

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

JANAÍNA FAGUNDES MALTA

Um estudo sobre microcistina-LR em mananciais de abastecimento do estado de São Paulo: ocorrência, análise de risco e remoção em ensaios laboratoriais de biofiltração

Versão Corrigida

São Carlos (SP)

2022

JANAÍNA FAGUNDES MALTA

Um estudo sobre microcistina-LR em mananciais de abastecimento do estado de São Paulo: ocorrência, análise de risco e remoção em ensaios laboratoriais de biofiltração

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Doutora em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha

São Carlos (SP)

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M261u Malta, Janaína Fagundes
Um estudo sobre microcistina-LR em mananciais de abastecimento do estado de São Paulo: ocorrência, análise de risco e remoção em ensaios laboratoriais de biofiltração / Janaína Fagundes Malta; orientador Davi Gasparini Fernandes Cunha. São Carlos, 2022.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2022.

1. Cianotoxinas. 2. Mananciais eutrofizados. 3. Riscos não-carcinogênicos. 4. Biofiltros. 5. Tratamento avançado de águas de abastecimento. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **JANAÍNA FAGUNDES MALTA**.

Título da tese: "Um estudo sobre microcistina-LR em mananciais de abastecimento do estado de São Paulo: ocorrência, análise de risco e remoção em ensaios laboratoriais de biofiltração".

Data da defesa: 29/06/2022.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Associado **Davi Gasparini Fernandes Cunha**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADA

Profa. Dra. **Roseli Frederigi Benassi**
(Universidade Federal do ABC/UFABC)

APROVADA

Profa. Dra. **Cali Laguna Achon**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Profa. Dra. **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC-USP)

APROVADA

Profa. Associada **Adelaide Cassia Nardocci**
(Faculdade de Saúde Pública/FSP-USP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico a este trabalho à minha família e amigos. Ana Gabriela, Antônio Wilson, Sônia Malta, Biel, Juninho e Juliano obrigada por serem meus portos seguros em momentos de tempestade. Gratidão pelo amor, cumplicidade, respeito e por sempre acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Do sonho de me tornar Engenheira Ambiental, nasceu meu amor pela área de Saneamento, principalmente, pelo tratamento de água. É como transformar uma pedra em um diamante, é um brilho nos olhos. Foi a partir disto, que minha jornada profissional e pessoal se iniciou. Mas tudo foi possível porque, durante toda a caminhada, pessoas especiais foram a base de toda a minha construção e são os motivos de toda a minha gratidão.

Aos meus exemplos de vida: Ana Gabriela, minha mãe querida e amada, obrigada por acreditar em mim, por apoiar meus sonhos e ser essa grande mulher guerreira que me ensinou que, se te faz sorrir, lute e confie! Antônio Wilson, pai e amigo, obrigada pela parceria ao longo das jornadas que me trouxeram até aqui. Soninha e Gabriel, meus irmãos queridos e amados, pela parceria, cumplicidade e carinho. À família Fagundes, obrigada a cada um de vocês por serem a minha história. À família Malta, obrigada pelo carinho e respeito.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha, por toda dedicação, por ter acreditado em meu potencial e pela confiança em mim depositada. Obrigada pelos ensinamentos, profissionais e pessoais, nesta árdua jornada. Gratidão por sua paciência e parceria ao longo destes anos, pela amizade e companheirismo. Serei eternamente grata por ter aberto a porta que mudou todo o rumo da minha vida: a descoberta do meu propósito; o amor pelo que faço e por conhecer pessoas iluminadas como você.

Aos meus bons e velhos amigos, Juninho e Juliano, que fizeram desta jornada momentos de alegria, de memórias e de superação. Obrigada pelas risadas, puxões de orelha e por não me deixarem desistir em momentos difíceis. À Nayara e Iara, que se tornaram minha segunda família em São Paulo, obrigada pela amizade de anos.

Aos meus amigos e companheiros do BIOTACE, pelas trocas de experiências, pelos momentos descontraídos em nossos cafezinhos e pela amizade, muito obrigada! Meus sinceros agradecimentos a Carolina Ferreira, Wesley Saltarelli, Fellipe Moutinho, Murilo Ferreira, Karen Zambrano e Nicolás Finkler. Desejo muito sucesso a cada um de vocês! Agradeço à Dr.^a Adriana Miwa por todo o suporte técnico no laboratório e pelos momentos de descontração.

Em especial, gostaria de agradecer ao Vinicius Diniz pela força, pelo aprendizado e pela troca de experiências ao longo desta jornada. É um amigo e profissional que admiro e que desejo muita felicidade e sucesso em sua jornada.

De São Carlos, levarei pessoas muito especiais: Victor Fares e Kamilla Teixeira, pessoas iluminadas, acolhedoras e de grande coração. Obrigada por fazerem de Sanca um lugar especial.

À Kátia Silva, por me ajudar a enfrentar alguns caminhos tortuosos e dias difíceis durante esta caminhada, me ajudando a compreender e refletir sobre minha força e capacidade para enfrentar todos os desafios, muito obrigada!

Aos funcionários e professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS), Maria Auxiliadora Altieri Pin (Sá), Priscila Almeida, Rose Jesus, Fernanda Machado, André Garcia, Roberto Bérghamo, Valderes Piccon e Maria Teresa Hoffmann, obrigada pela atenção e zelo durante toda essa caminhada. Em especial, agradeço à Prof.^a Dra. Maria do Carmo Calijuri, pela estrutura do laboratório e inspiração.

Obrigada à equipe do SAAE – São Carlos, em especial a Eng. Leila Patrizzi, pela parceria na condução desta pesquisa e por gentilmente contribuírem com as amostras de água das unidades de filtração da ETA.

Às professoras Dra. Cali Laguna Achon, Dra. Roseli Frederigi Benassi, Dra. Eny Maria Vieira e Dra. Adelaide Cassia Nordocci, muito obrigada pelas contribuições na banca.

À Igua Saneamento e toda equipe do Desenvolvimento Operacional: André Nascimento, Rodrigo Alves, Bruno Garcia, Glauco Limeira, Jessica Aparecida, Leonardo Diehl, Mayckon Cassao, Miria Kely e Raffisa Monteiro, sou muito grata pela oportunidade de fazer parte desta equipe de profissionais dedicados. Agradeço também ao Joziel Andrade e à Monara Mota; e, em especial, registro meu agradecimento à Paula Violante, um exemplo de profissional que admiro muito. É uma honra fazer parte deste time!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de doutorado (Processo nº 88882.328918/2019-01) e pelo auxílio financeiro por meio do Programa de Excelência Acadêmica (CAPES/PROEX). Além disso, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de auxílio financeiro (Processo nº 406855/2016-1) fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização de mais um sonho; que me apoiaram e me mostraram o quanto sou forte frente a todos os obstáculos e desafios da vida; que foram exemplos de carinho, persistência e determinação, registro a minha eterna gratidão e o meu mais sincero obrigada!

Deixo hoje um pedacinho do fruto do meu amor pela área do Saneamento, que não acabará aqui, pois quando há amor e dedicação, nasce o propósito. “Mar calmo nunca fez bom marinheiro”. Confie no processo! Aprendi isso com Antônio Carlos, a quem deixo minha eterna gratidão e que agora permanecerá em meu coração e me iluminando, onde quer que esteja.

“For what it’s worth
It was worth all the while
It’s something unpredictable
But in the end it’s right.
I hope you had the time of your life!”

Green Day

RESUMO

MALTA, J. F. **Um estudo sobre microcistina-LR em mananciais do estado de São Paulo: ocorrência, análise de risco e remoção em ensaios laboratoriais de biofiltração.** 2022. 154 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

O impacto das atividades antropogênicas tem aumentado a ocorrência de microcistina-LR (MIC-LR) em mananciais que compõem os Sistemas de Abastecimento de Água (SAA), resultando em riscos à saúde pública e inconvenientes ao processo de potabilização da água. No Brasil, o valor tolerável de referência (VR) é de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR na água tratada, o mesmo adotado pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Já o VR da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) é de 0,3 ou $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ dependendo da idade do indivíduo. Devido à menor eficiência de remoção de MIC-LR pelas Estações de Tratamento de Água (ETA) que empregam o ciclo completo, uma alternativa é agregar tecnologias avançadas, como biofiltros (BF). O objetivo da presente pesquisa foi avaliar a ocorrência de MIC-LR em mananciais de abastecimento do estado de São Paulo (SP) e analisar o risco de ingestão de água contaminada, além de investigar a eficiência de BF, em escala laboratorial, para sua remoção. Dados preexistentes de MIC-LR na água bruta nos anos de 2011 a 2018 foram compilados para diferentes mananciais de SP. Foi desenvolvida análise de risco não-carcinogênico para os SAA Cascata e Guarapiranga, que empregam diferentes tecnologias de tratamento de água. Para cenários otimistas e pessimistas, considerando faixas teóricas de remoção de MIC-LR descritas em literatura, foram calculados quocientes de risco (QR), adotando-se os VR da OMS e USEPA. Os resultados indicaram que o SAA Cascata apresentou a situação mais crítica (máximo de $52,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR) na água bruta. Devido à menor eficiência esperada na ETA do SAA Cascata (que utiliza ciclo completo), além das concentrações de cianotoxina na água tratada possivelmente acima dos VR, os resultados indicaram a possível ocorrência de efeitos deletérios à saúde, especialmente em crianças (<5 anos) ($\text{QR} > 1$), diferentemente do SAA Guarapiranga (que utiliza ultrafiltração) ($\text{QR} \leq 1$). Em outra etapa da pesquisa, a remoção de MIC-LR (concentração inicial: $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$) por BF preenchidos com areia e antracito+areia foi avaliada em ensaios laboratoriais em batelada e contínuo. Esse último teve duração de 60 dias (28 dias de amadurecimento com inóculos provenientes de um filtro rápido de ETA e do próprio extrato bruto da cianotoxina, seguidos de 32 dias de tratamento). Em ambos os ensaios, remoções relativamente elevadas da cianotoxina (entre 50% e 99%) foram observadas nos BF com antracito e associadas aos mecanismos físico-químicos de filtração. A partir do

sequenciamento do gene 16S rRNA realizado para o BF antracito+areia (inóculo da ETA), a análise taxonômica evidenciou maior diversidade de consórcios bacterianos no dia 60, predominando os filos Proteobacteria (~32%) e Bacteroidota (~24%), quando comparado ao início da operação. Contudo, não foram observados indícios claros de biodegradação, provavelmente porque o curto período de amadurecimento não permitiu a formação de um biofilme ativo, sendo necessário período maior para o estabelecimento de microrganismos. O presente estudo reforçou a importância das ETA em promover a segurança da água para consumo humano e saúde pública, além do desenvolvimento de BF como tecnologias de tratamento avançado de águas contaminadas com cianotoxinas e outros contaminantes.

Palavras-chave: cianotoxinas; mananciais eutrofizados; riscos não-carcinogênicos; biofiltros; tratamento avançado de águas de abastecimento.

ABSTRACT

MALTA, J. F. **Microcystin-LR in water supply systems of the state of São Paulo: occurrence, risk assessment and laboratory investigations removal by biofiltration process.** 2022. 154 p. Thesis (Doctorate) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2022.

Anthropogenic activities have led to increase the occurrence of microcystin-LR (MIC-LR) in water supply systems (WSS), resulting in risks to public health and impairing the drinking water treatment. Both Brazil and the World Health Organization (WHO) adopted the same threshold value of MC-LR in drinking water ($1.0 \mu\text{g L}^{-1}$). However, other Agencies, such as the United States Environmental Protection Agency, decided to use different threshold values for infants (< 5 years, $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$) and population (> 5 years, $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$). Conventional drinking water treatment plants (DWTP) present limited efficiency in removing MIC-LR, being necessary to use advanced processes, such as biofilters (BF). The objective of this work was to evaluate the occurrence of MIC-LR in WSS of the state of São Paulo and its consequent risk for the population supplied, in addition to assessing the use of biofilters to remove MIC-LR, on a laboratory scale, from the water. A screening of MIC-LR concentrations in raw water for the years 2011 to 2018 in two WSS (Cascata and Guarapiranga) was performed, and a risk assessment was developed once they employed different water treatment technologies. For optimistic and pessimistic scenarios, considering theoretical MC-LR removal described in the literature, hazard quotients (HQ) for non-carcinogenic effects were calculated using different threshold values ($0.3 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$, and $1.6 \mu\text{g L}^{-1}$). The results indicated that Cascata presented the most critical situation (maximum of $52.0 \mu\text{g L}^{-1}$ of MC-LR) in raw water. Due to the lower efficiency expected in the DWTP of the SAA Cascata (which uses a conventional treatment) and, in addition to the concentrations of cyanotoxin in the treated water possibly above the HQ, the results indicated the possible occurrence of hazardous effects on public health, especially in children (< 5 years) ($\text{HQ} > 1$), unlike SAA Guarapiranga (which uses ultrafiltration) ($\text{HQ} \leq 1$). In the second step, the MC-LR removal (initial concentration: $50.0 \mu\text{g L}^{-1}$) by BF filled with sand and anthracite+sand was evaluated in batch and continuous assays. This one was carried out for 60 days (28 days of continuously acclimated with bacterial community isolated from a DWTP and the cyanotoxin extract itself, and 32 days of treatment). In both assays, relatively high cyanotoxin removals (between 50% and 99%) were observed in BF with anthracite and associated with physicochemical mechanisms of filtration. In addition, a taxonomic analysis (16S rRNA gene) comparing the microorganisms present on the biofilter

(anthracite+sand media) acclimated with inoculum from a WTP of day 0 and day 60 indicated that there was a greater diversity of bacterial consortia on day 60, with a predominance of the phyla Proteobacteria (~32%) and Bacteroidota (~24%). However, no clear signs of biodegradation were observed, probably because the short acclimation period did not allow the formation of an active biofilm, requiring a longer period for the establishment of microorganisms. This study evidenced the importance of DWTP in promoting water safety for human consumption and public health, in addition to the development of BF as advanced treatment technologies for water contaminated with cyanotoxins and other contaminants.

Keywords: cyanotoxins; eutrophication; non-carcinogenic risks; biofiltration; advanced water treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química da microcistina e suas principais variantes encontradas em mananciais eutrofizados	39
Figura 2 – Concentrações de MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) em diferentes mananciais do estado de São Paulo	58
Figura 3 – Concentrações MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos sistemas Guarapiranga e Cascata (2011 a 2018)	59
Figura 4 – Representação esquemática dos principais mecanismos de transporte que ocorrem na filtração: (A) sedimentação, (B) interceptação, e (C) difusão browniana.....	70
Figura 5 – Representação esquemática dos mecanismos de transporte, aderência e desprendimento de partículas durante a filtração.....	71
Figura 6 – Distintas formas dos grãos de areia vistas em um círculo	78
Figura 7 – Exemplos de (A) areia fina (granulometria 0,5 mm), (B) areia média (granulometria 0,6 mm) e (C) antracito (granulometria de 1,0 mm).....	78
Figura 8 – Etapas de amadurecimento no interior de BF: (1) mecanismos físicos de filtração; (2) aderência e crescimento do biofilme ativo no meio filtrante e (3) aumento do processo de biodegradação nos BF após período de amadurecimento e operação da unidade	81
Figura 9 – Fluxograma das etapas desenvolvidas ao longo da pesquisa	84
Figura 10 – Etapas do processo de obtenção do extrato bruto com elevada concentração de MIC-LR em laboratório: (A) Repique de <i>Microcystis aeruginosa</i> para o volume de 5 L; (B) cultivo da cepa em aquário de 200 L por um período de 30 d; (C) sistema de filtração para a separação da fração dissolvida da cianotoxina e obtenção do extrato bruto; (D) biomassa retida nos filtros da bag com abertura de $1\mu\text{m}$ e (E) armazenamento do extrato bruto de MIC-LR .	86
Figura 11 – Esquema do ensaio em batelada com meios filtrantes não amadurecidos nos BF Areia, BF Antracito e BF Antracito+Areia.....	88
Figura 12 – (A) Visualização das configurações dos BF e (B) Design experimental do ensaio em batelada com meios filtrantes amadurecidos.....	90
Figura 13 – Resumo das principais etapas realizadas durante o ensaio contínuo: fase de amadurecimento (dias 0 a 28) e tratamento (dias 28 a 60), coletas de amostras para o COT, turbidez, pH e condutividade elétrica (dias 14 a 19, 35 a 40 e 55 a 60) e MIC-LR (D1, D4 e D7 de cada semana de operação) para análise dos residuais da cianotoxina nos BF	92
Figura 14 – Representação esquemática para aferição da perda de carga nos BF.....	93

Figura 15 – Boxplot mostrando média, mediana e percentis entre os ensaios com meios filtrantes não amadurecidos e amadurecidos. Há diferença significativa ($p < 0,05$) entre os meios filtrantes não amadurecidos versus amadurecidos.....	96
Figura 16 – Eficiência de remoção da concentração de MIC-LR (%): (A) nos diferentes tempos de contato (min), (B) entre a camada simples e dupla camada e (C) diferentes configurações de BF	98
Figura 17 – Eficiência de remoção da concentração de MIC-LR (%) nos diferentes tempos de contato (min)	99
Figura 18 – Eficiência de remoção da concentração de MIC-LR (%) durante a fase de tratamento (dias) para os (A) BF Antracito+Areia e (B) BF Areia	103
Figura 19 – Taxonomia do consórcio bacteriano do <i>pellet</i> da amostra coletada no dia 0 (<i>i.e.</i> , início da fase de amadurecimento) e 60 (<i>i.e.</i> , final da operação) retirado do BF amadurecido com melhor desempenho na remoção de MIC-LR. <i>Pellet</i> : amostras coletadas no dia 0; Saída: amostras coletadas no dia 60; (p) filo; (c) classe; (o) ordem e (f) família.....	105
Figura 20 – Fotomicrografia obtida por MEV dos grãos de (A) antracito e (B) areia	110
Figura 21 – Fotomicrografia obtida por MEV que demonstra a presença de microporos presentes em grão de antracito.....	111
Figura 22 – Fotomicrografia obtida por MEV dos grãos de areia retiradas da camada do topo de um BF (A e B) no dia 0: 250x e 550x; (C e D) no dia 45 de operação: 300x e 550x e (E e F) no dia 90 de operação: 300x e 550x	112
Figura 23 – Resumo das principais etapas de execução da análise de risco referente a ingestão de água contaminada com MIC-LR, em dois sistemas de abastecimento que empregam diferentes tecnologias de tratamento de água, além da estimativa da probabilidade de excedência dos valores de referência da OMS e USEPA para crianças (< 5anos) e crianças e adultos.....	118
Figura 24 – Esquema das principais etapas realizadas no Capítulo 3: ensaios em batelada com meios filtrantes não amadurecidos e amadurecidos e ensaio contínuo, com as melhores eficiências observadas para biofiltros preenchidos com antracito. Para o biofiltro amadurecido com inóculo da ETA, ainda foi realizada análise taxonômica do consórcio bacteriano que se desenvolveu no interior da unidade	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais processos de tratamento utilizados em Estação de Tratamento de Água (ETA) e seus possíveis efeitos durante o tratamento da água contaminada por cianotoxinas, particularmente sobre MIC intracelular (Intra) e dissolvida (Dis).....	46
Tabela 2 – Dados dos mananciais de abastecimento público cujos dados de MIC-LR foram compilados durante o período de 2011 a 2018, além de informações gerais sobre suas respectivas Estações de Tratamento de Água (ETA).....	51
Tabela 3 – Principais características dos Sistemas de abastecimento Cascata e Guarapiranga que empregam o ciclo completo e ciclo completo + tratamento avançado, respectivamente .	54
Tabela 4 – Eficiência esperada de remoção de MIC-LR intracelular e dissolvida nos sistemas Cascata e Guarapiranga para os cenários otimistas e pessimistas avaliados na análise de risco	56
Tabela 5 – Probabilidade de excedência (%) e o número mínimo de dias por ano (Min) durante os quais a concentração de MIC-LR na água tratada seria igual ou superior aos VR da USEPA e OMS	60
Tabela 6 – QR estimado considerando os valores de referência da USEPA e da OMS.....	61
Tabela 7 – Principais microrganismos e famílias de microrganismos identificados como biodegradadores de MIC-LR, eficiência estimada de remoção e genes mlr detectados.....	73
Tabela 8 – Valores do coeficiente de esfericidade, fator de forma e porosidade em função da forma dos grãos de areia	78
Tabela 9 – Sequência de primers na amplificação do DNA das amostras enviadas para análise PCR	94
Tabela 10 – Parâmetros de qualidade da água em amostras de água bruta dos reservatórios e tratada nos BF, bem como os valores médios encontrados para cada parâmetro avaliado nesta pesquisa.....	101

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais toxinas produzidas por diferentes gêneros de cianobactérias conhecidas por sua toxicidade a seres humanos e animais	38
Quadro 2 – Principais diferenças entre os valores toleráveis de referência para exposição à MIC-LR propostos pela USEPA e pela OMS.....	42
Quadro 3 – Resumo descritivo das principais etapas desenvolvidas ao longo da pesquisa.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SAA	–	Sistemas de Abastecimento de Água
MIC-LR	–	Microcistina-LR
ETA	–	Estações de Tratamento de Água
MS	–	Ministério da Saúde
VMP	–	Valor máximo permitido
BF	–	Biofiltro
OMS	–	Organização Mundial da Saúde
USEPA	–	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
MF	–	Meios filtrantes
PSA	–	Plano de Segurança da Água
VR	–	Valor Tolerável de Referência
QR	–	Quociente de risco
CETESB	–	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
MIB	–	Metilisoborneol
MIC	–	Microcistina
Mdha	–	N-metildehidroalanina
ELISA	–	Ensaio de Imonoabsorção Enzimática
PP1	–	Proteínas fosfatases 1
PP2A	–	Proteínas fosfatases 2A
IARC	–	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
RfDs	–	Dose de referência (<i>Reference Dose</i>)
TDI	–	Ingestão diária tolerável (<i>Tolerable daily intake</i>)
NOAEL	–	Nível de efeito adverso não observado

STX	–	Saxitoxinas
CAP	–	Carvão ativado em pó
C0	–	Concentração inicial
THMs	–	Trihalometanos
MIC Intra	–	Microcistina intracelular
MIC Dis	–	Microcistina dissolvida
MON	–	Matéria orgânica natural
FAD	–	Flotação por ar dissolvido
CT	–	Concentração x Tempo
POAs	–	Processos oxidativos avançados
CAG	–	Carvão ativado granular
SIGRH-SP	–	Sistema Integrado de Gerenciamento dos Recursos Hídricos
SISAGUA	–	Sistema de Informações de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano
SABESP	–	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
DAEM	–	Departamento de Água e Esgoto de Marília
UGRHI	–	Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos
RMSP	–	Região Metropolitana de São Paulo
CC	–	Tratamento de ciclo completo
TA	–	Tratamento avançado de água
Q	–	Vazão
C	–	Cascata
G	–	Guarapiranga
I	–	Intracelular

D	–	Dissolvida
COI	–	Cascata otimista intracelular
COD	–	Cascata otimista dissolvida
CPI	–	Cascata pessimista intracelular
CPD	–	Cascata pessimista dissolvida
GOI	–	Guarapiranga otimista intracelular
GOD	–	Guarapiranga otimista dissolvida
GPI	–	Guarapiranga pessimista intracelular
GPD	–	Guarapiranga pessimista dissolvida
UCL	–	Intervalo de confiança (<i>Upper confidence limit</i>)
Min	–	Número de dias por ano
BT	–	Billings – Braço do Taquacetuba
JD	–	Jundiaí
GC	–	Represa da Graça
IAP	–	Índice de qualidade da água para fins de abastecimento público
AWWA	–	<i>American Water Works Association</i>
BAF	–	<i>Biologically active filters</i>
TAS	–	Taxa de aplicação superficial
D_p	–	Diâmetro da partícula
D_g	–	Dimensão física do grão
D	–	Tamanho dos grãos
D_{10}	–	Tamanho efetivo
C_u	–	Coefficiente de uniformidade
ε	–	Porosidade

C _e	–	Coeficiente de esfericidade
FF	–	Fator de forma
T _c	–	Tempo de contato
SAAE	–	Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos
E	–	Eficiência de remoção
C _n	–	Concentração residual
COT	–	Carbono orgânico total
H	–	Perda de carga
H'	–	Índice de diversidade de Shannon (<i>Shannon diversity index</i>)
OTU	–	Unidades taxonômicas operacionais (<i>Operational taxonomic units</i>)
NOD	–	Nitrogênio orgânico dissolvido

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	29
1 Contextualização Geral do Problema	29
2 Estrutura da Tese.....	31
3 Objetivos e Hipóteses.....	31
CAPÍTULO 2: MICROCISTINA-LR EM MANANCIAIS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DE SÃO PAULO: IMPACTOS SOBRE A SAÚDE PÚBLICA E ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO	35
1 Introdução	35
2 Revisão Bibliográfica.....	37
2.1 Microcistina-LR em águas de abastecimento público	37
2.2 Impactos na saúde pública pela ingestão de água contaminada com MIC-LR e valores toleráveis de referência segundo diretrizes da OMS e USEPA	40
2.3 Tecnologias de tratamento de água para remoção de MIC-LR	44
3 Material e Métodos	49
3.1 Obtenção dos dados	49
3.2 Descrição dos mananciais estudados	50
3.3 Caracterização dos mananciais utilizadas na análise de risco	53
3.3.1 <i>Cenários de remoção de MIC-LR baseados nos diferentes tipos de tratamentos de água.....</i>	<i>55</i>
3.3.2 <i>Análise de risco não-carcinogênico pela exposição à MIC-LR</i>	<i>56</i>
4 Resultados.....	57
4.1 Ocorrência de MIC-LR na água bruta em mananciais do estado de São Paulo	57
4.2 Probabilidade de exposição à MIC-LR na água após tratamento por ciclo completo e avançado.....	59
4.3 Análise de risco não-carcinogênico da ingestão de água contaminada com MIC-LR.....	61
5 Discussão.....	61
6 Conclusão.....	65
CAPÍTULO 3: BIOFILTRAÇÃO COMO ALTERNATIVA DE TRATAMENTO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE MIC-LR EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO.....	67

1	Introdução.....	67
2	Revisão Bibliográfica	68
2.1	Mecanismos físico-químicos de separação de partículas coloidais em unidades de filtração rápida.....	68
2.2	Mecanismo de biodegradação de MIC-LR	71
2.3	Tecnologias de filtração rápida e biofiltração	76
2.4	Parâmetros de projeto para a remoção de microcistina-LR em biofiltros.....	82
3	Material e Métodos.....	83
3.1	Preparação do extrato bruto com elevada concentração de microcistina-LR	85
3.2	Desempenho dos biofiltros para remoção de microcistina-LR em ensaios em batelada.....	86
3.2.1	<i>Ensaio em batelada com meios filtrantes não amadurecidos</i>	<i>88</i>
3.2.2	<i>Ensaio em batelada com meios filtrantes amadurecidos</i>	<i>89</i>
3.3	Desempenho dos biofiltros para remoção de microcistina-LR em ensaio contínuo ..	90
3.3.1	<i>Manutenção, avaliação das carreiras de filtração e retrolavagem dos biofiltros... </i>	<i>93</i>
3.4	Análise taxonômica dos inóculos presentes em BF amadurecido com melhor desempenho na remoção de MIC-LR.....	94
3.5	Análise estatística dos dados	95
4	Resultados	96
4.1	Ensaio em batelada para remoção de microcistina-LR.....	96
4.1.1	<i>Ensaio em batelada com meios filtrantes não amadurecidos.....</i>	<i>97</i>
4.1.2	<i>Ensaio com meios filtrantes amadurecidos</i>	<i>98</i>
4.2	Ensaio contínuo para remoção de microcistina-LR	100
4.2.1	<i>Monitoramento dos parâmetros físico-químicos de qualidade da água.....</i>	<i>100</i>
4.2.2	<i>Desempenho dos biofiltros para remoção de microcistina-LR.....</i>	<i>102</i>
4.3	Análise taxonômica do consórcio bacteriano	104
5	Discussão	106
5.1	Remoção de MIC-LR nos BF em ensaios em batelada.....	106
5.2	Eficiência de remoção de MIC-LR em biofiltros em ensaio contínuo.....	108
5.3	Taxonomia do consórcio bacteriano formado em BF amadurecido com melhor desempenho na remoção de MIC-LR.....	114
6	Conclusão	115

CAPÍTULO 4: SÍNTESE DOS RESULTADOS, RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	117
REFERÊNCIAS	123
APÊNDICES.....	153
APÊNDICE A – Localização, por UGRHI's, dos reservatórios do estado de São Paulo identificados com série histórica de MIC- LR.....	154

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1 Contextualização Geral do Problema

A eutrofização artificial, uma das consequências do enriquecimento dos sistemas aquáticos por nutrientes (*e.g.*, por fontes pontuais e difusas) e que tem sido agravada pelo aquecimento global (PAERL; HUISMAN, 2008; SHARABIAN; AHMAD; KARAKOUZIAN, 2018), gera, entre outros inconvenientes, uma série de desafios ambientais e de saúde pública para os serviços de saneamento. Nos Sistemas de Abastecimento de Água (SAA) que utilizam mananciais superficiais para captação da água bruta, por exemplo, florações de cianobactérias potencialmente tóxicas, além de conferirem odor e sabor indesejáveis à água, podem produzir metabólitos secundários (*e.g.*, cianotoxinas) que oferecem riscos à saúde pública e dos animais.

