ-IBANEZ, P. Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. **Catalysis Today**, v. 240, n. PA, p. 30–38, 2015.

GRIFFITH, A. W.; GOBLER, C. J. Harmful algal blooms: A climate change co-stressor in marine and freshwater ecosystems. **Harmful Algae**, v. 91, p. 101590, 2020.

GARCÍA-ÁVILA, F.; ZHINDÓN-ARÉVALO, C.; ÁLVAREZ-OCHOA, R.; DONOSO-MOSCOSO, S.; TONON-ORDOÑEZ, M. D., DEL PINO, L. F. Optimization of water use in a rapid filtration system: a case study. **Water-Energy Nexus**, v. 3, p. 1-10, 2020.

GHSI, D. B. Análise hidráulica de um filtro rápido bifluxo em escala piloto de dupla camada filtrante com descarga de fundo intermediária para tratamento de água de abastecimento. **Revista DAE**, São Paulo, v. 69, n 233, pp 201-216, 2019.

GUO, J.; WEI, J.; HUANG, F.; MASSEY, I. Y.; LUO, J.; YANG, F. Optimization of microcystin biodegradation by bacterial community YFMCD4 using response surface method. **Chemosphere**, v. 274, p. 129897, 2021.

HAIG, S. J.; QUINCE, C.; DAVIES, R. L.; DOREA, C. C.; COLLINS, G. Replicando a comunidade microbiana e o desempenho da qualidade da água de filtros de areia lentos em escala real em filtros em escala de laboratório. **Água Residuárias**, v. 61, p. 141-151, 2014.

HASAN, H. A.; MUHAMMAD, M. H. A review of biological drinking water treatment technologies for contaminants removal from polluted water resources. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101035, 2020.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, p. 855-874, 2011.

HE, F.; MA, F.; LI, J. L.; LI, T.; LI, G. X. Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO₂ hollow nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6441-6446, 2014.

HECK, K. N.; GARCIA-SEGURA, S.; WESTERHOFF, P.; WONG, M. S. Catalytic Converters for Water Treatment. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 4, p. 906–915, 2019.

HEINO, J.; ALAHUHTA, J.; BINI, L. M.; CAI, Y.; HEISKANEN, A. S.; HELLSTEN, S.; ANGELER, D. G. Lakes in the era of global change: moving beyond single-lake thinking in maintaining biodiversity and ecosystem services. **Biological Reviews**, v. 96, n. 1, p. 89-106, 2021.

HIGASHIMOTO, S. Titanium-dioxide-based visible-light-sensitive photocatalysis: Mechanistic insight and applications. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 201, 2019.

HORTI, N.C.; KAMATAGI, M.D.; PATIL, N.R.; NATARAJ, S.K.; SANNAIKAR, M.S.; INAMDAR, S.R., Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles: Effect of calcination temperature. **Optik**. v. 194, p. 070-160, 2019.

HUISMAN, J.; CODD, G. A.; PAERL, H. W.; IBELINGS, B. W.; VERSPAGEN, J. M. H.; VISSER, P. M. Cyanobacterial blooms. *Nature*. **Reviews Microbiology**, v. 16, n. 8, p. 471-483, 2018.

HU, X.; HU, X.; TANG, C.; WEN, S.; WU, X.; LONG, J.; ZHOU, L. Mechanisms underlying degradation pathways of microcystin-LR with 67 doped TiO₂ photocatalysis. **Chemical engineering journal**, v. 330, p. 355-371, 2017.

HUANG, Z.; WU, P.; LU, Y.; WANG, X.; ZHU, N.; DANG, Z. Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246, p. 70-78, 2013.

HWANG, H. G. et al. Risk Assessment of the Schmutzdecke of Biosand Filters: Identification of an Opportunistic Pathogen in Schmutzdecke Developed by an Unsafe Water Source. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 2, p. 2033- 2048, 2014.

HUISMAN, J.; CODD, G. A.; PAERL, H.W.; IBELINGS, B.W.; VERSPAGEN, J.M.H.; VISSER, P. M. Cyanobacterial blooms. **Nat. Rev. Microbiol.** v.16, p. 471–483, 2018.

HURLOW, J.; COUCH, K.; LAFORET, K.; BOLTON, L.; METCALF, D.; BOWLER, P. Clinical biofilms: a challenging frontier in wound care. **Advances in wound care**, v. 4, n. 5, p. 295-301, 2015.

HAMISI, R. *et al.* Long-term phosphorus sorption and leaching in sand filters for onsite treatment systems. **Science of the Total Environment**, v. 833, p. 155254, 2022.

HERRMANN, Jean-Marie. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2-3, p. 85-93, 2010.

HASIJA, V.; RAIZADA, P.; SUDHAIK, A.; SHARMA, K.; KUMAR, A.; SINGH, P.; THAKUR, V. K. Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: a review. **Applied Materials Today**, v. 15, p. 494-524, 2019.

HUANG, Y.; GAO, M.; WANG, W.; LIU, Z.; QIAN, W.; CHEN, C.C.; ZHU, X.; CAI, Z. Effects of manufactured nanomaterials on algae: Implications and applications. **Front. Environ. Sci. Eng.** V. 16, p.122, 2022.

HAMISI, R.; RENMAN, A.; RENMAN, G.; WÖRMAN, A.; THUNVIK, R. Long-term phosphorus sorption and leaching in sand filters for onsite treatment systems. **Science of the Total Environment**, v. 833, p. 155254, 2022.

HUSSAIN, F.; SHAH, S.; HUSSAIN, Z. "Indexing the cyanobacterial communities of different ecological habitats of Malakand Pakistan". **Pak.J. Weed Sci**, v. 22, n. 1, p. 37-47, 2016.

IMRON, M. F.; KURNIAWAN, S. B., ISMAIL, N. I.; ABDULLAH, S. R. S. Future challenges in diesel biodegradation by bacteria isolates: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119716, 2020.

IRON, U. H.; ABARAOGU, U. J; AFANGIDEH, C. B. Sand Filtration Technique for Improving Drinking Water Quality in Rural Areas of Akwa Ibom State, **Journal of Engineering** v. 12, n. 3, p. 2278-8719, 2022.

IMTIAZ, F.; RASHID, J.; KUMAR, R.; ENIOLA, J. O.; BARAKAT, M. A.; XU, M. Recent advances in visible light driven inactivation of bloom forming blue-green algae using novel nano-composites: Mechanism, efficiency and fabrication approaches. **Environmental Research**, p. 118251, 2024.

JANG, D.; YU, S.; CHUNG, K.; YOO, J.; MOTA, F. M.; WANG, J.; AHN, D. J.; KIM, S.; KIM, D. H. Direct deposition of anatase TiO₂ on thermally unstable gold nanobipyramid: morphology conserved plasmonic nanohybrid for combined photothermal and photocatalytic cancer therapy. **Applied Materials Today**, v. 27, 101472, 2022.

JACINTO, M. J.; FERREIRA, L. F.; SILVA, V. C. Magnetic materials for photocatalytic applications - a review. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 96, p.1-14, 2020.

JACINAVICIUS, F. R.; GERALDES, V.; CRNKOVIC, C. M.; DELBAJE, E.; FIORE, M. F; PINTO, E. Effect of ultraviolet radiation on the metabolomic profiles of potentially toxic cyanobacteria. **Microbiology Ecology**, v. 97, n. 1, p. 243, 2021.

JEON, Y.; STRUEWING, I.; MCINTOSH, K.; TIDD, M.; WEBB, L.; RYU, H.; Lu, J. Spatial and Temporal Variability of Saxitoxin-Producing Cyanobacteria in US Urban Lakes. **Toxins**, v. 16, n. 2, p. 70, 2024.

JØRGENSEN, N. O.; PODDUTURI, R.; MICHELSEN, C. F.; JEPSEN, T.; MORAES, M. D. A. B. Fate of Saxitoxins in Lake Water: Preliminary Testing of Degradation by Microbes and Sunlight. **Water**, v. 14, n. 21, p. 3556, 2022.

JIN, Y.; ZHANG, S.; XU, H.; MA, C., SUN, J., LI, H.; PEI, H. Application of N-TiO₂ for visible-light photocatalytic degradation of *Cylindrospermopsis raciborskii*—More difficult than that for photodegradation of *Microcystis aeruginosa*? **Environmental Pollution**, v. 245, p. 642-650, 2019.

JESUS, E. J.; SANOTS E. A.; OLIVEIRA, A. C. J.; CUNHA JÚNIOR, L. C. Latin Sanitizantes clorados no setor alimentício: mini-revisão. **American Journal of Development**, Curitiba, v. 3, n. 4, p. 2636, 2021.

JENNY, J. P.; ANNEVILLE, O.; ARNAUD, F.; BAULAZ, Y.; BOUFFARD, D.; DOMAIZON, I.; WEYHENMEYER, G. A. Scientists' warning to humanity: rapid degradation of the world's large lakes. **Journal of Great Lakes Research**, v. 46, n. 4, p. 686-702, 2020.

JUNIOR, V. M.; DOS SANTOS, S. M.; GONZALEZ, B. C.; PIMENTEL, L. L.; LONGO, R. M. Filtração Lenta Domiciliar Com Meios Filtrantes Reciclados Provenientes De Resíduos Da Construção Civil. **Científica-Multidisciplinary Journal**, v. 6, n. 1, p. 87-103, 2019.

JORGENSEN, N. O., PODDUTURI, R., MICHELSEN, C. F., JEPSEN, T.; MORAES, M. D. A. B. Fate of Saxitoxins in Lake Water: Preliminary Testing of Degradation by Microbes and Sunlight. **Water**, v. 14, n. 21, p. 3556, 2022.

Jl, X.; ZHAO, C.; LV, Y.; YANG, J.; LI, B. Influence of Particle Size of River Sand on the Decontamination Process in the Slow Sand Filter Treatment of Micro-Polluted Water. **Water**, v. 14, n.1, p.100, 2022.

KADIR, S.; ATEŞ, H.; ERKOYUN, H.; KÜLAH, T.; ESENLİ, F. Genesis of alunite-bearing kaolin deposit in Mudamköy member of the Miocene Göbel Formation, Mustafakemalpaşa (Bursa), Turkey. **Applied Clay Science**, v. 221, p. 106407, 2022.

KARYGIANNI, L.; REN, Z.; KOO, H.; THURNHEER, T. Biofilm matrixome: Extracellular components in structured microbial communities. **Trends Microbiol.**, n. 28, p. 668–681, 2020.

KATAL, R.; MASUDY-PANAH, S.; TANHAEI, M.; FARAHANI, M. H. D. A.; JIANGYONG, H. A review on the synthesis of the various types of anatase TiO₂ facets and their applications for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, 2020

KENNEDY, T. J.; HERNANDEZ, E. A.; MORSE, A. N.; ANDERSON, T. A. Hydraulic Loading Rate Effect on Removal Rates in a BioSand Filter: A Pilot Study of Three Conditions. **Water, Air, & Soil Pollution**. v. 223, n. 7, 4527-4537, 2012.

KELIRI, E., PARASKEVA, C., SOFOKLEOUS, A. ET AL. Occurrence of a single-species cyanobacterial bloom in a lake in Cyprus: monitoring and treatment with hydrogen peroxide-releasing granules. **Environ Sci Eur**, v. 33, p.31, 2021.

KHAN, Z.; WANOMAR, W. M.; MERICAN, F. M. M. S.; AZIZAN, A. A.; FOONG, C. P. CONVEY, P., NAJIMUDIN, N.; SMYKLA, J.; ALIAS, S. A. Identification and phenotypic plasticity of *Pseudanabaena catenata* from the Svalbard archipelago. **Polish Polar Research**. v. 38, n.4, p. 445 - 458, 2017.

KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. **Nanostructured titanium dioxide materials: properties, preparation and applications**. World scientific, 2012.

KIM, S.C., LEE, D.K. Preparation of TiO₂-coated hollow glass beads and their application to the control of algal growth in eutrophic water. **Microchemical Journal**, v. 80, pp.227-232, 64 2005.

KIM, W.; TACHIKAWA, T.; MOON, G. H.; MAJIMA, T.; CHOI, W. Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 126, n. 51, p. 14260-14265, 2014.

KUMAR, A.; LINGFA, P. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 737-742, 2020.

KUMAR, P.; HEGDE, K.; BRAR, S.K.; CLEDON, M.; KERMANSHAHI POUR, A. Physico-chemical treatment for the degradation of cyanotoxins with emphasis on drinking water treatment—How far have we come? **J. Environ. Chem. Eng.** v. 6, p. 5369–5388, 2018.

KURTZ, T.; ZENG, T.; ROSARIO-ORTIZ, F. L Photodegradation of cyanotoxins in surface waters. **Water Research**, v. 192, p. 116804, 2021.

KURNIAWAN, S. B.; AHMAD, A.; IMRON, M. F.; ABDULLAH, S. R. S.; OTHMAN, A. R.; HASAN, H. A. Potential of microalgae cultivation using nutrient-rich wastewater and harvesting performance by biocoagulants/biofloculants: Mechanism, multi-conversion of biomass into valuable products, and future challenges. **Journal of Cleaner Production**, p. 132806, 2022.

KUMAR, P.; RUBIO, H. D. P.; HEGDE, K.; BRAR, S. K.; CLEDON, M., KERMANSHAHI-POUR, A.; GALVEZ-CLOUTIER, R. Agro-industrial residues as a unique support in a sand filter to enhance the bioactivity to remove microcystin-Leucine arginine and organics. **Science of The Total Environment**, v. 670, p. 971-981, 2019.

KOČI, K.; MATĚJKA, V.; KOVÁŘ, P.; LACNÝ, Z.; OBALOVÁ, L. Comparison of the pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ composite as catalyst for CO₂ photocatalytic reduction. **Catalysis Today**, v.161, n.1, p. 105-109, 2011.

KHAN, H.; SHAH, M.; Ul Hassan. Modification Strategies of TiO₂ Based Photocatalysts for Enhanced Visible Light Activity and Energy Storage Ability: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 111532, 2023.

KARIM, S. A.; MOHAMED, A.; ABDEL-MOTTALEB, M. M.; OSMAN, T. A.; KHATTAB, A. Visible light photocatalytic activity of PAN-CNTs/ZnO-NH₂ electrospun nanofibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 650-655, 2018.

