

ELIMINAÇÃO DE CIANOTOXINAS DA ÁGUA DE RESERVATÓRIOS EUTROFIZADOS ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Maria Virgínia da Conceição Albuquerque¹, Amanda da Silva Barbosa², Railson de Oliveira Ramos³, Beatriz Susana Ovruski de Ceballos⁴, Wilton Silva Lopes⁵

Universidade Estadual da Paraíba-UEPB - virginia.albuquerque@yahoo.com.br.

Endereço⁽¹⁾: Av. Juvêncio Arruda, S/N. Bairro Universitário, Campina Grande – PB. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT, CEP: 58109-790 – Brasil. Cel: +55 (83) 9935-0593.

A combinação de um processo oxidativo avançado (POA) com processos físico-químicos convencionais aplicados ao tratamento da água de um manancial eutrofizado é uma solução tecnológica eficaz e segura na potabilização da água contaminadas com cianotoxinas. O presente trabalho faz uma revisão de estudos recentes sobre o tratamento convencional e avançado da água para consumo humano, referentes à remoção de microcistina-LR de reservatórios de abastecimento público do semiárido paraibano, com crescimento excessivo da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* comprovadamente produtora da cianotoxina citada. São avaliadas as eficiências dos processos de fotocatalise homogênea e heterogênea e descritos seus fundamentos assim como se discutem os mecanismos de degradação de contaminantes orgânicos. As principais vantagens das técnicas analisadas são a alta eficiência de degradação das cianotoxinas e de compostos orgânicos recalcitrantes, assim como a simplicidade de aplicação. Dentre suas limitações citam-se a necessidade de construção de reatores em escala real e os custos com energia. Conclui-se que os processos oxidativos são economicamente viáveis e constituem práticas alternativas sustentáveis e seguras para o tratamento de água contaminadas com compostos tóxicos, entre eles a cianotoxina microcistina-LR, que por não ser completamente eliminada no tratamento convencional, podendo permanecer na água distribuída e causar danos no sistema nervoso e no fígado entre outros órgãos, originar tumores e até ser causa de morte.

Palavra-Chave: Processo oxidativo avançado, Microcistina, Reservatório, Semiárido.

1. INTRODUÇÃO

Construídos com o propósito de minimizar os impactos das secas, os reservatórios (ou “açudes” no dizer local), são ecossistemas aquáticos de extrema relevância na região semiárida nordestina. Essenciais para o abastecimento público, auxiliam na irrigação, na dessedentação animal e na aquicultura, atividades fundamentais do desenvolvimento econômico e social da região.

No entanto, nos longos períodos de estiagem, a evaporação e a constante interferência antrópicas exercem impactos que superam a capacidade suporte do ecossistema, alterando a qualidade dessas águas com consequências não totalmente conhecidas para a biota aquática e que limitam os usos que lhes foram originalmente destinados. Dentre esses impactos se destacam as descargas pontuais e difusas de esgotos domésticos e industriais não tratados ou mal tratados, o escoamento de águas de áreas agrícolas que transportam fertilizantes e pesticidas e a própria piscicultura intensiva praticada nos açudes em tanques rede. Todas essas atividades aumentam os níveis de nutrientes nitrogenados e fosfatados, entre outros, causando a fertilização das águas superficiais e sua consequente eutrofização.

Um dos efeitos da eutrofização é a proliferação excessiva de produtores primários tais como cianobactérias, microalgas e plantas aquáticas. A maior expressão do fenômeno se observa quando as águas lânticas ficam cobertas por uma densa camada verde comumente denominada “floração” ou “bloom” (WU e XANG, 2012). Nas florações as cianobactérias atingem concentrações superiores à $10^5 - 10^7$ células.ml⁻¹, que junto com microalgas e bactérias diversas afetam a qualidade da água do manancial e as diferentes etapas do tratamento de potabilização.