A microcistina-LR (MIC-LR) é um contaminante comumente encontrado em mananciais eutrofizados. Esta cianotoxina, tipicamente presente em concentrações de microgramas por litro na água ($\mu\text{g L}^{-1}$), é de difícil remoção em Estações de Tratamento de Água (ETA) que empregam as etapas conhecidas como ciclo completo (*i.e.*, coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção). A principal rota de exposição humana à MIC-LR ocorre por meio do contato direto ou da ingestão de água contaminada proveniente de mananciais eutrofizados e/ou resultante da eficiência limitada de remoção de cianotoxinas pelos processos empregados nas ETA. As cianotoxinas são agrupadas de acordo com os efeitos tóxicos que causam aos organismos: hepatotoxinas [*e.g.*, microcistinas (MIC), nodularinas e cilindrospermopsina], neurotoxinas (*e.g.*, anatoxina-a e saxitoxinas) e dermatotoxinas (*e.g.*, lipopolissacarídeos).

O agravamento da crise hídrica brasileira e a deterioração da qualidade das águas brutas têm estimulado uma maior vigilância dos setores públicos sobre a água de abastecimento. Nesse contexto, a utilização de ferramentas, como as análises de riscos, torna-se essencial para o entendimento das consequências de todos os perigos e vulnerabilidades aos quais um SAA possa estar submetido. Por exemplo: a presença de cianotoxinas na água para consumo humano é considerada um perigo, enquanto a exposição por meio da ingestão desta água contaminada traz um risco que pode ser quantificado por meio da utilização de ferramentas de análise específicas para tal fim (SATO *et al.*, 2013; WAN *et al.*, 2020; LEI *et al.*, 2021; VASSEGHIAN *et al.*, 2021; XU, Longyao *et al.*, 2021).

A limitada eficiência na remoção de MIC-LR pelos processos convencionais de tratamento de água é um fator que contribui para o aumento dos riscos de exposições agudas (*i.e.*, horas e dias) e crônicas (*i.e.*, meses e anos) às águas contaminadas com esta cianotoxina,

principalmente em sua fração dissolvida. Segundo o Anexo XX, da Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017, alterado pela Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021 do Ministério da Saúde (MS) (BRASIL, 2021), o valor máximo permitido (VMP) de MIC-LR na água tratada é de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Por este motivo, as ETA exercem papéis importantes na produção de água segura, contribuindo para a redução de agravos à saúde e das doenças de veiculação hídrica em geral. No entanto, caso o tratamento aplicado não seja suficiente para garantir o atendimento dos padrões de potabilidade, é necessário incorporar etapas adicionais ao tratamento de água, conhecidas como “tecnologias avançadas”, entre elas as unidades de biofiltração.

O grande diferencial em relação às demais tecnologias é que no interior dos biofiltros (BF) há a coexistência dos mecanismos físico-químicos de filtração (*i.e.*, transporte e aderência), típicos dos filtros rápidos, e dos processos de biodegradação (*i.e.*, ação de microrganismos, por meio da formação de biofilmes, para a degradação de contaminantes). Após um período de amadurecimento, os meios filtrantes (MF) que preenchem os BF são colonizados por microrganismos que utilizam o contaminante de interesse para seu crescimento e metabolismo, resultando na redução de sua concentração na água. Com isto, além da melhoria na qualidade da água tratada em relação a parâmetros físicos, químicos e microbiológicos tradicionais, os BF podem atuar de maneira eficiente na remoção de MIC-LR, além de outros contaminantes e microcontaminantes (*i.e.*, pesticidas, fármacos, etc.).

Desta maneira, o presente estudo buscou conduzir uma análise de risco não-carcinogênico à ingestão de água tratada contaminada com MIC-LR por população abastecida por mananciais superficiais do estado de São Paulo. Posteriormente, como proposta para o tratamento de águas contendo a fração dissolvida de MIC-LR, foram realizados ensaios laboratoriais (em batelada e contínuos) para avaliar a eficiência dos BF na remoção desta cianotoxina, como forma de garantir melhor qualidade da água de abastecimento público e minimizar os impactos e riscos à saúde da população. A partir dos conhecimentos gerados, espera-se, direta e indiretamente, oferecer subsídios para a utilização da ferramenta de análise de risco para identificar deficiências e possíveis falhas no processo de potabilização da água, além de demonstrar a importância de tecnologias de tratamento voltadas a remover contaminantes específicos, cada vez mais comuns nos mananciais brasileiros por conta do agravamento de suas condições sanitárias.

2 Estrutura da Tese

Esta tese é estruturada em quatro capítulos. No presente Capítulo 1, apresenta-se uma contextualização geral sobre os desafios referentes à presença de cianobactérias e cianotoxinas em mananciais de abastecimento público, sobretudo quanto aos potenciais impactos à saúde pública e aos processos de tratamento de água. São também apresentados os objetivos e hipóteses. No Capítulo 2, desenvolve-se uma revisão bibliográfica sobre os impactos das florações de cianobactérias potencialmente tóxicas na saúde pública e sobre as principais tecnologias de tratamento de água utilizadas em ETA para a remoção de células de cianobactérias e de cianotoxinas, com foco em MIC-LR. Além disso, por meio da compilação de informações preexistentes sobre a ocorrência de MIC-LR em mananciais de abastecimento do estado de São Paulo, foi conduzida uma análise de risco não-carcinogênico, por meio da qual foram estimadas as probabilidades de potencial exposição de crianças e adultos à cianotoxina em caso de ingestão de água contaminada. No Capítulo 3, descreve-se a tecnologia de biofiltração (aplicação, benefícios e desafios) como alternativa ao tratamento avançado de águas contaminadas com MIC-LR. Ainda nesse capítulo, são apresentados dados experimentais, obtidos por meio de testes laboratoriais em batelada e contínuos, a respeito do desempenho das diferentes configurações de BF na remoção de MIC-LR. Além disso, ainda que de forma preliminar e exploratória, por meio do uso de ferramentas moleculares, apresentam-se resultados da identificação de bactérias potencialmente degradadoras de MIC-LR observadas no BF amadurecido com o melhor desempenho (*i.e.*, que apresentou melhor eficiência de remoção desta cianotoxina na água tratada), além dos principais desafios e fatores intervenientes em suas eficiências de remoção. Uma síntese dos principais resultados, além de conclusões e recomendações gerais para futuros estudos, constituem o fechamento da tese no Capítulo 4.

3 Objetivos e Hipóteses

O objetivo geral da presente pesquisa foi, considerando a presença cada vez mais significativa de cianobactérias potencialmente tóxicas em mananciais superficiais utilizados para abastecimento público, avaliar os potenciais riscos à saúde pública oriundos da ingestão de água contaminada com MIC-LR e investigar, em escala laboratorial, o potencial uso de BF como recurso de tratamento avançado para a remoção deste contaminante da água. Para isso, foram definidos objetivos específicos e hipóteses para os Capítulos 2 e 3, conforme descrição a seguir:

Capítulo 2

Objetivos específicos:

i) Identificar os mananciais de abastecimento do estado de São Paulo com maior ocorrência de MIC-LR, utilizando dados secundários de monitoramento das concentrações da cianotoxina na água bruta;

ii) Avaliar possíveis cenários de exposição à MIC-LR resultantes da eficiência esperada de remoção da cianotoxina nas ETA que tratam a água dos mananciais identificados, considerando a ingestão de água contaminada e suas concentrações máximas aceitáveis, por meio de uma análise de risco não-carcinogênico;

Hipóteses:

i) Maiores exposições à cianotoxina, com consequente aumento dos riscos associados à ingestão da água contaminada, serão observadas em populações abastecidas por ETA que empregam o tratamento de ciclo completo, devido à sua esperada eficiência limitada na remoção da MIC-LR dissolvida. Menores exposições, por sua vez, serão esperados em populações abastecidas por ETA que empregam etapas de tratamento avançado para potabilização da água;

ii) Adotando-se valores toleráveis de referência para MIC-LR na água tratada, obtidos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA) e Organização Mundial da Saúde (OMS), crianças (menores que 5 anos) estarão mais expostas aos efeitos adversos provenientes da ingestão de água contaminada com MIC-LR, em comparação a crianças (maiores que 5 anos) e adultos. Isto porque crianças com menor idade ingerem proporcionalmente mais água durante este período de vida, resultando em maior exposição à cianotoxina proporcionalmente ao seu peso corpóreo do que adultos.

Capítulo 3

Objetivos específicos:

i) Investigar, em escala laboratorial, a influência de diferentes configurações de BF (*e.g.*, camada simples, dupla camada, diferentes MF, como areia e antracito, e amadurecimento com diferentes inóculos) para remoção de MIC-LR dissolvida na água em ensaios em batelada;

ii) Avaliar o desempenho e a eficiência de remoção de MIC-LR dissolvida por BF operados em regime contínuo e acrescidos de inóculos isolados de diferentes fontes. Além disso, investigar, preliminarmente, a influência do amadurecimento dos MF e dos tempos de operação na remoção de MIC-LR.

iii) Por meio da técnica molecular de sequenciamento do gene 16S rRNA, obter informações iniciais relativas ao perfil taxonômico dos microrganismos potencialmente degradadores de MIC-LR, que colonizaram o BF amadurecido que apresentou a melhor eficiência de remoção da cianotoxina.

Hipóteses:

i) Nos ensaios em batelada, não será possível avaliar a contribuição dos mecanismos de biodegradação na remoção de MIC-LR, devido ao tempo curto para a formação de um biofilme ativo no interior das unidades de tratamento. Espera-se que os mecanismos físico-químicos de filtração (*i.e.*, transporte e aderência) sejam determinantes do desempenho dos BF, conseqüentemente, na remoção de MIC-LR;

ii) Nos ensaios em batelada e contínuo, a escolha da configuração dos BF avaliados influenciará nas remoções de MIC-LR dissolvida pelos processos físico-químicos e de biodegradação. Espera-se que as maiores eficiências sejam observadas nos BF que tenham antracito como componente do MF, pois suas características granulométricas oferecerão melhores condições para que haja maior retenção de partículas de MIC-LR dissolvidas presentes na água. Além disso, seu formato e porosidade proporcionam proteção contra

cisalhamento e melhor aderência da cianotoxina e de microrganismos, o que provavelmente favorecerá melhor desenvolvimento de biofilmes;

iii) Para o ensaio contínuo, após o desenvolvimento de um biofilme ativo, os BF amadurecidos terão melhor desempenho em comparação aos não amadurecidos, devido à ocorrência simultânea dos mecanismos físico-químicos e biológicos no interior das unidades. A coexistência destes mecanismos será essencial para a formação de consórcios bacterianos capazes de metabolizar a MIC-LR dissolvida presente no meio, reduzindo a sua concentração residual na água tratada. Além disso, ao se comparar os inóculos, aqueles provenientes da ETA também serão capazes de remover MIC-LR, demonstrando o potencial de utilização destes microrganismos para o amadurecimento de BF no tratamento de água contaminada com a cianotoxina.

CAPÍTULO 2: MICROCISTINA-LR EM MANANCIAIS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DE SÃO PAULO: IMPACTOS SOBRE A SAÚDE PÚBLICA E ALTERNATIVAS DE TRATAMENTO

1 Introdução

A deterioração da qualidade da água bruta dos mananciais de abastecimento tem elevado o número de casos relacionados a doenças de veiculação hídrica no Brasil (mais de 230.000 internações em 2018), provocando maior pressão no sistema público de saúde, cujas despesas alcançaram valores de, aproximadamente, R\$1 bi no ano de 2017 (TRATA BRASIL, 2019, 2020). Segundo a OMS, mais de 829.000 pessoas morrem por dia devido a estas enfermidades, sendo a diarreia a segunda maior causa de mortalidade em crianças (< 5 anos) (WHO, 2019). O padrão microbiológico da água para consumo humano (*i.e.*, bactérias, vírus e protozoários) é um indicador de qualidade da água tratada de monitoramento obrigatório em ETA, devido às implicações que tais microrganismos podem causar à saúde de humanos e de animais.

Diferentemente dos patógenos, cujos efeitos associados à sua exposição são geralmente mais imediatos, a exposição aos contaminantes químicos via ingestão de água tem sido relacionada ao desenvolvimento de uma série de doenças crônicas e de longo prazo (WHO, 2007) ainda não totalmente detalhadas na literatura (USEPA, 2021). Concentrações elevadas de contaminantes orgânicos e inorgânicos (*e.g.*, metais, agrotóxicos, cianotoxinas) têm sido cada vez mais reportadas nos mananciais e na água tratada (ARANHA e FREITAS, 2022), cujo monitoramento é previsto pela Portaria GM/MS N° 888 (BRASIL, 2021).

Sob determinadas condições ambientais, cianobactérias proliferam na água e produzem metabólitos secundários (*e.g.*, geosmina, cianotoxinas), gerando uma série de impactos negativos ao ambiente aquático e à produção da água potável. A partir de medidas preventivas e de procedimentos que reduzem a sua ocorrência, tais como o controle do aporte de compostos nitrogenados e fosfatados, bem como o monitoramento na água bruta, é possível o controle das florações (CHORUS e WELKER, 2021). No entanto, caso tais medidas inexistam ou sejam insuficientes, a partir do momento em que as cianotoxinas são liberadas para a água, sistemas de alerta e planos de contingência devem ser acionados na ETA, uma vez que pode haver o comprometimento da qualidade da água na saída do tratamento.

Casos relacionados a exposições às cianotoxinas, especialmente MIC-LR, ainda são pouco relatados (WOOD, 2016) quando comparados a outros contaminantes encontrados na água (BESNER; PRÉVOST; REGLI, 2011; SATO *et al.*, 2013). Sintomas como gastroenterites, dores abdominais, vômitos e diarreias são comumente reportados em

exposições a curto prazo a MIC-LR em adultos (TEIXEIRA *et al.*, 1993; WU *et al.*, 2018) e crianças (ZILBERG, 1966). Por outro lado, entre os poucos estudos que demonstram os possíveis efeitos crônicos, os principais efeitos adversos observados são alterações no fígado, tumores hepáticos e outros tipos de câncer (FALCONER, 1989; FALCONER; HUMPAGE, 1996; LI *et al.*, 2011; GREER *et al.*, 2018; YI *et al.*, 2019).

Por não dispor de dados suficientes que auxiliam no monitoramento, controle e tomada de decisão quando o assunto é a presença de MIC-LR na água, as análises de risco aplicadas à área do saneamento podem se tornar importantes ferramentas de subsídio a processos decisórios, principalmente em situações que demandam a produção de água segura para o consumo humano. Incorporadas à metodologia do Plano de Segurança da Água (PSA) (WHO e IWA, 2009; BRASIL, 2012), as análises de risco permitem uma mudança na visão tradicional de controle da qualidade da água, podendo ser aplicadas ao longo de todas as unidades do SAA. No entanto, particularmente em relação à MIC-LR, ainda são escassos os estudos de análise de risco (KELLY *et al.*, 2019; WEIR; WOOD; ZIMMER-FAUST, 2021), a despeito do grande potencial de aplicabilidade da ferramenta.

Diante deste contexto, neste capítulo buscou desenvolver uma análise de risco relacionada à potencial exposição à MIC-LR por meio da ingestão de água contaminada, utilizando dados das concentrações da cianotoxina observadas em mananciais lênticos do estado de São Paulo. A partir da série histórica de concentrações da cianotoxina nos diferentes mananciais, aqueles que apresentaram valores acima de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foram escolhidos como objeto de estudo para a análise de risco. Além disto, como as ETA de ciclo completo são as mais comuns no país e podem apresentar eficiência limitada na remoção de MIC-LR da água bruta, o presente estudo considerou diferentes cenários para a remoção das formas intracelular e dissolvida da cianotoxina em SAA que empregam tecnologias diferentes de tratamento em suas respectivas ETA no estado de SP.

Para os cenários de exposição, foram estimadas as probabilidades de excedência dos valores toleráveis de referência (VR) (usando as diretrizes da USEPA e da OMS) e os dias mínimos de ingestão de MIC-LR por ano (*i.e.*, duração da exposição), que representam cenários nos quais a população estaria exposta a concentrações da cianotoxina acima dos limites aceitáveis. De posse dessas informações, foram obtidos os quocientes de risco (QR) para efeitos não-carcinogênicos, cujo valor acima de 1 indica que a ingestão de certa concentração de MIC-LR é superior aos VR, indicando possíveis efeitos adversos à saúde humana.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Microcistina-LR em águas de abastecimento público

A eutrofização artificial tem agravado os episódios de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas em mananciais de abastecimento público. Sob certas condições ambientais (*e.g.*, disponibilidade de matéria orgânica, condições de luz favoráveis, estratificação da coluna de água e elevadas concentrações de nutrientes, como fósforo e nitrogênio de fontes de poluição pontuais e difusas) (WHO, 2015; CUNHA; DODDS LOISELLE, 2018; HUISMAN *et al.*, 2018; USEPA, 2014, 2016a; WEBER *et al.*, 2020), geralmente encontradas em reservatórios artificiais (*i.e.*, regime lântico), a proliferação de cianobactérias pode prejudicar o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. Além da diminuição da transparência do meio aquático e a depleção de oxigênio, com consequente mortandade de peixes (MCDOWELL *et al.*, 2020), há também o comprometimento de outros atributos de qualidade da água.

Geralmente acompanhadas por alterações na coloração da água, devido à formação de escumas na superfície, as florações (conhecidas como “*blooms*”) de cianobactérias podem ter duração de dias, semanas e até meses (CETESB, 2022). Tal situação pode prejudicar o abastecimento público, bem como o uso recreativo dos cursos de água, além de influenciar na eficiência do tratamento de água devido a problemas de sabor e odor (*i.e.*, propriedades organolépticas da água) (GIANCOLA, 2018; GLOBO, 2018) e à presença de contaminantes acima dos níveis seguros (KELLY *et al.*, 2019). Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2022), no estado de São Paulo as florações de cianobactérias potencialmente tóxicas são frequentemente observadas em reservatórios como Billings, Barra Bonita, Promissão, entre outros.

Para o controle da eutrofização dos mananciais, as ações de caráter preventivo devem ser prioritárias, pois usualmente são mais eficazes e vantajosas do ponto de vista financeiro. Essas ações são baseadas no manejo dos fatores que controlam as florações das cianobactérias (*e.g.*, redução de fontes externas de poluição na bacia, programas de preservação dos recursos hídricos). Já entre as ações corretivas *in situ*, uma abordagem prevalente ainda é a aplicação de algicidas, tais como sulfato de cobre, peróxido de hidrogênio, sais orgânicos e inorgânicos, permanganatos, entre outros, sendo o primeiro o mais comumente empregado (CARVALHO *et al.*, 2013). Contudo, essa técnica deve ser usada de forma cautelosa, pois pode levar à liberação das toxinas intracelulares das cianobactérias para o curso de água (SUN *et al.*, 2012; ZAMYADI *et al.*, 2020; KINLEY-BAIRD *et al.*, 2021). Além dos algicidas, existem técnicas

de tratamento que podem ser utilizadas para remoção de cianotoxinas, as quais serão abordadas mais adiante.

Uma das consequências da eutrofização é a presença de cianobactérias que podem produzir e liberar metabólitos secundários solúveis que conferem sabor e odor, como o Metilisorboreol (MIB) e a geosmina (CHISLOCK *et al.*, 2021; MUSTAPHA *et al.*, 2021), além de compostos tóxicos como as cianotoxinas (HARKE *et al.*, 2016; CETESB, 2022), que podem acarretar aumento nos custos de tratamento de água (LE MOAL *et al.*, 2019; VANDERLEY *et al.*, 2021).

As cianotoxinas se diferenciam quanto às suas estruturas químicas e toxicidade, além de serem produzidas por diferentes gêneros de cianobactérias presentes no meio aquático (Quadro 1) e podem ser encontradas na água nas formas intracelular (*i.e.*, no interior das células) ou extracelular (*i.e.*, dissolvidas na água), sendo esta última resultado da senescência ou da lise celular natural ou proveniente dos impactos mecânicos ou efeitos químicos durante os processos de tratamento de água (PIETSCH; BORNMANN; SCHMIDT, 2002; TEIXEIRA; ROSA, 2006).

Quadro 1 – Principais toxinas produzidas por diferentes gêneros de cianobactérias conhecidas por sua toxicidade a seres humanos e animais

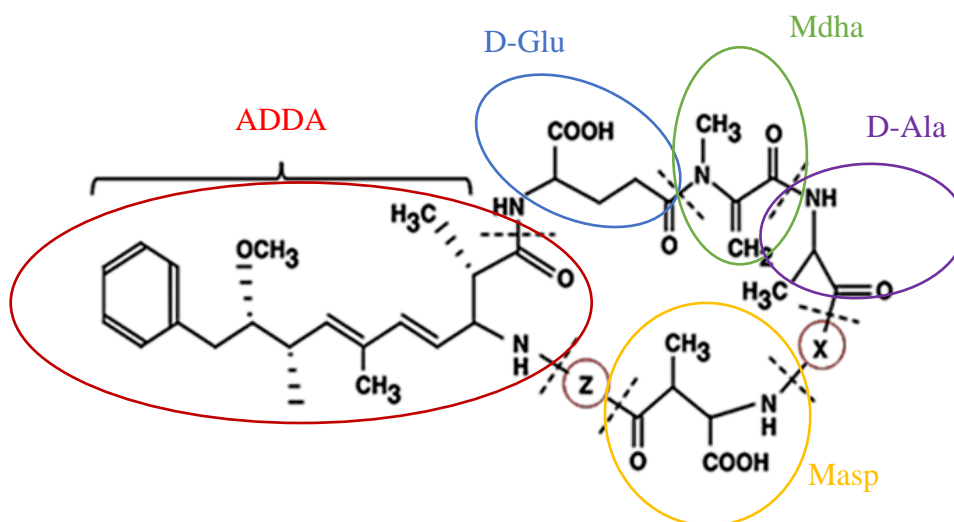
Toxina	Gênero da cianobactéria	Tipo de ação da toxina
Anatoxina – a	<i>Anabaena (Dolichospermum)</i> , <i>Cylindrospermum</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Planktothrix</i> , <i>Raphidiopsis</i>	Neurotoxina, dermatotoxina
Cilindrospermopsina	<i>Anabaena (Dolichospermum)</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Oscillatoria (Planktothrix)</i> , <i>Raphidiopsis</i>	Hepatotoxina
Microcistina	<i>Anabaena (Dolichospermum)</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Nostoc</i> , <i>Oscillatoria (Planktothrix)</i> , <i>Rivularia</i>	Hepatotoxina
Nodularina	<i>Nodularia</i>	Hepatotoxina
Saxitoxina	<i>Anabaena (Dolichospermum)</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Planktothrix</i>	Neurotoxina, dermatotoxina

Fonte: Adaptado de Rastogi, Madamwar e Incharoensakdi (2015)

A microcistina (MIC) é uma das cianotoxinas mais encontradas em florações de cianobactérias potencialmente tóxicas (MANHEIM, 2019). Embora mais de 250 variantes tenham sido identificadas (SPOOF; CATHERINE, 2017), a sua variante LR (MIC-LR) é a mais tóxica (CHERNOFF *et al.*, 2020) devido à sua particularidade de ser absorvida pelo fígado

(SCHMIDT; WILHELM; BOYER, 2014; FONTANILLO; KÖHN, 2018), além de ser uma das mais estudadas em todo o mundo (SVIRČEV *et al.*, 2019; MUNOZ *et al.*, 2021). A MIC possui estrutura cíclica (RINEHART *et al.*, 1988) e grupos de ácido carboxílico ionizáveis em D-glutamato, ácido N-metildehidroalanina (Mdha) e amino ionizável no grupo arginina, que contribuem para a sua significativa solubilidade em água (Figura 1) (TEIXEIRA; ROSA, 2005). Já o grupo ADDA, ligado à estrutura cíclica da cianotoxina, é relativamente hidrofóbico, o que contribui para sua solubilidade em solventes orgânicos e sua estabilidade química (MANHEIM, 2019).

Figura 1 – Estrutura química da microcistina e suas principais variantes encontradas em mananciais eutrofizados



Variante	X	Z
Microcistina – LR	Leucina (L)	Arginina (R)
Microcistina – RR	Arginina (R)	Arginina (R)
Microcistina – YR	Tirosina (Y)	Arginina (R)
Microcistina - LA	Leucina (L)	Alanina (A)

Fonte: Adaptado de Rastogi, Madamwar e Incharoensakdi (2015) e Manheim (2019)

Nota: As letras X e Z, destacadas por círculos vermelhos, representam os L-aminoácidos responsáveis pela nomenclatura das variantes da microcistina

As principais rotas de exposição humana às cianotoxinas ocorrem por meio da ingestão acidental, inalação e contato com a pele, que podem ocorrer: i) durante atividades recreativas em mananciais eutrofizados (TURNER *et al.*, 1990; GIANNUZZI *et al.*, 2011; MENEZES; CHURRO; DIAS, 2017); ii) pela bioacumulação e biomagnificação da toxina por meio do

consumo de alimentos (ONYANGO *et al.*, 2020); e iii) pela ingestão de água que contém a toxina que não foi devidamente removida durante o processo de tratamento (POURIA *et al.*, 1998; FUNARI; TESTAI, 2008). A detecção, a quantificação e a identificação das cianotoxinas e de suas variantes em amostras ambientais são de extrema importância para o controle e monitoramento dos mananciais e da água tratada. Os procedimentos analíticos usualmente utilizados são os métodos de imunoabsorção enzimática ou físico-químicos (SANSEVERINO *et al.*, 2017), como ELISA (*Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay*) e cromatografia líquida.

Entre os métodos anteriormente citados, o método ELISA é vantajoso em termos de custo-benefício, fácil manuseio dos equipamentos, além de ser capaz de detectar concentrações a partir de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, embora a sua principal limitação seja a determinação da concentração total da toxina, sem distinção das suas diferentes variantes (MASSEY; YANG, 2020). A cromatografia líquida, por sua vez, exige maiores conhecimentos técnicos, utilização de aparelhos específicos e mais onerosos, em relação ao ELISA (LAWTON *et al.*, 2021). Vale ressaltar que cada técnica utilizada apresenta vantagens e desvantagens, e a escolha da aplicação de um ou mais métodos depende da quantidade de informações a ser obtida acerca da toxina (*e.g.*, concentração, tipo da variante), além da disponibilidade técnica e financeira para a análise das amostras.

2.2 Impactos na saúde pública pela ingestão de água contaminada com MIC-LR e valores toleráveis de referência segundo diretrizes da OMS e USEPA

Episódios de intoxicação via ingestão de água contaminada com cianobactérias têm sido relatados em todo o mundo (FALCONER, 1989; CODD *et al.*, 2020). No Brasil, por exemplo, episódios como o de Caruaru (PE) (POURIA *et al.*, 1998; AZEVEDO *et al.*, 2002) e Paulo Alfonso (BA) (mais de 2.000 casos de gastroenterite notificados ao longo de um período de 42 dias e 88 mortes, sendo a sua grande maioria crianças < 5 anos) (TEIXEIRA *et al.*, 1993), são amplamente abordados na literatura. Mais recentemente, agravamentos de microcefalia em bebês na região nordeste (PEDROSA *et al.*, 2020) foram associados à exposição às cianotoxinas, o que sugere que tais contaminantes podem afetar a saúde da população de diferentes maneiras.

Os efeitos toxicológicos relacionados à sua exposição são descritos em maiores detalhes em documento da OMS (WHO, 2020), segundo o qual, exposições recreativas e orais de curto prazo (24 h ou menos) podem gerar irritações cutâneas, reações alérgicas, doenças gastrointestinais, insuficiência hepática e efeitos neurotóxicos (SOTERO-SANTOS *et al.*, 2006; ZHANG; XIE; CHEN, 2010; SARKAR *et al.*, 2019). No entanto, exposições em longo

prazo a baixas concentrações da cianotoxina também podem levar a efeitos adversos crônicos que ainda não estão totalmente elucidados (HE *et al.*, 2017; YI *et al.*, 2019). Os custos relativos ao tratamento de pacientes que foram expostos a cianotoxinas ainda são inconclusivos, mas alguns estudos relatam valores entre R\$ 430,00 e R\$ 63.013,00 (segundo cotação do dólar em maio de 2022) por paciente, dependendo da gravidade do caso (KOUAKOU; PODER, 2019).