KOVÁCS, A. W.; PRÉISING, M.; VÖRÖS, L. Características de crescimento dependentes do calor para *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanoprokaryota) em diferentes disponibilidades de luz: considerações metodológicas. **Aquat Ecol**, n. 50, 623–638, 2016.

KIM, H.; PARK, H.; WANG, H.; YOO, H. Y.; PARK, J.; KI, J. S. Low temperature and cold stress significantly increase saxitoxins (STXs) and expression of STX biosynthesis genes *sxtA4* and *sxtG* in the dinoflagellate *Alexandrium catenella*. **Marine Drugs**, v. 19, n. 6, p. 291, 2021.

KHAN, S.; SAYED, M.; SOHAIL, M.; SHAH, L. A.; RAJA, M. A. Advanced oxidation and reduction processes. In: AHUJA, S. Advances in water purification techniques. Nova York: Elsevier Inc, 2019, p. 135-164.

KLITZKE, S., BEUSCH, C., FASTNER, J. Sorption of the cyanobacterial toxins cylindrospermopsin and anatoxin-a to sediments. **Water Res.** n. 45, p. 1338–1346, 2011.

KULABHUSAN, P. K.; CAMPBELL, K. Physio-chemical treatments for the removal of cyanotoxins from drinking water: Current challenges and future trends. **Science of the Total Environment**, p. 170078, 2024.

KAMINSKI, A.; EDWARDS, C.; CHRAPUSTA-SREBRNY, E.; LAWTON, L. A. Anatoxin-a degradation by using titanium dioxide. **Science of the total environment**, v. 756, p. 143590, 2021.

LOPES, J.S.; RODRIGUES, W.V.; OLIVEIRA, V.V.; BRAGA, A.N.S.; SILVA, R.T.; FRANÇA, A.A.C.; PAZ, E.C.; OSAJIMA, J.A.; SILVA FILHO, E.C. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 295-303, 2019

LEI, Z.; LEI, P.; GUO, J.; WANG, Z. Recent advances in nanomaterials-based optical and electrochemical aptasensors for detection of cyanotoxins. **Talanta**, v. 248, p. 123607, 2022.

LANDSBERG, J. H.; HALL, S.; JOHANNESSEN, J. N.; WHITE, K. D.; CONRAD, S. M.; ABBOTT, J. P. Steidinger, K. A. Saxitoxin puffer fish poisoning in the United States, with the first report of *Pyrodinium bahamense* as the putative toxin source. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 10, p. 1502-1507, 2006.

LIU, HAI-LING; LI, XING; LI, N. Application of bio-slow sand filters for drinking water production: Linking purification performance to bacterial community and metabolic functions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103622, 2023.

LE MOAL, M.; GASCUEL-ODOUX, C.; MÉNESGUEN, A.; SOUCHON, Y.; ÉTRILLARD, C.; LEVAIN, A.; PINAY, G. Eutrophication: A new wine in an old bottle?. **Science of the total environment**, v. 651, p. 1–11, 2019.

LE, T. T.; PHAN, D. D. Phytoplankton and relationship between phytoplankton community and environmental parameters of some water bodies in Soc Trang province. **Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering**, v. 65, n. 1, p. 89-96, 2023.

LAUREANO-ROSARIO, A. E.; MCFARLAND, M.; BRADSHAW, D. J.; METZ, J., BREWTON, R. A., PITTS, T.; TWARDOWSKI, M. S. Dynamics of microcystins and saxitoxin in the Indian River Lagoon, Florida. **Harmful Algae**, v. 103, p. 102012, 2021.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, n. 5, p. 1031–1045, 2013

LAMON, A. W.; FARIA MACIEL, P. M.; CAMPOS, J. R.; CORBI, J. J., DUNLOP, P. S. M., FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P., ANTHONY BYRNE, J. A. E SABOGAL-PAZ, L. P. “Household slow sand filter efficiency with *schmutzdecke* evaluation by microsensors”. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2021.

LANDRIGAN, P. J.; STEGEMAN, J. J.; FLEMING, L. E.; ALLEMAND, D.; ANDERSON, D. M; BACKER, L. C.; RAMPAL, P. Human health and ocean pollution. **Annals of Global Health**, v. 86, n. 1, p. 1–64, 2020.

LAPOLLI, F. R.; CORAL, L. A.; RECIO, M. Á. L. Cianobactérias em mananciais de abastecimento—problemática e métodos de remoção. **Revista DAE**, v. 185, p. 1-17, 2011.

LIU, Y.-L.; WALKER, H. W.; LENHART, J. J. Adsorption of microcystinLR em caulinita, illita e montmorilonita, **Chemosphere**, v. 220, p. 696–705, 2019.

LIU, L.; FU, Y.; WEI, Q.; LIU, Q.; WU, L., WU, J.; HUO, W. Applying Bio-Slow Sand Filtration for Water Treatment. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 28, n. 4, p. 2243-2251, 2019.

LIU, F. **Bacteria and viruses removal in slow sand filters**. Dissertation (Masters), Technical University of DELFT, 50 p., 2021.

LIU, J.; YE, L.; WOOH, S.; KAPPL, M.; STEFFEN, W.; BUTT, H. J. Optimizing Hydrophobicity and Photocatalytic Activity of PDMS-Coated Titanium Dioxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 30, p. 27422–27425, 2019.

LI, X.; CHEN, Y.; TAO, Y.; SHEN, L.; XU, Z.; BIAN, Z.; LI, H. Challenges of photocatalysis and its coping strategies. **Chem Catalysis**, v. 2, p. 1315- 1345, 2022.

LIU, X.; ZHANG, Y.; MATSUSHIMA, S.; HOJO, H.; EINAGA, H. Photocatalytic oxidation process for treatment of gas phase benzene using Ti₃ + self-doped TiO₂

microsphere with sea urchin-like structure. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126220, 2020.

LI, M.; PAIDI, S. K.; SAKOWSKI, E.; PREHEIM, S.; BARMAN, I. Ultrasensitive detection of hepatotoxic microcystin production from cyanobacteria using surface-enhanced Raman scattering immunosensor. **ACS sensors**, v. 4, n. 5, p. 1203-1210, 2019.

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, p. 100014, 2020.

LIU, K.; JIANG, L.; YANG, J.; MA, S.; CHEN, K.; ZHANG, Y.; SHI, X. Comparison of three flocculants for heavy cyanobacterial bloom mitigation and subsequent environmental impact. **Journal of Oceanology and Limnology**, v. 40, n. 5, p. 1764-1773, 2022.

LI, J.; ZHOU, Q.; CAMPOS, L. C. The application of GAC sandwich slow sand filtration to remove pharmaceutical and personal care products. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 1182-1190, 2018.

LINKOUS, C. A.; CARTER, G. J.; LOCUSON, D. B.; OUELLETTE, A. J.; SLATTERY, D. K.; SMITHA, L. A. Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO₂, WO₃, and cocatalyst modifications, Environ. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 22, p. 4754-4758, 2000.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n.6, p.1043-1054, 2017.

LIMA, A. J. **Análise comparativa da eficiência de filtros lentos com meios filtrantes convencional e não convencionais**. 2020. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2020, 134 p.

LONG, Z.; LI, Q.; WEI, T.; ZHANG, G.; REN, Z. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of hazardous materials**, v. 395, p. 122599, 2020.

LOPES, A. M. M. B.; GOMES, L. N. L.; MARTINS, F. C.; CERQUEIRA, D. A.; MOTA FILHO, C. R.; SPERLING, E. V.; PÁDUA, V. L. Dinâmica de protozoários patogênicos e cianobactérias em um reservatório de abastecimento público de água no sudeste do Brasil. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 1, p. 25-43, 2017.

LOPES, I. K. C. **Influência da morfologia na remoção seletiva de cianobactérias em três estações de tratamento de água via diferentes tecnologias de filtração**. 2018 Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará – UFC, 2018, 177p.

LOPES, P. V.; DE LIZ, M. V.; DOMINGUES, R. C. P. R.; COUTO, G. H. Ação antimicrobiana de um filme nanocompósito formado por nanocelulose bacteriana e dióxido de titânio. **Revista Tecnologia e Sociedade**, v. 18, n. 51, p. 314-329, 2022.

LUZ, A. B.; CAMPOS, A. R.; CARVALHO, E. A.; BERTOLINO, L. C.; SCORZELLI, R. B. **Argila - caulim. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações.** 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 2559-294.

LUBARSKY, H.; FAVA, N. D. M. N.; SOUZA, B. L.; TERIN, U. C., OLIVEIRA, M., LAMON, A. W., FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P. Biological Layer in Household Slow Sand Filters: Characterization and Evaluation of the Impact on Systems Efficiency. **Water**, v. 14, n. 7, p. 1078, 2022.

LÜRLING, M.; MELLO, M. M. E.; VAN OOSTERHOUT, F.; DE SENERPONT DOMIS, L.; MARINHO, M. M. Response of natural cyanobacteria and algae assemblages to a nutrient pulse and elevated temperature. **Frontiers in microbiology**, v. 9, p. 1851, 2018.

LOEB, S. K.; ALVAREZ, P. J., BRAME, J. A.; CATES, E. L.; CHOI, W.; CRITTENDEN, J.; KIM, J. H. The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 2937-2947, 2019.

LEAL, J. F.; CRISTIANO, M. L. S. Marine paralytic shellfish toxins: chemical properties, mode of action, newer analogues, and structure–toxicity relationship. **Natural Product Reports**, v. 39, n. 1, p. 33-57, 2022.

LI, X.; XU, L.; ZHOU, W.; ZHAO, Q.; WANG, Y. Chronic exposure to microcystin-LR affected mitochondrial DNA maintenance and caused pathological changes of lung tissue in mice. **Environ. Pollut.** 210, 48-56, 2016.

LI, W.; ZHAO, D.; Extension of the Stöber Method to Construct Mesoporous SiO₂ and TiO₂ Shells for Uniform Multifunctional Core-Shell Structures. **Advanced Materials**, v. 25, p. 142-149, 2013

LUNARDI, S.; MARTINS, M.; PIZZOLATTI, B. S.; SOARES, M. B. D. Pre-filtration followed by slow double-layered filtration: Média clogging effects on hydraulic aspects and water quality. **Water Environment Research**, v. 94, n. 4, p. e10709, 2022.

LIU, Y.; TIAN, J.; WEI, L.; WANG, Q.; WANG, C.; YANG, C. Um novo método de impregnação assistida por micro-ondas com água como meio de dispersão para sintetizar fotocatalisadores de heterojunção gC₃N₄/TiO₂ modificados. **Optar. Matéria.**, p. 107, 110128, 2020.

MA, Y.; LIU, H.; DU, X.; SHI, Z.; LIU, X.; WANG, R.; ZHANG, S.; TIAN, Z.; SHI, L.; GUO, H.; ZHANG, H. Advances in the toxicology research of microcystins based on Omics approaches. **Environment International**, v. 154, p. 106661, 2021.

MANAV DEMIR, N. Experimental study of factors that affect iron and manganese removal in slow sand filters and identification of responsible microbial species. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 25, 2016.

MOHAMED, Z. A. Macrophytes-cyanobacteria allelopathic interactions and their implications for water resources management - A review. **Limnologica**, v. 63, p. 122-132, 2017.

MEDEIROS, A.; NETO, S. F.; FERREIRA, D.; CORDEIRO, V. Evaluation of hydrocyclonage variables aiming at the optimization of the processing of kaolin of the primary type. **Concilium**, v. 23, n. 17, p. 196-212, 2023.

MILLS, A.; WANG, J.; CROW, M. Photocatalytic oxidation of soot by P25 TiO₂ films. **Chemosphere**, v. 64, pp. 1032-1035, 2006.

MULLENDERS, L. H. F. Solar UV damage to cellular DNA: from mechanisms to biological effects. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, p. 1842-1852, 2018.

MOLINARI, R.; LIMONTI, C.; LAVORATO, C.; SICILIANO, A.; ARGURIO, P. Update of a pulp photocatalytic membrane reactor based on a vertical filter and an outer membrane and tests on the photodegradation of a model pollutant in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 451, 2023.

MERIGGI, C.; DRAKARE, S.; LACAMBRA, E. P.; JOHNSON, R. K.; LAUGEN, A. T. Species distribution models as a tool for early detection of the invasive *Raphidiopsis raciborskii* in European lakes. **Harmful Algae**, v. 113, p. 102202, 2022.

MORALES-GARCÍA, Á.; VALERO, R.; ILLAS, F. Morphology of TiO₂ Nanoparticles as a Fingerprint for the Transient Absorption Spectra: Implications for Photocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 22, p. 11819-11824, 2020.

MAIYO, J. K.; DASIKA, S.; JAFVERT, C. T. Slow Sand Filters for the 21st Century: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 2, p. 1019, 2023.

MUSHILA, C. N.; OCHIENG, G. M.; OTIENO, F. A. O. Hydraulic design to optimize the treatment capacity of multi-stage filtration units. **Phys. Chem. Earth**, v. 92, p. 85 – 91, 2016.

MAFFESSIONI, D.; GRAZZIOTIN, I. C.; KLAUCK, C. R.; BENVENUTI, T.; DA SILVA, S. W.; MENEGUZZI, A. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin at a pilot solar compound parabolic collector: Elimination of the genotoxicity. **Journal of Environmental Management**, v. 297, p. 113296, 2021.

MOURA, D. S.; ALMEIDA, A. S. O. D.; PESTANA, C. J.; GIRÃO, L. G.; CAPELO-NETO, J. Internal loading potential of phosphorus in reservoirs along a semiarid watershed. **RBRH**, v. 25, 2020.

MOREIRA, C.; RAMOS, V.; AZEVEDO, J.; VASCONCELOS, V. Métodos de detecção de cianobactérias e suas toxinas no ambiente. **Apl. Microbiol. Biotecnologia.**, n. 98, p. 8073-8082, 2014.

MORAES, M. A.; RODRIGUES, R. A.; SCHLÜTER, L.; PODDUTURI, R.; JØRGENSEN, N. O.; CALIJURI, M. C. Influence of environmental factors on occurrence of cyanobacteria and abundance of saxitoxin-producing cyanobacteria in a subtropical drinking water reservoir in Brazil. **Water**, v. 13, n. 12, p. 1716, 2021.

MEDEIROS, A.; NETO, S. F.; FERREIRA, D.; CORDEIRO, V. Evaluation of hydrocyclonage variables aiming at the optimization of the processing of kaolin of the primary type. **Concilium**, v. 23, n. 17, p. 196-212, 2023.