Na potabilização da água eutrofizada, um dos problemas de destaque na Estação de Tratamento de Água (ETA) é a rápida colmatação (entupimento) dos filtros de areia, que devem ser lavados com maior frequência, bem como o gasto de maiores quantidades de coagulantes e de outros produtos químicos usados ao longo do tratamento, aumentando assim os custos (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). Todavia, o maior problema atual e que se intensificou com a seca prolongada no nordeste brasileiro é a produção de cianotoxinas por cepas toxigênicas de cianobactérias com efeitos graves no fígado (hepatotoxinas), no sistema nervoso (neurotoxinas) e na pele (dermatotoxinas). Dentre as cianobactérias toxigênicas, a *Microcystis aeruginosa* produtora de microcistinas com efeitos hepatotóxicos foi a primeira espécie dominante observada nos reservatórios nordestinos. A molécula de microcistina apresenta 12 variantes e entre elas a mais

frequente é mais potente é a microcistina-LR. Estas toxinas atingem os seres humanos e os animais aquáticos, domésticos e selvagens quando ingeridas com a água ou pelo consumo de moluscos e pescados, entre outros, com toxinas acumuladas no seu organismo (CARMICHAEL, 1996).

No nordeste semiárido brasileiro são frequentes os reservatórios eutrofizados com florações de cianobactérias quase perenes (HUSZAR et al. 2000) e relatos de produção de cianotoxinas (CHELLAPPA et al. 2008; COSTA et al. 2009). Em 1996 uma situação dramática de intoxicações humanas com cianotoxinas ocorreu em uma clínica de hemodiálises em Caruaru-PE, com a morte de 60 pacientes que receberam por via intravenosa água contaminada com cianotoxinas, proveniente de um reservatório com florescimento de cianobactérias. Foi o primeiro caso mundial confirmado de morte de humanos por intoxicação com cianotoxinas (CARMICHAEL 1996; AZEVEDO 1998).

Os primeiros registros de florações de cianobactérias na Paraíba foram reportados no parque Solón de Lucena (BARBOSA et al., 2001), uma lagoa artificial, localizada na área urbana de João Pessoa, a capital paraibana. Em mananciais destinados ao abastecimento público, os primeiros registros de cianobactérias ocorreram no reservatório Argemiro Figueiredo (Acauã), no Médio Rio Paraíba, que apresentou florações de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* (BARBOSA & WATANABE, 2000; MENDES & BARBOSA, 2004). Estudos ao longo dois anos (2007 – 2009) nesse reservatório mostraram frequentes florações de cianobactérias com maiores biomassa e produção de toxinas nos períodos secos. Das 16 florações observadas no período, 14 (87,5%) apresentaram microcistina LR (LINS et al, 2016).

O avanço da eutrofização nos 20 maiores reservatórios Paraibanos tem mostrando que em 2006, 3% apresentaram florações de cianobactérias, em 2007 o percentual passou a 20%, em 2008 a 45% e a 62% em 2009 (VASCONCELOS et al, 2011). Com a grande seca iniciado em 2012, as florações por cianobactérias se generalizaram nos açudes da região nordeste. Para tanto, o processo convencional de tratamento de água usado em aproximadamente 99,8% das ETAs do país (coagulação química, floculação, sedimentação e filtração rápida seguida de cloração, e as vezes fluoração) não permite a remoção de microcistinas até o padrão de potabilidade da portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, sendo necessárias etapas adicionais ou uso de novas tecnologias que promovam a remoção das cianotoxinas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; DRIKAS et al., 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são sistemas reacionais que permitem a destruição das mais variadas moléculas orgânicas, incluídas as recalcitrantes. O radical pode ser

gerado a temperatura ambiente, recorrendo-se a processos homogêneos ou heterogêneos, com ou sem radiação. Nesses sistemas o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) participa como principal agente oxidante, permitindo a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de grande impacto ambiental.

Atualmente, foi intensificado o uso de uma variedade de POAs na degradação de variantes de cianotoxinas, como as microcistinas, obtendo-se excelentes resultados de degradação. Nesta perspectiva, o presente trabalho faz uma revisão de estudos recentes da literatura sobre o tratamento convencional e avançado na remoção de microcistina-LR de água de abastecimento público, avaliando a eficiência dos processos de fotocatalise homogênea e heterogênea considerando a possibilidade de sua aplicação em escala real nas ETAs do Estado, pela sua efetividade e baixo custo.

2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Ao longo das últimas duas décadas uma grande diversidade de POAs foram desenvolvidos com base na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Tabela 1).

Tabela 1: Classificação típica dos principais Processos Oxidativos Avançados.

	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneos	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)
	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	Foto-Fenton	O_3/OH^-
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Feixe de elétrons	
Heterogêneos	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$	

Fonte: FIOREZE *et al.*, 2014

Segundo ANTONOPOULOU *et al.*, 2014, a combinação de um processo oxidativo avançado (POA) com processos físico-químicos convencionais aplicados ao tratamento de água de reservatórios, é uma solução tecnológica eficaz e segura para o tratamento de potabilização de águas destinadas ao consumo humano.