A toxicidade da MIC-LR se deve, principalmente, à sua capacidade de inibir as proteínas fosfatases 1 e 2A (PP1 e PP2A), as quais regulam uma série de processos biológicos envolvidos na manutenção da estrutura do citoesqueleto dos hepatócitos (SNEDDON; COHEN; STARK, 1990; CEULEMANS; BOLLEN, 2004). As inibições dessas enzimas, juntamente com alterações do citoesqueleto, levam à desorganização dos hepatócitos e resultam em hemorragia intra-hepática, além de possíveis tumores (WHO, 1999; BEASLEY *et al.*, 2000). Além disso, em 2010, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer categorizou a MIC-LR como um possível carcinogênico para humanos (grupo 2B) (IARC, 2010). Frequentemente observada em níveis de até $\mu\text{g L}^{-1}$ em florações de cianobactérias potencialmente tóxicas (USEPA, 2015a), vários países incluíram a MIC-LR em seus programas de monitoramento da qualidade da água tratada (IBELINGS *et al.*, 2014; WHO, 2017a, 2020). Valores toleráveis de referência (*i.e.*, VR) têm sido definidos e atualizados para evitar ou minimizar episódios de intoxicação e efeitos adversos à saúde da população.

Os VR (*health advisories - HA*) ou valores de alerta, expressos em micrograma por quilograma de peso corporal por dia ($\mu\text{g Kg d}^{-1}$) ou micrograma por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) (LERCHE, 2018), são estabelecidos a partir de concentrações mínimas de um contaminante químico na água, na qual não são observados efeitos não-carcinogênicos à saúde durante um período específico de exposição (USEPA, 2018, 2019). Tais valores são baseados em estudos epidemiológicos, a partir dos quais são obtidas as doses de referência (*RfDs - Reference Dose*) ou as ingestões diárias toleráveis (*TDIs - Tolerable Daily Intake*) para um determinado contaminante. Além da concentração, os estudos consideram um período de exposição àquele contaminante, que podem ser exposições agudas (exposição única a uma substância, por um curto período, inferior a 1 d), de curto prazo (exposição diária repetida a uma substância por mais de 24 h, até 30 d) ou exposições crônicas (repetidas exposições por um longo período, geralmente durante toda a vida ou aproximadamente 80% do tempo de vida) (USEPA, 2019).

Dentre os principais VR para diferentes períodos de exposição utilizados pela USEPA, têm-se: Valor de alerta de 1 dia (*One-Day HA*) (concentração na qual não é esperado qualquer efeito adverso à saúde ao longo de exposição com duração de um dia) e o Valor de alerta de 10 dias (*Ten-Day HA*) (concentração na qual não é esperado qualquer efeito adverso à saúde ao

longo de exposição com duração de até 10 dias (USEPA, 2002, 2008, 2019). Para cianotoxinas (*i.e.*, microcistinas e cilindrospermopsinas), é utilizado o VR de 10 dias, sendo $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ o recomendado para crianças menores de cinco anos e outras populações sensíveis (*e.g.*, mulheres grávidas, lactantes, indivíduos em tratamento de diálise com função hepática prejudicada ou outras comorbidades) ou $1,60 \mu\text{g L}^{-1}$ para crianças maiores de cinco anos e adultos (USEPA, 2015b; YEAGER; CARPENTER, 2019).

Outra proposta de valor tolerável de referência é o da OMS, cujo VR é baseado na *TDI* de $0,04 \mu\text{g}$ de MIC-LR por kg de peso corporal (WHO, 2003, 2017a) de MIC-LR na água tratada. O valor foi estimado a partir do nível de efeito adverso não observado (*NOAEL*) ($40,0 \mu\text{g}$ de MIC-LR por kg de peso corporal) estabelecido para camundongos em um estudo de 13 semanas (FAWELL *et al.*, 1999). Vale ressaltar que este *TDI* foi baseado nas concentrações das frações intracelular e dissolvida de MIC-LR, sendo válido para exposição crônica (longo prazo) (SZLAG *et al.*, 2015), além de considerar um adulto com peso corporal de 60 kg. A partir do valor de *TDI*, a OMS admite a concentração máxima de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR na água potável, sendo a rota de exposição à cianotoxina via ingestão de água contaminada (responsável por 80% da ingestão total da cianotoxina e considerando um consumo diário de 2 L de água) (WHO, 2017a; CODD *et al.*, 2020). O Quadro 2 traz um breve resumo das principais diferenças entre os VR propostos por diferentes agências regulatórias.

Quadro 2 – Principais diferenças entre os valores toleráveis de referência para exposição à MIC-LR propostos pela USEPA e pela OMS

Parâmetro	OMS	USEPA
Estudo de referência	Fawell <i>et al.</i> (1999)	Heinze (1999)
Duração do estudo/rota de exposição	13 semanas; via oral; MIC-LR	28 dias; ingestão de água contaminada com extrato puro de MIC-LR
Dose ($\mu\text{g Kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)	0, 40, 200 e 1000	0, 50, 150
<i>Endpoint</i> ^a	Mínima/leve inflamação crônica; aumento das enzimas séricas ^b	Aumento do fígado (hepatomegalia), aumento das enzimas séricas, degeneração e necrose dos hepatócitos; hemorragia
Valor de base ($\mu\text{g Kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)	<i>NOAEL</i> = 40	<i>LOAEL</i> = 50
<i>TDI</i> ($\mu\text{g Kg}^{-1} \text{d}^{-1}$)	0,04	0,05
Valor de referência adotado	$1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR na água tratada ^c	$0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ para crianças e $1,60 \mu\text{g L}^{-1}$ para crianças (> 5 anos) e adultos ^d

Fonte: Adaptado de USEPA (2016b)

Nota:

^a efeito biológico observável proveniente da exposição a um composto químico (USEPA, 2011);

^b enzimas presentes nos hepatócitos (fígado) (CHEN *et al.*, 2021);

^c estimado para uma exposição a longo prazo (aplicado um fator de alocação de 0,80 para considerar a exposição diária ao contaminante, decorrente da ingestão da água contaminada com MIC-LR) (WHO, 2017a);

^d foi considerada uma exposição à MIC-LR durante um curto período de 10 dias (USEPA, 2008)

No Brasil, VMP para a concentração de MIC-LR na água tratada é o mesmo recomendado pela OMS (*i.e.*, $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$) (WHO, 2017a; BRASIL, 2021). Todavia, o monitoramento de cianotoxinas na água bruta não possui a mesma frequência e obrigatoriedade, quando comparado aos outros parâmetros químicos e físicos de qualidade, como por exemplo, fósforo e nitrogênio que possuem análises semestrais nos mananciais de abastecimento (BRASIL, 2021). Níveis de alerta à MIC e a outras cianotoxinas [*e.g.*, saxitoxinas (STX) e cilindrospermopsinas] na água só são disparados quando a contagem de cianobactérias no ponto de captação for maior ou igual a $20.000 \text{ células mL}^{-1}$ (BRASIL, 2021). A limitada série histórica do monitoramento e da obtenção de dados de cianotoxinas nos mananciais brasileiros resulta em grande desafio para estudos que objetivam entender o comportamento de sua dinâmica na água.

Tradicionalmente, a qualidade da água para consumo humano é monitorada com base em uma série de análises laboratoriais, realizadas geralmente no final do processo de tratamento. Embora tal monitoramento seja de extrema importância para verificar a potabilidade da água, a OMS recomenda também a adoção do monitoramento desde o manancial até os consumidores. Tal prática é referenciada nos PSA, que integram uma visão de análise, avaliação e gestão de risco em SAA. Ferramentas como as análises de risco podem ser utilizadas para tal propósito, pois seus resultados integram papel importante no diagnóstico do SAA, principalmente quando o objetivo é avaliar a eficiência dos processos unitários de tratamento e sua contribuição na potabilização da água.

Weir, Wood e Zimmer-Faust (2021) utilizaram a análise de risco para avaliar a eficiência do tratamento de uma ETA de ciclo completo que utiliza carvão ativado em pó (CAP) como pré-tratamento e ozônio (um forte agente desinfetante) na desinfecção, demonstrando que o tratamento foi capaz de remover 99% da concentração inicial ($C_0 = 3,20 \mu\text{g L}^{-1}$) de MIC-LR. Dessa maneira, sua análise permitiu inferir que a água tratada estaria dentro do VMP de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido pela OMS, não oferecendo riscos à saúde de sua população.

No Brasil, apenas o estudo de Lerche (2018) foi encontrado como exemplo de aplicação de análise de risco envolvendo cianotoxinas. A autora propôs uma análise de risco explorando cenários de exposição crônica (por ingestão e recreação de contato primário) à água contaminada por STX no reservatório Itupararanga, SP. Como os resultados obtidos na análise da água bruta do reservatório estiveram abaixo do VMP estabelecido pela Portaria GM/MS Nº888 (BRASIL, 2021) (*i.e.*, $3,00 \mu\text{g-STX L}^{-1}$), a autora utilizou as diretrizes ambientais dos estados de Oregon e Ohio (USA), que estabelecem o VMP de $0,3 \mu\text{g-STX L}^{-1}$ (OHIO EPA, 2020). Em seus resultados, as crianças estiveram mais expostas aos efeitos deletérios à saúde,

devido à maior ingestão de água potável contaminada com STX (que variou de $5,36 \times 10^{-5}$ a $2,55 \times 10^{-2} \mu\text{g-STX kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$), quando comparadas aos adultos, cujos valores obtidos foram entre $2,5 \times 10^{-4}$ e $1,47 \times 10^{-2} \mu\text{g-STX kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

Estudos como o de Lerche (2018) são extremamente relevantes para comprovar a importância da garantia de água segura para a população, principalmente a grupos mais sensíveis, como as crianças. Isto porque, ao contrário dos adultos, estas são propensas a sofrer maiores impactos relativos à exposição a substâncias tóxicas na água, devido à maior ingestão de água em seu estágio de desenvolvimento, menor peso corpóreo e metabolismo (WEIRICH; MILLER, 2014; EWG, 2017). Por não dispor de dados suficientes que auxiliam no monitoramento, controle e tomada de decisão quando o assunto é a presença de MIC-LR na água, o desenvolvimento de análises de risco aplicadas à produção de água para consumo humano pode se tornar importante ferramenta que subsidiará o gerenciamento de riscos em SAA, preconizados no PSA.

2.3 Tecnologias de tratamento de água para remoção de MIC-LR

Com o aumento dos impactos provenientes das mudanças climáticas e das atividades antropogênicas (WHO, 2017b), as florações em mananciais eutrofizados podem ser caracterizadas como perigos ao abastecimento público de água. Além dos problemas à saúde, elas também acarretam uma série de impactos aos processos de tratamento da água bruta (*e.g.*, aumento da demanda por produtos químicos para coagulação ou desinfecção da água, diminuição das carreiras de filtração, favorecimento da produção de trihalometanos (THMs), entre outros) (WESTRICK *et al.*, 2010) e, em casos mais graves, a interrupção do fornecimento de água. Em 2020, cerca de 9 milhões de habitantes abastecidos pelo sistema Guandu (Rio de Janeiro) relataram sabor e odor na água de abastecimento, os quais foram provenientes da presença de geosmina e MIB (UFRJ, 2020). Em 2021, devido ao mesmo problema, o abastecimento foi interrompido por 10 h para medidas corretivas e emergenciais, e o fornecimento de água normalizado 48 h após a retomada da operação (LEMOS, 2021).

Os processos unitários de tratamento empregados em águas contaminadas com MIC-LR são baseados em duas abordagens: remoção das células de cianobactérias pelos processos físicos (*i.e.*, coagulação seguida de floculação, sedimentação ou flotação e filtração) ou redução da concentração de MIC-LR dissolvida na água por meio de desinfecção e tratamento avançado (WHO, 2020). Devido às propriedades físicas e químicas das moléculas de MIC-LR (*i.e.*, solubilidade em água, estrutura cíclica e estabilidade sob luz solar e pH em torno de 7,0) (AKCAALAN *et al.*, 2006; ZHANG; XIE; CHEN, 2010; MORÓN-LÓPEZ; NIETO-REYES;

EL-SHEHAWY, 2017; WHO, 2020), processos de ciclo completo, usualmente empregados nas ETA brasileiras, propiciam remoção limitada de MIC-LR dissolvida (USEPA, 2015a).

Com a eutrofização, estudos demonstram que a presença de elevadas densidades celulares de cianobactérias (*e.g.*, maiores que 10^5 células mL^{-1}) e/ou MIC na água bruta ($100,0 \mu\text{g L}^{-1}$) podem representar desafios para que não se ultrapasse o valor máximo estabelecido pelos padrões de potabilidade (TARCZYŃSKA *et al.*, 2001; ZAMYADI *et al.*, 2012; D'ANGLADA, 2015). Para o controle de florações em mananciais, usualmente são aplicados algicidas, embora a Portaria GM/MS Nº 888 (BRASIL, 2021) vete o seu uso devido à possibilidade de provocarem lise celular. Além dos algicidas, a utilização de agentes oxidantes (*i.e.*, cloro, permanganato de potássio, dióxido de cloro, ozônio) e dos processos químicos de tratamento (pré-tratamento e desinfecção) (MEREL *et al.*, 2013) deve ser realizada com cautela, pois também pode gerar danos à parede celular em cianobactérias e aumentar a concentração da fração dissolvida de MIC-LR na água (PIETSCH; BORNMANN; SCHMIDT, 2002).

Quando em sua forma intracelular, as eficiências de remoção MIC-LR variam de 22,6 a 99,9% (DRIKAS *et al.*, 2001; LAHTI *et al.*, 2001; HOEGER *et al.*, 2004; MKHONTO *et al.*, 2020). Caso a operação do sistema leve à lise celular, processos adicionais (*e.g.*, adsorção, oxidação química, biodegradação ou filtração por membranas) se tornam necessários ao tratamento (USEPA, 2015a). Estes processos avançados podem gerar eficiências de remoção de 50,0 a 99,0%, mesmo na presença de MIC-LR dissolvida (DONG *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2016; SHANG *et al.*, 2018). Portanto, a eficiência de remoção da cianotoxina dependerá do tipo de concepção do tratamento na ETA, além de aspectos operacionais que possam contribuir com a menor ou maior concentração de MIC-LR na água tratada. Alguns destes aspectos e eficiências de remoção encontradas na literatura são resumidamente descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais processos de tratamento utilizados em Estação de Tratamento de Água (ETA) e seus possíveis efeitos durante o tratamento da água contaminada por cianotoxinas, particularmente sobre MIC intracelular (Intra) e dissolvida (Dis)

(continua)

Etapa	Unidade de tratamento	Possíveis efeitos	Remoção esperada de MIC*		Referências
			Intra	Dis	
PRÉ - TRATAMENTO	Pré-cloração	<p>Etapa que antecede as unidades de mistura rápida e floculação/sedimentação. Tal prática deve ser evitada, principalmente em episódios de florações, pois a aplicação de agentes oxidantes pode resultar na formação de THMs e ainda comprometer as características organolépticas da água potável</p> <p>Pode provocar a lise celular de cianobactérias e aumentar a concentração da MIC dissolvida na água. Características da qualidade da água, como pH, matéria orgânica natural (MON) e número de cianobactérias são fatores que influenciam na concentração de MIC-LR no processo</p>	Processo auxiliar de tratamento	(1)	Keijola <i>et al.</i> (1988); Nicholson, Rositano e Burch (1994); Ma <i>et al.</i> (2012); Dugan, Smith e Sanan (2018)
CLARIFICAÇÃO DA ÁGUA	Coagulação, floculação e sedimentação	Eliminam grande parte das células de cianobactérias presentes na água bruta, desde que não ocorra a lise celular, que pode ser influenciada pelas dosagens do coagulante e pelo pH de coagulação	> 90%	< 10%	Ho <i>et al.</i> (2012a); Sun <i>et al.</i> (2012)
	Flotação por ar dissolvido (FAD)	Removem grande parte das células de cianobactérias, porém depende do tamanho dos flocos formados durante as etapas de coagulação e floculação; pouca remoção da fração dissolvida de cianotoxinas (devido a suas propriedades químicas como tamanho, solubilidade, entre outros)	43-93%	**	Teixeira e Rosa (2006, 2007)
	Filtração	Para se evitar a colmatação do meio filtrante, são necessárias lavagens regulares dos filtros. Se o processo for realizado de maneira inadequada, ocorre a lise celular das cianobactérias, liberando MIC dissolvida ao meio aquático, comprometendo a qualidade final da água	> 60%	< 10%	WHO (1999)
DESINFECÇÃO	Cloração	Mais utilizado em ETA. No entanto, depende de fatores como o pH (oxidam MIC-LR dissolvida em pH < 8,0), MON, concentrações de amônia, ferro e manganês na água bruta, relação concentração x tempo (CT)	**	95%	Lawton e Robertson (1999) Acero, Rodriguez e Meriluoto (2005)

Tabela 1 – Principais processos de tratamento utilizados em Estação de Tratamento de Água (ETA) e seus possíveis efeitos durante o tratamento da água contaminada por cianotoxinas, particularmente sobre MIC intracelular (Intra) e dissolvida (Dis)

(continuação)

Etapa	Unidade de tratamento	Possíveis efeitos	Remoção esperada de MIC*		Referências
			Intra	Dis	
DESINFECÇÃO	Ozonização	Eficiente na remoção de MIC-LR dissolvida. Temperatura, pH, dose de ozônio, tempo de contato e presença de MON, são os principais fatores intervenientes no processo	**	100%	Keijola <i>et al.</i> (1988) Rositano <i>et al.</i> (2001)
	Permanganato de potássio	Forte agente oxidante capaz de eliminar compostos orgânicos e MIC-LR, além de ser utilizado tanto no pré-tratamento como na desinfecção. Contudo, pouco se sabe sobre seus subprodutos, suas características e natureza quando aplicados em águas contaminadas com a toxina. A presença de matéria orgânica natural pode afetar sua eficiência	**	95%	Rositano, Nicholson e Pieronne (1998) Rodríguez <i>et al.</i> (2007)
TRATAMENTO AVANÇADO	Filtração por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa)	Processos eficientes na remoção de MIC-LR na água, principalmente a microfiltração e ultrafiltração; a nanofiltração e osmose reversa possuem eficiência na retenção de micropartículas, conseqüentemente, necessitam de um pós-tratamento para remineralização da água tratada (aumentando os custos operacionais da ETA)	> 96% (C ₀ = 130 µg L ⁻¹)	-	Neumann e Weckesse (1998); Westrick <i>et al.</i> (2010); Campinas e Rosa (2010); Dixon <i>et al.</i> (2011)
	Processos oxidativos avançados (POAs)	Estudos demonstram a inativação de MIC-LR por esse processo, no entanto, são tecnologias com melhor eficiência em pH baixos (por exemplo, < 3), o que representa uma limitação na aplicação no tratamento de águas para abastecimento	98-100%	-	Pinho <i>et al.</i> (2015); Sui <i>et al.</i> (2014)

Tabela 1 – Principais processos de tratamento utilizados em Estação de Tratamento de Água (ETA) e seus possíveis efeitos durante o tratamento da água contaminada por cianotoxinas, particularmente sobre MIC intracelular (Intra) e dissolvida (Dis)

(conclusão)

Etapa	Unidade de tratamento	Possíveis efeitos	Remoção esperada de MIC*		Referências
			Intra	Dis	
TRATAMENTO AVANÇADO	Adsorção por carvão ativado granular (CAG) e/ou em pó (CAP)	Não ocorre lise celular de cianobactérias, sendo utilizado, com sucesso, na remoção de toxinas extracelulares, principalmente microcistinas; a qualidade da água a ser tratada influencia em sua eficiência, uma vez que a matéria orgânica presente pode competir com as cianotoxinas dissolvidas, limitando o processo de adsorção. É uma tecnologia considerada como etapa adicional ao tratamento de ciclo completo, promovendo melhoria da qualidade da água	-	> 85% (C ₀ = 250 µg L ⁻¹)	Huan, Cheng e Cheng (2007); Park <i>et al.</i> (2018)
	Biofiltração	Não há lise celular de cianobactérias e conseguem remover, com grande eficiência, a fração dissolvida de MIC-LR na água. Porém, fatores operacionais como o tipo de MF (<i>i.e.</i> , areia, antracito, CAG), amadurecimento destes meios, os microrganismos utilizados como inóculos, temperatura (que afeta o metabolismo dos inóculos), retrolavagem, entre outros, devem ser considerados na operação deste tipo de tratamento. Tais fatores contribuem para a maior e/ou menor redução da concentração da toxina na água tratada.	-	> 96% (C ₀ = 20 µg L ⁻¹) > 90% (C ₀ = 100 µg L ⁻¹)	Malta (2018)

Fonte: Adaptado de WHO (1999); Merel *et al.* (2013); Pantelic *et al.* (2013); Kumar *et al.* (2018)

Nota:

(1) - não estudado;

* quando em condições ótimas de operação da unidade (*e.g.*, dose do coagulante, gradiente de mistura rápida, pH);

** não avaliado;

MIC Intra: microcistina intracelular; MIC Dis: microcistina dissolvida;

C₀ = concentração inicial de MIC-LR

Pela Tabela 1, é possível observar a eficiência limitada dos processos convencionais de tratamento na remoção da fração dissolvida de MIC-LR na água, que depende de uma série de parâmetros operacionais (NEWCOMBE; HO; CAPELO NETO, 2021). Como alternativa, a utilização da combinação de tecnologias (*e.g.*, ciclo completo + CAP/CAG; pré-cloração + ciclo completo) para a remoção das diferentes formas de MIC-LR, tem propiciado melhoria na eficiência do processo (NEWCOMBE; HO; CAPELO NETO, 2021). Quando os processos unitários de tratamento não são suficientes, outras barreiras de proteção são necessárias (*i.e.*, tecnologias avançadas como a filtração por membranas, POAs, entre outros) para a redução das concentrações de MIC-LR na água tratada, especialmente sua fração dissolvida (Tabela 1).

A eficiência da aplicação dos agentes oxidantes utilizados nos processos químicos da ETA depende de uma série de fatores, como o tipo de oxidante, sua dose e a presença de MON na água (Tabela 1) (USEPA, 2015c). Zhang, H. *et al.* (2017) observaram ruptura celular das cianobactérias (*Microcystis* sp. e $Co = 40 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR) durante o pré-tratamento utilizando cloro [tempo de contato de 30 min, relação $CT = 30 \text{ min mg L}^{-1}$]. Neste mesmo estudo, os autores reportaram concentrações inferiores a $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR (*i.e.*, VR para crianças) (USEPA, 2008), porém foi necessária a aplicação de elevadas dosagens de cloro ($CT = 600 \text{ min mg L}^{-1}$), levando à formação de trihalometanos.

Nas etapas de clarificação da água, são observadas maiores remoções da fração intracelular da MIC-LR (geralmente $> 90\%$) em comparação à fração dissolvida. Células de cianobactérias podem ficar retidas nos lodos das ETA que se acumulam nos fundos de decantadores ou na superfície dos flotores, bem como no material que fica retido nos meios filtrantes dos filtros rápidos. Caso não haja limpezas periódicas dessas unidades, a concentração de MIC-LR poderá aumentar devido à lise das células de cianobactérias aí imobilizadas (NEWCOMBE; HO; CAPELO NETO, 2021). Caso isso ocorra, para garantir que a MIC-LR dissolvida seja removida, ou esteja dentro do valor máximo permitido, novamente as tecnologias avançadas podem ser necessárias (MEREL *et al.*, 2013).

3 Material e Métodos

3.1 Obtenção dos dados

Dados secundários, referentes às concentrações de MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) em mananciais de abastecimento público no estado de São Paulo de 2011 a 2018, foram compilados a partir das seguintes fontes: Relatórios de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo (CETESB, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016 2017, 2018 e 2019a); Rede de Monitoramento da CETESB – Sistema Infoáguas (CETESB, 2019b); Sistema Integrado de Gerenciamento dos

Recursos Hídricos (SIGRH-SP) (REGEA, 2016); Atlas de Abastecimento Urbano de Água (ANA, 2010); Sistema de Informações de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA – MS) (BRASIL, 2019); Relatórios de Sustentabilidade e Informações Operacionais da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP, 2019a, 2019b, 2019c); Departamento de Água e Esgoto de Marília (DAEM, 2020) e outras prestadoras de serviços de saneamento do estado. Os métodos de quantificação e detecção de MIC-LR na água bruta reportados pelas respectivas fontes foram HPLC e ELISA (USEPA, 2012).

3.2 Descrição dos mananciais estudados

O Apêndice A e a Tabela 2 apresentam os mananciais do estado de São Paulo escolhidos para o estudo, além das suas respectivas ETA. Tais mananciais se localizam na unidade hidrográfica de gerenciamento de recursos hídricos [UGRHI 6 – Alto Tietê (Sistemas Integrados que abastecem a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e Guarulhos)], UGRHI 5 – Piracicaba/Capivari/Jundiaí (Sistema Integrado Cantareira), UGRHI 10 – Sorocaba/Médio Tietê (Sistema Isolado de Sorocaba/Votorantim) e UGRHI 20 – Aguapeí e Peixe (Sistema Cascata - Marília).

Tabela 2 – Dados dos mananciais de abastecimento público cujos dados de MIC-LR foram compilados durante o período de 2011 a 2018, além de informações gerais sobre suas respectivas Estações de Tratamento de Água (ETA)

(continua)

Sistema	UGRHI	Reservatório (Pontos no Apêndice A)	Coordenadas Geográficas	ETA/ Q (m ³ s ⁻¹)	Municípios ⁽¹⁾	Tipo de tratamento
Sistema Integrado Cantareira	5 e 6	Represas Jaguari – Jacareí (A)	22°00'01"S e 46°20'57"O	Guaraú / 24,0	Barueri, Caieiras, Cajamar, Carapicuíba, Francisco Morato, Franco da Rocha, Guarulhos, Osasco, São Caetano do Sul, São Paulo (zona norte)	CC ⁽²⁾
		Atibainha (B)	23°11'26.8"S e 46°22'49.7"O			
		Juqueri ou Paiva Castro (C)	23°19'57"S e 46°39'41"O			
		Águas Claras (D)	23°24'08"S e 46°39'49"O			
Sistema Guarapiranga		Guarapiranga (E)	23°37'22.6"S e 46°23'34.8"O	Alto do Boa Vista/ 15,0	Cotia, Embu, Embu-Guaçu, Itapeperica da Serra, Vargem Grande Paulista, São Paulo (Região Sul)	CC + TA (Filtração por membranas)
		Billings – Braço do Taquacetuba (F.1)	23°49'50"S e 46°37'50"O			
Sistema Integrado Alto Tietê	6	Represas Jundiá (G)	23°37'23"S e 46°08'53"O	Taiapuêba / 15,0	Arujá, Ferraz de Vasconcelos, Itaquacetuba, Guarulhos, Mauá, Mogi das Cruzes, Poá, Suzano, São Paulo (Região Leste)	CC
		Taiapuêba (H)	23°35'48"S e 46°16'01"O			
Sistema Integrado Alto Cotia		Represa da Graça (I)	23°43'43"S e 46°56'23"O	Alto Cotia/ 1,25	Cotia, Embu, Embu-Guaçu, Itapeperica da Serra, Vargem Grande Paulista, São Paulo (Região Oeste)	CC
Sistema Integrado Rio Grande		Billings – Braço do Rio Grande (F.2)	23°49'01"S e 46°33'01"O	Rio Grande/ 5,00	Diadema, São Bernardo do Campo, Santo André, São Paulo (Região Sul)	CC + TA (Separação por membranas)

Tabela 2 – Dados dos mananciais de abastecimento público cujos dados de MIC-LR foram compilados, durante o período de 2011 a 2018, além de informações gerais sobre suas respectivas Estações de Tratamento de Água (ETA)

(conclusão)

Sistema	UGRHI	Reservatório (Pontos no Apêndice A)	Coordenadas Geográficas	ETA/ Q (m ³ s ⁻¹)	Municípios ⁽¹⁾	Tipo de tratamento
Sistema Cascata – Marília	20	Cascata (J)	23°14'06.7"S e 46°23'34.8"O	Cascata/ 0,11	Marília	CC
Sistema Isolado – Sorocaba/Votorantim	10	Represa Itupararanga (K)	23°37'22.6"S e 47°18'58.3"O	Cerrado/ 2,15	Sorocaba e Votorantim	CC
Sistema Isolado – Guarulhos	6	Represa do Cabuçu (L)	23°23'18"S e 46°31'34"O	Cabuçu/ 0,26	Guarulhos	CC
Sistema Isolado – Nazaré Paulista	5	Atibainha (B)	23°11'26.8"S e 46°22'49.7"O	Nazaré Paulista/ 0,31	Nazaré Paulista	CC

Fonte: Adaptado de SABESP (2019a, 2019b, 2019c) e DAEM (2020)

Nota:

⁽¹⁾ Municípios atendidos pelo Sistema Produtor;

⁽²⁾ Tratamento de ciclo completo;

Q: vazão aproximada;

TA: Tratamento avançado de água

O Sistema Integrado Cantareira, composto pelos reservatórios Jaguari - Jacareí, Cachoeira, Atibainha, Paiva Castro e Águas Claras, é o maior sistema produtor de água da RMSP. A ETA Guarauá, operada pela SABESP, possui capacidade de, aproximadamente, $33 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e é responsável pelo tratamento da água do sistema. No Sistema Guarapiranga, da transposição das águas do braço do Taquacetuba (da represa Billings) para a represa Guarapiranga, a água captada é encaminhada para a ETA Alto da Boa Vista. O Sistema Alto Tietê é formado pelas represas Paraitinga e Ponte Nova, que bombeiam água para a Represa Biritiba. Desta represa, as águas são transferidas para a Represa Jundiáí, de onde seguem até a Represa Taiapuê, na qual são captadas para o tratamento na ETA Taiapuê (FABHAT, 2016).