MOURA, A. N.; ARAGÃO-TAVARES, N. K. C.; AMORIM, C. A. Cyanobacterial blooms in freshwaters bodies in a semiarid region, northeastern Brazil: A review. **Journal of Limnology**, v. 77, n. 2, 2018.

MARIA COMETA MOTA MORUZZI, R.; REBELLO AMUI, C.; CELIA SILVEIRA BRANDÃO, C. I-329-DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE PROTÓTIPO DE FILTRO LENTO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA EM DOMICÍLIOS RURAIS. [s.l: s.n.].

MACHADO, L.; DÖRR, F.; DÖRR, F. A.; FRASCARELI, D.; MELO, D. S.; GONTIJO, E. S.; MOSCHINI-CARLOS, V. Permanent occurrence of *Raphidiopsis raciborskii* and cyanotoxins in a subtropical reservoir polluted by domestic effluents (Itupararanga reservoir, São Paulo, Brazil). **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-12, 2022.

MACARIO, I. P.; VENTURA, S. P.; GONÇALVES, F.J.; TORRES-ACOSTA, M. A.; PEREIRA, J. L. The “bright side” of Cyanobacteria: revising the nuisance potential and prospecting innovative biotechnology-based solutions to integrate water management programs. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 21, p. 7182-7197, 2021.

MACIEL, P. M. F.; SABOGAL-PAZ, L. P. Household slow sand filters with and without water level control: continuous and intermittent flow efficiencies. **Environmental Technology**, p. 944-958, 2018.

MARENGO, O. J. A; ALVES L. M.; ALVALA, R. C. S.; CUNHA A. P.; BRITO S.; MORAES O. L. L. Características climáticas da seca de 2010-2016 no semiárido nordeste brasileiro. **Academia Brasileira de Ciências**, v.90, n.2, p. 1973-85, 2018.

MAKKI, F. A.; HASSAN, M. E. H.; JAMAL, M. M.; YAZDI, F.S.T.; PIRBAZADI, A. E. Kinetic evaluation of photocatalytic degradation of food colorant E 131 VF by copper doped TiO₂ nanophotocatalysts prepared at different calcination temperatures. **Environmental Technology & Innovation**. v.19, p. 981-1000, 2020.

MALLONGI, A.; DAUD, A.; ISHAK, H.; ANE, R. L.; BIRAWIDA, A. B.; IBRAHIM, E.; RAHMAN, S. A. Clean water treatment technology with an up-flow slow sand filtration system from a well water source in the Tallo district of Makassar. **Journal of Environmental Science and Technology, Pakistan**, v.10, n. 1, p.44-48, 2017.

MARTÍN-SÓMER, M.; MORENO-SANSEGUNDO, J.; ÁLVAREZ-FERNÁNDEZ, C.; VAN GRIEKEN, R.; MARUGÁN, J. High-performance low-cost solar collectors for water treatment fabricated with recycled materials, open-source hardware and 3d-printing technologies. **Science of The Total Environment**, v. 784, p. 147119, 2021.

MARTÍN-SÓMER, M.; MOLINA-RAMÍREZ, M. D.; PEREZ-ARAUJO, M. L.; VAN GRIEKEN, R.; MARUGÁN, J. Comparing the efficiency of solar water treatment: photovoltaic-led vs compound parabolic collector photoreactors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 109332, 2023.

MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.

MAGAÑA-LÓPEZ, R.; ZARAGOZA-SÁNCHEZ, P. I; JIMÉNEZ-CISNEROS, B. E.; CHÁVEZ-MEJÍA, A. C. The use of TiO₂ as a disinfectant in water sanitation applications. **Water**, v. 13, n. 12, p. 1641, 2021.

MALASHENKOV, D. V.; DASHKOVA, V.; ZHAKUPOVA, K.; VOROBYEV, I. A.; BARTENEVA, N. S. Comparative analysis of freshwater phytoplankton communities in two lakes of Burabay National Park using morphological and molecular approaches. **Scientific reports**, v.11, n.1, p.1-12, 2021.

MARCANTE, L. J. O.; IDE, A. H.; FILIPPE, T. C.; AZEVEDO, J. C. Reservatório de foz da areia, Brasil: Aspectos físicos, químicos e cianotoxinas. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.9, n.4, p.24-40, 2018.

MAURYA, A.; SINGH, M. K.; KUMAR, S. Biofiltration technique for removal of waterborne pathogens. **Waterborne Pathogens**, p. 123–141, 2020.

MARSIDI, N.; HASAN, H. A.; ABDULLAH, S. R. S. A review of biological aerated filters for iron and manganese ions removal in water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 1-12, 2018.

MARINHO, B. A.; MARTÍN DE VIDALES, M. J.; MAZUR, L. P.; PAULISTA, L.; CRISTÓVÃO, R. O.; MAYER, D. A.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. P. Application of a micro-meso-structured reactor (NETmix) to promote photochemical UVC/H₂O₂ processes – oxidation of As(III) to As(V). **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1179- 1188, 2018.

MARQUESA, F. C.; STUMBOB, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Revista Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.

MARGARITA-GUERRA, M.; ARRIETA-PÉREZ, R.; COLINA-MARQUEZ, José. Modeling of a Solar Heterogeneous Photocatalytic Reactor with TiO₂ for Treatment of Wastewater Contaminated By Albendazole. **Ingeniería y competitividad**, v. 21, n. 2, 2019.

MEDEIROS, A. R. S.; FARIAS NETO, S. R.; FERREIRA, D. D. A.; ROMERO, M. J. A.; GONZAGA, L. M. Análise granulométrica e DRX para caracterização do rejeito de caulim da região do Seridó da Paraíba visando uma nova rota de beneficiamento. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n.6, p. 33575-33588, 2020.

MEDEIROS, R. C.; FAVA, N. M. de N.; Freitas, B. L. S.; SABOGAL-PAZ, L. P.; HOFFMANN, M. T. DAVIS, J.; FERNANDEZ-IBAN~EZ, P.; BYRNE, J. A. Drinking water treatment by multistage filtration on a householdscale: Efficiency and challenges. **Water Research**, v. 178, 2020.

MELO JÚNIOR, A. S.; NASCIMENTO, P. C.; MERIJ, A. C.; RIBEIRO, K. A.; BENTO, B. P.; CASSANHA, T. M. Determinação da remoção de coliformes fecais em um sistema de filtro de areia. **Revista INOVAE**, v. 9, p. 429-447, 2021.

MELO, A. E. S. **Avaliação da filtração lenta na remoção de *Cylindrospermopsi raciborkii* e Saxitoxinas**. 2006. Dissertação (mestrado), Universidade de Brasília, 2006, 178 p.

MENDONÇA, A. M. G. D; SOUZA, L. M. C.; LIRA, Y. C.; NETO, V. F. S.; DUARTE, E. V. N.; NUNES, C. G. L.; PEREIRA, P. H. S.; DINIZ, M. I. L. Resíduo de caulim como material alternativo para produção de blocos de tijolos solo-cimento. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.5, p. 44168-44178, 2021.

MENEZES R. R.; NEVES, G. A.; SOUZA, J.; MELO, W. A.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C. Atividade pozolânica dos resíduos do beneficiamento do caulim para uso em argamassas para alvenaria. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.6, p.795–801, 2009.

MEREL S, WALKER D, CHICANA R, SNYDER S, BAURÈS E, THOMAS O. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International** v. 59, p. 303–327, 2013.

MEDEIROS, R. C.; FAVA, N.; FREITAS, B. L. S; SABOGAL-PAZ, L. P.; HOFFMANN, M. T.; DAVIS, J.; BYRNE, J. A. Drinking water treatment by multistage filtration on a household scale: Efficiency and challenges. **Water Research**, v. 178, 2020.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; BASU, S. Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 5, p. 6088-6107, 2018

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M. LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MITTAL, H.; KHANUJA, M. Optimization of MoSe₂ nanostructure by surface modification using conducting polymer for degradation of cationic and anionic dye: Photocatalysis mechanism, reaction kinetics and intermediate product study. **Dyes and Pigments**, v. 175, 2020.

MIRANDA, L. D.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J. L.; MOURA, L. G; MOUNTEER, A. H.; ALMEIDA, M. F. Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Journal of environmental management**, v. 156, p. 225-235, 2015.

MICHELAN, D. C. G. S.; SENS, M. L.; DALSSASSO, R. L. Comparação da duração da carreira de filtração entre filtro lento com limpeza convencional e retrolavável. **Revista Scientia Plena**, v. 11, n. 11, 2015.

MICHAELSEN, A.; LAUX, P.; SOUZA, T. D. OGRODOWSKI, C. S. Photocatalytic reaction study on water phenomic compound degradation. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 12, p. 31352-31359, 2019.

MORENO-SANSEGUNDO, J.; MARTIN-SOMER, M.; MARUGAN, J. Fator de concentração dinâmico: Um novo parâmetro para a avaliação rigorosa de coletores parabólicos compostos solares. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, p. 135360, 2022.

MONGE, S. A.; BENGUA, S. B. C.; TORRES-PINTO, A.; RIBEIRO, R. S. **Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales**. 2018.

MORABITO, S.; SILVESTRO, S.; FAGGIO, C.. How the marine biotoxins affect human health. **Natural Product Research**, v. 32, n. 6, p. 621-631, 2018.

MOUSTAKA-GOUNI, M.; SOMMER, U. Effects of Harmful Blooms of Large-Sized and Colonial Cyanobacteria on Aquatic Food Webs. **Water**, v. 12, n. 6, p. 1587, 2020.

MOURA, A. N.; ARAGÃO-TAVARES, N. K. C.; AMORIM, C. A. Cyanobacterial blooms in freshwater bodies from a semiarid region, Northeast Brazil: a review. **Journal of Limnology**, v. 77. n. 2, p.179-188, 2018.

MORRISSEY, J.; BOWLER, C. Iron utilization in marine cyanobacteria and eukaryotic algae. **Frontiers in microbiology**, v. 3, p. 43, 2012.

MOHAMAD, M.; HAQ, B. UL; AHMED, R.; SHAARI, A.; ALI, N.; HUSSAIN, R. A density functional study of structural, electronic and optical properties of titanium dioxide: Characterization of rutile, anatase and brookite polymorphs, **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.31, p. 405-414, 2015.

MURK, A. J.; NICOLAS, J.; SMULDERS, F. J; BÜRCK, C.; GERSSEN, A. Marine biotoxins: Types of poisoning, underlying mechanisms of action and risk management programmes. **Chemical hazards in foods of animal origin**, 2019. p. 398-402.

MUTOTI, M.; GUMBO, J.; JIDEANI, A. I. O. Occurrence of cyanobacteria in water used for food production: A review. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 125, p. 103101, 2022.

MURTHA, N. HELLER, L.; LIBANIO, M. Filtração lenta em areia como alternativa tecnológica para o tratamento de águas de abastecimento no Brasil. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental in: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 1556-1542, 2016.

MUNOZ, M.; NIETO-SANDOVAL, J.; CIRÉS, S.; DE PEDRO, Z. M.; QUESADA, A.; CASAS, J. A. Degradation of widespread cyanotoxins with high impact in drinking water

(microcystins, cylindrospermopsin, anatoxin-a and saxitoxin) by CWPO. **Water Research**, v. 163, 2019.

MUNOZ, M.; CIRÉS, S.; DE PEDRO, Z. M.; COLINA, J. Á.; VELÁSQUEZ-FIGUEROA, Y.; CARMONA-JIMÉNEZ, J.; CARO-BORRERO, A.; SALAZAR, A.; SANTA MARÍA FUSTER, Mónica-Cecilia; CONTRERAS, D.; PERONA, E.; QUESADA, A.; CASAS, J. A. Overview of toxic cyanobacteria and cyanotoxins in Ibero-American freshwaters: Challenges for risk management and opportunities for removal by advanced technologies. **Science of The Total Environment**, v. 761, p. 143197, 2021.

MENG F.; LIU Y.; WANG J.; TAN X.; SUN H. LIU S.; WANG S. Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂, ZnO: Differences in photoactive mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 321 - 330, 2018.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. (Org.). Nutrientes de Esgoto Sanitário: utilização e remoção. Rio de Janeiro: ABES, 428p. ,2009.

MOHAMED, Z. A.; MOSTAFA, Y.; ALAMRI, S.; HASHEM, M.; ALRUMMAN, S. Biotransformation and detoxification of saxitoxin by *Bacillus flexus* in batch experiments. **Archives of Microbiology**, v. 205, n. 2, p. 63, 2023.

METZLER, D. M.; LI, M.; ERDEM, A.; HUANG, C. P. Responses of algae to photocatalytic nano-TiO₂ particles with an emphasis on the effect of particle size. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2-3, p. 538-546, 2011.

MORVANNOU, A.; MASSON, M.; GAUTIER, M.; BISSONE, S.; RICHARD, L.; BOUTIN, C.; FORQUET, N. Fate of phosphorus from treated wastewater in soil-based constructed wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 816, p. 151589, 2022.

MAIYO, J. K.; DASIKA, S.; JAFVERT, C. T. Filtros Lentos de Areia para o Século 21: Uma Revisão. **Internacional J. Meio Ambiente. Res. Saúde Pública**, v. 20 , p. 1019, 2023.

MARINO, Ligia. Relação entre clorofila-a e cianobactérias no estado de São Paulo. **Revista DAE**, v. 65, p. 32-43, 2017.

MARCELLO, B. A.; CORREA, O. V.; BENTO, R. T.; PILLIS, M. F. Effect of growth parameters on the photocatalytic performance of TiO₂ films prepared by MOCVD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1270-1283, 2020

MUESES, M. A.; COLINA-MÁRQUEZ, J.; MACHUCA-MARTÍNEZ, F.; PUMA, G. Recent advances on modeling of solar heterogeneous photocatalytic reactors applied for degradation of pharmaceuticals and emerging organic contaminants in water. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, v. 30, p. 100486, 2021

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; OLLER, I., POLO, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15–23, 2016.

MESQUITA, M. C.; LÜRLING, M.; DORR, F.; PINTO, E.; MARINHO, M. M. Combined effect of light and temperature on the production of saxitoxins in *Cylindrospermopsis raciborskii* strains. **Toxins**, v. 11, n. 1, p. 38, 2019.