Estes processos se destacam por serem tratamentos alternativos que favorecem a degradação de espécies orgânicas pela ação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Nesta degradação ocorre a oxidação da

molécula orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico que, em seguida, forma o radical orgânico-peróxido pela adição de oxigênio. Logo, após sucessivas etapas, na presença de oxigênio molecular (O_2), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO_2) (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004).

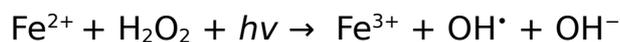
2.1 PROCESSOS HOMOGÊNEOS

Os processos homogêneos, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Dentro destes processos se faz a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e do Reagente de Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

Caracterizado por induzir a redução catalítica em soluções aquosas de H_2O_2 e de Fe^{3+} (íons férricos) a Fe^{2+} (íons ferrosos) conforme (equação 1), o processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) é usado na degradação de cianotoxinas.



Neste processo também ocorre a decomposição direta de moléculas de H_2O_2 em radicais hidroxila como no processo H_2O_2/UV (equação 2).



2

A facilidade de integração com processos existentes de tratamento de água (como a coagulação, filtração e oxidação biológica) melhoram a qualidade organoléptica da água, possibilitando o tratamento *in situ*, o custo e manuseio dos reagentes (ferro e H_2O_2) propiciam que o processo Fenton seja rentável e praticamente viável aumentando a eficiência da mineralização e a transformação de poluentes orgânicos em produtos não-tóxico (BOKARE et al., 2014; BRITO, 2012; GAJDEK et al., 2001).

A desvantagem deste processo reside no fato dele não possuir uma ação prolongada, cessando tão logo quando todo o peróxido se tenha decomposto. Além disso, o processo requer um pH específico (ácido pH<3,0) para que ele ocorra com eficiência, o que muitas vezes, é difícil de ser

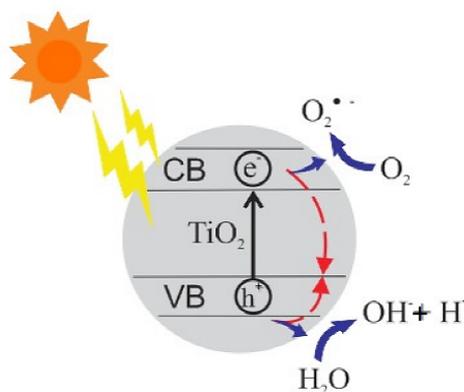
obtido em matrizes ambientais ou pode causar perturbações ainda mais graves que a própria contaminação em si (BOKARE et al.,2014).

2.2 PROCESSOS HETEROGÊNEOS

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POAs heterogêneos, dentre os quais o dióxido de titânio tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência; possibilidade de ativação por luz solar; ser estável fotocataliticamente; insolúvel em água e ter possibilidade de reutilização (BRITO et al., 2012).

O princípio da fotocatalise heterogênea que envolve a ativação do semicondutor com uso de (TiO₂) pode ser através luz solar ou artificial. A adsorção de fótons com energia superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h⁺) na banda de valência (equação 3). (Figura 1). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais OH a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (equação 4), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (equação 5) (ZIOLLI E JARDIM, 1998).

Figura 1. Atuação do fotocatalizador (TiO₂) como semicondutor



Fonte: BRITO et al., 2012



Este processo tem-se mostrado bastante promissor na degradação de cianotoxinas e a inativação de microrganismos patogênicos (SVRCEK e SMITH, 2004). Utilizando a fotocatalise com UV/TiO₂, mesmo quando a mineralização não é completa, o potencial tóxico das microcistinas é removido quase que por completo (LEE et al., 2004). Todavia, um dos grandes desafios é aperfeiçoar sistemas fotocatalíticos que utilizem luz solar (visível) como fonte de radiação (BANDALA et al., 2004).

Assim, tem intensificado o uso de uma variedade de POAs na degradação de variantes de cianotoxinas como as microcistinas no mundo inteiro, obtendo-se excelentes resultados de degração dessas moléculas conforme Tabela 2.

Tabela 2: Utilização dos POAs na degradação de microcistinas.