O Sistema Alto Cotia é composto pelos reservatórios Pedro Beicht e da Graça, além da ETA Alto Cotia. O reservatório Pedro Beicht (em Cotia) objetiva regularizar as vazões descarregadas no próprio rio Cotia e armazenadas na represa da Graça, de onde é feita a derivação para a ETA Alto Cotia. O Sistema Rio Grande possui captação de água no braço do Rio Grande do Reservatório Billings e as suas águas são tratadas na ETA Rio Grande. Já o reservatório Cascata e as represas Itaparanga, Cabuçu e Atibainha são considerados sistemas isolados e abastecem os municípios de Marília, Sorocaba e Votorantim, Guarulhos e Nazaré Paulista, respectivamente. As estações que tratam a água destes sistemas são denominadas: Cascata, Cerrado, Cabuçu e Nazaré Paulista.

3.3 Caracterização dos mananciais utilizadas na análise de risco

Do levantamento descrito no item 3.2, foram selecionados os sistemas que apresentaram as maiores concentrações de MIC-LR na água bruta durante o período analisado: Cascata e Guarapiranga. A água bruta do primeiro sistema é proveniente do reservatório Cascata (área $< 1 \text{ km}^2$), enquanto o segundo sistema é abastecido por dois reservatórios: Guarapiranga (127 km^2) e Billings – Braço do Taquacetuba (27 km^2). A ETA que trata a água do reservatório Cascata emprega tratamento de ciclo completo com capacidade nominal de $0,11 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. O sistema Guarapiranga possui ETA com o mesmo processo de ciclo completo, mas seguido de uma unidade de ultrafiltração (*i.e.*, tratamento avançado). Tal estação tem capacidade nominal de $15,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e abastece cerca de 4,6 milhões de pessoas das zonas oeste e sul da cidade de São Paulo. As principais características dos sistemas de abastecimento são listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais características dos Sistemas de abastecimento Cascata e Guarapiranga que empregam o ciclo completo e ciclo completo + tratamento avançado, respectivamente

Sistema de abastecimento ^a	Cidade	Reservatório	Área superficial (km ²)	Coordenadas geográficas	Q ^b (m ³ s ⁻¹)	Tipo de tratamento de água empregado
Cascata	Marília	Cascata	< 1	23°14'06.7"S 46°23'34.8"O	0,11	Ciclo completo ^d
Guarapiranga	Itapeccerica da Serra	Guarapiranga	127	23°37'22.6"S 46°23'34.8"O	15,0	Ciclo completo + tratamento avançado (Ultrafiltração)
	Taboão da Serra		Billings - Taquacetuba	27		
	São Paulo ^c					

Fonte: Elaborado pela autora

Nota:

^a Adaptado de SABESP (2019a, 2019b, 2019c)

^b Vazão: capacidade de tratamento nominal

^c Zonas oeste e sul da cidade de São Paulo

^d Coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação

3.3.1 Cenários de remoção de MIC-LR baseados nos diferentes tipos de tratamentos de água

As concentrações de MIC-LR na água bruta encontradas no item 3.1 foram comparadas, inicialmente, ano a ano, utilizando o teste de *Mann-Whitney*, devido aos dados apresentarem distribuição não normal (teste de *Shapiro-Wilk*, $p < 0,05$), utilizando o *Origin 9.0*®. A partir destes dados, a eficiência esperada de remoção da cianotoxina na água tratada pelas respectivas ETA que tratam a água dos mananciais estudados (item 3.2), foi estimada por meio da utilização de faixas descritas na literatura, uma vez que não estavam disponíveis as concentrações de MIC-LR na água tratada. Isso possibilitou a análise de risco não-carcinogênico à potencial exposição de MIC-LR pela ingestão de água contaminada em adultos e crianças, conforme detalhado mais adiante.

Onze estudos foram utilizados para a construção dos oito cenários da análise de risco não-carcinogênico (WHO, 1999; DRIKAS *et al.*, 2001; LAHTI *et al.*, 2001; GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE *et al.*, 2006; TEIXEIRA; ROSA, 2006; DALY; HO; BROOKES, 2007; ZAMYADI *et al.*, 2012; MEREL *et al.*, 2013; SWANEPOEL; DU PREEZ; CLOETE, 2017; SHANG *et al.*, 2018; MKHONTO *et al.*, 2020). Com base nesses estudos que investigaram as remoções de MIC-LR, intracelular e dissolvida, nos tratamentos de ciclo completo e avançado de água, os cenários da presente pesquisa foram delineados de acordo com as concentrações esperadas de MIC-LR na água tratada nos sistemas Cascata (C) e Guarapiranga (G).

A partir dessas referências, e considerando a forma com que a MIC-LR está na água bruta [*i.e.*, intracelular (I) ou dissolvida (D)], foram assumidas diferentes eficiências de remoção para os cenários otimistas e pessimistas (Tabela 4). A eficiência de remoção da MIC-LR depende da tecnologia de tratamento, forma da MIC na água, aspectos hidráulicos (*e.g.*, tempo de residência na água), bem como dos parâmetros de projeto e operacionais na ETA (TEIXEIRA *et al.*, 2020). Devido a estes fatores, e considerando os onze estudos apresentados, foi definido que para os cenários otimistas são esperadas as melhores condições para a remoção da MIC-LR, ao passo que os cenários pessimistas teriam condições desfavoráveis para sua remoção.

Tabela 4 – Eficiência esperada de remoção de MIC-LR intracelular e dissolvida nos sistemas Cascata e Guarapiranga para os cenários otimistas e pessimistas avaliados na análise de risco

Sistema	Cenário	Forma de MIC-LR na água	Abreviação	Eficiência de remoção esperada ^a (%)
Cascata	Otimista	Intracelular	COI	95
		Dissolvida	COD	15
	Pessimista	Intracelular	CPI	64
		Dissolvida	CPD	0
Guarapiranga	Otimista	Intracelular	GOI	99
		Dissolvida	GOD	92
	Pessimista	Intracelular	GPI	96
		Dissolvida	GPD	90

Fonte: Elaborado pela autora

Nota: ^a Baseado nos seguintes estudos: WHO (1999); Drikas *et al.* (2001); Lahti *et al.* (2001); Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2006); Teixeira e Rosa (2006); Daly, Ho e Brookes (2007); Zamyadi *et al.* (2012); Merel *et al.* (2013); Swanepoel, Du Preez e Cloete (2017); Shang *et al.* (2018); Mkhonto *et al.* (2020)

Os valores da média, mediana e intervalo de confiança superior de 95% (*Upper confidence limit* – UCL 95%) das concentrações de MIC-LR estimadas na água tratada foram calculados pelo *Software ProUCL5.1* (USEPA, 2015d, 2016c). Para cada cenário, as concentrações residuais de MIC-LR na água foram utilizadas para estimar a probabilidade de exceder os VR (USEPA e OMS) considerando uma distribuição empírica. Os dados foram organizados em ordem crescente, a partir da qual a probabilidade de excedência dos VR foi obtida de acordo com a Equação 1. O número mínimo de dias por ano (Min), durante os quais se esperava que as concentrações de MIC-LR superassem os VR, foi estimado multiplicando-se a probabilidade (Equação 1) pelo número de dias em um ano (365).

$$\text{Probabilidade (\%)} = \frac{N}{N_{\text{total}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Em que,

N: Número total de amostras com concentrações de MIC-LR igual ou superior aos VR;

N_{total}: Número total de amostras.

3.3.2 Análise de risco não-carcinogênico pela exposição à MIC-LR

Devido às informações limitadas para a avaliação do potencial carcinogênico de MIC (USEPA, 2015a), a determinação do risco não-carcinogênico de MIC-LR para cada cenário de exposição à água contaminada pela cianotoxina foi fundamentada em evidências científicas atuais (USEPA, 2015a). Em cada cenário, o QR para efeitos não-carcinogênicos foi estimado

pela razão entre a concentração residual de MIC-LR na água tratada e os VR que representam as concentrações toleráveis de referência (Equação 2).

$$QR = \frac{C_{MIC-LR}}{VR} \quad (2)$$

Em que,

C_{MIC-LR} : concentração de MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) residual na água tratada para cada cenário (ver Tabela 4);

VR: valor de referência de MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) na água potável;

QR: Quociente de risco, $QR \leq 1$ indica que a exposição não resulta em efeitos adversos não-carcinogênicos significativos, enquanto $QR > 1$ indica potenciais efeitos adversos à saúde. Os valores específicos mostram o potencial de causar efeito adverso à saúde, mas não devem ser empregados para fazer inferências acerca da magnitude do risco (USEPA, 2014).

Os valores de QR foram estimados com base em diferentes VR. A primeira foi baseada na diretriz da OMS para água potável ($1,00 \mu\text{g L}^{-1}$), que é a mesma adotada pela legislação brasileira (BRASIL, 2021). A segunda foi baseada no VR de dez dias, estabelecido pela (USEPA, 2015a) para crianças acima de cinco anos e adultos (denominados "crianças e adultos") ($1,60 \mu\text{g L}^{-1}$), e para bebês em fase de amamentação e crianças (< 5 anos) ("crianças") ($0,30 \mu\text{g L}^{-1}$). Estes valores foram baseados em estudos que consideraram o peso corporal e a ingestão de água potável em cada intervalo de idade. Os respectivos valores da média, mediana e UCL 95% dos QR na água tratada foram estimados por meio do *Software ProUCL 5.1* (USEPA, 2015d, 2016).

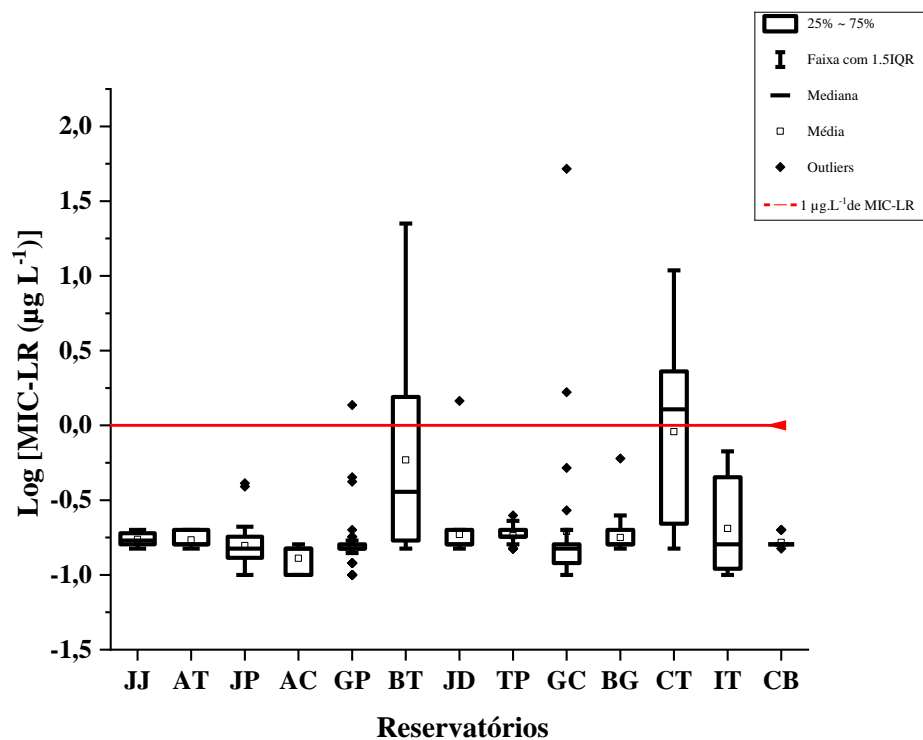
4 Resultados

4.1 Ocorrência de MIC-LR na água bruta em mananciais do estado de São Paulo

No período analisado, os mananciais apresentaram, frequentemente, concentrações de MIC-LR inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (CETESB, 2020; BRASIL, 2021), exceto Billings – Braço do Taquacetuba (BT) e Cascata (CT), além de alguns *outliers* para Guarapiranga (GP), Jundiá (JD) e Represa da Graça (GC) (Figura 2). Entre esses mananciais, Cascata apresentou a situação mais crítica com concentrações de MIC-LR significativamente maiores (máximo de $52,0 \mu\text{g L}^{-1}$) em comparação a Guarapiranga e Billings – Braço do Taquacetuba (máximos de $1,37$ e $22,4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) (Figura 3). Outro ponto importante do levantamento são os anos de

2013 e 2016, nos quais as concentrações de MIC-LR em CT e GP foram estatisticamente diferentes, cerca de 19,9 e 2,5 vezes maiores no sistema Cascata, respectivamente.

Figura 2 – Concentrações de MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) em diferentes mananciais do estado de São Paulo

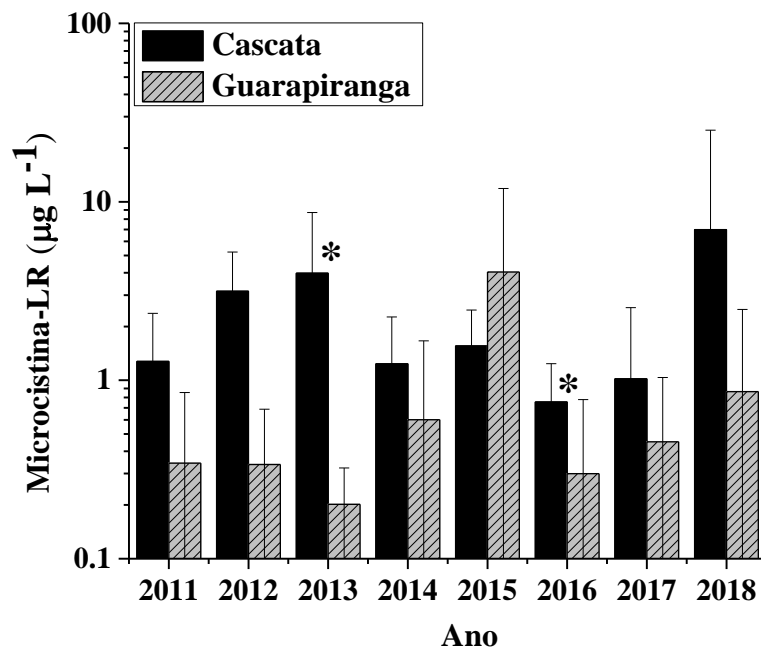


Fonte: Elaborado pela autora

Nota:

Jaguari Jacaréi – JJ; Represa do Rio Atibainha – AT; Juqueri ou Paiva Castro – JP; Águas Claras – AC; Guarapiranga – GP; Billings Braço do Taquacetuba – BT; Jundiá – JD; Taiáçupeba – TP; Represa da Graça – GC; Billings Braço do Rio Grande – BG; Cascata – CT; Itupararanga – IT; Cabuçu – CB;
Dados referentes aos anos de 2011 a 2018

Figura 3 – Concentrações MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos sistemas Guarapiranga e Cascata (2011 a 2018)



Fonte: Elaborado pela autora

Nota:

* Indica as diferenças estatísticas (Teste de *Mann-Whitney*, $p < 0,05$) entre os sistemas;

O desvio padrão é representado pelas barras de erro

4.2 Probabilidade de exposição à MIC-LR na água após tratamento por ciclo completo e avançado

Devido às diferentes eficiências esperadas de remoção, as concentrações residuais estimadas de MIC-LR intracelular e dissolvida na água tratada variaram entre Cascata e Guarapiranga. A água tratada no Guarapiranga apresentou menores probabilidades de exceder os VR em todos os cenários considerados, quando comparado ao Cascata. Já para o VR mais restritivo ($0,30 \mu\text{g L}^{-1}$), todos os cenários considerados apresentaram probabilidades de exceder a este valor, exceto o cenário GOI (Tabela 5).

Tabela 5 – Probabilidade de excedência (%) e o número mínimo de dias por ano (Min) durante os quais a concentração de MIC-LR na água tratada seria igual ou superior aos VR da USEPA e OMS

Sistema/ Cenários	USEPA				OMS	
	Crianças ^a		Crianças e adultos ^b		População (todas as idades) ^c	
	Probabilidade de excedência (%)	Min (dias)	Probabilidade de excedência (%)	Min (dias)	Probabilidade de excedência (%)	Min (dias)
COI	6	22	3	11	3	11
COD	69	252	39	142	47	172
CPI	53	193	8	30	19	69
CPD	72	263	44	161	50	183
GOI	0	0	0	0	0	0
GOD	5	18	1	4	2	7
GPI	2	7	0	0	0	0
GPD	6	22	2	7	2	7

Fonte: Elaborado pela autora

Nota:

^a VR para crianças (< 5 anos) (0,30 µg L⁻¹);

^b VR para crianças e adultos (1,60 µg L⁻¹);

^c VR OMS (1,00 µg L⁻¹)

Em um cenário otimista para o Cascata, no qual é esperada a remoção de 95% (fração intracelular) e 15% (fração dissolvida) da C₀ de MIC-LR da água bruta, as probabilidades de excedência dos VR de MIC-LR foram de 6%, 3% e 3% para o COI e 69%, 39% e 47% para o COD. Tais valores representam um mínimo de 11 dias e máximo de 142 e 172 dias em que crianças e adultos, além da população, estariam expostos a concentrações de MIC-LR acima dos VR estabelecidos pela USEPA e OMS, respectivamente. Já para crianças (< 5 anos), foram no mínimo 22 e no máximo 252 dias de potencial exposição à ingestão de água contaminada.

Por outro lado, em um cenário pessimista para o Cascata, no qual é esperada a remoção de 64% (fração intracelular) e 0% (fração dissolvida) da C₀ de MIC-LR da água bruta, as probabilidades de excedência dos VR de MIC-LR na água tratada foram de 53%, 8% e 19% para o CPI e 72%, 44% e 50% para o CPD. Tais valores representam um mínimo de 30 e 69 dias e máximo de 161 e 183 dias em que crianças e adultos, além da população em geral, estariam expostos a concentrações acima dos VR pela USEPA e OMS, respectivamente. Já para crianças (< 5 anos), foram no mínimo 193 e no máximo 263 dias de potencial exposição à ingestão de água contaminada.

Para o sistema Guarapiranga, os cenários de exposição revelaram probabilidades de excedência sempre entre 0% e 6% (*i.e.*, de 0 a 22 dias de exposição por ano) para todos os VR considerados e independentemente da forma da MIC-LR (dissolvida ou intracelular).

4.3 Análise de risco não-carcinogênico da ingestão de água contaminada com MIC-LR

Todos os cenários avaliados para Guarapiranga apresentaram $QR \leq 1$ (Tabela 6). Para o Cascata, os cenários pessimistas para MIC-LR intracelular (CPI) e dissolvida (CPD) resultaram em $QR > 1$ para crianças (< 5anos) (VR de $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$), independentemente do parâmetro estatístico considerado (média, mediana ou UCL 95%) (Tabela 6). Em geral, para a maioria dos cenários do Cascata, os valores da média e UCL 95% (mas não a mediana) resultaram em $QR > 1$ em crianças e adultos (VR de $1,60$ e $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$), variando entre 1,5 a 30,9 nos cenários otimistas e pessimistas. Considerando estes cenários, é esperado que ocorram efeitos adversos à saúde da população, especialmente no caso das crianças (< 5anos), devido ao fato de a ingestão de concentração de MIC-LR na água tratada do Cascata ser maior que os VR, quando comparado ao Guarapiranga.

Tabela 6 – QR estimado considerando os valores de referência da USEPA e da OMS

Sistema/ Cenários	Valores de referência USEPA						OMS		
	Crianças ^a			Crianças e Adultos ^b			População (todas as idades) ^c		
	Média	Mediana	UCL 95%	Média	Mediana	UCL 95%	Média	Mediana	UCL 95%
COI	0,503	0,150	1,550	0,094	0,028	0,291	0,151	0,045	0,465
COD	8,487	2,583	15,743	1,591	0,484	2,952	2,546	0,775	4,723
CPI	3,593	1,100	11,127	0,674	0,206	2,086	1,078	0,330	3,338
CPD	9,980	3,050	30,910	1,871	0,572	5,796	2,994	0,915	9,273
GOI	0,029	0,007	0,064	0,005	0,001	0,012	0,009	0,002	0,019
GOD	0,224	0,043	0,510	0,042	0,008	0,096	0,067	0,013	0,153
GPI	0,112	0,020	0,254	0,021	0,004	0,048	0,034	0,006	0,076
GPD	0,280	0,053	0,637	0,053	0,010	0,119	0,084	0,016	0,191

Fonte: Elaborado pela autora

Nota:

^a VR para crianças (< 5 anos) ($0,30 \mu\text{g L}^{-1}$);

^b VR para crianças e adultos ($1,60 \mu\text{g L}^{-1}$);

^c VR OMS ($1,00 \mu\text{g L}^{-1}$);

Valores de $QR > 1$ (em negrito) indicam riscos e possíveis efeitos adversos à saúde devido à exposição à MIC-LR; valores de $QR \leq 1$ sugerem efeito mínimo adverso

5 Discussão

Os crescentes relatos sobre a ocorrência de florações de cianobactérias potencialmente tóxicas em mananciais de abastecimento público de regiões tropicais, como o Brasil, impulsionam estudos sobre os fatores ambientais e antropogênicos que favorecem a sua presença nestes sistemas aquáticos (MORAES *et al.*, 2021; VANDERLEY *et al.*, 2021).

Elevadas concentrações de MIC-LR são reflexo de impactos ambientais, como a eutrofização artificial, que coincidem com situações de enriquecimento de nutrientes (principalmente fósforo) (CUNHA; DODDS; LOISELLE, 2018), poluição pontual e difusa, crescimento urbano não planejado, mudanças rápidas no uso e ocupação do solo, descartes de efluentes não tratados e remoção de vegetação ripária (IANAS, 2019). Quando associados ao agravamento da escassez hídrica gerado pelas mudanças climáticas (WELKER *et al.*, 2021), contribuem com a sua maior incidência em mananciais superficiais (MOSCHINI-CARLOS *et al.*, 2009; OLIVER; RIBEIRO, 2016; SONOBE; LAMPARELLI; CUNHA, 2019).

Como mostrado nesta pesquisa, concentrações relativamente elevadas de MIC-LR na água bruta dos sistemas Cascata e Guarapiranga foram detectadas durante o período analisado. De acordo com CETESB (2021a), pelo Índice de Qualidade de Água para Fins de Abastecimento Público (IAP), Cascata, reservatório Guarapiranga e Braço do Taquacetuba tiveram seus valores influenciados negativamente pelo elevado número de células de cianobactérias em 2020, cujos valores máximos foram de 355.647, 74.062 e 706.569 céls mL⁻¹, respectivamente. Nos anos anteriores, o IAP do Cascata variou entre regular (2015 e 2016), ruim (2017 e 2020) e péssimo (2018). Já para o Guarapiranga, variou entre boa (2015), regular (2016 e 2017), ruim (2018 e 2020) e péssimo (2019) (CETESB, 2021a). Segundo CETESB (2021b), tais valores foram associados ao aumento do aporte de nutrientes, temperatura e impactos antropogênicos. Ressalta-se que o IAP é composto pelo produto da ponderação dos indicadores referentes ao Índice de Qualidade da Água e o Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas, referentes aos resultados dos parâmetros básicos de monitoramento (*i.e.*, temperatura, pH, oxigênio dissolvido), organolépticos e orgânicos da água (*i.e.*, ferro dissolvido, manganês, alumínio, número de cianobactérias, precursores de THMs), respectivamente. (CETESB, 2013).

Outro importante aspecto é que Cascata e Guarapiranga são mananciais superficiais inseridos em áreas urbanas, colaborando ainda mais para a aceleração do processo de eutrofização artificial. DAEM (2015) reporta que as contribuições de efluentes não tratados são decisivas para as florações de cianobactérias no Sistema Cascata, com conseqüente produção de cianotoxinas. Além disso, assoreamentos e pouca mata ciliar presente no entorno do manancial têm contribuído para aumento da matéria orgânica na água e presença de outros contaminantes, como ferro e manganês. O mesmo cenário está presente em Guarapiranga, que sofre constantes impactos da intensa urbanização em seus mananciais e descartes de efluentes (FONTANA *et al.*, 2014; BICUDO e BICUDO, 2017; SHIHOMATSU *et al.*, 2017).

No levantamento de dados obtidos pela CETESB, referentes à qualidade da água em mananciais de abastecimento durante os anos de 2011 a 2015, Sonobe, Lamparelli e Cunha (2019) identificaram que Cascata, Guarapiranga e Billings apresentaram elevadas densidades de cianobactérias, microcistina, coliformes termotolerantes ou *Escherichia coli* acima dos valores estabelecidos para a classe de enquadramento, segundo a CONAMA Nº 357/2005 (BRASIL, 2005). Segundo os autores, é possível que estes ambientes aquáticos estejam vulneráveis a fontes pontuais e difusas de poluição, ao aporte de matéria orgânica e outros poluentes que acabam por deteriorar a qualidade da água destes sistemas hídricos. Desta maneira, reforçam a importância de uma visão integrada da influência das formas de uso e ocupação do solo sobre os usos múltiplos da água, bem como ocupação ao longo da bacia no qual estão inseridos, pois estes fatores aceleram a piora da qualidade e quantidade da água bruta.

A limitada eficiência dos processos de tratamento de ciclo completo na remoção da fração dissolvida de MIC-LR (DRIKAS *et al.*, 2001; EWERTS; SWANEPOEL; PREEZ, 2013; MKHONTO *et al.*, 2020) levanta uma série de questões acerca de alternativas para a remoção deste contaminante da água. Quando em sua forma intracelular, a MIC-LR pode ser removida pelos processos físicos de tratamento (MUNOZ *et al.*, 2021; NEWCOMBE; HO; CAPELO NETO, 2021). Porém, devido a possíveis lises celulares (*i.e.*, ruptura mecânica e/ou oxidação química) (MEREL *et al.*, 2013; ZAMYADI *et al.*, 2013; WHO, 2020), o aumento substancial da MIC-LR dissolvida pode comprometer a eficiência deste tipo de tratamento (DIXON *et al.*, 2011; ANTONIOU *et al.*, 2014; DIXON; HO; ANTONIOU, 2020; WEIR; WOOD; ZIMMER-FAUST, 2021).

De fato, as elevadas concentrações de MIC-LR na água bruta dos reservatórios estudados refletiram em sua eficiência de remoção na água tratada, principalmente no Cascata, que possui o tratamento de ciclo completo. Em seu pior cenário (CPD) (*i.e.*, no qual não era esperada qualquer remoção da fração dissolvida de MIC-LR), todos os VR foram ultrapassados resultando em, no mínimo, 263, 161 e 183 dias de exposição a concentrações acima das recomendadas para crianças (< 5 anos), crianças e adultos e população em geral, respectivamente, de acordo com as diretrizes da USEPA e OMS. Consequentemente, tais resultados também refletiram em valores de QR frequentemente > 1 nos cenários avaliados, sejam eles otimistas ou pessimistas (Tabela 6), reforçando que, de fato, o tipo de tratamento empregado para a água deste sistema provavelmente não foi suficiente para remover as elevadas concentrações de MIC-LR detectadas em seu manancial.

Considerando todos os cenários e abordagens para o Cascata, os riscos de efeitos não-carcinogênico para a saúde de crianças foram críticos e elevados, mesmo quando os valores de

referência de MIC-LR menos restritivos foram considerados (Tabela 6). Crianças e adultos apresentam sensibilidades diferentes quando expostos a substâncias tóxicas, devido aos diferentes pesos corporais e à taxa de consumo de água, que são diversos para adultos e crianças (USEPA, 2008). Ressalta-se, ainda, que crianças (< 5 anos) são mais vulneráveis por causa de diferentes parâmetros relacionados à sua toxicodinâmica (*i.e.*, ação toxicológica sobre as funções bioquímicas e físicas) e/ou toxicocinética (*i.e.*, absorção, excreção e metabolismo) (USEPA, 2002, 2008; WEIRICH; MILLER, 2014). Alguns efeitos deletérios à saúde de crianças foram relatados por Li *et al.* (2011), que observaram danos ao fígado de crianças da região do reservatório de Três Gargantas, China, que ingeriram água de lago eutrofizado por mais de 5 anos, sugerindo como possível causa a ingestão diária de concentrações de 2,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ MIC-LR.