MOUCHET, P.; BONNELYE, V. Solving algae problems: French expertise and world wide applications. *Aqua J. Water Serv. Res. Technol.*, v. 47, n. 3, p. 125-141, 1998.

MOHAMED, Z. A.; MOSTAFA, Y.; ALAMRI, S.; HASHEM, M.; ALRUMMAN, S. Biotransformation and detoxification of saxitoxin by *Bacillus flexus* in batch experiments. **Archives of Microbiology**, v. 205, n. 2, p. 63, 2023.

MAGHSOUDI, E.; PRÉVOST, M.; VO DUY, S.; SAUVÉ, S.; DORNER, S. Adsorption characteristics of multiple microcystins and cylindrospermopsin on sediment: Implications for toxin monitoring and drinking water treatment. **Toxicon**. 103, 48– 54, 2015.

MACHADO, W. A.; ALVES, H. O.; MACHADO, A. E. H.; Synthesis and Evaluation of the Photocatalytic Activity of Nanostructured Composites Based on SiO₂ Recovered by TiO₂. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 83-90, 2019.

MAILEHT, K.; NÖGES, T.; NÖGES, P.; OTT, I.; MISCHKE, U.; CARVALHO, L. DUDLEY, B. Water colour, phosphorus and alkalinity are the major determinants of the dominant phytoplankton species in European lakes. **Hydrobiologia**, v. 704, n.1, p. 115–126, 2013.

NASSER FAVA, N. M.; TERIN, U. C.; FREITAS, B. L. S. SABOGAL-PAZ, L. P.; FERNANDEZ-IBAÑEZ, P. BYRNE, J. A. Household slow sand filters in continuous and intermittent flows and their efficiency in microorganism's removal from river water. **Environmental Technology**, v. 43, n. 10, pág. 1583-1592, 2022.

NASCIMENTO, L.; AGOSTINHO, L. C. L.; CAVALCANTI, F. B. estudo da mitigação da eutrofização do açude velho pela eletrólise. **Eclética Química**, v. 39, p. 107-119, 2014.

NAPOTNIK, J. A.; BAKER, D.; JELLISON, K. L. Effect of Sand Bed Depth and Medium Age on *Escherichia coli* and Turbidity Removal in Biosand Filters. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 6, p. 3402–3409, 2017.

NAKAMOTO, N.; GRAHAM, N.; GIMBEL, R. **Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes**. Iwa Publishing, 2014.

NGUYEN, C. H.; TRAN, M. L.; VAN TRAN, T. T.; JUANG, R. S. Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites. **Separation and Purification Technology**, v. 232, p. 115962, 2020

NAKAMOTO, N. Idea of Ecological Purification System for Drinking Water Comes from Broa Reservoir. **Oecologia Australis**, v. 15, n. 3, p. 709 - 713, 2011.

NEVÁREZ-MARTÍNEZ, M. C.; ESPINOZA-MONTERO, P. J.; QUIROZ-CHÁVEZ, F. J.; OHTANI, B. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. **Avances en Química**, v. 12, p. 45-59, 2018.

NGAI, T. K. K.; BAKER, D. L.; NAKAMOTO, N.; GRAHAM, N.; COLLINS, R.; GIMBEL, R. Recent advances in household biosand filter design. **Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes: Further Developments and Applications**, p. 319-330, 2014.

NISAR, A.; SAEED, M.; MUNEEB, M.; USMAN, M.; KHAN, I. Synthesis and characterization of ZnO decorated reduced graphene oxide (ZnO-rGO) and evaluation of its photocatalytic activity toward photodegradation of methylene blue. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.

NI MATUZAHROH; FITRIANI, N.; ARDIYANTI, P. E.; KUNCORO, E. P.; BUDIYANTO, W. D.; ISNADINA, D. R. M.; WAHYUDIANTO, F. E.; MOHAMED, R. M. S. R. Behavior of schmutzdecke with varied filtration rates of slow sand filter to remove total coliforms. **Heliyon**, v. 6, 2020.

NOSAKA, Y. NOSAKA, A. Understanding hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) generation processes in photocatalysis. **ACS Energy Letters**, v. 1, n. 2, p. 356-359, 2016.

NOËL, T.; ZYSMAN-COLMAN, E. The promise and pitfalls of photocatalysis for organic synthesis. **Chem catalysis**, v. 2, p. 468-476, 2022.

NAJAFIAN, H.; MANTEGHI, F.; BESHKAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M. Fabrication of nanocomposite photocatalyst $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Bi}_3\text{ClO}_4$ for removal of acid brown 14 as water pollutant under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, p. 2210-2220, 2018.

NEWCOMBE, G.; HO, L.; CAPELO NETO, J. Controlling cyanotoxin occurrence. In: CHORUS, I.; WELKER, M. (org.). **Toxic Cyanobacteria in Water**. 2nd ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2021.

NASCIMENTO, R. S. L.; SILVA, L. M. L.; PERIARD, L.; DA FONSECA SANTIAGO, A. Wastewater treatment in flow photobioreactors continuously illuminated by artificial and solar light **Research, Society and Development**, v. 9, n. 6, e183963748, 2020.

NASCIMENTO, S. S.; SILVA, F. S.; DOS SANTOS, A. V.; DA GUARDA SOUZA, M. O. Síntese e caracterização de compósitos de dióxido de titânio e semente de manga para fotocatalise. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 99210-99222, 2020.

NOR, S. M.; ZAWAWI, N. H. M. Does technical analysis work in the Russian market? Insights from MICEX (MOEX Russia) Index component stocks. **Economic Annals-XXI**, 178, v.7-8, p. 114-122., 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do (org.). **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 282 p. (Coleção de Estudos da Pós-graduação).

NAH, Y.; PARAMASIVAM, I.; SCHMUKI, P.. Doped TiO_2 and TiO_2 nanotubes: synthesis and applications. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 13, p. 2698-2713, 2010.

OZIN, G. Accelerated photochemical engineering solutions for CO_2 photocatalysis for a sustainable future. **Matter**, v. 5 p. 2594-2614, 2022.

OHAMA, Y; VAN GEMERT, D. (Ed.). **Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP**. Springer Science & Business Media, 2011.

OLIVEIRA, A.; LIMA, T L. E.; ANDRADE, E. H. A.; ZAMIAN, J. R., FILHO, G. N. D. R., COSTA, C. E. F. D.; Nascimento, L. A. S. D. Acetylation of eugenol on functionalized mesoporous aluminosilicates synthesized from Amazonian flint kaolin. **Catalysts**, v. 10, n. 5, p. 478, 2020.

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, 145110, 2021.

OLIVEIRA NETO, A. (2023) Avaliação da Inibição Biológica em Filtros Lentos. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, 73. 2023.

OLIVEIRA, E. D. C.; CASTELO-BRANCO, R.; SILVA, L.; SILVA, N.; AZEVEDO, J.; VASCONCELOS, V.; CUNHA, A. First detection of microcystin-Lr in the amazon river at the drinking water treatment plant of the municipality of Macapá. Brazil. **Toxins**, v. 11, n. 11, p. 1–21, 2019.

OLIVEIRA, V. M.; SILVA, M. S. G.; MEDEIROS, C. B.; JESUS, V. E.; PIO, E. G. M.; PILLON, J. F.; LIMA, R. P.; BOMBO, A. L.; GODOY, B. L.; DETONI, A. D.; CONTER, P.; BARONI JR, M.; FRANCISCO, A. R.; BALDO, B.; BROTA, G. A.; PAIXÃO FILHO, J. L.; OLIVEIRA NETO, A. L.; ALMEIDA, G.; ROSSINI, J. L.; PELEGRINI, R. T. Avaliações físicas, químicas e biológicas da microbacia do córrego Modeneis em Limeira - SP. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 5, n. 1, p. 86–96, 2008.

OLIVEIRA, C. A. S. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocátalise usando LED UV**. 2013, 81f. Dissertação (mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia) SP, 2013.

OLIVEIRA, E. D. C. **Cianobactérias no Rio Amazonas e o abastecimento em Macapá, Amapá: análises moleculares, ecologia, filogenia, taxonomia e potencial tóxico**. 2018. Tese (Doutorado), 2018, 157p. – Universidade Federal do Amapá, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia, Macapá, 2018.

OLIVEIRA, C. S. P.; FONSECA, A. S.; DÍAZ, C. A.; SANTOS, W. P. Reflexões sobre o desafio ambiental: níveis de eutrofização e floração de cianobactérias na Bacia Apodi-Mossoró. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.11, n.5, p.519-530, 2020.

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, p. 145110, 2022.

O'NEILL, K. USGRAVE, I. F.; HUMPAGE, H. Extended Low-Dose Exposure to Saxitoxin Inhibits Neurite Outgrowth in Model Neuronal Cells. **Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology**, v. 120, n. 390 p. 397, 2017.

OSÓRIO, T.; HORTA, P.; MARCHÃ, J.; COLLARES-PEREIRA, M. One-Sun CPC-type solar collectors with evacuated tubular receivers. **Renewable Energy**, v. 134, p. 247-257, 2019.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. UNICEF: Fundo das Nações Unidas para a Infância. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017: Special focus on inequalities. New York: United Nations Children's Fund (UNICEF) and World Health Organization, 2019.

OCHIAI, T.; FUKUDA, K.; NAKATA, T.; MURAKAMI, D. A.; TRYK, Y. KOIDE, A. Fujishima, Photocatalytic inactivation and removal of algae with TiO₂-coated materials, **J. Appl. Electrochem.** V. 40, p. 1737–1742, 2010.

ORTIZ, N.; SILVA, A.; LIMA, G. N. S.; HYPOLITO, F. P. Using Solar-TiO₂ and Biocarbon to Decompose and Adsorb Amoxicillin from Polluted Waters. **International Journal of Chemistry**; v.10, n. 1, 2018.

PASSOS, L. S.; DE ALMEIDA, E. C.; VILLELA, A.; FERNANDES, A. N.; MARINHO, M. M.; GOMES, L. C.; PINTO, E. Cyanotoxins and water quality parameters as risk assessment indicators for aquatic life in reservoirs. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 241, p. 113828, 2022.

PARRINO, F.; RODA, G. C.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Green synthesis of bromine by TiO₂ heterogeneous photocatalysis and/or ozone: A kinetic study. **Journal of Catalysis**, v. 366, p. 167–175, 2018.

PACINI, V. A.; INGALLINELLA, A. M.; SANGUINETTI, G.. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology. **Water research**, v. 39, n. 18, p. 4463-4475, 2005.

PAPP, L. A.; CARDINALI-REZENDE, J.; DE SOUZA JÚDICE, W. A.; SANCHEZ, M. B.; ARAÚJO, W. L. Low biological phosphorus removal from effluents treated by slow sand filters. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 106, n. 17, p. 5797-5809, 2022.

PASCOAL, S. D. A.; LIMA, C. A. P. D.; SOUSA, J. T. D.; LIMA, G. G. C. D.; VIEIRA, F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1082-1087, 2007.

PASCHOALINO, F. C. S. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados para Substâncias de Alta Relevância Ambiental ou Comercial**. 2013. Tese (Doutorado) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2013, 85p.

PANOSSO, R. F.; COSTA, I. A. S.; SOUZA, N. R.; ATTAYDE, J. L.; CUNHA, S. R. S.; GOMES, F.C.F. Cianobactérias e cianotoxinas em reservatórios do Estado do Rio Grande do Norte e o potencial controle das florações pela tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 3, p. 433-449, 2007.

PAPENFUS, M., SCHAEFFER, B., POLLARD, A. I., & LOFTIN, K. Exploring the potential value of satellite remote sensing to monitor chlorophyll-a for US lakes and reservoirs. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 12, 2020.

PAWAR, M.; SENDOĞDULAR, T. S.; GOUMA, P. A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, 2018.

PASINI, S. M.; VALÉRIO, A.; Yin, G.; WANG, J.; SOUZA, S. M. A. G. U.; HOTZA, D.; SOUZA, A. A. U. An overview on nanostructured TiO₂-containing fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p.101827, 2021

PAVANI, N. M.; MACENA, D. Â.; TAMASHIRO, J. R.; SILVA, L. H. P.; DE ALMEIDA, M. P. B.; KINOSHITA, Â. M. O. Nanopartículas de dióxido de titânio e óxido de zinco: síntese, caracterização e ação fotocatalítica em efluentes industriais. **Colloquium Exactarum**, p. 185-193, 2022.

PARSA, S. M.; MOMENI, S.; HEMMAT, A.; AFRAND, M. Effectiveness of solar water disinfection in the era of COVID-19 (SARS-CoV-2) pandemic for contaminated water/wastewater treatment considering UV effect and temperature. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102224, 2021.

PEARSON, L. A.; DITTMANN, E.; MAZMOUZ, R.; ONGLEY, S. E.; D'AGOSTINO, P. M.; NEILAN, B. A. The genetics, biosynthesis and regulation of toxic specialized metabolites of cyanobacteria. **Harmful Algae**, v. 54, p. 98-111, 2016.

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, p. 1403-1414, 2019.

PESTANA, C. J.; EDWARDS, C.; PRABHU, R.; ROBERTSON, P. K. J.; LAWTON, L. A. Photocatalytic degradation of eleven microcystin variants and nodularin by TiO₂ coated glass microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 347-353, 2015.

PEARSON, L.; MIHALI, T.; MOFFITT, M.; KELLMANN, R.; NEILAN, B. On the chemistry, toxicology and genetics of the cyanobacterial toxins, microcystin, nodularin, saxitoxin and cylindrospermopsin. **Marine Drugs**, v. 8, p. 1650-1680, 2010.

PIMENTEL, J.S.; GIANI, A. Microcystin production and regulation under nutrient stress conditions in toxic microcystis strains. **Applied and environmental microbiology**, v. 80, n. 18, p. 5836-5843, 2014.

PINDILLI, E. J.; LOFTIN, K. What's It Worth? Estimating the Potential Value of Early Warnings of Cyanobacterial Harmful Algal Blooms for Managing Freshwater Reservoirs in Kansas, United States. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, 2022.

PIMENTA, L. L. Efeito da limitação de luz e nutrientes na alocação para estruturas adaptativas em cianobactérias associadas epifiticamente às raízes de *Salvinia*

auriculata. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada) Universidade Federal de Lavras, 2020.