Processo Oxidativo Avançado	Variantes	Referências
UV/ H ₂ O ₂	MC-LR, MC- RR e MC-YR	HE <i>et al.</i> , 2015
Fotocatalise	MC-LR	PINHO <i>et al.</i> , 2015
Fotocatalise (TiO ₂)	MC-LR	EL-SHEIKH <i>et al.</i> , 2014
Foto-Fenton solar, UV-A/Foto-Fenton e UV-C/H ₂ O ₂	MC-LR	FREITAS <i>et al.</i> , 2013
UV- H ₂ O ₂	MC-LR	ZONG <i>et al.</i> , 2013
Fotocatalise (TiO ₂)	[D-Leu]-MC-LR	VILELA <i>et al.</i> , 2012
UV-C/H ₂ O ₂	MC-LR	HE <i>et al.</i> , 2012
Vis/FeY/H ₂ O ₂	MC-LR	FANG <i>et al.</i> , 2011
Reagente Fenton	MC-LR	BURITI, 2011
UV- H ₂ O ₂	MC-LR	LI <i>et al.</i> , 2009
Reagente Fenton	MC-RR	ZONG <i>et al.</i> , 2009
Fotocatálise (TiO ₂)	MC-RR	ANTONIOU <i>et al.</i> , 2008
Reagente Fenton e O ₃	MC-LR	BOBER <i>et al.</i> , 2008
O ₃ , H ₂ O ₂ , O ₃ /Fe(II), Reagente Fenton	MC-LR e MC-RR	AL MOMANI <i>et al.</i> , 2007
TiO ₂ e Fe (VI).	MC-LR	YUAN <i>et al.</i> , 2006
UV- H ₂ O ₂	MC-RR	QIAO <i>et al.</i> , 2005
Reagente Fenton	MC-LR	BANDALA <i>et al.</i> , 2004
Reagente Fenton	MC-LR	YUAN, 2002
Reagente Fenton	MC-LR	GAJDEK <i>et al.</i> , 2001
TiO ₂ - H ₂ O ₂	MC-LR	CORNISH <i>et al.</i> ,

Fonte: SILVA, 2015.

3. UTILIZAÇÃO DOS POAS NA ELIMINAÇÃO DE MICROCISTINA – LR EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO

A grande maioria dos estudos experimentais utilizando os POAs, ainda são realizados em escala laboratorial, com alguns poucos trabalhos em escala piloto. A eficiência de um determinado POA na degradação/destruição de contaminantes depende de diversos fatores como: parâmetros operacionais, composição química da água (presença de aditivos, sequestrantes), cinética da reação, mecanismos de degradação, geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

O emprego do reagente de Fenton pode ser extremamente benéfico, pois não há possibilidade da formação dos subprodutos halogenados (trihalometanos) oriundos da pré-oxidação com o cloro, prejudiciais à saúde (carcinogênicos) (DE JULIO, 2005). É importante considerar que a substituição do sulfato de alumínio (coagulante mais utilizado nas ETAs no Brasil) pelo sulfato ferroso pode trazer benefícios quando se leva em consideração o residual de alumínio, que pode causar sérios problemas de saúde humana. Assim, além de ser um dos sais de ferro mais barato no mercado, o sulfato ferroso não é associado a qualquer problema de saúde em seres humanos, atuando inclusive no combate à anemia.

BURITI (2012), avaliando em escala de bancada a remoção de microcistina-LR de água destinada ao abastecimento público, utilizou o reagente de Fenton nos processos de floculação, decantação e filtração seguidos de colunas de carvão ativado granular com distintos tempos de contato. Após a coagulação, floculação e sedimentação a concentração de microcistina-LR reduziu de $18,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ para $9,59 \mu\text{g.L}^{-1}$, nos tempos de 5, 10 e 15 minutos, apresentando percentuais de remoção de 30%, 48% e 48%, respectivamente. Após a filtração a concentração de microcistina-LR foi reduzida para um valor médio de $8,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ equivalendo a um percentual de remoção de 20%, ficando claro as limitações da filtração em areia na remoção de microcistina-LR. Para tanto, o uso das colunas de CAG para a adsorção da microcistina-LR remanescente no tempo de 2h, foi fundamental a fim de atender ao Valor Máximo Permitido estabelecido pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde, de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A alta velocidade em que ocorre a reação de Fenton, associada ao elevado potencial oxidativo dos radicais hidroxila gerados pela mesma fazem com que uma grande quantidade do contaminante alvo possa ser removido em poucos minutos. Deste modo, ARAGÃO (2014) aplicou

o processo Fenton em escala de bancada com elevada eficácia no decaimento de microcistina-LR em água de abastecimento. Os resultados mostraram que a reação de Fenton ocorre com maior

eficiência com valores de pH moderadamente ácido. Nessas condições ocorreram também, os maiores percentuais de remoção de cor e turbidez indicando que maior quantidade do ferro está na forma complexada como Fe (III) e, portanto, uma maior quantidade de radicais hidroxila está ali presentes. Isto faz com que este processo possa ser adequadamente aplicado em ETAs que operam sob estas condições.