Embora adultos sejam menos vulneráveis à intoxicação por MIC-LR, o presente estudo revelou que essa parte da população também pode ser exposta, uma vez que valores de QR > 1 foram observados para a maioria dos cenários em Cascata, mesmo para o otimista (COD, UCL 95% do QR = 2,952, Tabela 6). Estudos epidemiológicos relatam problemas no estômago, intestino delgado e grosso, rim e cérebro (ŽEGURA *et al.*, 2011) e também efeitos genotóxicos devido à capacidade da MIC-LR em causar danos ao DNA e levar a tumores (FALCONER; HUMPAGE, 1996; WHO, 2006, 2020; DONG *et al.*, 2016). Todavia, ainda são limitados os estudos que demonstrem quais os efeitos adversos provocados pelas exposições crônicas, por longo prazo, a concentrações de MIC-LR na água (IBELINGS *et al.*, 2014).

Por outro lado, em Guarapiranga, as probabilidades encontradas foram bem menores: seu pior cenário (GPD) (*i.e.*, remoção de 90% da fração dissolvida de MIC-LR) resultou em máximo de 22 dias de exposição a concentrações acima dos VR recomendados (Tabela 5). Estudos com membranas de filtração reportam altas eficiências de remoção da fração dissolvida de MIC-LR (KÁRÁSZOVÁ; BOURASSI; GAÁLOVÁ, 2020; ZAMYADI *et al.*, 2021), contribuindo para que a concentração residual da cianotoxina na água tratada esteja dentro do VMP pelo padrão de potabilidade.

Provavelmente, o tipo de tecnologia (*i.e.* ultrafiltração), empregada neste sistema, pode ter contribuído para a obtenção dos menores QR em todos os cenários (Tabela 6). Isto porque a adição de tecnologias de tratamento pode aumentar a eficiência da remoção de contaminantes da água, como sinalizaram estudos realizados em ETA convencional da cidade de Quebec (Canadá) e para tecnologias alternativas de tratamento de água (ou seja, filtração lenta) em Kubani (Nigéria) (UDUMA; MCBEAN; GHARABAGHI, 2017). Os autores observaram que, embora a ETA convencional removesse 98% da MIC-LR da água bruta, os QR variaram entre

1,6 e 4,1 para adultos e crianças. Já com a filtração lenta, a remoção foi de cerca de 36% da MIC-LR, resultando em QR de 2,5 a 4,6. Şengül, Ersan e Tüfekçi (2018), ao comparar a eficiência de remoção das formas intracelular e dissolvida de MIC-LR ($C_0 \sim 5,0 - 30,5 \mu\text{g L}^{-1}$), reportaram resultados de 70%, 84% e 94% após os tratamentos de ciclo completo, filtros de CAP e a combinação destes dois sistemas, respectivamente.

Embora existam diferenças entre os VR para MIC-LR na água, recomendados pela OMS e USEPA, os resultados desta pesquisa demonstraram que, nos cenários da análise de risco não-carcinogênico, a população abastecida pelo Cascata está mais propensa aos efeitos adversos não-carcinogênicos ($QR > 1$) devido aos maiores períodos de exposição à água contaminada com MIC-LR (Tabela 5 e Tabela 6), quando comparado aos cenários do Guarapiranga. Além disto, é essencial um olhar crítico sobre todo o processo de tratamento de água, que inclui não somente o modelo tradicional de controle e monitoramento, mas a gestão de riscos com adoção de ações que vão desde o manancial até o consumidor final.

A proteção e recuperação das mananciais de abastecimento, incluindo o fornecimento de infraestrutura (*e.g.*, redes de esgoto, estações de tratamento de águas residuárias) e a conscientização ambiental da importância deste recurso hídrico são o primeiro passo para minimizar impactos nas características físicas, químicas e microbiológicas da água bruta e até reduzir os custos de tratamento (CUNHA; SABOGAL-PAZ; DODDS, 2016). Ao avaliarmos os processos unitários de tratamento, a adição de tecnologias complementares/avançadas ou a combinação dos tratamentos convencionais com novas tecnologias (ŞENGÜL; ERSAN; TÜFEKÇI, 2018; WEIR; WOOD; ZIMMER-FAUST, 2021), pode aumentar o desempenho e eficiência destas unidades, além de ser essencial na redução de doenças de veiculação hídrica. Desta maneira, ferramentas de análise de risco, como utilizadas nesta pesquisa, podem se tornar importantes fontes de informação, quando o objetivo é a garantia da segurança hídrica e da água para consumo humano, especialmente quanto aos mananciais superficiais, mais expostos a diversos contaminantes e fontes de poluição.

6 Conclusão

Entre os principais mananciais de abastecimento do estado de São Paulo, Cascata e Guarapiranga apresentaram as concentrações mais elevadas de MIC-LR na água bruta, cuja presença é resultado da eutrofização destes mananciais. O agravamento deste quadro pode ser relacionado ao fato de estarem inseridos em áreas urbanas, pois há um maior aporte de nutrientes, além da supressão de matas ciliares e das maiores taxas de assoreamento. Todos estes fatores, aliados às crises hídricas e ao aquecimento global, têm acelerado os impactos à

qualidade e quantidade da água para consumo humano. Na presente pesquisa, o sistema Cascata foi o mais crítico em termos de concentração de MIC-LR na água bruta. Possivelmente, este local vem enfrentando outros problemas que contribuem para o aumento da densidade de cianobactérias, como baixos níveis de água, assoreamentos e poluição difusa proveniente dos diferentes usos do solo em seu entorno.

Diante das diferentes concentrações de MIC-LR esperadas na saída das respectivas ETA, a análise de riscos não-carcinogênicos associados à ingestão de MIC-LR realizada nesta pesquisa, evidenciou cenários preocupantes para o Cascata. Embora esses resultados precisem ser confirmados a partir de quantificação das concentrações de MIC-LR na água tratada, a eficiência limitada de remoção da cianotoxina é esperada nos processos de tratamento por ciclo completo. Entre os resultados desta pesquisa, os potenciais riscos ao ingerir água contaminada com a cianotoxina por um prolongado período de tempo foram confirmados pelas concentrações de MIC-LR residual acima dos VR da USEPA e OMS, principalmente o VR mais restritivo ($0,30 \mu\text{g L}^{-1}$). Tal situação deve servir como um alerta, especialmente para crianças (< 5 anos), pois muitos cenários mostraram riscos elevados do desenvolvimento de efeitos adversos à saúde (*i.e.*, $\text{QR} > 1$) devido à exposição à MIC-LR.

Já no sistema Guarapiranga, a etapa adicional de tratamento com filtração por membranas possivelmente reduziu a probabilidade de exposição à MIC-LR na água tratada para níveis toleráveis ($\text{QR} \leq 1$), gerando concentrações esperadas na água tratada dentro dos VR. Novamente, ressalta-se que as concentrações de MIC-LR na água tratada pelas ETA foram estimadas com base em faixas de eficiência de tratamento descritas na literatura. Investigações futuras devem refinar a análise com base na quantificação direta de MIC-LR residual na água tratada, por meio da obtenção de dados de monitoramento e análises laboratoriais.

Por fim, embora as informações epidemiológicas e dos efeitos adversos oriundos da exposição de longo prazo à MIC-LR ainda sejam escassas, estudos como o desta pesquisa têm o intuito de provocar reflexões e ações para a melhoria da qualidade da água para consumo humano. A deterioração da qualidade da água, especialmente dos mananciais superficiais, associada à tecnologia inadequada de tratamento podem, potencialmente, gerar riscos para crianças e adultos em relação ao consumo de água contaminada. Neste contexto, a adoção de boas práticas operacionais nas ETA, o entendimento da dinâmica e da sazonalidade dos contaminantes na água bruta, a mudança do modelo tradicional de monitoramento e controle (*i.e.*, a adoção da metodologia do PSA), bem como processos unitários na potabilização da água são alguns dos aspectos essenciais na busca pela garantia da qualidade da água e da saúde pública.

CAPÍTULO 3: BIOFILTRAÇÃO COMO ALTERNATIVA DE TRATAMENTO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE MIC-LR EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO

1 Introdução

De acordo com a *American Water Works Association* (AWWA), a biofiltração é considerada uma prática operacional de gerenciamento, manutenção e desenvolvimento de atividades biológicas nos leitos dos MF, com o objetivo de aumentar a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em filtros, conhecidos como biofiltros (*biologically active filters – BAF*), antes que a água tratada seja distribuída para consumo (BROWN *et al.*, 2016). Nestas unidades de tratamento, além das partículas coloidais presentes na água bruta, que são removidas pelos mecanismos físico-químicos de filtração comumente presentes em filtros rápidos, há também a remoção de outros contaminantes e microcontaminantes dissolvidos por meio de mecanismos de biodegradação (BASU; DHAWAN; BLACK 2016; XU, Like *et al.*, 2021).

Em filtros rápidos de ETA, o processo de remoção das partículas coloidais e posterior deposição nos grãos dos MF ocorre por meio da coexistência de, pelo menos, três mecanismos distintos: transporte, aderência e desprendimento (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Os mecanismos de transporte (*i.e.*, sedimentação, interceptação e difusão *browniana*) são responsáveis por conduzir as partículas coloidais para a superfície dos grãos, que se aderem a estes por meio dos mecanismos diversos (*i.e.*, forças de origem eletrostática, forças de *Van der Waals*, adsorção mútua e reações de hidratação). Caso estas partículas não resistam às forças de cisalhamento ao longo do MF, ocorrerá o desprendimento e transpasse das partículas na água tratada (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Ho *et al.* (2012b) sugerem a possibilidade de adaptar estes filtros rápidos para se tornarem especialmente ativos, do ponto de vista biológico, por meio da colonização de consórcios bacterianos que contribuem para a remoção de vários contaminantes (CARPENTER; HELBLING, 2017; KUMAR *et al.*, 2019; CHERNIAK *et al.*, 2022), inclusive a MIC-LR. Neste contexto, microrganismos (*i.e.*, inóculos) podem utilizar a MIC-LR como fonte de carbono (alimento) e elétrons (energia) para seu crescimento, metabolismo e reprodução, formando biofilmes no interior do BF. Após o amadurecimento dos MF, a formação de um biofilme ativo indicará o início do mecanismo de biodegradação.

A utilização de BF para a remoção de MIC-LR tem como principal vantagem a combinação dos mecanismos físico-químicos de filtração (*i.e.*, filtrando as partículas, da mesma maneira que os filtros rápidos) e biológicos de tratamento, por meio da biodegradação da

cianotoxina. Todavia, a compreensão dos melhores parâmetros operacionais para o dimensionamento desta tecnologia, bem como a sua utilização em escala real, ainda requer a compreensão das interações que ocorrem entre estes mecanismos no interior destas unidades, embora alguns países como Estados Unidos e Austrália já utilizem a biofiltração como etapa de tratamento em suas ETA (HO *et al.*, 2008; WRF, 2020).

O grande desafio desta tecnologia para o tratamento de águas contaminadas com MIC-LR está ligado ao desempenho (*i.e.*, eficiência de remoção) dos BF, o qual pode ser influenciado por diversos fatores operacionais e configurações como: tipo de camada do MF, bem como suas características granulométricas; amadurecimento dos MF; tempo de contato entre o contaminante de interesse e o MF (LIU *et al.*, 2001; BASU; DHAWAN; BLACK 2016; WRF, 2020). Além destes, fatores relacionados às taxas de aplicação superficial (TAS), à colmatação dos MF e às características da qualidade da água bruta também podem interferir na eficiência dos BF (ELEUTERIO, 2006; HALLÉ; HUCK; PELDSZUS, 2015; WRF, 2020).

Neste contexto, a presente pesquisa buscou investigar, em escala laboratorial, a influência de diferentes configurações de BF na remoção de MIC-LR, por meio da realização de ensaios em batelada com MF não amadurecidos e amadurecidos. Posteriormente, foi realizado ensaio contínuo com duração total de 60 dias e, para o BF amadurecido com melhor eficiência, foi realizado o sequenciamento do gene 16s rRNA para a análise da taxonomia do consórcio bacteriano desenvolvido no interior da unidade.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Mecanismos físico-químicos de separação de partículas coloidais em unidades de filtração rápida

As impurezas presentes em águas naturais (*i.e.*, contaminantes orgânicos e inorgânicos, microcontaminantes, dentre outros), podem apresentar diferentes características físico-químicas (*i.e.*, dimensão física, massa específica, geometria, carga superficial etc.) que tenderão a impactar o processo de tratamento. A primeira distinção está relacionada ao tamanho físico, sendo que partículas com dimensões $> 1 \mu\text{m}$ e $< 10^{-3} \mu\text{m}$ são classificadas como partículas em suspensão e dissolvidas, respectivamente. Aquelas que apresentem dimensão física entre estes diâmetros são denominadas de partículas coloidais (FERREIRA FILHO, 2020). Na etapa de clarificação da água, o processo de filtração possui papel essencial na remoção das partículas coloidais presentes. Além destas, partículas que não foram removidas nos processos anteriores tendem a ser removidas nestas unidades (FERREIRA FILHO, 2020).

A filtração de água para fins de abastecimento público é um processo de tratamento empregado desde o século 19 (BASU; DHAWAN; BLACK 2016), que consiste em uma combinação de processos físicos e químicos no qual partículas coloidais e em suspensão são removidas da fase líquida mediante sua percolação por um meio granular (FERREIRA FILHO, 2020), com alturas e granulometrias específicas. Este processo é realizado em unidades conhecidas como filtros, que retêm as impurezas da água, responsáveis por interferir nos parâmetros físicos (*e.g.*, turbidez e cor), microbiológicos (*e.g.*, coliformes totais, *Escherichia coli*, cistos de *Giardia* spp e oocistos de *Cryptosporidium* spp.) e organolépticos (*e.g.*, sabor e odor) da qualidade da água. A filtração compõe importante etapa final da clarificação em ETA que empregam o ciclo completo.

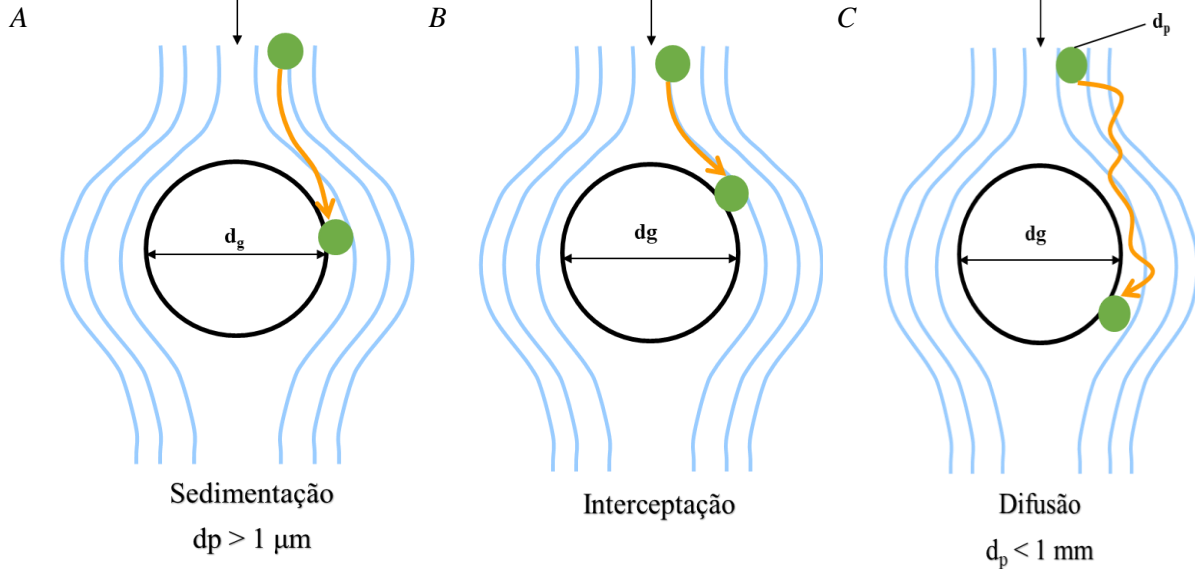
O processo de remoção das partículas coloidais e posterior deposição nos grãos dos MF envolve, pelo menos, três mecanismos distintos: transporte, aderência e desprendimento (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). O primeiro mecanismo constitui-se de fenômenos físicos e hidráulicos, enquanto os mecanismos de aderência referem-se a fenômenos químicos entre as partículas e o MF. Mecanismos de transporte são regidos pelas características do MF (*e.g.*, diâmetro e forma dos grãos, espessura e porosidade) e pela taxa de filtração, ao passo que os mecanismos de aderência são influenciados pelas características físico-químicas da água, bem como das superfícies das partículas coloidais e dos grãos do MF (BRANDT *et al.*, 2017).

É usual associar a eficiência do processo de filtração à capacidade de retenção das partículas coloidais com diâmetro (d_p) maior ou igual à dimensão física dos grãos (d_g) dos MF. De acordo com Ferreira Filho (2020), esse mecanismo de transporte e retenção de partículas coloidais, denominado ação de coar, é o mais simples de ser compreendido do ponto de vista físico, pois, uma vez que uma ou mais partículas tenham dimensões maiores que os poros do material filtrante, estas ficarão retidas superficialmente. Além deste, têm-se:

- Sedimentação (Figura 4-A): uma partícula ($d_p > 1 \mu\text{m}$) transportada em uma linha de corrente pode apresentar uma velocidade de sedimentação que possibilite sua separação desta linha, sendo posteriormente transportada para a superfície;
- Interceptação (Figura 4-B): uma partícula ($d_p > 1 \mu\text{m}$) transportada em uma linha de corrente pode entrar em contato com o grão e ficar retida em sua superfície;
- Difusão *browniana* (Figura 4-C): as moléculas da água, em razão de sua energia interna, apresentam-se em constante movimento. Uma partícula coloidal presente em meio

aquoso ($d_p < 1 \text{ mm}$), em razão de seu contínuo bombardeamento pelas moléculas de água, pode ser transportada de sua linha de corrente para a superfície do grão.

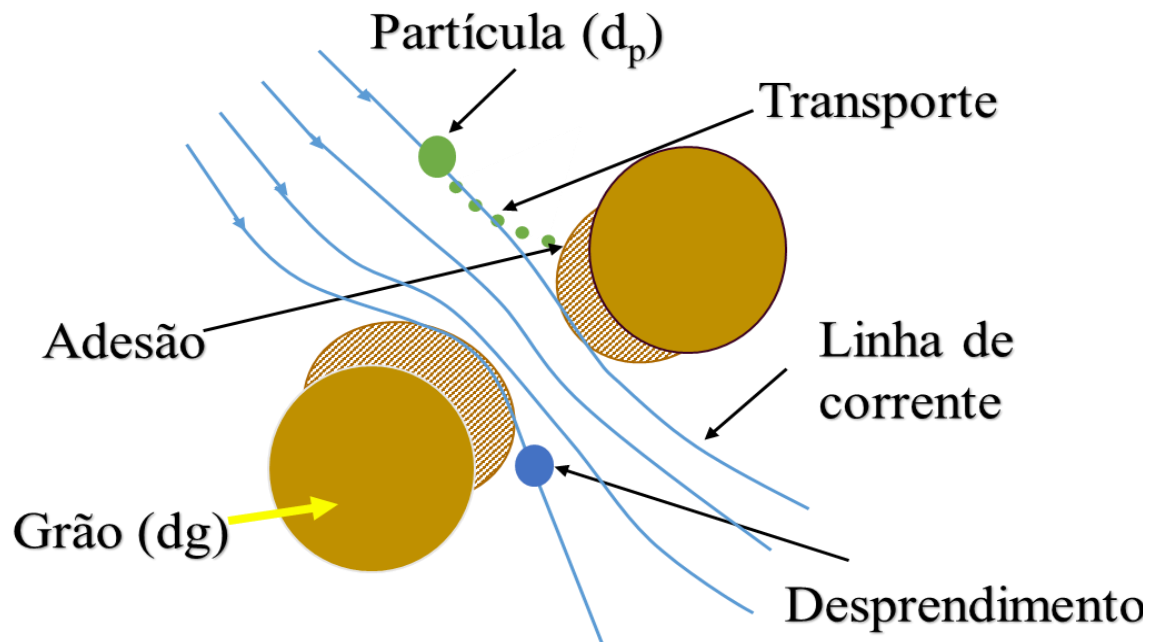
Figura 4 – Representação esquemática dos principais mecanismos de transporte que ocorrem na filtração: (A) sedimentação, (B) interceptação, e (C) difusão browniana



Fonte: Adaptado de Ferreira Filho (2020)

Como a aproximação do escoamento nas proximidades do grão tende a deformar as linhas de corrente, as partículas coloidais transportadas pela água podem se chocar com a superfície do material filtrante (Figura 5). Quando próximas à superfície do grão, forças superficiais tornam-se mais significativas, fazendo com que elas sejam capturadas e aderidas aos grãos por meio dos mecanismos de aderência, que são classificadas como: forças de origem eletrostática, forças de *Van der Waals*, adsorção mútua e reações de hidratação. A eficiência deste mecanismo depende, principalmente, das propriedades das superfícies de ambos (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). Desta maneira, mecanismos de transporte são responsáveis por conduzir tais partículas para as proximidades da superfície dos grãos, podendo permanecer aderidas a estes por meio das forças superficiais, que resistem às forças de cisalhamento resultantes das características do escoamento, ao longo do MF. Quando tais forças superam as forças de aderência, ocorre o desprendimento (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017).

Figura 5 – Representação esquemática dos mecanismos de transporte, aderência e desprendimento de partículas durante a filtração



Fonte: Adaptado de Ferreira Filho (2020) e Di Bernardo, Dantas e Voltan (2017)

O desprendimento das partículas coloidais, do ponto de vista hidráulico, é resultado de um aumento da perda de carga provocado pelo acúmulo destas nos MF. Com a elevação do nível da água e a redução da porosidade, há também o aumento da velocidade intersticial, provocando o arraste de partículas para as subcamadas inferiores do MF, até que estas sejam detectadas na água filtrada, fenômeno este conhecido como transpasse (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017). A maior ou menor perda de carga dependerá das características do MF, taxa de filtração e concentração das partículas coloidais presentes na água. Quando há perda de carga e/ou desprendimento, é necessário que a unidade seja retirada para lavagem, momento que define o encerramento da carreira de filtração (LIBÂNIO, 2010). Desta maneira, as carreiras de filtração podem ser caracterizadas como o período entre uma lavagem e outra de um filtro, sendo as perdas de carga um indicativo das condições físicas do MF.

2.2 Mecanismo de biodegradação de MIC-LR

A MIC-LR possui um tempo de vida de, aproximadamente, 4 a 14 dias em ambientes aquáticos (USEPA, 2015a) e seu decaimento natural depende de processos como diluição, adsorção a substratos ou partículas suspensas, fotodegradação e transformação biológica (GAGALA; MANKIEWICZ-BOCZEK, 2012). Na fotodegradação e na biodegradação, ocorre a redução da toxicidade de MIC-LR, convertendo-a em subprodutos menos tóxicos, enquanto

na diluição e na adsorção, a molécula se mantém, a princípio, inalterada. Contudo, o efeito da radiação solar na degradação da toxina pode ser afetado por algumas características da água (e.g., turbidez, presença de macrófitas aquáticas). Neste contexto, a degradação biológica de MIC-LR desempenha um papel importante na redução da concentração desta toxina (TSUJI *et al.*, 1995; CHEN *et al.*, 2008).

Microrganismos podem utilizar a MIC-LR como fonte de carbono (alimento) e elétrons (energia) para seu crescimento, metabolismo e reprodução, por meio de um processo enzimático. A síntese de enzimas específicas acelera o processo de quebra entre as ligações químicas da molécula da toxina, por meio de uma sequência de hidrólises das ligações peptídicas (IMANISHI *et al.*, 2005; VALLERO, 2010), que são sintetizadas pelos genes *cluster mlr* (*mlrA*, *mlrB*, *mlrC* e *mlrD*) e desempenham papel fundamental neste mecanismo sequencial (KUMAR *et al.*, 2019). O gene *mlrA* é considerado o mais importante, pois sintetiza a enzima microcistinase (EDWARDS; LAWTON, 2009; LI, J. *et al.*, 2017), responsável por linearizar a molécula cíclica de MIC-LR que será sequencialmente hidrolisada pelas enzimas *mlrB* e *mlrC*. Os subprodutos gerados são, então, transportados para o interior ou exterior da célula bacteriana por meio do gene transportador *mlrD* (BOURNE *et al.*, 1996, 2001; HO *et al.*, 2012b).

Por este processo, a MIC-LR é transformada em outros subprodutos menos tóxicos por meio de duas rotas metabólicas: o catabolismo direto (*i.e.*, a quebra da molécula de MIC-LR) e o cometabolismo (*i.e.*, utilização dos produtos da quebra da molécula da cianotoxina) (BENNER *et al.*, 2013). Como resultado, espera-se a diminuição da concentração residual de MIC-LR na água tratada e, conseqüentemente, de sua toxicidade (BENNER *et al.*, 2013; WRF, 2020).

Embora sejam limitadas as informações sobre os mecanismos bioquímicos envolvidos na conversão da MIC-LR, Bourne *et al.* (1996) e Harada *et al.* (2004) demonstraram que a biodegradação, por meio de cepas bacterianas de *Sphingomonas* sp. ACM-3962 e *Sphingomonas* sp. B9, geram subprodutos menos tóxicos. Avanços recentes nas ferramentas moleculares identificaram que cepas de gêneros como *Sphingomonas* sp., *Sphingosinicella* sp., *Arthrobacter* sp., *Brevibacterium* sp., *Rhodococcus* sp., são capazes de biodegradar diferentes cianotoxinas em um período de horas ou dias (COUSINS *et al.*, 1996; KORMAS; LYMPEROPOULOU, 2013). Desde então, outros microrganismos têm sido identificados como biodegradadores de MIC-LR, sendo a maioria pertencente ao filo Proteobacteria (Tabela 7) (MASSEY; YANG, 2020) e utilizados como inóculos em BF (DZIGA; LISZNIANSKA; WLADYKA, 2014; GONG, 2018; MANHEIM, 2019).