PINTO, F.; ANTUNES, S.C.; Biomanipulação para o controlo da eutrofização. **Revista Ciência Elementar**, v. 8, n. 1, 2020.

PINTO, A.; PEREIRA, P.; PEREIRA, J. L. Toxinas produzidas por cianobactérias e dinoflagelados: o caso particular das saxitoxinas. **Revista CAPTAR - Ciência e Ambiente para Todos**, v. 11, n 2, p. 2-13, 2022.

PINHO, L. X.; AZEVEDO, J.; BRITO, A.; SANTOS, A.; TAMAGNINI, P.; VILAR, V. J. P.. VASCONCELOS, V. M., BOAVENTURA, R. A. R. Effect of TiO₂ photocatalysis on the destruction of *Microcystis aeruginosa* cells and degradation of cyanotoxins microcystin-LR and cylindrospermopsin. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p.144-152, 2015a.

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 TiO₂ coated supports. **Chemical Engineering Journal**. v. 266, p. 100–111, 2015b.

PIZZOLATTI, B. S. **Estudos de limpeza de filtro lento por raspagem e retrolavagem**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), 2010, 205f. - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010

PTÁČEK, P.; SOUKAL, F.; OPRAVIL, T. “The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique”. **Powder Technology**, v. 208, p. 20-25, 2011.

PLAAS, H. E.; PAERL, H. W. Toxic cyanobacteria: a growing threat to water and air quality. **Environmental science & technology**, v. 55, n. 1, p. 44-64, 2020.

PORTO, R. C. T.; UCHÔA, P. Z.; PESCHEL, L. T.; JUSTI, B.; KOSLOWSKI, L. A. D.; NOGUEIRA, A. L. Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: caracterização e avaliação da atividade antibacteriana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 2018.

POMPEI, C. M. E.; CAMPOS, L. C.; VIEIRA, E. M.; TUCCI, A. The impact of micropollutants on native algae and cyanobacteria communities in ecological filters during drinking water treatment. **Science of the Total Environment**, v. 822, p. 153401, 2022.

PARK, J. B. K.; CRAGGS, R. J. Nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds with carbon dioxide addition. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 8, p. 1758–1764, 2011.

PESTANA C. J.; EDWARDS C.; PRABHU R. Photocatalytic degradation of eleven microcystin variants and nodularin by TiO₂ coated glass microspheres. **J Hazard Mater**, n. 300, p. 347–353, 2015.

PIZZOLATTI, B. S. *et al.* Comparison of backwashing with conventional cleaning methods in slow sand filters for small-scale communities. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 1, p. 1-7, 2014.

POLLIOTTO, V. *et al.* The photoactive nitrogen impurity in nitrogen-doped zirconium titanate (N-ZrTiO₄): A combined electron paramagnetic resonance and density functional theory study. **Journal of Materials Chemistry** v. 5, p. 13062–13071, 2017.

PELAEZ, M.; FALARAS, P.; LIKODIMOS, V.; KONTOS, A. G.; DE LA Cruz, A. A.; O'shea, K.; Dionysiou, D. D. Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photoactivation for the removal of microcystin-LR. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 378-387, 2010.

PAN, S.; RAO, Z.; WU, Y.; LIU, Z.; GE, J.; ZHANG, S. Ultrahigh detectivity ultraviolet photodetector based on orthorhombic phase CsPbI₃ microwire using temperature self-regulating solar reactor. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 209, p. 110477, 2020.

POMATI, F.; ROSSETTI, C.; MANAROLLA, G.; QUEIMADURAS, BP; NEILAN, B. A. Interactions between intracellular Na⁺ levels and saxitoxin production in *Cylindrospermopsis raciborskii* T3. **Microbiology**, v. 150, n. 2, p. 455-461, 2004.

QUEIROZ, S. C. B.; BENETTI, A. D.; DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; SILVA, G. G. Dupla filtração para o tratamento de água eutrofizada na região norte do Brasil. **Revista DAE**, v. 66, n. 212, p. 41-66, 2018.

QUEM. Avaliação da Qualidade da Água e Saúde da Turbidez: Informações para Reguladores e Fornecedores de Água; **Organização Mundial da Saúde**: Genebra, Suíça, 2017.

ROMERO, D. A.; DE ALMEIDA, S. M. C.; M. CHAÚQUE, B. J.; D. BENETTI, A. Biosand filter as a point-of-use water treatment technology: influence of turbidity on microorganism removal efficiency. **Water**, v. 12, n. 8, p. 2302, 2020.

ROCHA, C. A. N. D.; COSTA, M. R. A. D.; MENEZES, R. F.; Attayde, J. L.; Becker, V. Water volume reduction increases eutrophication risk in tropical semi-arid reservoirs. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 30, 2018.

RORAR, J. **Impacto do pH na remoção de cianotoxinas por PAC e cloro na presença e ausência de células cianobacterianas** . 2022. Tese (Doutorado). A Universidade de Akron.

ROCHA, M. J. D.; LIMA NETO, I. E. Internal phosphorus loading and its driving factors in the dry period of Brazilian semiarid reservoirs. **Journal of Environmental Management**, v. 312, p. 114983, 2022.

RAHMANI-ALIABADI, A.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. A VISIBLE LIGHT FES/FE₂S₃/ZEOLITE PHOTOCATALYST TOWARDS PHOTODEGRADATION OF

CIPROFLOXACIN. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 357, p. 1 – 10, 2018.

ROSA E SILVA, G. O.; LOUREIRO, H. O.; SOARES, L. G.; DE ANDRADE, L. H.; SANTOS, R. G. L. Evaluation of an alternative household water treatment system based on slow filtration and solar disinfection. **Journal of Water and Health**, n. 20 v.1, p. 157-166, 2021.

RIBEIRO, M. S.; TUCCI, A.; MATARAZZO, M. P.; VIANA-NIERO, C.; NORDI, C. S. Detecção de genes produtores de cianotoxinas em reservatório eutrófico (Reservatório Billings, São Paulo, Brasil). **Água**, v. 12, n.3, p. 903, 2020.

REGO, A. H. G.; RANGEL-JUNIOR, A.; COSTA I. A. S. Phytoplankton scenario and microcystin in water during extreme drought in semiarid tropical water supplies, Northeastern Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 80, n. 1, p. 1-11, 2020.

RASTOGI, R. P.; SINHA, R. P.; MOH, S. H.; LEE, T. K.; KOTTUPARAMBIL, S., KIM, Y. J.; HAN, T. Ultraviolet radiation and cyanobacteria. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 141, p. 154-169, 2014.

ROGGATZ, C. C.; FLETCHER, N.; BENOIT, D. M.; ALGAR, A. C.; DOROFF, A.; WRIGHT, B.; HARDEGE, J. D. A biodisponibilidade da saxitoxina e da tetrodotoxina aumenta nos oceanos futuros. **Natureza Mudanças Climáticas**, v. 11, p. 840-844, 2019.

RAZA, N.; RAZA, W.; GUL, H.; AZAM, M.; LEE, J.; VIKRANT, K.; KIM, K. H. Solar-light-active silver phosphate/titanium dioxide/silica heterostructures for photocatalytic removal of organic dye. **Journal of Cleaner Production**, v. 254, p. 120031, 2020

RAMOS, M. I. C.; TAMAYO, J. C. O. **Estado del arte de la fotocátalisis solar como técnica para la remoción de efluentes químicos provenientes de laboratorios**. 2012. Monografía (graduação), Universidad De San Buenaventura Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Artes y Diseño, 2012, 98p.

RANJAN, P.; PREM, M. Schmutzdecke - A Filtration Layer of Slow Sand Filter. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 7, n. 07, p. 637–645, 2018.

RADETIĆ, L. **The study of solar photocatalytic processes in optimal reactor configurations based on benzotriazoles degradation**. 2023. Tese (Doutorado), University of Zagreb. Faculty of Geotechnical Engineering. 2023, 176p.

RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. MacA. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 86-105, 2016.

ROSA E SILVA, G. O.; LOUREIRO, H. O.; SOARES, L. G.; DE ANDRADE, L. H.; SANTOS, R. G. L. Evaluation of an alternative household water treatment system based on slow filtration and solar disinfection. **Journal of Water and Health**, v. 20, n. 1, p. 157-166, 2022.

RAJKHOWA, T. K. Porcine Reproductive and Respiratory Syndrome Virus. **Emerging and Transboundary Animal Viruses**, p. 285-313, 2020.

RINCÓN, A. G.; PULGARIN, C. Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, n. 3, p. 263-284, 2003.

RASTOGI, R. P.; MADAMWAR, D.; NAKAMOTO, H.; INCHAROENSAKDI, A. Resilience and self-regulation processes of microalgae under UV radiation stress. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, [S. l.], v. 43, p. 100322, 2020.

RANGEL, M.; MARTINS, J. C.; GARCIA, A. N.; CONSERVA, G. A.; COSTA-NEVES, A.; SANT'ANNA, C. L.; DE CARVALHO, L. R. Analysis of the toxicity and histopathology induced by the oral administration of *Pseudanabaena galeata* and *Geitlerinema splendidum* (cyanobacteria) extracts to mice. **Marine drugs**, v. 12, n. 1, p. 508-524, 2014.

RANGEL, M.; BRUNETTI, R. L.; GARCIA, A. N.; CAMBUI, C. C. N.; CONSERVA, G. A. A.; NEVES, A. C.; CARVALHO, L. R. ACUTE EFFECTS OF THREE GEITLERINEMA spp. (Cyanobacteria) extracts administered in mice: symptoms and histopathological aspects. **Phytochemistry reviews**, v. 12, p. 543-553, 2013.

REINALDO, M. V. A. A. **Avaliação do processo fotocatalítico na desinfecção de efluentes anaeróbios de águas residuárias**. 2006. Dissertação (mestrado), Programa de pós graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, 2006, 100p.

REZENDE, M. L. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. NASCIMENTO, J. W. B. LEAL, A. F. Utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 61, p. 285-290, 2008.

ŘEZANKA, T.; PALYZOVÁ, A.; SIGLER, K. Isolation and identification of siderophores produced by cyanobacteria. **Folia Microbiológica**, v. 63, n. 5, p. 569-579, 2018.

RINCÓN, A.G.; PULGARIM, C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3, p.331-344, 2005.

RINCÓN, A. G., & PULGARIN, C. Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, n. 3, 263-284, 2003.

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**, 5ª reimpressão, São Paulo, Blucher, 2017;

RICHARDSON, J.; FEUCHTMAYR, H.; MILLER, C.; HUNTER, P. D.; MABERLY, S. C.; CARVALHO, L. Response of cyanobacteria and phytoplankton abundance to warming, extreme rainfall events and nutrient enrichment. **Global Change Biology**, v. 25, n. 10, p. 3365-3380, 2019.

RODRIGUES, M. K.C. **Projeto, instalação e operação de reator de leito fixo para fotocatalise heterogênea**. 2017. (Monografia) Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017, 43 f.

RODRIGUES, E. H. C.; DE-CARLI, B. P.; VICENTIN, A. M.; POMPÊO, M. L. M.; CARLOS, V. M. Cianobactérias e cianotoxinas em ambientes aquáticos: uma breve revisão sobre os principais métodos detecção, remoção e impactos sobre a saúde humana. **Boletim do laboratório de Hidrobiologia**, v. 31, n. 1, p. 1-18, 2021.

ROECKER, P. B. **Avaliação de diferentes combinações de camadas filtrantes em um filtro rápido descendente no tratamento de água (pré tratada por eletroflotação) contendo cianobactérias**. 2021. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021, 65 f.

RODRIGUES, A. S. **Desempenho de um sistema de filtração lenta de água em argila expandida e geotêxtil**. Dissertação (mestrado), Universidade do Minho - Escola de Engenharia, 141 p., 2014.

ROCHA, B. C. C. de M.; REIS, R. P. A.; de ARAÚJO, J. V. G. Avaliação de sistema de tratamento de água de chuva coletadas em telhado de cimento amianto, utilizando filtração e desinfecção por UV e cloro. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 12-18, 2011.

ROY, K.; CHARI, M. S.; GAUR, S. R. Eutrophication in lentic systems and its impact on fisheries. **International Journal of Research in Fisheries and Aquaculture**, v. 3, n. 4, p. 170-175, 2013.

ROCHA, B. C. C. de M.; REIS, R. P. A.; de ARAÚJO, J. V. G. Avaliação de sistema de tratamento de água de chuva coletadas em telhado de cimento amianto, utilizando filtração e desinfecção por UV e cloro. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 12-18, 2011.

RUTKOWSKA, M., PŮOTKA-WASYLKA, J., MAJCHRZAK, T., WOJNOWSKI, W., MAZUR-MARZEC, H., NAMIEŹNIK, J. Recent trends in determination of neurotoxins in aquatic environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 112-122, 2019.

RUEDA-MARQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; IBAÑEZ, P. F.; SILLANPÄÄ, M.. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, 2020.

ŚLIWIŃSKA-WILCZEWSKA, S.; WIŚNIEWSKA, K.; KONARZEWSKA, Z.; CIESZYŃSKA, A.; FELPETO, A. B.; LEWANDOWSKA, A. U.; LATAŁA, A. The current state of knowledge on taxonomy, modulating factors, ecological roles, and mode of action of phytoplankton allelochemicals. **Science of the Total Environment**, v. 773, p. 145681, 2021.

SHARMA, S. K.; PETRUSEVSKI, B.; SCHIPPERS, J. C. Biological iron removal from groundwater: a review. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 54, n. 4, p. 239-247, 2005.

SHI, Y.; HU, Y.; ZHANG, L.; YANG, Z.; ZHANG, Q.; CUI, H.; ZHU, X.; WANG, J.; CHEN, J.; Wang, K. Palygorskite supported BiVO₄ photocatalyst for tetracycline hydrochloride removal. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 249 - 258, 2017.

SILVA, A.L.; DONDI, M.; RAIMONDO, M.; HOTZA, D. Photocatalytic ceramic tiles: Challenges and technological solutions. **Journal of the European Ceramic Society**, v.38, n.4, p. 1002-1017, 2018.

STRUNECKÝ, O.; KOPEJTKA, K.; GOECKE, F.; TOMASCH, J.; LUKAVSKÝ, J.; NEORI, A.; KOBLÍŽEK, M. High diversity of thermophilic cyanobacteria in Rupite hot spring identified by microscopy, cultivation, single-cell PCR and amplicon sequencing. **Extremophiles**, v. 23, p. 35-48, 2019.