Testando diferentes faixas de pH (2,0, 4,5, e 7,0) e diferentes concentrações do reagente Fenton (proporção de 1/3 de $\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}^{2+}$), SILVA (2015) avaliou a eficiência do processo convencional, seguido de oxidação com o reagente Fenton na oxidação da microcistina. O reagente Fenton apresentou-se como ótimo oxidante e coagulante tendo em vista a elevada eficiência da oxidação da Microcistina-LR no tratamento de água com elevada concentração $10,24 \mu\text{g.L}^{-1}$. A concentração da microcistina-LR remanescente apresentou valores de $0,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ nas faixas de pH e nos tempos de oxidação 5,0; 12,5 e 20 minutos. Além disso, após sedimentação de 15 minutos, o reagente Fenton possibilitou a remoção significativa de turbidez $0,07 \text{ uT}$, cor verdadeira $2,61 \text{ uH}$, COD $7,7 \text{ mg. L}^{-1}$. Logo o reagente Fenton se torna viável para ser aplicado em Estações de Tratamento de Água com concentrações elevadas de compostos orgânicos e microcistina-LR, possibilitando a obtenção de água potável.

Sabe-se que a fotocatalise heterogênea apresenta excelente potencial para o tratamento de água com cianobactérias e cianotoxinas (BRITO et al, 2012). CABRAL (2010), avaliou o desempenho de um filtro de areia e o processo de fotocatalise heterogênea usando TiO_2 e radiação UV na remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina-LR de águas eutrofizadas do semiárido paraibano. Utilizando um reator fotocatalítico do tipo PTR, em duas etapas: (1º) aplicou-se radiação artificial UV de até 256nm e (2º) radiação solar em regime de batelada com 2L da amostra, e o catalisador TiO_2 com 0,5%. As eficiências de remoção foram de 81% no filtro e de 89% no reator para a *Microcystis aeruginosa*, enquanto para microcistina houve redução de 8,8% no filtro e 70% no reator com 2 horas de duração e pH 9,0. O autor ainda recomenda reajuste de alguns parâmetros operacionais, como o tempo de exposição à luz solar e à radiação UV para a remoção de microcistina.

4. CONCLUSÃO

No semiárido nordestino a disponibilidade de água em quantidade e qualidade é estratégica para o desenvolvimento social e econômico. Entretanto, devido às condições naturais de clima e aos impactos antrópicos, os reservatórios atingem rapidamente níveis elevados de eutrofização, com as conseqüentes dificuldades de potabilização da água e os perigos adicionais de intoxicações massivas com cianotoxinas. Nessa realidade, intensificada nos últimos quatro anos pela seca prolongada, é imprescindível o desenvolvimento e aplicação de tecnologias que possam com eficiência e segurança tratar essas águas e garantir sua qualidade. Devem também ser tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis de modo que o tratamento de água não seja mais um impacto ao ambiente.

Na região nordeste a Engenharia Sanitária e Ambiental pode oferecer com evidente interesse e excelentes resultados experimentais variadas técnicas e métodos de tratamento de águas eutrofizadas e/ou poluídas com orgânicos recalcitrantes, que tem como alvo específico a degradação eficiente desses compostos para atingir os limites estabelecidos pela legislação brasileira. Testes dirigidos a transferir os processos da escala de bancada para suas aplicações em escala real são viáveis e de custo relativamente baixos.

O uso de alguma das variantes de POAs na degradação de diversas cianotoxinas, têm comprovado excelentes resultados na degradação dessas moléculas. Comparando os métodos convencionais e os processos oxidativos, observa-se que estes são métodos economicamente viáveis e podem ser utilizados como práticas alternativas sustentáveis no tratamento de água.

Vale ressaltar que, em alguns casos, os produtos de degradação das moléculas orgânicas através de POAs podem manter alguma toxicidade ou podem ser produzidas moléculas menores mais tóxicas que a original, sendo importante a realização de testes de toxicidade nas amostras de água potável antes de sua distribuição pela rede. Estes testes deverão ser incorporados no controle de qualidade da ETA, assim como atualmente são parâmetros de controle pH, turbidez, cor e coliformes totais e *Escherichia coli*. Existem laboratórios das universidades paraibanas, entre elas, a UEPB, que realizam esses testes de maneira simples, segura e econômica, que não irão a onerar o custo do produto final, a água potável.