Tabela 7 – Principais microrganismos e famílias de microrganismos identificados como biodegradadores de MIC-LR, eficiência estimada de remoção e genes *mlr* detectados

(continua)

Classe	Cepa bacteriana ou família	<i>Mr cluster</i>	C _o MIC-LR; Fase lag (d)	Tempo de meia vida da toxina (d)	Período de biodegradação (d)	Eficiência do processo de biodegradação (%)	Referências
α – Proteobacteria	<i>Sphingomonas</i> sp. ACM – 3962	<i>mlrA</i> - <i>mlrD</i>	1.000 $\mu\text{g L}^{-1}$; 2-4	**	6	80	Jones <i>et al.</i> (1994)
			25 $\mu\text{g L}^{-1}$; NO	12	15	100	Jones e Orr (1994)
			10 $\mu\text{g L}^{-1}$; NO	4	7	100	Bourne <i>et al.</i> (1996)
	<i>Sphingomonas</i> sp. Y2	<i>mlrA</i>	20.000 $\mu\text{g L}^{-1}$; 2-4	**	6	100	Park <i>et al.</i> (2001) Maruyama <i>et al.</i> (2006);
	<i>Sphingopyxis</i> sp. LH21	<i>mlrA</i> - <i>mlrD</i>	3 $\mu\text{g L}^{-1}$; NO	1	2	100	Ho <i>et al.</i> (2007a)
10 $\mu\text{g L}^{-1}$; 2			3	4	100	Ho <i>et al.</i> (2007b)	
25 $\mu\text{g L}^{-1}$; 2			> 10	12	100	Ho e Newcombe (2007)	
<i>Novosphingobium</i> sp. THN1	<i>mlrA</i> - <i>mlrD</i>	1.400 $\mu\text{g L}^{-1}$; 1	**	3	100	Jiang <i>et al.</i> (2011)	
<i>Sphingopyxis</i> sp. m6	<i>mlrA</i> - <i>mlrB</i> - <i>mlrC</i> - <i>mlrD</i> -	1-50 $\mu\text{g L}^{-1}$; 0	**	4	99	Ding <i>et al.</i> (2018)	
β – Proteobacteria	<i>Ralstonia solanacearum</i>	<i>mlrA</i> - <i>mlrD</i>	29.500 $\mu\text{g L}^{-1}$; NO	**	1	100	Yan <i>et al.</i> (2004);
			25.000 $\mu\text{g L}^{-1}$; 1	2	3	100	Zhang <i>et al.</i> (2011)
	<i>Burkholderia</i> sp.	**	30 $\mu\text{g L}^{-1}$; 1	**	15	100	Lemes <i>et al.</i> (2008)

Tabela 7 – Principais microrganismos e famílias de microrganismos identificados como biodegradadores de MIC-LR, eficiência estimada de remoção e genes *mlr* detectados

(continuação)

Classe	Cepa bacteriana ou família	<i>Mlr cluster</i>	C _o MIC-LR; Fase lag (d)	Tempo de meia vida da toxina (d)	Período de biodegradação (d)	Eficiência do processo de biodegradação (%)	Referências
β – Proteobacteria	<i>Acinetobacter</i> sp.	**	6 µg L ⁻¹ ; NO	**	5	100	Li e Pan (2014)
	<i>Methylobacillus</i> sp. J10	**	3.500 µg L ⁻¹ ; NO	**	1	100	Hu <i>et al.</i> (2009)
	Comamonadacea	**	20 µg L ⁻¹ ; 4 100 µg L ⁻¹ ; 3	**	10 7	96 90	Malta (2018)
γ – Proteobacteria	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	**	50.000 µg L ⁻¹ ; 3 1 µg L ⁻¹ ; NO	** > 15	28 24	100 100	Takenaka e Watanabe (1997); Ramani <i>et al.</i> (2012)
	<i>Morganella morganii</i>	**	20 µg L ⁻¹ ; 1	6	9	100	Eleuterio e Batista (2010)
Actinobacteria	<i>Arthrobacter</i> sp., <i>Brevibacterium</i> sp., <i>Rhodococcus</i> sp.	**	5 µg L ⁻¹ ; NO 5 µg L ⁻¹ ; 1	** **	3 3	100 100	Manage <i>et al.</i> (2009) Lawton <i>et al.</i> (2011)
	<i>Microbacterium</i> sp.	**	250 µg L ⁻¹ ; 1	**	3	74	Ramani <i>et al.</i> (2012)
	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	**	6 µg L ⁻¹ ; NO	**	5	100	Idroos, Silva e Manage (2017)
	<i>Morganella morganii</i>	**	100 µg L ⁻¹ ; NO	**	6	50	Eleuterio e Batista (2010)

Tabela 7 – Principais microrganismos e famílias de microrganismos identificados como biodegradadores de MIC-LR, eficiência estimada de remoção e genes *mlr* detectados

							(conclusão)
Classe	Cepa bacteriana ou família	<i>Mr cluster</i>	C ₀ MIC-LR; Fase lag (d)	Tempo de meia vida da toxina (d)	Período de biodegradação (d)	Eficiência do processo de biodegradação (%)	Referências
Bacilli	<i>Bacillus</i> sp. EMB	**	2.150 µg L ⁻¹ ; NO	18 h	1	100	Hu <i>et al.</i> (2012)
	<i>Brevibacillus brevis</i>	**	10 µg mL ⁻¹ ; NO	**	2	90	Krishnan, Zhang e Mou (2018)
	<i>Bacillus</i> sp.	**	220 µg L ⁻¹ ; NO 100 µg L ⁻¹ ; 1	2 4	12 8	100 100	Kansole e Lin (2016)

Fonte: Elaborado pela autora

Nota:

NO = Fase lag (fase de adaptação dos microrganismos expostos à MIC-LR) não observada;

d = dias;

h = horas;

C₀ = concentração inicial;

**não foi abordado no artigo

Malta (2018) avaliou a eficiência de biodegradação de duas diferentes comunidades bacterianas: aquelas provenientes da saída de filtros rápidos de uma ETA *versus* aquelas previamente expostas à MIC-LR (*i.e.*, inóculo extrato bruto). Além das elevadas eficiências de remoção, foram observadas poucas diferenças de desempenho entre os dois inóculos (99% e 97% de remoção da concentração inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR). Estes resultados indicaram que os próprios microrganismos presentes nas unidades de tratamento de uma ETA podem atuar como importantes inóculos em BF.

2.3 Tecnologias de filtração rápida e biofiltração

Unidades de filtração podem ser projetadas como filtros lentos ou rápidos. Devido à baixa taxa de filtração ($\leq 6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) (ABNT, 1992), os filtros lentos permitem que sejam desenvolvidos biofilmes (camadas biológicas constituídas por microrganismos que crescem entre a água e um substrato sólido) (WRF, 2020), contribuindo para o polimento da água tratada e, entre outros benefícios, para a remoção de cianotoxinas (KEIJOLA *et al.*, 1988; PEREIRA *et al.*, 2012; TERIN; SABOGAL-PAZ, 2019). Já os filtros rápidos, que podem ser de camada simples (areia ou antracito) ou dupla (antracito+areia), são operados com fluxo ascendente ou descendente e possuem taxas de filtração típicas de 180 (camada simples) a $360 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (dupla camada) (ABNT, 1992).

Usualmente, em filtros rápidos de ETA, os MF mais utilizados são a areia e o antracito, cujas características granulométricas devem estar em conformidade com a NBR 12216:1992 – Projeto de Estações de Tratamento de Água (ABNT, 1992). A utilização de duplas camadas, com o acréscimo de antracito sobre as camadas de areia, torna-se uma alternativa na modernização de ETA de ciclo completo, com benefícios esperados principalmente na remoção de cianotoxinas e microcontaminantes (GARCÍA-ÁVILA *et al.*, 2020; CHERNIAK *et al.*, 2022). Este tipo de combinação pode aumentar a capacidade da ETA em produzir água de qualidade e pode ser especialmente conveniente naquelas com restrições de espaço físico para ampliação de suas estruturas de tratamento (DROGUI *et al.*, 2012).

O carvão mineral é a matéria-prima para a produção do carvão antracito e ativado (*i.e.*, CAP e CAG). A principal diferença refere-se à etapa adicional de oxidação, na qual ocorrerá um aumento da área superficial do carvão ativado, além de conferir diferentes grupamentos químicos a sua superfície (BONG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022). Em ETA que empregam tecnologias avançadas, a utilização de filtros preenchidos com CAG tem demonstrado elevada eficiência de remoção de MIC-LR, que pode variar entre 55 a 98% (NEWCOMBE; HO; CAPELO NETO, 2021; XU, Wei *et al.*, 2021), sendo esta tecnologia uma grande concorrente

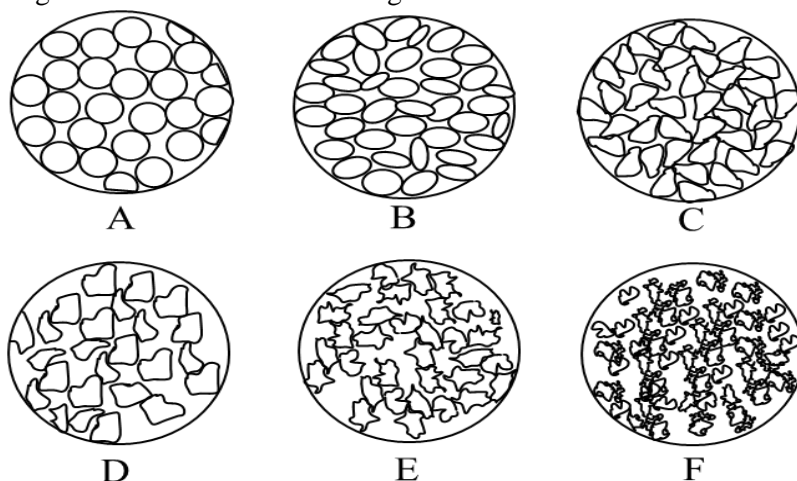
da filtração por membranas. Por outro lado, por não ser submetido ao processo de oxidação, em carvão antracito serão menores as formações de micro, meso e macroporos, característicos dos carvões ativados.

No Brasil, filtros rápidos são constituídos quase que exclusivamente de camadas simples de areia, com ainda poucos casos com dupla camada de antracito e areia. Estes materiais filtrantes apresentam algumas propriedades físicas que são importantes na hidráulica do processo de filtração como, por exemplo, seus valores de massa específica, área superficial específica e disposição de seus vazios intergranulares (FERREIRA FILHO, 2020). Geralmente, o tamanho e a distribuição dos grãos são obtidos por meio de ensaios de distribuição granulométrica do material granular, que resultam em parâmetros de caracterização do material filtrante como, por exemplo, o tamanho dos grãos ($D_{máx}$ e $D_{mín}$), tamanho efetivo (D_{10}), coeficiente de uniformidade (Cu), forma e geometria dos grãos, porosidade (ϵ) e dureza dos grãos.

Dentre todos os parâmetros, o tamanho e a distribuição dos grãos, a esfericidade e a porosidade são os mais importantes, pois afetam as carreiras e taxas de filtração. Por não serem esferas perfeitas, as irregularidades geométricas dos grãos de areia e antracito estão relacionadas ao coeficiente de uniformidade, que irá refletir no tamanho e distribuição dos grãos ao longo do leito filtrante. Por sua vez, ao se dividir a área superficial de uma esfera perfeita de igual volume da partícula pela área superficial da partícula, tem-se o coeficiente de esfericidade. Quando mais próximo do valor igual a um, mais esférico tende a ser o grão, ao passo que grãos mais irregulares podem ter coeficientes de 0,4 a 0,8. Quando estes materiais são dispostos no interior do filtro, apresentam vazios intergranulares que são quantificados pelo parâmetro ϵ (FERREIRA FILHO, 2020). A Figura 6 mostra as distintas formas dos grãos de areia inseridos em um círculo, de acordo com os valores da Tabela 8 (FAIR; GEYER; OKUN, 1968).

Usualmente, as especificações das características granulométricas já são informadas pelos fabricantes e devem atender aos valores especificados pelo comprador (*e.g.*, D_{10} , coeficiente de uniformidade) (ABNT, 2016). Tais especificações se dão por meio de uma série de ensaios granulométricos. Quando as informações não estão disponíveis, especificações básicas podem ser consultadas na NBR 12216 (ABNT, 1992). A Figura 7 mostra exemplos de areia e antracito comumente utilizados em filtros rápidos. Características como porosidade, grande área superficial e presença de microporos, fazem do antracito uma alternativa para compor duplas camadas de filtração, demonstrando bom desempenho na remoção de MIC-LR da água bruta por meio dos mecanismos físico-químicos de filtração (DROGUI *et al.*, 2012; GREENSTEIN *et al.*, 2018).

Figura 6 – Distintas formas dos grãos de areia vistas em um círculo



Fonte: Adaptado de Fair, Geyer e Okun (1968) e Di Bernardo, Dantas e Voltan (2017)

Figura 7 – Exemplos de (A) areia fina (granulometria 0,5 mm), (B) areia média (granulometria 0,6 mm) e (C) antracito (granulometria de 1,0 mm)



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 8 – Valores do coeficiente de esfericidade, fator de forma e porosidade em função da forma dos grãos de areia

Forma do grão	Coeficiente de esfericidade (Ce)	Fator de forma (FF)	Porosidade (ϵ)
Esférico (A)	1,00	6,0	0,38
Arredondado (B)	0,98	6,1	0,38
Desgastado (C)	0,94	6,4	0,39
Agudo (D)	0,81	7,4	0,40
Angular (E)	0,78	7,7	0,43
Triturado (F)	$\leq 0,70$	8,5	0,48

Fonte: Adaptado de Fair, Geyer e Okun (1968) e Di Bernardo, Dantas e Voltan (2017)

Como alternativa para melhorar o desempenho da filtração, Ho *et al.* (2012b) e Zhang, S. *et al.* (2017) sugeriram a possibilidade de adaptar os filtros rápidos empregados nas ETA para se tornarem especialmente ativos, do ponto de vista biológico, por meio da colonização de consórcios bacterianos que contribuem para a remoção de vários contaminantes e microcontaminantes da água. Entre eles, destacam-se patógenos (*i.e.*, protozoários, vírus, helmintos e bactérias), metabólitos secundários de cianobactérias (*i.e.*, MIB, geosmina e cianotoxinas), compostos orgânicos naturais, amônia, nitrogênio, subprodutos da desinfecção (*e.g.*, THMs), além de metais (*e.g.*, ferro, manganês) e outros microcontaminantes (*e.g.*, pesticidas, disruptores endócrinos, entre outros) (CARPENTER; HELBLING, 2017; ZHANG, S. *et al.*, 2017; GREENSTEIN *et al.*, 2018; AMPIAW; YAQUB; LEE; 2019; MAURYA; SINGH; KUMAR, 2020; XU, Like *et al.*, 2021).

A utilização BF para a remoção de cianotoxinas tem como principal vantagem a combinação dos mecanismos físico-químicos de filtração (*i.e.*, filtrando as partículas, da mesma maneira que os filtros rápidos) e biológicos de tratamento. Os BF também podem ser projetados como filtros rápidos ou lentos, preenchidos com diferentes MF e escoamento descendente ou ascendente. O objetivo principal é permitir que consórcios bacterianos potencialmente degradadores do contaminante-alvo consigam aderir aos grãos do MF e formar biofilmes maduros e ativos. Ressalta-se que estas unidades devem anteceder a etapa de desinfecção, pois desinfetantes (*e.g.*, cloro, ozônio, entre outros) diminuem o seu desempenho em função da inativação dos microrganismos (MANHEIM, 2019).

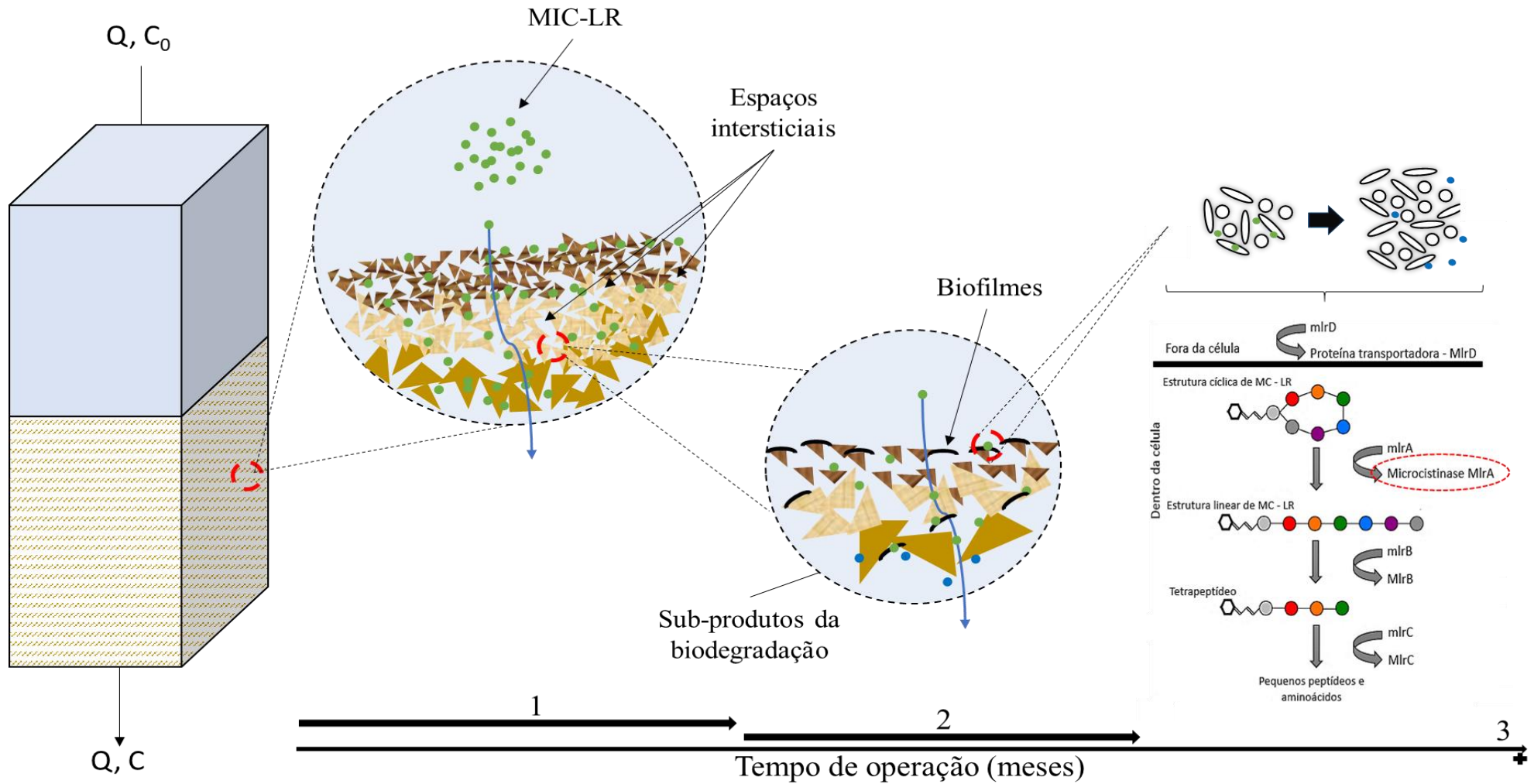
Embora os BF contribuam para a melhor qualidade da água tratada, é importante que sejam mantidas condições para o seu amadurecimento (*i.e.*, o potencial para a formação de biofilme) durante a sua operação, tais como a presença de microrganismos capazes de biodegradar o (s) contaminante (s) de interesse, além de efetiva colonização e aderência destes microrganismos ao MF, a fim de que possam desenvolver biofilmes ativos capazes de realizar os processos de biodegradação (NEWCOMBE; HO; CAPELO NETO, 2021). Inicialmente, os principais processos que prevalecem e auxiliam a formação do biofilme são: o impacto inicial entre os coloides bacterianos e os grãos dos MF; a ação hidrodinâmica; intercepção; difusão; sedimentação e os mecanismos de aderência (*i.e.*, forças de *Van Der Waals* ou interações químicas de superfície) (Figura 8-1) (O'MELIA; STUMM, 1967; HUISMAN; WOOD, 1974; MANHEIM, 2019).

À medida que a água flui pelo MF, os microrganismos aderem à superfície do meio e o colonizam gradativamente. Com os BF amadurecidos e a colonização pelos microrganismos inicia-se, gradativamente, o processo de biodegradação na unidade de tratamento. Nas fases

que antecedem o amadurecimento, à medida que a água passa pelos MF fornecendo fontes de energia (*i.e.*, compostos orgânicos e inorgânicos) e oxigênio (*i.e.*, processo aeróbio), algumas bactérias aderem à superfície destes meios (ELHADIDY *et al.*, 2016), aumentando a sua biomassa e formando os biofilmes (Figura 8-2). Esta fase pode levar semanas ou meses (GREENSTEIN *et al.*, 2018), até que haja a devida aderência dos microrganismos.

Após o amadurecimento dos MF, com a conseqüente formação de um biofilme ativo, inicia-se o processo de biodegradação (Figura 8-3). Os tipos de microrganismos que irão colonizar os BF dependerão de uma série de fatores como, por exemplo, características da água bruta e tipo de contaminante a ser removido nestas unidades (BROWN *et al.*, 2016).

Figura 8 – Etapas de amadurecimento no interior de BF: (1) mecanismos físicos de filtração; (2) aderência e crescimento do biofilme ativo no meio filtrante e (3) aumento do processo de biodegradação nos BF após período de amadurecimento e operação da unidade



Fonte: Elaborado pela autora

Nota: Q = vazão; C_0 e C referem-se à concentração inicial e residual de MIC-LR, respectivamente

2.4 Parâmetros de projeto para a remoção de microcistina-LR em biofiltros

Além dos parâmetros inerentes às características das partículas coloidais e do MF, ressalta-se que o funcionamento dos BF também depende de sua configuração de projeto, que possibilitará o alcance de diferentes eficiências de tratamento, para um determinado contaminante. Assim como em filtros rápidos (*e.g.*, colmatção dos MF, retrolavagem, transpasse de partículas, entre outros) (NIEMINSKI; PERRY, 2015), devem-se considerar, também, condições para que sejam desenvolvidos biofilmes ativos no interior destas unidades (CHAUDHARY *et al.*, 2003).

Será durante a fase de amadurecimento, que pode variar de dias (KUMAR *et al.*, 2020) a meses (SOMDEE *et al.*, 2013), que ocorrerá o início dos metabolismos e cometabolismos entre os consórcios bacterianos. A duração desta fase será influenciada por condições como a temperatura, a retrolavagem e a qualidade da água bruta, dentre outros (THIEL *et al.*, 2006; EMELKO *et al.*, 2006; BASU; DHAWAN; BLACK 2016), pois esses fatores podem vir a interferir no desenvolvimento do biofilme ativo. Além destes aspectos, a composição e granulometria dos MF irão influenciar neste processo, uma vez que o mecanismo principal não é apenas físico-químico, mas também biológico. Tais características precisam oferecer uma superfície adequada para o crescimento do consórcio bacteriano, além de manter um biofilme aderido e protegido contra ações de cisalhamento e desprendimento (CHAUDHARY *et al.*, 2003; GONG, 2018).

Outro fator é a grande variação do consórcio bacteriano durante a operação, uma vez que a diversidade e a taxonomia das populações dependem das condições ambientais e características da água (*i.e.* temperatura, pH, teor de nutrientes disponíveis) (HO *et al.*, 2012c). Muitas pesquisas têm investigado a capacidade de biodegradação de algumas cepas bacterianas (MOU *et al.*, 2013; LI, J. *et al.*, 2017; OH; HAMMES; LIU, 2018). Vallero (2010) relata a existência de uma fase *lag* (ou fase de adaptação) na qual os microrganismos se adaptam às condições do meio em que estão inseridos, fase esta que pode durar de dois a quatro dias, dependendo dos inóculos e das condições experimentais (COUSINS *et al.*, 1996; MALTA, 2018; KUMAR *et al.*, 2019).

Ressalta-se que aclimatação do consórcio bacteriano é diferente do amadurecimento dos MF. No primeiro (*i.e.*, compreende a fase de adaptação), os microrganismos utilizados como inóculos se desenvolvem no interior dos BF, em maior ou menor grau, de acordo com as características da água e fontes de nutrientes disponíveis (*e.g.*, presença/ausência de compostos de fácil assimilação, maior e/ou menor presença de substâncias recalcitrantes, dentre outros).

Com condições favoráveis, haverá um acelerado metabolismo e crescimento bacteriano, com consequente diminuição do contaminante utilizado como “alimento” (*i.e.*, MIC-LR), possibilitando a formação dos biofilmes.

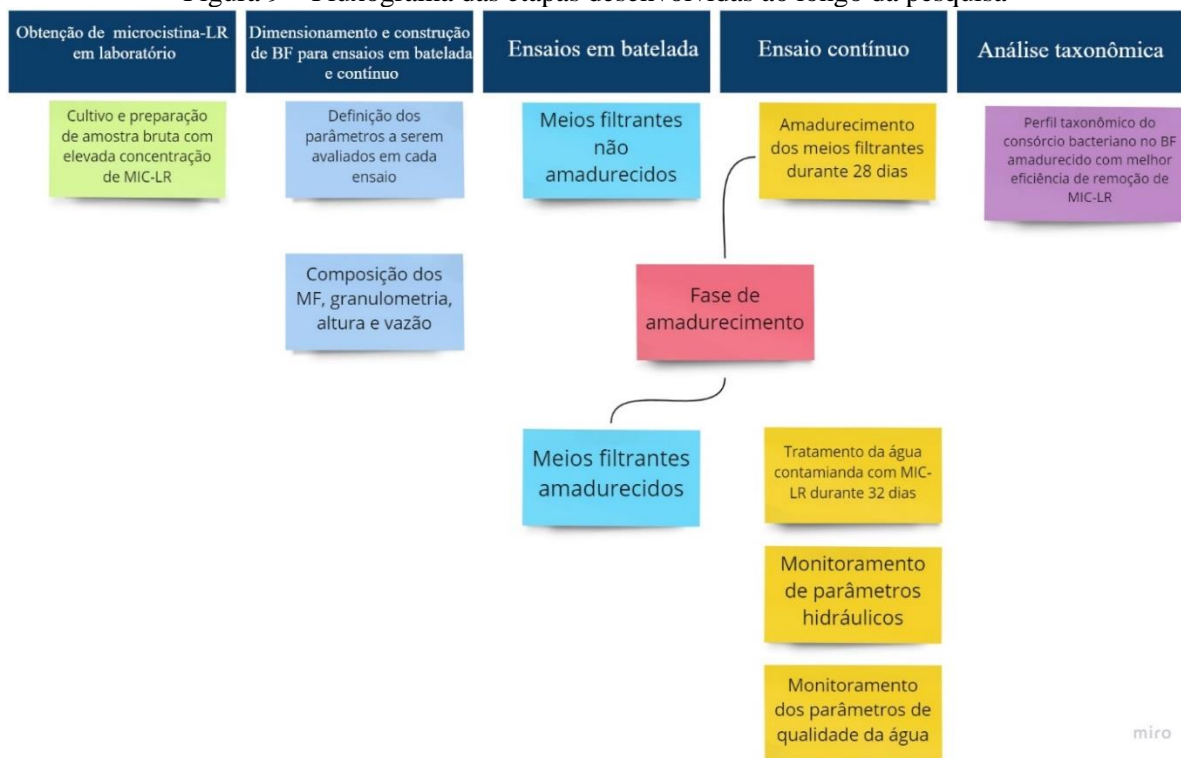
Além da complexidade dos mecanismos de biodegradação que ocorrem no interior dos BF e que dependem de uma série de fatores não diretamente controláveis como, por exemplo, a variação sazonal da qualidade da água bruta (HALLÉ; HUCK; PELDSZUS, 2015; BASU; DHAWAN; BLACK 2016; GARCÍA-ÁVILA *et al.*, 2020), outro parâmetro que influencia o amadurecimento é a temperatura. Como o processo de biodegradação que ocorre no interior de BF é usualmente aeróbio, o consórcio bacteriano utiliza o oxigênio como receptor de elétrons e a MON presente no meio como fonte de carbono e nutrientes para as suas reações químicas metabólicas (METCALF; EDDY, 2016). Estas reações, por sua vez, serão influenciadas pela temperatura (WRF, 2020). Segundo Hallé, Huck e Peldszus (2015) e Vanderley *et al.* (2021), as melhores faixas para o processo variam entre 25 e 30°C. Em faixas < 20 °C ou > 30 °C, é possível que haja algum tipo de comprometimento na biodegradação de MIC-LR, em decorrência da redução da atividade metabólica ou inativação dos microrganismos (DZIALLAS; GROSSART, 2011; HO; NEWCOMBE, 2007).

A 5 °C, os BF preenchidos com areia de Moll *et al.* (1999) tiveram uma redução de 42% das suas eficiências de remoção de MON, quando comparados aos resultados obtidos nas temperaturas de 20 e 35 °C. Ho (2007b) demonstrou que temperaturas diferentes (10 e 20°C) influenciaram na eficiência de biodegradação de MIC-LR, sendo os melhores resultados para temperaturas acima de 20 ± 1 °C, devido ao aumento da atividade metabólica dos microrganismos.

3 Material e Métodos

A Figura 9 e o Quadro 3 resumem as principais etapas conduzidas neste capítulo, que serão abordadas com maiores detalhes nos tópicos 3.1 a 3.6.