SALGADO, L. J. C. Desinfecção solar da água contaminada com cianobactérias usando colectores parabólicos compostos, 2010. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 87f.

SUN, B.; LI, Q.; ZHENG, M.; SU, G.; LIN, S.; WU, M.; LI, C.; WANG, Q.; TAO, Y.; DAI, L.; QIN, Y.; MENG, B. Recent advances in the removal of persistent organic pollutants (POPs) using multifunctional materials: a review. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 114-908, 2020.

SOUZA, F. H.; PIZZOLATTI, B. S.; SCHÖNTAG, J. M.; SENS, M. L. Study of Slow Sand Filtration with Backwash and the Influence of the Filter Media on the Filter Recovery and Cleaning. **Environmental Technology**, v. 37, n. 14, p. 1802–1810, 2016.

SILVA, F. F.; SILVA, P. B.; DE MS SANTOS, A. F.; ANDRADE, J. G.; ALBUQUERQUE, I. L. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista Geama**, p. 4-9, 2018.

SALAZAR-VILLANUEVA, M. MORALES-JUÁREZ, L. R.; SÁNCHEZ, O. F.; LÓPEZ, A. C.; TOVAR-CORONA, A. VÁZQUEZ-CUCHILLO, O. Produção de hidrogênio fotocatalítica aprimorada de divisão de água em nanoesferas de TiO₂: Uma abordagem teórico-experimental. **Jornal de Fotoquímica e Fotobiologia A: Química**, v. 434, p. 114212, 2023.

SHIGEOKA, C. Y.; MACIEL, P. M. F.; PAZ, L. P. S. Remoção de turbidez em filtro lento domiciliar operado em fluxo contínuo. **Anais**, 2017.

STREBLE, H.; KRAUTER, D. **Atlas dos Microorganismos de Água Doce: La Vida em uma Gotinha de Água: Livro de Classificação com 1700 Ilustrações**; Barcelona: Edições Omega, SA, EUA, 1987; pág. 357

SUKENIK, A.; KAPLAN, A. Cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems: A comprehensive outlook on current and emerging mitigation and control approaches. **Microorganisms**, v. 9, n. 7, p. 1472, 2021.

SUN, Q.; CHEN, X.; LIU, W.; LI, S.; ZHOU, Y.; YANG, X.; LIU, J. Effects of long-term low dose saxitoxin exposure on nerve damage in mice. **Aging (Albany NY)**, v. 13, n. 13, p. 17211, 2021

STAUFFER, B. A.; BOWERS, H. A.; BUCKLEY, E.; DAVIS, T. W.; JOHNGEN, T. H.; KUDELA, R.; MCMANUS, M. A.; PURCELL, H.; SMITH, G. J.; WOUDE, A.; TAMBURRI, M. N. Considerations in harmful algal bloom research and monitoring: Perspectives from a consensus-building workshop and technology testing **Frontiers in Marine Science**, v. 6, p. 399, 2019.

SANTOS, M. C.; SILVA, F. S. M.; SOUZA, A. M., NASCIMENTO, B. F., SILVA, D. D. Determinação de propriedades físico-químicas de águas do chafariz do município de Cuité-PB. **Educação, Ciência e Saúde**, v. 6, n. 1, p. 19, 2019.

SANSEVERINO, I.; ANTÓNIO, D. C.; LOOS, R.; LETTUERI, T. Cyanotoxins: methods and approaches for their analysis and detection. Centre, JR, Ed, 2017.

SABOGAL-PAZ, L. P.; CAMPOS, L. C.; BOGUSH, A.; CANALES, M. Household slow sand filters in intermittent and continuous flows to treat water containing low mineral ion concentrations and Bisphenol A. **Science of The Total Environment**, v. 702, p. 135078, 2020.

SANTOS, E.; SCORZELLI, R. B.; BERTOLINO, L. C.; ALVES, O. C., MUNAYCO, P. *Aplic. Clay Sci.* 55, 164-167, 2012.

SANTOS, S. T.; LIMA, A. J.; MICHELAN, D. C. G. S. Perspectivas sobre o uso de materiais alternativos no tratamento de água: revisão sistemática desenvolvida em filtros lentos. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v.9, n.2, p.121-139, 2021.

DOS SANTOS, S. T.; DE JESUS L. A.; MICHELAN, D. C. de G. S. DESEMPENHO DE FILTROS LENTOS COM MEIO FILTRANTE DE MISTURAS DE AREIA E MATERIAIS SUSTENTÁVEIS. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, v. 16, n.1, p. 139-153, 2023.

SANCHES, S. M.; PRADO, E. L.; FERREIRA, I. M; BRAGA; H. F.; VIEIRA, E. M. Presença da toxina microcistina em água, impactos na saúde pública e medidas de controle. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 33, n.2. p. 181-187, 2012.

SALATI, D. S. **Desempenho da Filtração lenta com diferentes períodos de amadurecimento no tratamento de águas contendo elevadas densidades de células tóxicas de *Microcystis aeruginosa***. 2010. Dissertação (mestrado), Universidade de Brasília, DF, 2010, 125p.

SANT'ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. de P.; WERNER, V. R.; DOGO, C. R.; RIOS, F. R.; CARVALHO, L. R. De. Review of toxic species of Cyanobacteria in Brazil. **Algological studies**, v. 126, n. 1, p. 251-265, 2008.

SÁ, J. C. **Influência das características da camada da filtrante e da taxa de filtração na eficiência de remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina na filtração lenta em areia**. 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia ambiental e Recursos Hídricos), Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 2006, 186p.

SANTOS, S. T.; LIMA, A. de J.; MICHELAN, D. C. de G. S. DESEMPENHO DE FILTROS LENTOS COM MEIO FILTRANTE DE MISTURAS DE AREIA E MATERIAIS SUSTENTÁVEIS. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, v. 16, n. 1, p. 139–153, 2023.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, n. 56, p.162-167, 2010.

SCHNEIDER, M.; BLÁHA, L. Advanced oxidation processes for the removal of cyanobacterial toxins from drinking water. **Environmental Sciences Europe**, v. 32, n. 1, p. 94, 2020.

SCARLETT, K. R.; KIM, S.; LOVIN, L. M.; CHATTERJEE, S.; SCOTT, J. T.; BROOKS, B. W. Global scanning of cylindrospermopsin: Critical review and analysis of aquatic occurrence, bioaccumulation, toxicity and health hazards. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 139807, 2020.

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, p. 101769, 2020.

SCHOLZ, SN; ESTERHUIZEN-LONDT, M.; PFLUGMACHER, S. Rise of toxic florações de cianobactérias em lagos de água doce temperados: causas, correlações e possíveis contramedidas. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 99, n. 4, p. 543–577, 2017.

SEFTEL, E. M.; NIARCHOS, M.; MITROPOULOS, C.; MERTENS, M.; VANSANT, E. F.; COOL, P. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂/LDH clay nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 252, p. 120-127, 2015.

SGROI, M.; SNYDER, S. A.; ROCCARO, P. Comparison of AOPs at pilot scale: Energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. **Chemosphere**, v. 273, p. 128527, 2021.

SHATHY, R. A.; FAHIM, S. A.; SARKER, M.; QUDDUS, M. S.; MONIRUZZAMAN, M.; MASUM, S. M.; MOLLA, M. A. I. Natural sunlight driven photocatalytic removal of toxic textile dyes in water using B-doped ZnO/TiO₂ nanocomposites. **Catalysts**, v. 12, n. 3, p. 308, 2022.

SILVA, I. M. A. Efeito da temperatura de calcinação TiO₂ e influência nas propriedades fotocatalíticas. 2021. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia, 2021, 65f.

SILVA, L. G. S.; ALVES, A. K. Síntese de semicondutores de diferentes composições e sua capacidade de absorção na região UV-A. **Brazilian Journal of Science**, v. 2, n. 8, p. 69-78, 2023.

SIVARAJ, R.; SALAM, H. A.; RAJIV, P.; RAJENDRAN, V. GREEN Nanotechnology: The Solution to Sustainable Development of Environment. **Environmental Sustainability**, 311–324, 2014.

SILVA, I. N.; DAMASCENO-JÚNIOR E.; ALMEIDA, J. M. F.; DIAS, E. F., SILVA, M. S. B.; FERNANDES, N. S. Experimental design for optimization of the photocatalytic degradation process of the remazol red dye by the TiO₂/expanded perlite composite. **Environmental Technology**, v. 42, n. 10, pág. 1493-1505, 2021.

SILVA, R. C. L. Remoção de azul de metileno de solução aquosa através de fotocatalise na presença de nanopartículas de TiO₂ sob luz solar natural. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 6, p. e50311628881-e50311628881, 2022.

SILVA, R. R.; SANTOS, J. C. V.; SILVA, Y. A.; PAIVA, S. C.; SARUBBO, L. A.; LUNA, J. M. Avaliação da qualidade microbiológica e físico-química da água de um trecho do Rio Capibaribe, no município de São Lourenço da Mata, Pernambuco, Brasil. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 6, p. 62847-62866, 2021.

SILVA, B. R.; MENEZES, H. S. J.; SANTOS, A. M. S.; SILVA FILHO, A. J.; OLIVEIRA, H. A. Desenvolvimento de argamassas de reboco com a incorporação de caulim. **Revista Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.13, p. 74-83, 2021.

SILVA, T. T. **Potencial das radiações ionizantes para reduzir a toxicidade da cianobactéria *Microcystis aeruginosa***. 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021, 91 f.

SILVA, G. T. S. T.; LOPES, O. F.; DIAS, H.; TORRESA, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; FAUSTINO, L. A.; PRADO, FERNANDO S.; PATROCÍNIO, A. O. T.; RIBEIRO, C. Redução de CO₂ em hidrocarbonetos e oxigenados: fundamentos, estratégias e desafios, **Revista Química Nova**, v. 44, n. 8, 963-981, 2021.

SILVA, A. R. **Avaliação do processo de eutrofização das águas superficiais, do cenário nacional ao local: estudo de caso nas bacias hidrográficas costeiras dos rios Ratonas, Itacurubi e Tavares (ilha de Santa Catarina, Brasil)**. 2019. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2019, 309 p.

SIZIRICI, B.; YILDIZ, I.; ALALI, A.; ALKHEMEIRI, A.; ALKHOORI, A.; BUFALASA, F.; ALAWADI, R. Modified biosand filters enriched with iron oxide coated gravel to remove chemical, organic and bacteriological contaminants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 27, p. 110-119, 2019.

SIZIRICI, B. Modified biosand filter coupled with a solar water pasteurizer: Decontamination study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, p. 277-284, 2018.

SIQUEIRA-CASTRO, I. C. V.; GREINERT-GOULART, J.A.; BONATTI, T.R. First report of predation of *Giardia* sp. cysts by ciliated protozoa and confirmation of predation of *Cryptosporidium* spp. oocysts by ciliate species. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 11357–11362, 2016.

SIERVERS, N. V. **Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO₂ e Ag/TiO₂ suportados em vidro**. 2014. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química), Porto Alegre, 2014, 114p.

SMITH, V. H.; SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends in Ecology and Evolution**, v. 24, n. 4, p. 201-207, 2009.

SMITH, V. H., TILMAN, G. D., NEKOLA, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 179-196, 1999.

SOARES, M. B.; PIZZOLATTI, B. S. Estudo do Efeito da Colmatação sobre a Condutividade Hidráulica, Porosidade Total e Remoção da Turbidez Utilizando Diferentes Meios Filtrantes, como Apoio à Implementação da Técnica da Filtração em Margem. **Anuário do Instituto de Geociências**, UFRJ, Vol. 43, p. 130-137, 2019.

SOUSA, F. H.; PIZZOLATTI, B. S.; SENS, M. L. Backwash as a simple operational alternative for small-scale slow sand filters: From conception to the current state of the art. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 2-10, 2021.

SOUZA, F. H. D.; BRUNO, S. P.; MAURÍCIO, L. S. Retrolavagem como uma alternativa operacional simples para filtros de areia lentos de pequena escala: Da concepção ao estado da arte atual, Florianópolis, SC, 2020.

SOUZA, F. H.; ROECKER, P. B.; SILVEIRA, D. D.; SENS, M. L.; CAMPOS, L. C. “Influence of slow sand filter cleaning process type on filter media biomass: backwashing versus scraping”. **In Water Research**, v. 189, p. 1-49, 2021.

SOUZA, F. H.; PIZZOLATTI, B. S.; SCHÖNTAG, J. M.; SENS, M. L. Study of Slow Sand Filtration with Backwash and the Influence of the Filter Media on the Filter Recovery and Cleaning. **Environmental Technology**, v. 37, n. 14, p. 1802-1810, 2016.

SOUZA, F. H.; PIZZOLATTI, B. S.; SENS, M. L. Backwash as a simple operational alternative for small-scale slow sand filters: From conception to the current state of the art. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101864, 2021.

SONOBE, H. G.; LAMPARELLI, M. C.; CUNHA, D. G. F. Avaliação espacial e temporal de aspectos sanitários de reservatórios com captação de água para abastecimento em SP com ênfase em cianobactérias e cianotoxinas. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.24, n. 5, 2019.

SOUZA, F. H.; TOSCANO, B.; CARNEIRO, C. G.; SENS, M. L. Diagnóstico e discussão sobre uso da Filtração Lenta para abastecimento público em Santa Catarina, Brasil. **Revista DAE**, n. 209, v. 66, 2018.

SOUZA, F. H. d. **Estudo da biomassa e comunidade bacteriana em filtros lentos retrolaváveis**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2020, 323 f.

SOARES, M.; PIZZOLATTI, B. S. Estudo do Efeito da Colmatação sobre a Condutividade Hidráulica, Porosidade Total e Remoção da Turbidez Utilizando Diferentes Meios Filtrantes, como Apoio à Implementação da Técnica da Filtração em Margem. **Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ**. v. 43, n. 1, p. 17, 2019.

SONG, J.; WANG, X.; MA, J.; WANG, X.; WANG, J.; XIA, S.; ZHAO, J. Removal of *Microcystis aeruginosa* and Microcystin-LR using a graphitic- C₃N₄/TiO₂ floating photocatalyst under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, 2018, p. 380- 388

SUKENIK, A.; KAPLAN, A. Cyanobacterial harmful algal blooms in aquatic ecosystems: a comprehensive outlook on current and emerging mitigation and control approaches. **Microorganisms**, v. 9, n. 7, p. 1472, 2021.