5. REFERÊNCIAS

ANTONOPOULOU, M. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water research**, v.53, p.215-234, 2014.

ARAGÃO, M.H.S. Aplicação do processo fenton na remoção de microcistina-Lr para água destinada a abastecimento humano. **TCC**. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande/PB.p.45. 2014.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v.55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BANDALA, E.R.; MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ, E.; DIONYSIOU, D.D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. **Toxicon**, v.43, p.829-832, 2004.

BARBOSA, J. E. L.; WATANABE, T.; MOREDJO, A.; ABÍLIO, F.J.P. A hipereutrofização e suas implicações na biocenose de um ecossistema aquático urbano de João Pessoa-PB, Brasil. **Revista Nordestina de Biologia**, v. 15, n. 1, p. 1-13, 2001.

BARBOSA, J. E. L.; WATANABE, T. 2000. O fitoplâncton como discriminador ambiental no diagnóstico das bacias hidrográficas envolvidas no projeto de transposição do Rio São Francisco para o Nordeste Setentrional. In: V simpósio de Ecossistemas Brasileiros: conservação, 2000, Vitória - ES: Universidade Federal do Espírito Santo,. v. 4. p. 449-456.

BANDALA, E.R.; MARTÍNEZ, D.; MARTÍNEZ, E.; DIONYSIOU, D.D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. **Toxicon**, v.43, p.829-832, 2004.

BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review Of iron-free Fenton-like Systems for activating H₂O₂ in Advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v.275, p.121-135, 2014.

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.

BURITI, J.S. Remoção de Microcistina-LR de água utilizando coagulação com Reagente de Fenton, floculação, decantação e filtração seguido de carvão ativado granular. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande/PB, p.97. 2012.

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

CARMICHAEL, W.W. Liver failure and human deaths at a haemodialysis centre in Brazil: microcystins as a major contributing factor. **Harmful algal news**: 11. IOC UNESCO, Paris. 1996

CHELLAPPA, N.T, CHELLAPPA, S.L, CHELLAPPA S. Harmful phytoplankton blooms and fish mortality in a eutrophicated reservoir of Northeast Brazil. **Braz Arch Biol Technol** 51:833–841. 2008.

COSTA IAS, CUNHA SRS, PANOSSO RF, ARAÚJO MFF, MELO JLS, ESKINAZI-SANT’ANNA. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semiárido do Rio Grande do Norte. **Oecol Bras** 13:382–401. 2009.

DE JULIO, M. Efeito da massa molecular das substâncias húmicas na eficiência da coagulação com o reagente de fenton, floculação e flotação de águas de mesma cor verdadeira. **Tese**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 276 p. 2005.

DI BERNARDO, L. & DANTAS, A.D. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Paulo: Rima. p.784. 2007

DRIKAS, M.; DIXON, M.; MORRAM, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pretreatment. **Water Research**, v. 43, n. 20, p. 5151-5159. 2009.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E.P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.18, p.79-91, 2014.

GAJDEK, P.; LECHOWSKI, Z.; BOCHNIA, T.; KEÏPCZYNÂSKI, M. Decomposition of microcystin-LR by Fenton oxidation. **Toxicon**, v.39, p.1575-1578, 2001.

LAPOLLI, F.R.; CORAL, L.A.; RECIO, M.A.L. Cianobactérias em mananciais de abastecimento – problemática e métodos de remoção. *Revista Dae*, São Paulo, n. 185, p.09-17, jan. 2011.

LEE, D. K.; KIM, S. C.; CHO, I. C; KIM, S. J.; KIM, S. W. Photocatalytic oxidation of MCLR with TiO₂-coated activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 102, n.1, p. 93-98, 2004.

MENDES, J.S.; BARBOSA, J.E.L. O índice de estado trófico como ferramenta no monitoramento da qualidade de água da barragem de acauã: sistema recém construído sobre o rio Paraíba – PB. In: XI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004, Natal, Sociedade de Engenharia Sanitária, p. 54-64, 2004.

SILVA, A. G. Avaliação do pH de oxidação do processo fenton na remoção de microcistina-LR de água de abastecimento. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Campina Grande. 2015.105p.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.