Figura 9 – Fluxograma das etapas desenvolvidas ao longo da pesquisa



Fonte: Elaborado pela autora

Quadro 3 – Resumo descritivo das principais etapas desenvolvidas ao longo da pesquisa

Procedimento	Descrição	Subitem do Material e Métodos com maiores detalhes
Obtenção de microcistina-LR em laboratório	Preparo do extrato bruto contendo elevada concentração de MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3.1
Dimensionamento e construção de BF para ensaios em batelada e contínuo	Definição dos volumes para os ensaios, preparo dos meios filtrantes, vazões de alimentação e taxas de filtração	3.2
Ensaios em batelada com MF não amadurecidos	Avaliação da eficiência de remoção de MIC-LR pelos BF preenchidos com diferentes MF e tempos de contato.	3.2.1
Ensaios em batelada com MF amadurecidos	Avaliação da eficiência de remoção de MIC-LR pelos BF preenchidos com meios filtrantes amadurecidos e diferentes inóculos de microrganismos	3.2.2
Ensaio contínuo	Avaliação da eficiência de remoção de MIC-LR pelos BF sob diferentes configurações. Além disto, procedimentos de manutenção e retrolavagem dos BF, bem como avaliação das carreiras de filtração	3.3
Análise taxonômica dos microrganismos	Identificação dos microrganismos presentes no BF amadurecido que obteve melhor eficiência de remoção de MIC-LR durante o ensaio contínuo	3.4

Fonte: Elaborado pela autora

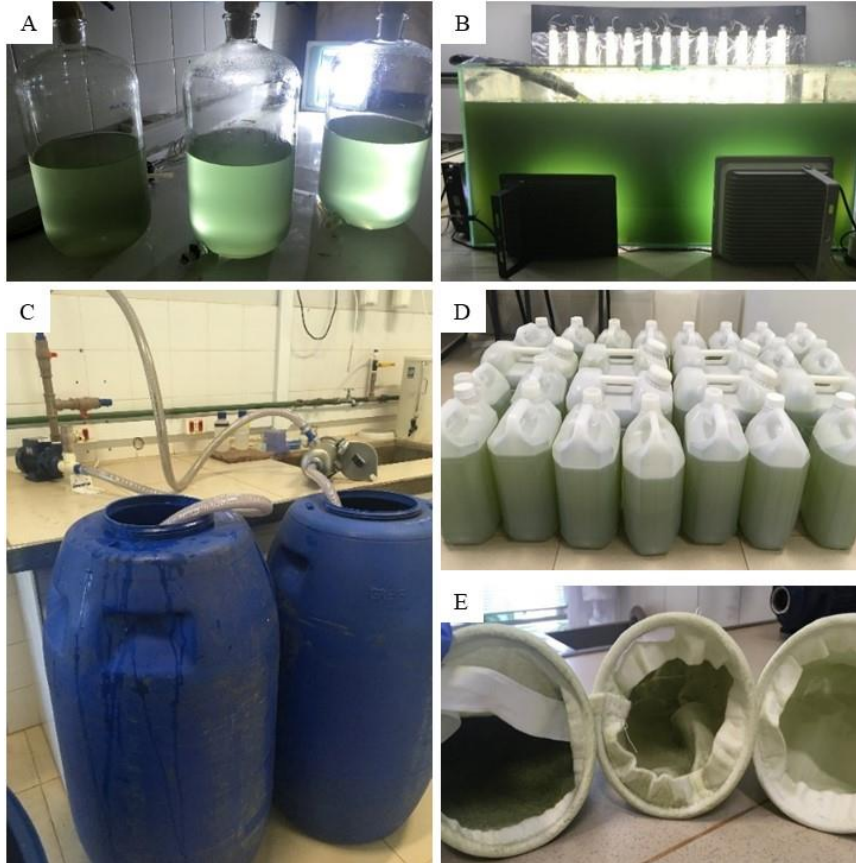
3.1 Preparação do extrato bruto com elevada concentração de microcistina-LR

Para avaliar o desempenho dos BF, foi utilizada água de estudo com concentração elevada de MIC-LR. Para isto, foi realizado cultivo da cepa de *Microcystis aeruginosa* em laboratório, seguindo as condições propostas por Ortolan (2016) e Sonobe (2018), cultivada em um aquário de 200 L (Figura 10) sob as seguintes condições:

- 1) Meio WC, fotoperíodo de 12 horas, $60 \mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e pH 8,0;
- 2) Repiques a cada 15 dias para o crescimento gradativo da cepa, com 10% de inóculo;
- 3) Condições axênicas mantidas até o volume de 5 L (Figura 10-A), após o qual o cultivo foi transferido para o aquário (Figura 10-B) em condições não axênicas. Após 30 dias, a cultura foi submetida, por três vezes, a um processo de congelamento e descongelamento, para romper as células de cianobactérias (TÖRÖKNÉ *et al.*, 2004; YILMAZ *et al.*, 2008) e liberar a cianotoxina, produzindo o extrato bruto de MIC-LR;
- 4) O extrato da cianotoxina passou por uma sequência de três filtrações em bomba centrífuga (Eletroplas – Modelo ICS-50B) e um filtro tipo bolsa (Figura 10-C) (Technical Filter – linha F-COST), com elementos filtrantes de poliéster com abertura de $1\mu\text{m}$ (Figura 10-D) obtendo, ao final, o extrato bruto.

A cianobactéria *Microcystis aeruginosa* foi registrada no banco de dados do “Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado” (SisGen) sob o código A4389DB. O método de quantificação pelo ELISA foi utilizado para a determinação da concentração final da toxina presente no extrato bruto, cujo valor obtido foi de $679 \mu\text{g L}^{-1}$. Após este procedimento, o extrato bruto foi acondicionado em bombonas plásticas de 5 L, congeladas e armazenadas em *freezer* para posterior utilização nos ensaios laboratoriais (Figura 10-E). Para os ensaios em batelada e contínuo, foi estabelecido que a concentração inicial de MIC-LR seria de, aproximadamente, $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Tal valor foi baseado na maior concentração da cianotoxina obtida no levantamento realizado no Capítulo 2, item 4.1, em mananciais superficiais do estado de São Paulo.

Figura 10 – Etapas do processo de obtenção do extrato bruto com elevada concentração de MIC-LR em laboratório: (A) Repique de *Microcystis aeruginosa* para o volume de 5 L; (B) cultivo da cepa em aquário de 200 L por um período de 30 d; (C) sistema de filtração para a separação da fração dissolvida da cianotoxina e obtenção do extrato bruto; (D) biomassa retida nos filtros da bag com abertura de 1 μ m e (E) armazenamento do extrato bruto de MIC-LR



Fonte: Elaborado pela autora

3.2 Desempenho dos biofiltros para remoção de microcistina-LR em ensaios em batelada

Colunas cilíndricas de acrílico transparente, com diâmetro interno de 19 mm e altura de 1,00 m, foram adaptadas a BF com fluxo descendente, preenchidos com 40 cm (altura total) dos seguintes MF: areia (BF Areia), antracito (BF Antracito) e antracito+areia (BF Antracito+Areia). Os MF foram previamente lavados com água deionizada para a remoção de qualquer resíduo que estivesse a eles aderido. O material foi agitado manualmente em um *becker* de vidro por cerca de 1 min para o desprendimento de impurezas e partículas. Após cerca de 20 s de decantação, a água de lavagem era descartada e se repetia o processo, até que a água ficasse límpida. Após este procedimento, os meios filtrantes foram secos em estufa por 24 h para sua esterilização.

A montagem dos BF foi iniciada pela introdução dos materiais granulares, cujas especificações granulométricas para a areia foram as mesmas adotadas em filtros rápidos de uma ETA [Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) São Carlos – coordenadas

geográficas: 22°00'39'' S e 47°53'55'' W], com tamanho efetivo dos grãos de 0,50 a 0,55 mm e coeficiente de uniformidade de 1,3 a 1,5. Já para o antracito, adotou-se tamanho efetivo de 0,80 a 1,0 mm e coeficiente de uniformidade < 1,0, de acordo com as especificações da NBR 12216 (ABNT, 1992) e do fabricante (LOJA ERA AMBIENTAL, 2020).

Com auxílio de uma trena metálica, as subcamadas dos MF foram demarcadas e preenchidas da seguinte maneira: colunas de BF com camada única de areia foram preenchidas cuidadosamente com 20 cm de pedregulho grosso na camada inferior, 10 cm de areia grossa na camada do meio e 10 cm de areia fina na camada superior; 40 cm de antracito preencheram colunas que continham apenas camada única deste material filtrante e, para colunas com dupla camada, 6 cm de areia pedregulho grosso na camada inferior, 4 cm de areia grossa na camada do meio e 30 cm de antracito na camada superior.

Após a introdução dos materiais nas colunas, eles foram lavados novamente com água deionizada para garantir que a saída não apresentasse impurezas que conferissem cor e turbidez à água dos BF, além de impedir a formação de bolsões de ar ao longo do MF. Na saída dos BF, foram acopladas válvulas tipo agulha rosca e mangueiras de silicone para a retirada das amostras de água tratada. Com os BF montados, inicialmente foi realizado um teste para a definição do volume afluente para os ensaios. Com as válvulas fechadas, os BF foram preenchidos lentamente com 50 mL de água deionizada até a altura de 40 cm. Em seguida, abriam-se as válvulas e a água era coletada em provetas graduadas, para a verificação do volume efluente. Tal procedimento foi repetido por quatro vezes, resultando nos volumes afluentes de 30 mL (BF Areia) e 35 mL (BF Antracito e BF Antracito+Areia), que foram utilizados para os ensaios.

Nestes ensaios, três configurações de BF (*i.e.*, BF Areia, BF Antracito e BF Antracito+Areia) foram avaliadas em relação às suas eficiências para remoção de MIC-LR de água contendo $C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ da cianotoxina. Foram considerados, na análise, parâmetros operacionais como tempo de contato (t_c) e características granulométricas dos MF. Além disso, foram testadas duas condições dos MF: não amadurecidos (item 3.2.1) e amadurecidos (3.2.2). Isso permitiu realizar algumas inferências acerca da eficiência dos BF em função dos possíveis mecanismos físico-químicos ou biológicos responsáveis pela filtração.

Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, com duração total de 3,5 h cada um. Em cada alimentação, o t_c estabelecido foi de 30 min entre os MF e a MIC-LR (*i.e.*, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 min). Após 30 min, a água efluente de cada coluna foi coletada em tubos *falcon* de 100 mL, armazenada em *freezer* até o final do ensaio, para posterior análise da

concentração residual de MIC-LR pelo método de quantificação ELISA. Para cada BF, a eficiência de remoção (E) foi obtida pela Equação 1:

$$E = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Em que,

E: Eficiência de remoção de MIC-LR (%);

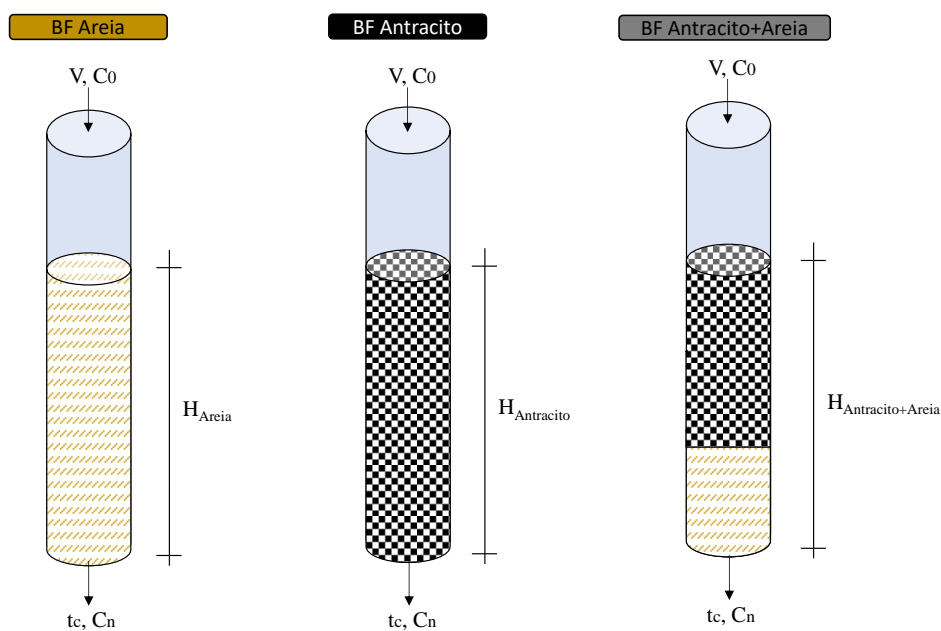
C: Concentração residual de MIC-LR ($\mu\text{g L}^{-1}$) na água tratada;

C_0 : Concentração inicial de MIC-LR na água de estudo.

3.2.1 Ensaio em batelada com meios filtrantes não amadurecidos

Para avaliar a influência dos mecanismos físico-químicos de filtração na eficiência de remoção de MIC-LR durante os t_c , três BF foram preenchidos com diferentes características granulométricas de seus MF e camadas. A Figura 11 demonstra o esquema do ensaio realizado com MF não amadurecidos. Apenas o ensaio com MF não amadurecidos foi realizado em réplicas.

Figura 11 – Esquema do ensaio em batelada com meios filtrantes não amadurecidos nos BF Areia, BF Antracito e BF Antracito+Areia



Fonte: Elaborado pela autora

Nota: V= volume afluente; $C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR; t_c = tempo de contato de 30 min e C_n = concentração residual de MIC-LR

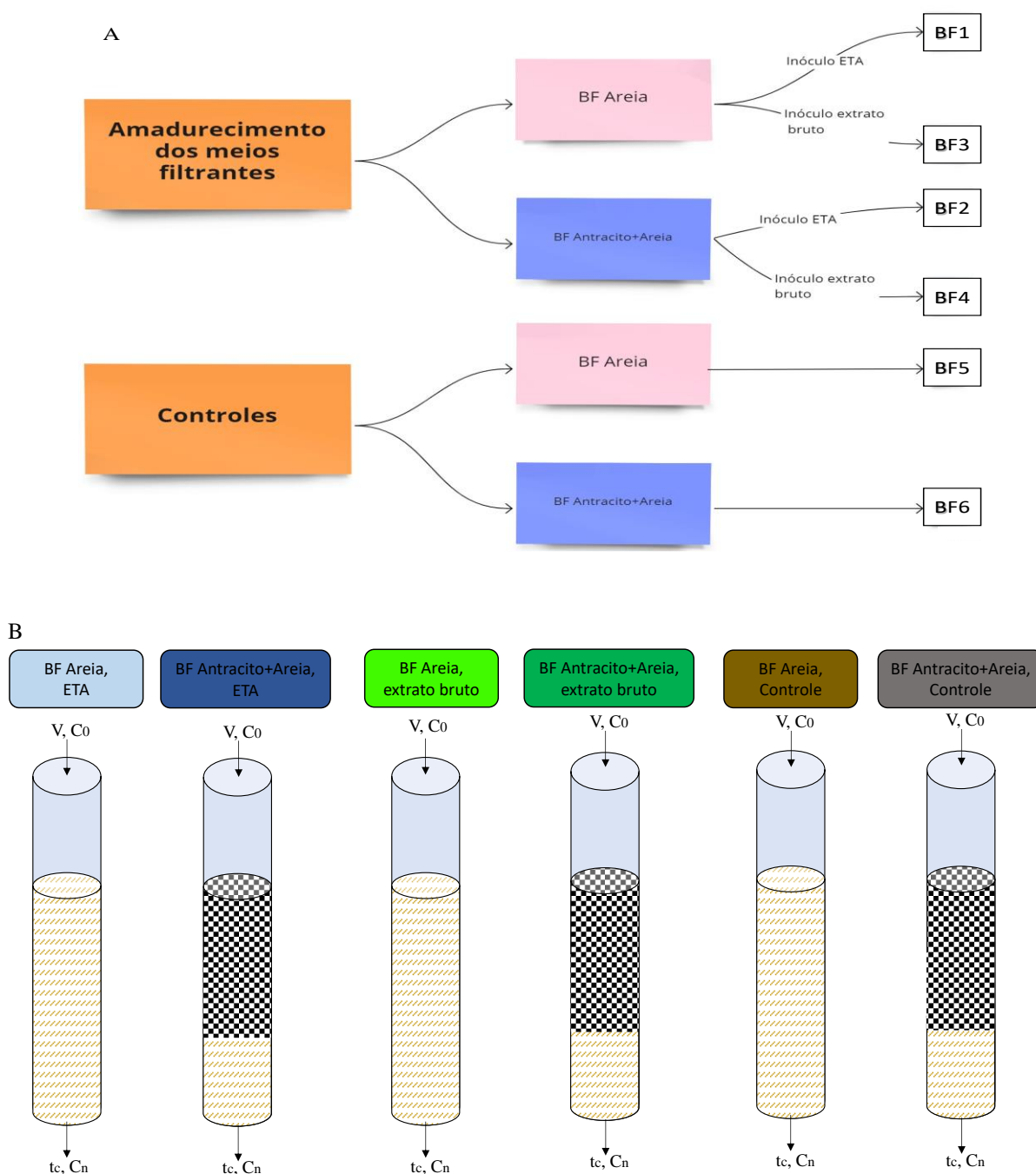
3.2.2 Ensaio em batelada com meios filtrantes amadurecidos

Para este ensaio, seis configurações diferentes de BF foram avaliadas com relação à eficiência de remoção de MIC-LR, após amadurecimento de seus MF. Para isto, três BF foram preenchidos com camada única de areia (BF1, 3 e 5) e três, com dupla camada de antracito+areia (BF2, 4 e 6) e as variáveis consideradas foram: características granulométricas dos MF, camadas, t_c , tipo de inóculo e amadurecimento.

Para o amadurecimento dos MF, nos BF1 e 2 foi recirculada água proveniente da saída de filtro rápido de uma ETA e seus microrganismos associados (água pós-filtração coletada na ETA SAAE - São Carlos, antes da etapa de desinfecção) (*i.e.*, denominado “inóculo ETA”). Já nos BF3 e 4, foi recirculado o próprio extrato bruto (*i.e.*, denominado “inóculo extrato bruto”). Nos BF5 e 6, que serviram como controle, foi recirculada apenas água deionizada isenta de microrganismos. A fase de amadurecimento durou 25 dias e foram recirculados, em cada caso, aproximadamente 38 L de água em cada BF, sendo aplicada uma taxa de aplicação superficial (TAS) de $3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Para manter a vazão de recirculação constante, foram utilizadas bombas dosadoras de diafragma (*Prominent Concept Plus*®).

Adotando-se o mesmo procedimento e volume afluente do item 3.2.1, após esta fase de amadurecimento, foi realizado novo ensaio em batelada, sendo que, nesta etapa, foram acrescentados os BF5 e 6, referidos aqui como Controle (Figura 12).

Figura 12 – (A) Visualização das configurações dos BF e (B) Design experimental do ensaio em batelada com meios filtrantes amadurecidos



Fonte: Elaborado pela autora

Nota: V= volume afluente; $C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR; t_c = tempo de contato de 30 min e C_n = concentração residual de MIC-LR

3.3 Desempenho dos biofiltros para remoção de microcistina-LR em ensaio contínuo

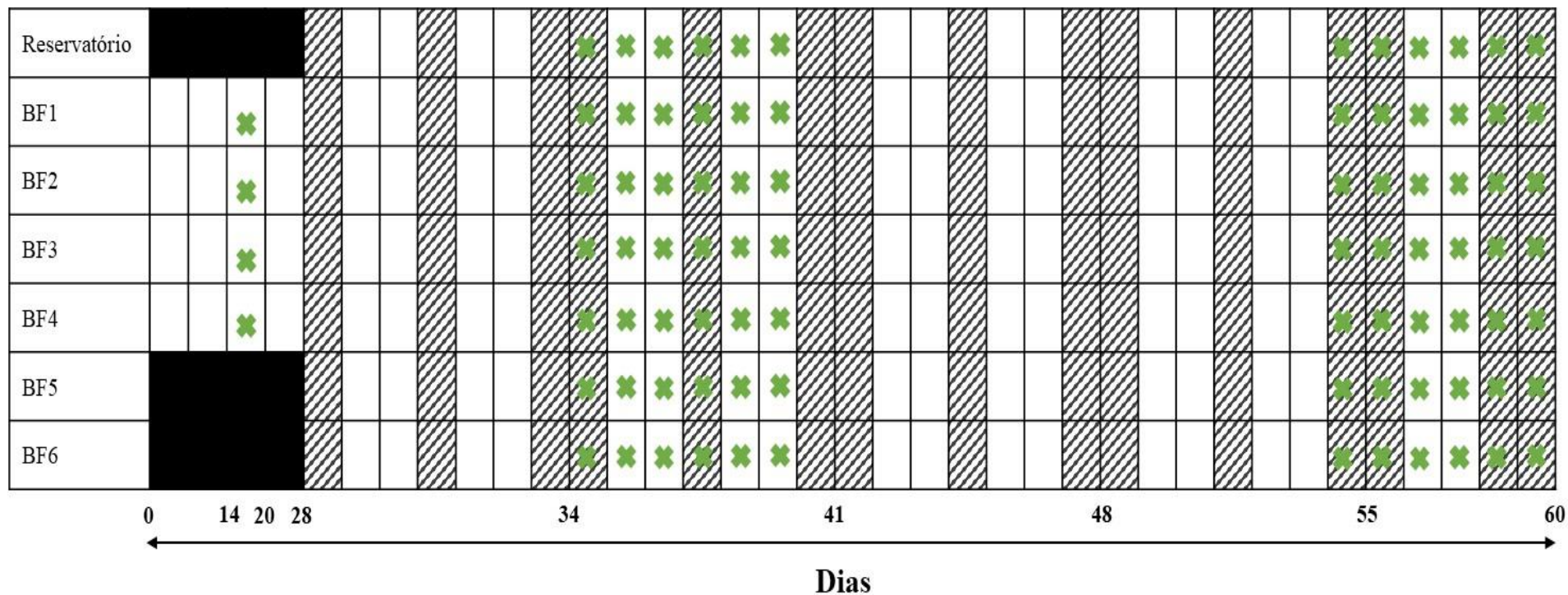
A montagem dos BF considerados para o ensaio contínuo foi a mesma para o ensaio em batelada com MF amadurecidos. A operação dos BF compreendeu um período total de 60 dias,

sendo dividida em duas etapas: a fase de amadurecimento, na qual os MF dos BF Areia e BF Antracito+Areia foram amadurecidos com inóculos da ETA e extrato bruto durante um período de 28 dias; e a fase de tratamento, que compreendeu um período de 32 dias, no qual ocorreu o tratamento de água proveniente de filtro rápido de ETA (SAAE - São Carlos) acrescida de MIC-LR para gerar uma $C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$. Também foram considerados os BF Controle, cujos MF não foram amadurecidos, operados a partir da fase de tratamento.

Após a fase de amadurecimento, os seis BF foram operados durante 6 h diárias com uma vazão de alimentação de $5,9 \text{ mL min}^{-1}$ (*i.e.*, $\text{TAS} = 30 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) em cada unidade. Na fase de tratamento, semanalmente, cerca de 100 L de água da saída dos filtros rápidos de uma ETA (SAAE - São Carlos) foram coletadas e acondicionadas em um reservatório (bombona de 200 L) previamente lavado com água deionizada, que continha uma tampa para impedir a ação de agentes externos e evitar fotodegradação da MIC-LR. Em seu interior, havia uma bomba de aquário submersível que mantinha agitação lenta da água, impedindo a deposição de sólidos no fundo do reservatório. Na saída dos BF, tubos flexíveis foram utilizados, tanto para o descarte da água filtrada como para a coleta de amostras para análises laboratoriais.

Em dias preestabelecidos (*i.e.*, 1, 4 e 7), foram coletadas amostras da água do reservatório e do efluente de cada BF para a determinação da concentração residual de MIC-LR, por meio do método ELISA, conforme descrito no item 3.2.2. Além disto, em dias predefinidos (*i.e.*, dias 14 a 19, 35 a 40 e 55 a 60), amostras também foram coletadas para análise dos parâmetros turbidez (UNT), pH e condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) realizados no equipamento de Sonda multiparâmetros *Hanna* – 9828 e carbono orgânico total (COT) (mg L^{-1}), utilizando o equipamento *TOC Shimadzu*®, de acordo com métodos descritos pela APHA (APHA, 2017). A Figura 13 resume as principais etapas (fase de amadurecimento e tratamento) realizadas durante o ensaio contínuo com os BF.

Figura 13 – Resumo das principais etapas realizadas durante o ensaio contínuo: fase de amadurecimento (dias 0 a 28) e tratamento (dias 28 a 60), coletas de amostras para o COT, turbidez, pH e condutividade elétrica (dias 14 a 19, 35 a 40 e 55 a 60) e MIC-LR (D1, D4 e D7 de cada semana de operação) para análise dos residuais da cianotoxina nos BF



Controles	
Operação	
Amostras TOC	
Amostras MIC-LR	

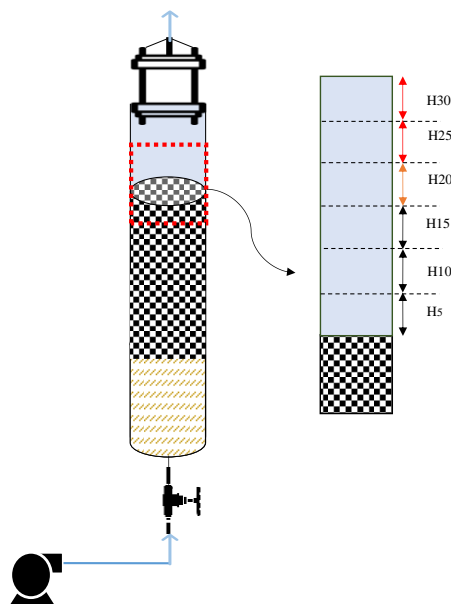
Fonte: Elaborado pela autora

3.3.1 Manutenção, avaliação das carreiras de filtração e retrolavagem dos biofiltros

Manutenções foram conduzidas quando observadas as seguintes condições que afetassem a eficiência dos BF: entupimento dos registros agulhas da entrada das colunas de BF e perdas de carga (h) excessivas que comprometessem o tratamento da água. Para isto, os seis BF foram previamente marcados em suas estruturas, com linhas que representavam perdas de cargas acima de seus MF, totalizando 30 cm. A diferença de duas linhas, demarcadas de 5 em 5 cm, foi acompanhada diariamente durante a etapa de filtração com o intuito de avaliar a perda de carga, além de ser um indicador indireto de possível colmatação e fim da carreira de filtração do BF (Figura 14). Foi estabelecido que, para $h > 15$ cm acima da camada superior do MF, o BF teria sua carreira de filtração encerrada e passaria por um processo de retrolavagem.

O processo de retrolavagem manual consistiu na lavagem dos MF com inserção de água deionizada no sentido ascensional, por meio da utilização de bomba dosadora de diafragma (*Prominent Concept Plus*®) acoplada à saída do BF. Com duração total de 10 min, a corrente contrafluxo aplicada foi capaz de expandir os MF. Contudo, tal expansão do leito foi cuidadosamente monitorada para buscar a preservação da camada biológica e para que não houvesse o arraste do material filtrante e a perda de biofilme na saída da água de lavagem.

Figura 14 – Representação esquemática para aferição da perda de carga nos BF



Fonte: Elaborado pela autora

Nota: As setas indicam: o fluxo de água da lavagem (azul); perda de carga com comprometimento parcial da operação do BF (laranja); comprometimento total da operação do BF (vermelha); medidas de controle de perda de carga (h), demarcadas de 5 em 5 cm nos BF (H₅ a H₃₀)

3.4 Análise taxonômica dos inóculos presentes em BF amadurecido com melhor desempenho na remoção de MIC-LR

Para o BF amadurecido que apresentou melhor eficiência de remoção de MIC-LR no ensaio contínuo, amostras de água com *pellet* de microrganismos no início (dia 0) e final (dia 60) da operação foram coletadas e encaminhadas ao laboratório BPI - Biotecnologia Pesquisa e Inovação, Botucatu – SP, e submetidos ao processo de extração de DNA total com auxílio do kit *ZR Fungal/Bacterial DNA MiniPrep TM*[®] (Zymo Research D6005), seguindo o protocolo do fabricante. A qualidade do DNA extraído, verificado por meio de eletroforese em gel de agarose, foi quantificada por fluorescência por meio do Qubit[®] 3.0 Fluorometer e kit *QubitTM dsDNA BR Assay* (Thermo Fisher Scientific[®], Waltham, MA, USA).

O material genético obtido foi amplificado por reação em cadeia da polimerase (PCR), utilizando o volume final de 20 µL, contendo 10 µL de GoTaq[®] *Green Master Mix 2x* (Promega[®], Madison WI, USA), 0,7 µL do *primer forward* a 10 µM e 0,7 µL do *primer reverse*, a 10 µM. 1,0 µL de DNA genômico, água ultrapura estéril suficiente para completar os 20µL e a sequência de oligonucleotídeo (*primers*) descritos na Tabela 9, para amplificação. A reação de PCR foi conduzida em termociclador *VeritiTM Thermal Cycler* (Applied Biosystems) nas condições: 3 min a 94°C; 30 ciclos de desnaturação a 94°C por 45 seg; 55°C por 01 min; 72°C por 01 min; 72°C por 10 min. Os produtos da PCR foram submetidos às etapas de purificação utilizando *bead* magnética *Agencourt AMPure XP* (Beckman Coulter Inc., Brea, CA, USA), de acordo com o protocolo do fabricante.

Tabela 9 – Sequência de primers na amplificação do DNA das amostras enviadas para análise PCR

Iniciador (Primer)	Sequência 5`-3`
16s Forward	TCGTCCGCAGCGTCAGATGTGTATAAGAGACAGGTGCCAGCMGCCGCGGTAA
16s Reverse	GTCTCGTGGGCTCGGAGATGTGTATAAGAGACAGGGACTACHVGGGTWTCTAAT

Fonte: Elaborado pela autora

Para a geração de *clusters* e sequenciamento, as amostras foram submetidas à reação de indexação, seguindo o protocolo do kit Nextera[®] XT DNA Sample Preparation Kit (Illumina, San Diego CA, USA), nas seguintes condições: incubação a 94°C por 3 min; desnaturação inicial a 95°C por 30 seg, seguidos de 12 ciclos de 95°C por 10 seg; 55°C por 30 seg; 72°C por 30 seg; e 72°C por 05 min. As bibliotecas geradas foram purificadas utilizando *bead* magnética *Agencourt AMPure XP* (Beckman Coulter, Brea CA, USA) para remoção de fragmentos muito pequenos da população total de moléculas e restos de *primers*. Em seguida, o DNA foi

quantificado pela metodologia *PCR Real – Time (qPCR – quantitative polymerase chain reaction)*, utilizando o kit *Kapa-kk4824 Library Quantification kit Illumina® Platforms* (Illumina, San Diego CA, USA), de acordo com protocolo do fabricante.

Ao final dos procedimentos, foi gerado um *Pool* equimolar de DNA por meio da normalização de todas as amostras a 4nM para realização do sequenciamento, o qual foi conduzido utilizando-se o sistema *Illumina MiSeq* de sequenciamento de nova geração (Illumina® Sequencing) e o kit *MiSeq Reagent V2 Nano 300 ciclos – leitura de 2x150 pb* (BPI BIOTECNOLOGIA EPP, 2021).