SUÁREZ, D. F.; MONTEIRO, A. P. F.; FERREIRA, D. C.; BRANDÃO, F. D.; KRAMBROCK, K.; MODOLO, L. V.; CORTÉS, M. E.; SINISTERRA, R. D. Efficient antibacterial nanosponges based on ZnO nanoparticles and doxycycline. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 177, p. 85-94, 2017.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 227-239, 2017.

SAKER, M. L.; GRIFFITHS, D. J. The effect of temperature on growth and cylindrospermopsin content of seven isolates of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanophyceae) from water bodies in northern Australia. **Phycologia**, v. 39, n. 4, p. 349-354, 2019.

SUBBIAH, S.; KARNJANAPIBOONWONG, A.; MAUL, J. D.; WANG, D.; ANDERSON, T. A. Monitoring cyanobacterial toxins in a large reservoir: Relationships with water quality parameters. **PeerJ**, v. 7, p. e7305, 2019.

SARMENTO, K. K. F.; ARAÚJO, B. A.; SOUZA, J. E. S. de; REBOUÇAS, L. D.; MEDEIROS, K. M. de.; LIMA, C. A. P. de. Application of solar distillation in potabilization of contaminated water. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 11, p. e322101119644, 2021.

SCHNEIDER, M.; BLÁHA, L. Advanced oxidation processes for the removal of cyanobacterial toxins from drinking water. **Environmental Sciences Europe**. v.32, n.1, p. 94, 2020

SERRÀ, A. *et al.* Photocatalytic treatment of natural waters. Reality or hype? The case of cyanotoxins remediation. **Water research**, v. 188, p. 116543, 2021.

SADIQ, S. A.; WASEEM, Z.; HANIF, S.; RIAZ, S.; HAYAT, K.; BATOOL, A. I. F.; ANWAR, H. Investigation of the role of pH on structural and morphological properties of titanium dioxide nanoparticles. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012046, 2020.

SOBANA, N.; MURUGANADHAM, M.; SWAMINATHAN, M. NanoAg particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, p. 124-132, 2006

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of environmental management**, v. 208, p. 56-76, 2018.

SUSHMA; KUMARI, M.; SAROHA, A. K. Performance of various catalysts on treatment of refractory pollutants in industrial wastewater by catalytic wet air oxidation: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 228, n. September, p. 169–188, 2018.

SAKER, M. L.; GRIFFITHS, D. J. The effect of temperature on growth and cylindrospermopsin content of seven isolates of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanophyceae) from water bodies in northern Australia. **Phycologia**, v. 39, n. 4, p. 349-354, 2019.

SHARMA, V. K. Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environment – a review, **J. Environ. Sci. Health** , v. 44, 1485–1495, 2009.

TANASKOVIĆ, S. J.; JOKIĆ, B.; GRBAVČIĆ, S.; DRVENICA, I. *et al.* Immobilization of *Candida antarctica* lipase B on kaolin and its application in synthesis of lipophilic antioxidants. *Applied Clay Science*, 135, p. 103-111, 2017.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, v. 14, n. 3, p. 3316-3325, 2014.

TERIN, U. C.; SABOGAL-PAZ, L. P. Microcystis aeruginosa and microcystin-LR removal by household slow sand filters operating in continuous and intermittent flows. **Water Research**, v. 150, p. 29–39, 2019.

TERIN, U. C.; FREITAS, B. L. S.; NASSER FAVA, N. D. M.; SABOGAL-PAZ, L. P. Evaluation of a multi-barrier household system as an alternative to surface water treatment with microbiological risks. **Environmental Technology**, v. 43, n. 22, p. 3401-3413, 2021.

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

TÔRRES, A. R. **Modelagem e simulação de reatores fotocatalíticos**. 2007. Tese (Doutorado) Programas de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007, 296 p.

TOLOSANA-MORANCHEL, A.; PECHARROMÁN, C.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE A. Strong effect of light scattering by distribution of TiO₂ particle aggregates on photocatalytic efficiency in aqueous suspensions. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126186, 2021.

TRYK, D.; FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2363–2376, 2000.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C. Degradation of Padron® by photochemical processes using artificial and sunlight radiation. **Química Nova**, v. 30, p. 1830-1834, 2007.

TESTAI, E.; BURATTI, F. M.; FUNARI, E.; MANGANELLI, M.; VICHI, S.; ARNICH, N.; SIALEHAAMOA, A. Review and analysis of occurrence, exposure and toxicity of cyanobacteria toxins in food. **EFSA Supporting Publications**, n. 13, v.2, 2016.

URIZA, E. A. C.; MARTÍNEZ, A. D. A.; SANJURJO, M. A. "Cianotoxinas: efectos ambientales y sanitarios. Medidas de prevención", **Hidrobiologica**, v. 27, n. 2, p. 241–251, 2017.

URFER, D. Use of bauxite for enhanced removal of bacteria in slow sand filters. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 17, n.4, p. 1007–1015, 2016.

VARGHESE, J. CuS-ZnS Decorated Graphene Nanocomposites: Synthesis and Photocatalytic Properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.156, p. 109-911, 2020.

VALENCIA-CÁRDENAS, D.; TAVARES, T. S.; SILVEIRA, R.; BRANDÃO, C. C. S.; SOARES, R. M.; GINORIS, Y. P. Evaluation of the Removal and Effects of Cylindrospermopsin on Ripened Slow Sand Filters. **Toxins**, v. 15, n. 9, p. 543, 2023.

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

VERAS, L. R. V.; LUIZ DI BERNARDO, L. Tratamento de água de abastecimento por meio da tecnologia de filtração em múltiplas etapas – FIME. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 109-116, 2008.

VERMA, S.; DAVEREY, A.; SHARMA, A. Slow sand filtration for water and wastewater treatment – a review. **Environmental Technology Reviews**, v. 6, n. 1, p. 47–58, 2017.

VILAR, M. C. P.; MOLICA, R. J. R. Changes in pH and dissolved inorganic carbon in water affect the growth, saxitoxins production and toxicity of the cyanobacterium *Raphidiopsis raciborskii* ITEP-A1. **Harmful Algae**, v. 97, p. 101870, 2020.

VERMA, S.; KUMAR, P.; LAVRENČIČ ŠTANGAR, U. A Perspective on Removal of Cyanotoxins from Water Through Advanced Oxidation Processes. **Global Challenges**, v. 7, n. 9, p. 2300125, 2023.

VANDERLEY, R. F.; GER, K. A.; BECKER, V.; BEZERRA, M. G. T. A.; PANOSSO, R. Abiotic factors driving cyanobacterial biomass and composition 148 under perennial bloom conditions in tropical latitudes. **Hydrobiologia**, v. 848, n. 4, p. 943–960, 2021.

VIEIRA, A. C. B. **A dinâmica do zooplâncton em um reservatório profundo do semiárido brasileiro: influência da comunidade fitoplanctônica, do clima e da sazonalidade**. Tese (Doutorado), 2016, 187f. Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, 2016.

VIEIRA, S. R.; OLIVEIRA, E. C. C., RICARTE, E. M. F., RODRIGUES, J. L. G.; VIEIRA, D. S.; ALENCAR, S. A.; Lacerda, S. R. Dominância de Cianobactérias na composição do Fitoplâncton em Reservatório de abastecimento no Semiárido Cearense. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 11, p. e339119476-e339119476, 2020.

VILAR, M. C. P.; A, R. J. R. "Changes in pH and dissolved inorganic carbon in water affect the growth, saxitoxins production and toxicity of the cyanobacterium *Raphidiopsis raciborskii* ITEP-A1", **Harmful Algae**, v. 97, p. 101870, 2020.

VICIUS, F. R. J. **Aspectos morfológicos, fisiológicos e bioquímicos e suas relações com produção de microcistinas em cepas de *Microcystis aeruginosa* (Cyanobacteria)**. Tese (Doutorado) Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2015, 329 p.

VOGIAZI, V.; DE LA CRUZ, A.; MISHRA, S.; SHANOV, V.; HEINEMAN, W. R.; DIONYSIOU, D. D. A comprehensive review: Development of electrochemical biosensors for detection of cyanotoxins in freshwater. **ACS sensors**, v. 4, n. 5, p. 1151-1173, 2019.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. **Cyanobacterial toxins: saxitoxins**. World Health Organization, 2020.

WANG, X.; WANG, X.; ZHAO, J.; SONG, J.; SU, C. Surface modified TiO₂ 842 floatings photocatalyst with PDDA for efficient adsorption and photocatalytic 843 inactivation of *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 131, p. 320-333, 2018.

WANG, X.; WANG X.; ZHAO J.; SONG J., WANG J., MA RONGRONG, M. J. Solar light-driven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO₂ expanded perlite floating composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 253–263, 2017.

WANG, D.; GAN, X.; WANG, Z.; JIANG, S.; ZHENG, X.; ZHAO, M.; DU, L. Research Status on Remediation of Eutrophic Water by Submerged Macrophytes: A Review. **Process Safety and Environmental Protection**, 2022.

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

WANG, X.; WANG, X.; ZHAO, J.; SONG, J.; WANG, J.; MA, R.; MA, J. Solar lightdriven photocatalytic destruction of cyanobacteria by F-Ce-TiO₂/expanded perlite floating composites **Chemical Engineering Journal**, v. 320, pp. 253-263, 2017.

WALSH, J. J.; TOMAS, C. R.; STEIDINGER, K. A.; LENES, J. M.; CHEN, F. R.; WEISBERG, R. H.; HEIL, C. A. Imprudent fishing harvests and consequent trophic cascades on the West Florida shelf over the last half century: A harbinger of increased human deaths from paralytic shellfish poisoning along the southeastern United States, in response to oligotrophication?. **Continental Shelf Research**, v. 31, n. 9, p. 891-911, 2011.

WEBSTER, T. M.; FIERER, N. Microbial Dynamics of Biosand Filters and Contributions of the Microbial Food Web to Effective Treatment of Wastewater-Impacted Water Sources. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 85, n. 17, 2019.

WEN, X-J.; NIU, C-G.; ZHANG, L.; LIANG, C.; GUO, H.; ZENG, G-M. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a novel Z-scheme CeO₂-Ag/AgBr photocatalyst: Influencing factors, possible degradation pathways, and mechanism insight. **Journal of Catalysis**, v. 358, p. 141- 154, 2018.

WESTPHALEN, A. P. C.; CORÇÃO, G.; BENETTI, A. D. Utilização de carvão ativado biológico para o tratamento de água para consumo humano Use of biological activated carbon for drinking water treatment. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.21, n.3, p. 425-436, 2016.

WICHTMANN, T.; TRIANTAFYLLIDIS, T.; SPÄTH, L. On the influence of grain shape on the cumulative deformations in sand under drained high-cyclic loading. **Soils and Foundations**. v. 59, n. 1, p. 9, 2019

WURTSBAUGH W. A; PAERL H. W, DODDS W. K. Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, v. 6, n. 5, p. e1373, 2019.

WALLS, J. T.; WYATT, K. H.; DOLL, J. C.; RUBENSTEIN, E. M.; ROBER, A. R. Hot and toxic: Temperature regulates microcystin release from cyanobacteria. **Science of The Total Environment**, v. 610-611, p. 786–795, 2018.

WANG, Z.; ZHANG, F.; VIJVER, M.G.; PEIJNENBURG, W.J.G.M. Graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide elevate the microalgal cytotoxicity of nano-zirconium oxide. **Chemosphere**, n. 276, v.130015, 2021

WANG, H.; CONVERTINO, M. Algal bloom ties: Systemic biogeochemical stress and Chlorophyll-a shift forecasting. **Ecological Indicators**, n. 154, v. 110760, 2023.

WELKER, M.; STEINBERG, C. Indirect photolysis of cyanotoxins: one possible mechanism for their low persistence. **Water Research**, v. 33, n. 5, p.1159-1164, 1999.

WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 2049-2070, 2015.

Wang, X.; Wang, X.; Song, J.; Li, Y.; Wang, Z.; Gao, Y. A highly efficient TiOX (X^{1/4}N and P) photocatalyst for inactivation of *Microcystis aeruginosa* under visible light irradiation. **Separ. Purif. Technol.** n.222, v. 99e108, 2019.

WRF – Water Research Foundation. Biofiltration Guidance Manual for Drinking Water Facilities: Project No. 4719. Denver, Colorado, USA: The Water Research Foundation, 2020.

WEIR, M. H.; WOOD, T. A.; ZIMMER-FAUST, A. Development of methods to estimate microcystins removal and water treatment resiliency using mechanistic risk modelling. **Water Research**, v. 190, p. 116763, 2021.

Wei, Y.; Chen, J.; Wang, M.; Zhang, X.; Xu, Y.; Wei, Q.; Wang, R. O fotocatalisador de dupla heteroestrutura MoS₂@ ZIF-67/TiO₂: Modificação triunfante do TiO₂ e remoção eficiente de *Karenia mikimotoi*. **Revista de Engenharia Química**, v. 147954, 2024

XIE, Z.; WANG, S.; SHEN, Y. Particle-scale modelling of rapid granular filtration in a dual-media filter. *Separation and Purification Technology*, v. 302, p. 122076, 2022.

XIN, X.; ZHANG, H., LEI, P.; TANG, W.; YIN, W. L. I, 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, p.135293, 2020.

YAHIA, B.; FAOUZI, S.; AHMED, C.; LOUNIS, S.; MOHAMED, T. A new hybrid process for amoxicillin elimination by combination of adsorption and photocatalysis in (CuO/AC) under solar irradiation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1261, p. 132769, 2022.

YANG, Z.; CHEN, C.; LI, B.; ZHENG, Y.; LIU, X.; SHEN, J.; ZHANG, Y.; WU, S. A 2DMoS₂@MOF core-shell heterostructure for rapid therapy of bacterially infected 190 wounds by enhanced photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v.451, p. 139127, 2023.

YANG, C.; NAN, J.; LI, J. Driving factors and dynamics of phytoplankton community and functional groups in an estuary reservoir in the Yangtze River, China. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 6, 2019.

YANG, H.; DE JONG, J. W.; TAK, Y.; PECK, J.; BATEUP, H. S.; LAMMEL, S. Nucleus Accumbens Subnuclei Regulate Motivated Behavior via Direct Inhibition and Disinhibition of VTA Dopamine Subpopulations. **Neuron** , v. 97, n. 2, pág. 434-449. e4, 2018.

YAÑEZ, A.; QUIÑÓNEZ, M.; RAMÍREZ, A.; GAONA, S. Diseño, construcción y puesta a prueba de un reactor fotocatalítico de radiación solar simulada. **Revista Ing-Nova**, v. 1, n. 2, p. 180-194, 2022.

ZADI, T.; AZIZIC, M.; NASRALLAH, N.; BOUZAZA, A.; MAACHI, R.; WOLBERT, D.; RTIMI, S.; ASSADI, A. A. Indoor air treatment of refrigerated food chambers with synergetic association between cold plasma and photocatalysis: Process performance and photocatalytic poisoning. **Chemical Engineering Journal**, v.382, p. 122-951, 2020.

ZANCHETT, G.; OLIVEIRA-FILHO, E. Cyanobacteria and Cyanotoxins: From Impacts on Ecosystems aquáticos e saúde humana para efeitos anticarcinogênicos. **Toxinas**, v. 5, n. 10, p. 1896–1917, 2013

ZHANG, Z. C.; LI, Z. K.; YIN, Y. C.; LI, Y.; JIA, Y.; CHEN, M.; QIU, B. S. Widespread occurrence and unexpected diversity of red-shifted chlorophyll producing cyanobacteria in humid subtropical forest ecosystems. **Environmental Microbiology**. v. 21, n. 4, p. 1497-1510, 2019.

ZIPF, M. S.; PINHEIRO, I. G.; CONEGERO, M. G. Simplified greywater treatment systems: Slowfilters of sand and slate waste followed by granular activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 176, p. 119 - 127, 2016.

ZHANG, T.; WANG, W.; ZHAO, Y.; BAI, H.; WEN, T.; KANG, S.; SONG, G. SONG, S. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, p. 2, 2021.

ZHANG, H.; SUN, S.; DING, H.; DENG, T.; WANG, J. Effect of calcination temperature on the structure and properties of SiO₂ microspheres/nano-TiO₂ composites. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 115, p. 099-105, 2020.

ZHANG, N. N.; ZANG, S. Y. Characteristics of phytoplankton distribution for assessment of water quality in the Zhalong Wetland, China. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 11, p. 3657-3664, 2015.

ZHANG, Y.; GAN, H.; ZHANG, G. “A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants”. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, pp. 936-943, 2011.

ZHANG, X.; YE, X.; CHEN, L.; ZHAO, H.; SHI, Q.; XIAO, Y.; YANG, F. Functional role of bloom-forming cyanobacterium *Planktothrix* in ecologically shaping aquatic environments. **Science of the Total Environment**. v. 710, n. 25, 2020.

ZHAO, Y.; WANG, Z.; CHEN, M.; HUANG, X.; LUO, Z. Effects of nitrogen to phosphorus ratios on algal growth and arsenate metabolism by *Microcystis aeruginosa* with dissolved organic phosphorus and nitrate as nutrients. **Algal Research**, v. 69, p. 102922, 2023.

ZHOU, L.; ZHUANG, W. Q.; DE COSTA, Y.; XIA, S. Potential effects of suspended TiO₂ nanoparticles on activated sludge floc properties in membrane bioreactors. **Chemosphere**, v. 223, p. 148-156, 2019.

ZIELINA, M.; DĄBROWSKI, W. Energy and water savings during backwashing of rapid filter plants. **Energies**, v. 14, n. 13, p. 3782, 2021.

ZHOU, H. YIN, X. CHEN, X. TU, Q. LIN, Y. WANG, S. CHEN, Study on the inhibitory effect of Pt dopant on nano-TiO₂ on growth of Cyanobacteria, **J. Yunnan Univ.**, v. 27, p. 361–364, 2005.

ZAMBRANO, J. J. B., GUEVARA, M., PÉREZ, F., & VÍVENES, E. Z. Fotocatálisis con dióxido de titanio nanoparticulado como método alternativo para depurar agua de mar destinada a la acuicultura. **AquaTechnica: Revista Iberoamericana de Acuicultura**, v. 4, n. 1, p. 7-16, 2022.

ZENDEHZABAN, M.; SHARIFNIA, S.; HOSSEINI, S. N. Degradação fotocatalítica de amônia por revestimento com agregado leve de argila expandida (LECA) de nanopartículas de TiO₂. **Coreano J. Chem. Eng.**, v. 30, p. 574–579, 2013.

ZHU, H.; MA, Z.; OVERBURY, S. H.; DAI, S.; Rational design of gold catalysts with enhanced thermal stability: post modification of Au/TiO₂ by amorphous SiO₂ decoration. **Catalysis Letters**, v. 116, n. 3-4, p. 128-135, 2007.

ZAMYADI, A.; FAN, Y.; DALY, R. I.; PRÉVOST, M. Chlorination of *Microcystis aeruginosa*: Toxin release and oxidation, cellular chlorine demand and disinfection by-products formation. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 1080–1090, 2013.

APÊNDICE A

A. Ensaio de caracterização do meio filtrante (caulim e areia)

Tabela A1 - Composição química elementar do resíduo de caulim.

ÓXIDOS	PORCENTAGEM (%)
SiO ₂	54,110 %
Al ₂ O ₃	40,244 %
K ₂ O	3,954%
MgO	0,923%
Fe ₂ O ₃	0,387 %
SO ₃	0,107 %
MnO	0,100%
BaO	0,098 %
Rb ₂ O	0,030 %
Ir ₂ O ₃	0,012%
ZnO	0,010 %
SrO	0,010%
CuO	0,009 %
Y ₂ O ₃	0,004%
NbO	0,003 %
CO ₂	0.000%

Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

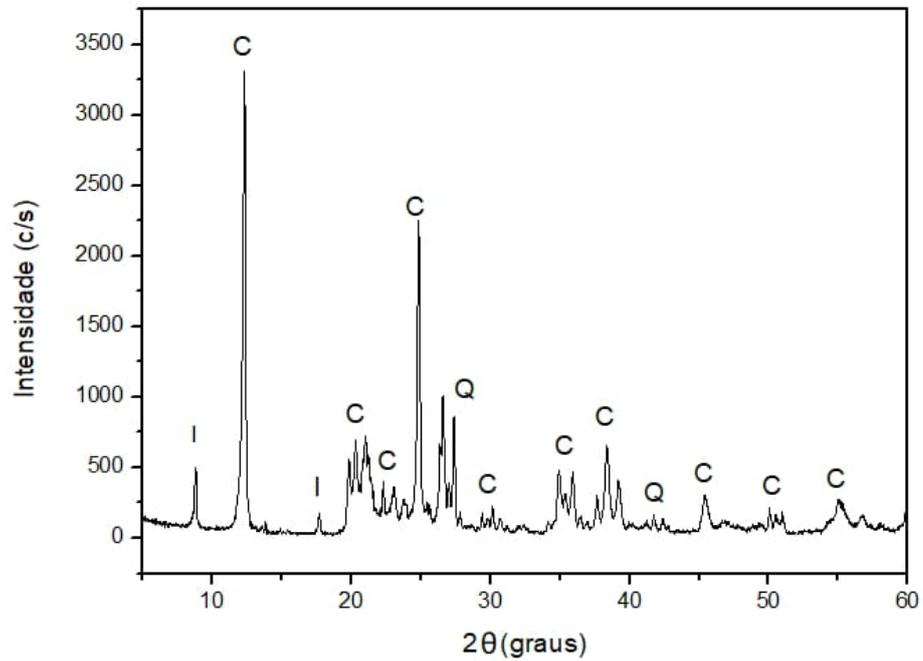
Tabela A2 – Solubilidade em ácido para o caulim e areia

Material	Diâmetro	Solubilidade do material (%)	Solubilidade máxima (%)
Areia	0,6mm	0,5127	5*
Caulim	1,18mm	0,5378	5*

Nota: *valor de solubilidade limite estabelecido pela NBR 11799 (ABNT, 2016).

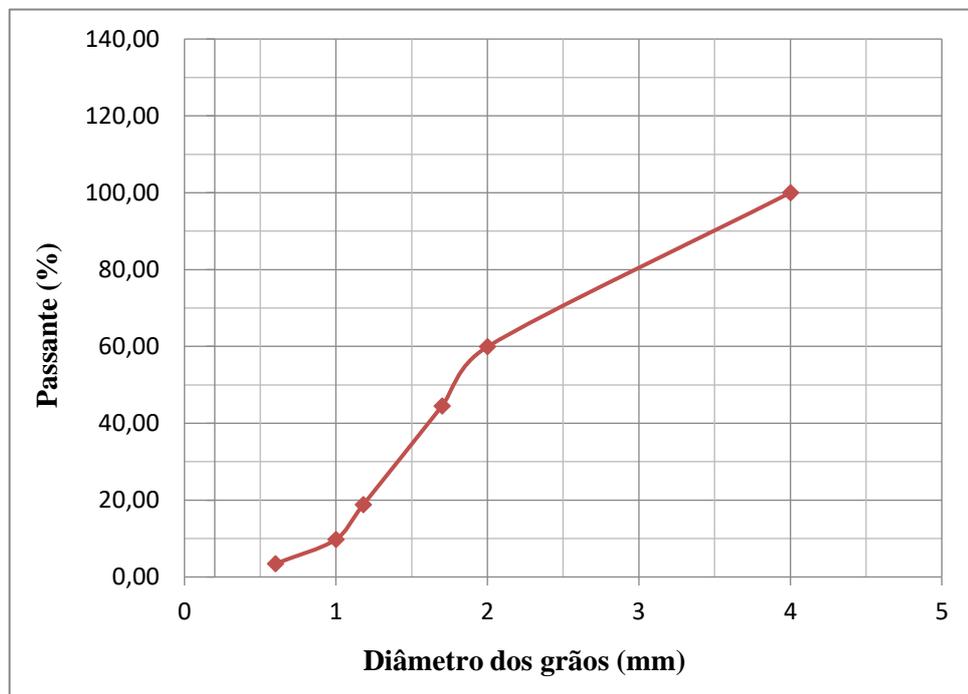
Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

Figura A1 - Difratoograma do resíduo de caulim



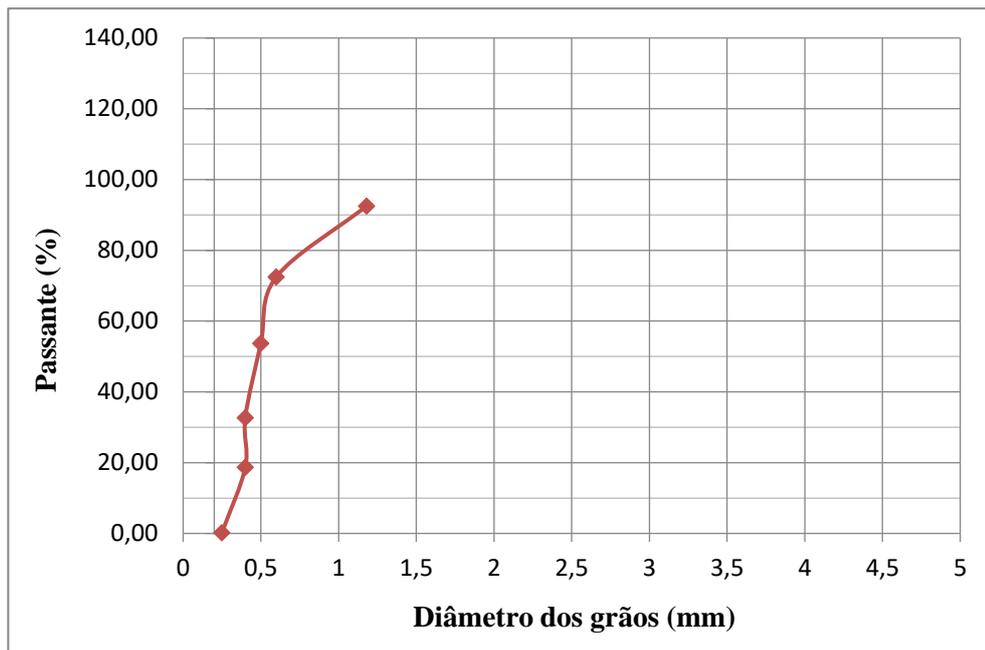
Nota: I: ilita; C: caulinita; Q: quartzo
Fonte: dados da pesquisa, 2023.

Figura A2 – Curva granulométrica para o caulim



Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

Figura A3 – Curva granulométrica para a areia



Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

APÊNDICE B

B. Caracterização da argila por EDX

Tabela B1 - Composição química elementar da argila.

ÓXIDOS	PORCENTAGEM (%)
SiO ₂	53.975 %
Al ₂ O ₃	40.971 %
SO ₃	1,892 %
MgO	1.024 %
K ₂ O	0.912 %
Fe ₂ O ₃	0,626 %

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

APÊNDICE C

C1. Eficiências de remoção dos FL1 e FL2

Tabela C1. Mediana da porcentagem de remoção dos parâmetros avaliados (FL1 e FL2)

Parâmetros (%)	Tratamentos		P-valor
	Filtro lento – 1	Filtro lento – 2	
Turbidez	67,5	72,00	0,02955
Cor aparente	41,86	40,08	0,9645
Ferro total	57	73,8	0,1529
Nitrogênio amoniacal	86,11	82,29	0,8432
Coliformes totais	97,8	98,6	0,004612
<i>Escherichia coli</i>	96,5	97,4	0,02666
Saxitoxina	74,2	65,2	0,4225

Nota: Os p-valores apresentam o resultado do teste de *Wilcoxon* pareado.

Fonte: Dados da pesquisa, 2023.

APÊNDICE D

D1. Dimensões adotadas para o reator

Quadro D1 – Dimensões do reator fotocatalítico

Medidas	
Volume Total (10 tubos)	942cm ³
Comprimento da estrutura suporte	75cm
Altura inicial da estrutura suporte	33 cm
Altura final da estrutura suporte	11,5cm
Comprimento de cada coletor	28,5cm
Largura de cada coletor	9,8cm
Altura de cada coletor	3,0cm
Abertura de cada coletor	6,5cm

Adaptado de Osório *et al.* (2019); Martín-Sómer *et al.* (2023).