3.5 Análise estatística dos dados

As diferenças estatísticas foram avaliadas para a variável eficiência de remoção de MIC-LR nos ensaios em batelada e contínuo. Além disso, especificamente para ensaio contínuo, também foram avaliadas as diferenças em relação aos parâmetros de qualidade da água entre os BF. Inicialmente, os dados obtidos (*i.e.*, eficiência de remoção de MIC-LR) foram avaliados quanto à sua normalidade pelo teste de *Shapiro-Wilk* ($p < 0,05$).

O teste não paramétrico de *Mann-Whitney U* (nível de confiança de 95%) foi utilizado para avaliar diferença entre dois grupos (*e.g.*, camada única *versus* dupla camada, MF amadurecidos *versus* não amadurecido, areia *versus* antracito+areia). Por fim, para os ensaios com três ou mais grupos (*e.g.*, areia *versus* antracito *versus* antracito+areia, inóculo ETA *versus* extrato bruto *versus* controle), utilizou-se o teste de *Kruskal-Wallis* e, quando este apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$), foi realizado o teste de comparações múltiplas para avaliar diferença entre os grupos. Todas as análises estatísticas foram conduzidas com o apoio do software *Statistica 13.3* ® e *Origin* ®.

O Índice de diversidade de Shannon (*Shannon diversity index – H'*) e a riqueza de grupos taxonômicos (*richness*) foram obtidos por meio de bioinformática do microbioma realizada com *QIIME 2 2021.8* (BOLYEN *et al.*, 2019). A metodologia foi baseada em diversos estudos que avaliam a complexidade dos grupos taxonômicos, como a riqueza, que é utilizada para inferir quantas espécies estão presentes em uma amostra e o índice de diversidade de *Shannon* que descreve o número de espécies em determinada amostra e sua abundância relativa (FAITH, 1992; LOZUPONE; KNIGHT, 2005; LOZUPONE *et al.*, 2007; MCDONALD *et al.*, 2012; BOKULICH *et al.*, 2018). A diversidade é um critério importante para avaliar a complexidade, resiliência e maturidade de uma comunidade (MARKIN, 2018) e foi calculada pela Equação 2:

$$H' = \sum_{i=1}^S \rho_i \ln \rho_i \quad (2)$$

Em que,

H' : Índice de diversidade de *Shannon*;

S : Número de espécies da comunidade (i.e, riqueza dos grupos taxonômicos)

ρ_i : Proporção da i -espécie

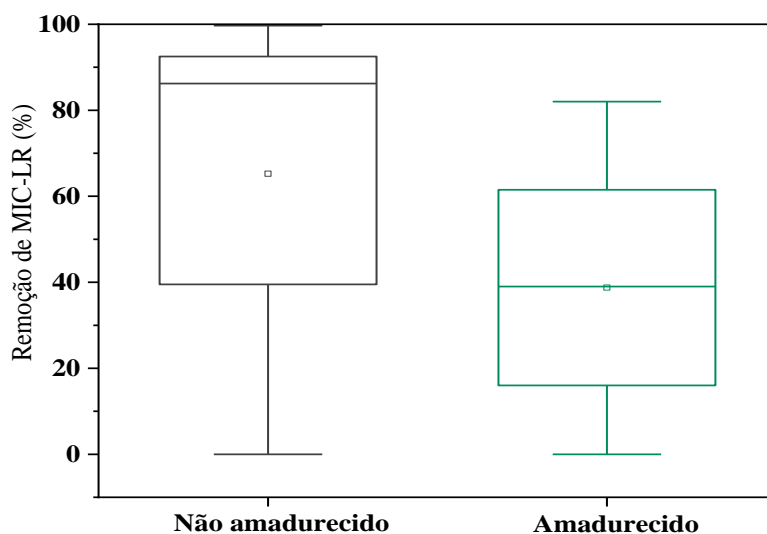
Isto significa que uma comunidade com uma espécie terá um $H'=0$, e que esse valor aumentará com o aumento da riqueza do grupo taxonômico (MARKIN, 2018; MOLLES; 2020).

4 Resultados

4.1 Ensaios em batelada para remoção de microcistina-LR

O amadurecimento dos MF interferiu negativamente na eficiência de remoção da MIC-LR nos BF ($p < 0,05$), como mostrado na Figura 15. Em termos médios, considerando o desempenho geral dos BF não amadurecidos e amadurecidos, as eficiências obtidas foram de 64% e 39%, respectivamente. Dentre os BF não amadurecidos, o BF Antracito+Areia, Controle removeu, aproximadamente, 100% de MIC-LR na água tratada. Em contrapartida, para os MF amadurecidos, a maior eficiência observada foi de 82% para o BF Antracito+Areia, ETA. Não houve remoção para os BF Areia, independente do amadurecimento ou não, de seu MF.

Figura 15 – Boxplot mostrando média, mediana e percentis entre os ensaios com meios filtrantes não amadurecidos e amadurecidos. Há diferença significativa ($p < 0,05$) entre os meios filtrantes não amadurecidos versus amadurecidos



Fonte: Elaborado pela autora

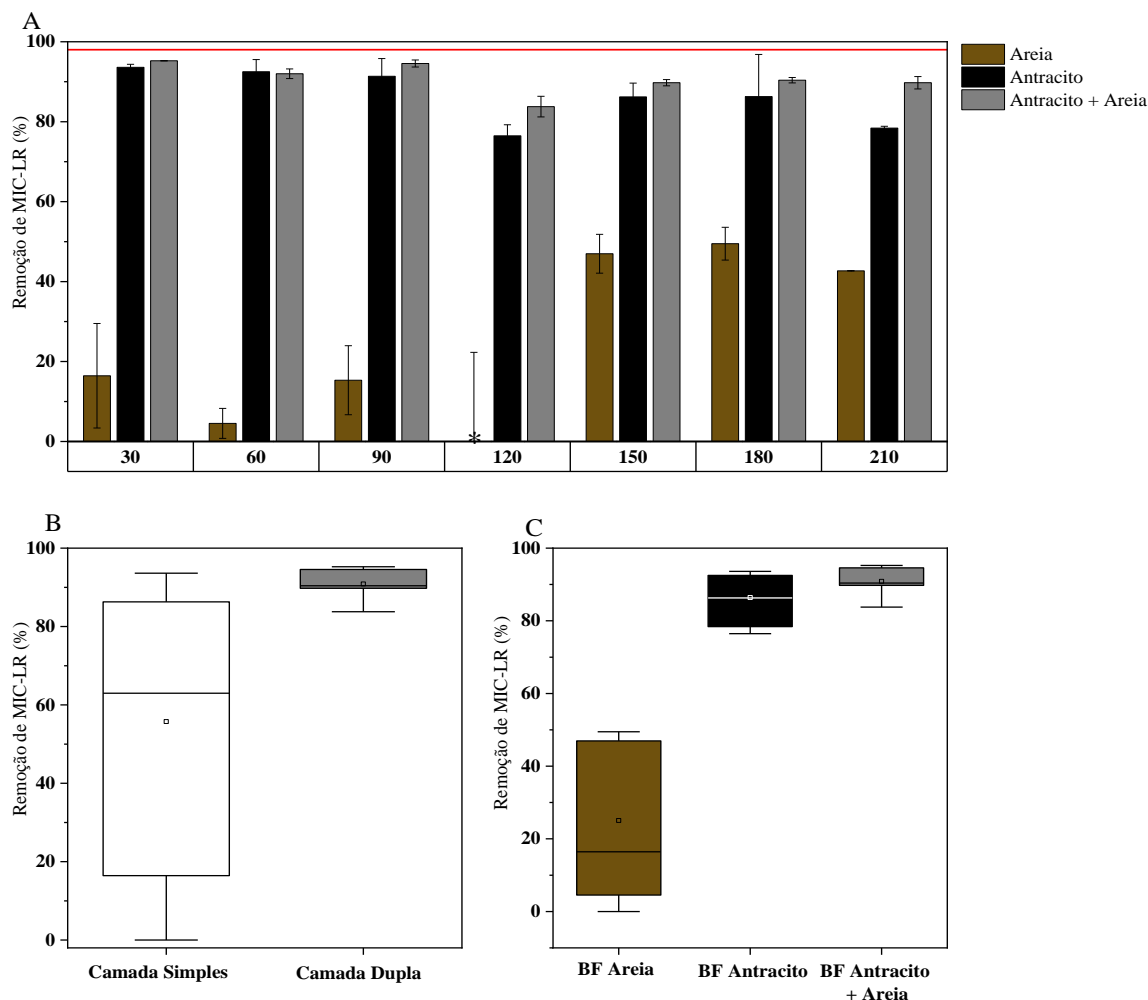
4.1.1 Ensaios em batelada com meios filtrantes não amadurecidos

Na Figura 16, são apresentados os dados referentes à remoção de MIC-LR em função dos diferentes tipos de MF, camadas e t_c . Em geral, para a maioria dos BF analisados, a concentração de MIC-LR na água tratada diminuiu (Figura 16-A). Nos tempos iniciais (*i.e.*, 30 ao 90 min), foram observadas remoções mais acentuadas de MIC-LR para os BF Antracito e Antracito+Areia, diferentemente do BF Areia. O maior decaimento de MIC-LR foi observado no BF Antracito+Areia (95%), seguido por BF antracito (94%). O BF Areia obteve sua melhor eficiência no t_c de 180 min: cerca de 49%. Após 210 min de ensaio, o melhor desempenho observado foi o do BF Antracito+Areia (91%).

Em geral, a partir do t_c de 120 min, ocorreram menores remoções de MIC-LR nos BF preenchidos com antracito, possivelmente devido ao início da saturação dos MF e à menor disponibilidade de vazios intersticiais entre os grãos, com conseqüente comprometimento da eficiência destes BF. De modo geral, as melhores remoções foram obtidas em BF preenchidos com antracito (Figura 16-A), independentemente do t_c entre os MF e a MIC-LR.

Analisando estatisticamente a remoção de MIC-LR em relação aos diferentes tratamentos, verificou-se diferença estatística entre as camadas ($p < 0,05$) (Figura 16-B) e os tipos de MF (Figura 16-C). Não houve diferença estatística para o fator t_c ao longo do ensaio.

Figura 16 – Eficiência de remoção da concentração de MIC-LR (%): (A) nos diferentes tempos de contato (min), (B) entre a camada simples e dupla camada e (C) diferentes configurações de BF



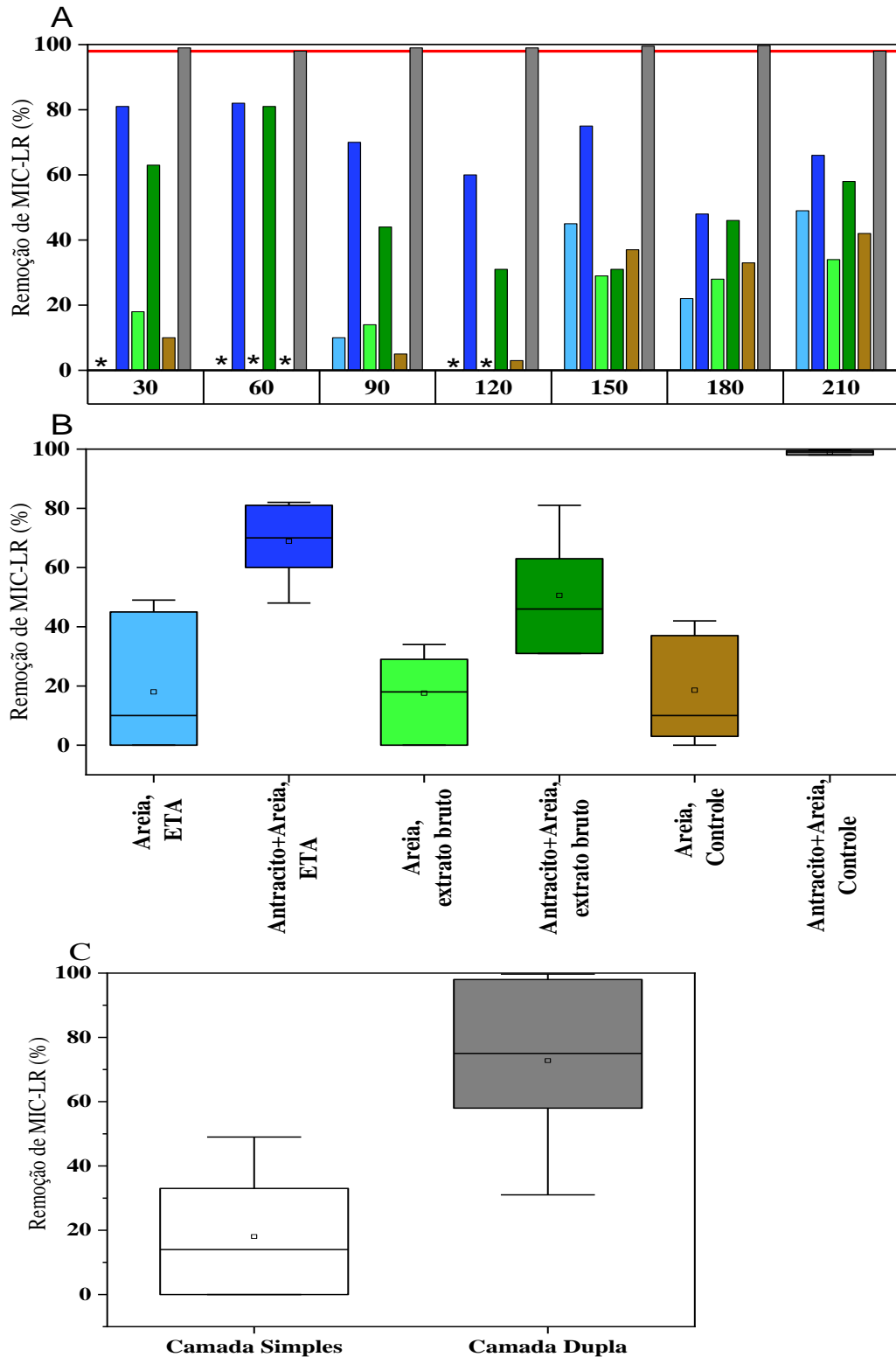
Fonte: Elaborado pela autora

Nota: Concentração inicial (C_0) = $50 \mu\text{g L}^{-1}$; * não houve remoção de MIC-LR; A linha vermelha indica a eficiência necessária (i.e., 98%) para que a MIC-LR atingisse $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$

4.1.2 Ensaio com meios filtrantes amadurecidos

A Figura 17 apresenta os dados referentes à remoção de MIC-LR nos diferentes fatores considerados. Observa-se, novamente, que nos tempos iniciais (i.e., 30 a 90 min), maiores eficiências de remoção de MIC-LR foram observadas para os BF preenchidos com dupla camada de antracito+areia (Figura 17-A), diferentemente da camada simples de areia. Após $t_c = 120$ min, observou-se que as eficiências nos BF foram menores, exceto para o BF Antracito+Areia, Controle, quando comparados aos tempos iniciais, provavelmente devido à saturação e colmatagem dos meios.

Figura 17 – Eficiência de remoção da concentração de MIC-LR (%) nos diferentes tempos de contato (min)



Fonte: Elaborado pela autora

Nota: Concentração inicial (C_0) = $50 \mu\text{g L}^{-1}$; * tratamento que não houve remoção de MIC-LR ($E = 0\%$); A linha vermelha indica a eficiência de remoção de 98% da C_0 de MIC-LR, cujo valor representa $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$

Em termos médios, considerando o desempenho geral de todas as alimentações, as maiores eficiências médias obtidas foram as dos BF Antracito+Areia ($E_{\text{controle}} = 99\%$, $E_{\text{ETA}} = 69\%$ e $E_{\text{extrato bruto}} = 51\%$) (Figura 17-B), com reduções significativas da concentração inicial de MIC-LR. Para os BF Areia, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre suas eficiências, independentemente de seus MF estarem, ou não, amadurecidos e com inóculos. Dentre os BF com MF amadurecidos, as maiores eficiências médias de remoção obtidas foram de 69% (BF Antracito+Areia, ETA), 51% (BF Antracito+Areia, extrato bruto) e 18% (BF Areia, ETA e BF Areia, extrato bruto). Já para os Controles, as maiores eficiências foram de 99% (BF Antracito+Areia) e 19% (BF Areia).

Analisando estatisticamente a remoção de MIC-LR em relação aos diversos tratamentos, verificou-se diferença estatística entre as configurações de BF (Figura 17-B) preenchidos de camada simples e dupla camada ($p < 0,05$) (Figura 17-C). Não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$) relativamente aos fatores t_c e inóculos.

4.2 Ensaio contínuo para remoção de microcistina-LR

4.2.1 Monitoramento dos parâmetros físico-químicos de qualidade da água

Os valores médios encontrados para a qualidade da água bruta (*i.e.*, Reservatório) e tratada pelos BF estão apresentados na Tabela 10. Na fase de amadurecimento, os reservatórios que continham água com inóculo da ETA e inóculo do extrato bruto apresentaram diferentes características de qualidade da água bruta ($p < 0,05$). No reservatório com inóculo da ETA, o pH da água apresentou caráter básico (média $8,04 \pm 0,22$), condutividade elétrica de $43,5 \pm 4,8 \mu\text{S cm}^{-1}$, turbidez de $1,60 \pm 1,59 \text{ NTU}$ e COT de $2,69 \pm 0,26 \text{ mg L}^{-1}$. Já no reservatório com inóculo do extrato bruto, o pH da água apresentou caráter ácido (média $6,30 \pm 0,13$), condutividade elétrica de $470,5 \pm 5,1 \mu\text{S cm}^{-1}$, turbidez de $11,4 \pm 6,1 \text{ NTU}$ e COT de $11,0 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$.

Durante o período de operação, a água bruta apresentou caráter básico com variação média de $7,85 \pm 0,23$ (dias 34 a 39) e $8,22 \pm 0,35$ (dias 54 a 60); condutividade elétrica de $94,5 \pm 22,8$ (dias 34 a 39) e $57,7 \pm 2,13 \mu\text{S cm}^{-1}$ (dias 54 a 60); turbidez de $94,5 \pm 22,8$ (dias 34 a 39) e $57,7 \pm 2,13 \text{ NTU}$ (dias 54 a 60) e COT de $4,03 \pm 0,32$ (dias 34 a 39) e $3,93 \pm 0,43 \text{ mg L}^{-1}$ (dias 54 a 60).

Na fase de tratamento, não houve diferença significativa da água tratada nos BF ($p > 0,05$). Apenas o BF Areia, extrato bruto produziu água com turbidez mais elevada, quando comparado às outras unidades de tratamento ($p < 0,05$). Durante os dias 54 a 60, a água tratada atingiu o valor de $6,90 \pm 1,84 \text{ NTU}$, quase o dobro do BF Areia, Controle ($3,03 \pm 1,0 \text{ NTU}$),

indicando grande transpasse de partículas e possível comprometimento de sua eficiência de remoção de MIC-LR.

Tabela 10 – Parâmetros de qualidade da água em amostras de água bruta dos reservatórios e tratada nos BF, bem como os valores médios encontrados para cada parâmetro avaliado nesta pesquisa (continua)

Parâmetro	Fase amadurecimento (dias 14 a 19)	Operação (dias 34 a 39)	Operação (dias 54 a 60)
	Média ± Desvio padrão		
pH			
Reservatório ⁽¹⁾	8,04 ± 0,215*	7,85 ± 0,233	8,22 ± 0,347
Reservatório ⁽²⁾	6,30 ± 0,131*	-	-
BF Areia, ETA	7,93 ± 0,380	7,81 ± 0,130	7,97 ± 0,179
BF Antracito+Areia, ETA	7,34 ± 0,143	7,79 ± 0,181	7,79 ± 0,193
BF Areia, extrato bruto	6,20 ± 0,117	7,77 ± 0,130	7,73 ± 0,167
BF Antracito+Areia, extrato bruto	6,10 ± 0,100	7,58 ± 0,203	7,56 ± 0,355
BF Areia, Controle	-	7,56 ± 0,218	7,56 ± 0,217
BF Antracito+Areia, Controle	-	7,59 ± 0,187	7,53 ± 0,257
Condutividade elétrica (µS cm⁻¹)			
Reservatório ⁽¹⁾	43,50 ± 4,787*	94,50 ± 22,801	57,67 ± 2,134
Reservatório ⁽²⁾	470,5 ± 5,123*	-	-
BF Areia, ETA	34,17 ± 6,793	76,33 ± 3,144	54,83 ± 4,980
BF Antracito+Areia, ETA	42,67 ± 12,297	75,33 ± 3,726	58,33 ± 7,951
BF Areia, extrato bruto	466,7 ± 7,824	74,67 ± 2,624	58,83 ± 7,668
BF Antracito+Areia, extrato bruto	477,3 ± 13,047	70,50 ± 4,856	56,83 ± 9,973
BF Areia, Controle	-	75,50 ± 3,500	75,50 ± 3,500
BF Antracito+Areia, Controle	-	77,67 ± 11,869	60,00 ± 8,888
Turbidez (NTU)			
Reservatório ⁽¹⁾	1,60 ± 1,591*	1,62 ± 0,389	1,78 ± 1,002
Reservatório ⁽²⁾	11,4 ± 6,087*	-	-
BF Areia, ETA	3,03 ± 3,213	1,45 ± 0,758	3,57 ± 2,464
BF Antracito+Areia, ETA	1,85 ± 1,107	2,65 ± 1,378	4,15 ± 1,268
BF Areia, extrato bruto	6,0 ± 2,284	3,72 ± 1,345	6,90 ± 1,844**
BF Antracito+Areia, extrato bruto	8,7 ± 2,795	4,28 ± 1,742	3,88 ± 0,433
BF Areia, Controle	-	3,03 ± 1,012	3,03 ± 1,012
BF Antracito+Areia, Controle	-	4,75 ± 1,043	3,28 ± 0,805

Tabela 10 – Parâmetros de qualidade da água em amostras de água bruta dos reservatórios e tratada nos BF, bem como os valores médios encontrados para cada parâmetro avaliado nesta pesquisa (conclusão)

Parâmetro	Fase amadurecimento (dias 14 a 19)	Operação (dias 34 a 39)	Operação (dias 54 a 60)
	Média ± Desvio padrão		
Carbono orgânico total (mg L⁻¹)			
Reservatório ⁽¹⁾	2,69 ± 0,260*	4,03 ± 0,315	3,93 ± 0,425
Reservatório ⁽²⁾	11,0 ± 0,316*	-	-
BF Areia, ETA	3,03 ± 0,731	5,15 ± 1,709	5,62 ± 2,789
BF Antracito+Areia, ETA	3,10 ± 1,127	5,31 ± 2,144	6,22 ± 2,497
BF Areia, extrato bruto	11,2 ± 1,176	5,25 ± 0,548	5,96 ± 1,801
BF Antracito+Areia, extrato bruto	11,0 ± 1,256	4,89 ± 0,579	7,02 ± 3,944
BF Areia, Controle	-	5,25 ± 0,548	5,25 ± 0,548
BF Antracito+Areia, Controle	-	4,89 ± 0,579	5,66 ± 1,937

Fonte: Elaborado pela autora

Nota:

(-) Não operado durante a fase de amadurecimento;

(1) água recirculada com inóculos provenientes da ETA;

(2) água de recirculação com inóculos do extrato bruto;

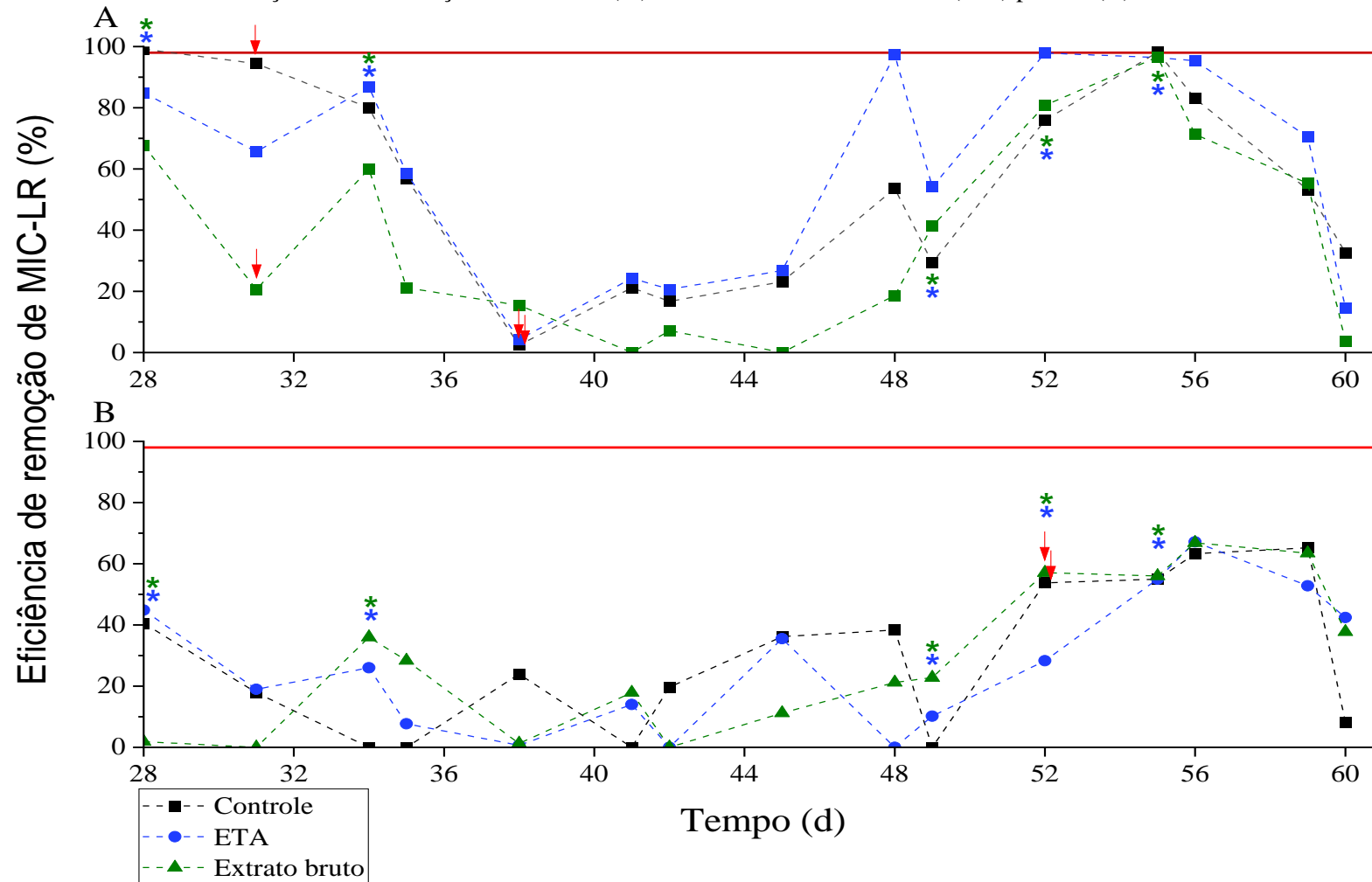
* há diferença estatística entre o Reservatório 1 e 2;

** há diferença estatística entre a turbidez do BF em comparação às outras unidades de tratamento

4.2.2 Desempenho dos biofiltros para remoção de microcistina-LR

Na Figura 18, são apresentados os dados referentes à eficiência de remoção de MIC-LR em função dos BF preenchidos com areia e antracito+areia, durante a fase de tratamento. Os tempos iniciais (*i.e.*, 28 a 35 dias) foram marcados por elevadas remoções de MIC-LR nos BF de antracito+areia e, para o período que compreende os dias 38 a 45, houve um decaimento de sua eficiência, tendência esta que também foi observada em todos os BF. A sua maior eficiência foi obtida no dia 28, com remoção de 99% da C₀ de MIC-LR. Após o dia 48, observou-se novo aumento em suas eficiências (> 75%, 95% e 71 % para Controle, ETA e extrato bruto, respectivamente) e decaimentos acentuados a partir do dia 59.

Figura 18 – Eficiência de remoção da concentração de MIC-LR (%) durante a fase de tratamento (dias) para os (A) BF Antracito+Areia e (B) BF Areia



Fonte: Elaborado pela autora

Nota: $C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de MIC-LR; A linha vermelha indica a eficiência de remoção de 98% da C_0 de MIC-LR, cujo valor representa $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$; Setas vermelhas indicam retrolavagem do BF; * indicam casos em que houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os meios filtrantes e o Controle

Já para os BF Areia, os tempos iniciais demonstraram baixas eficiências que não ultrapassaram os valores de 40%, 44% e 36% para Controle, ETA e extrato bruto, respectivamente, mantendo esse padrão até o dia 52. Após este dia, observaram-se as maiores eficiências para estes BF (65%, 67% e 66% para Controle, ETA e extrato bruto, respectivamente). No dia 60, assim como para os BF Antracito+Areia, os BF Areia também tiveram decaimento acentuado de suas eficiências.

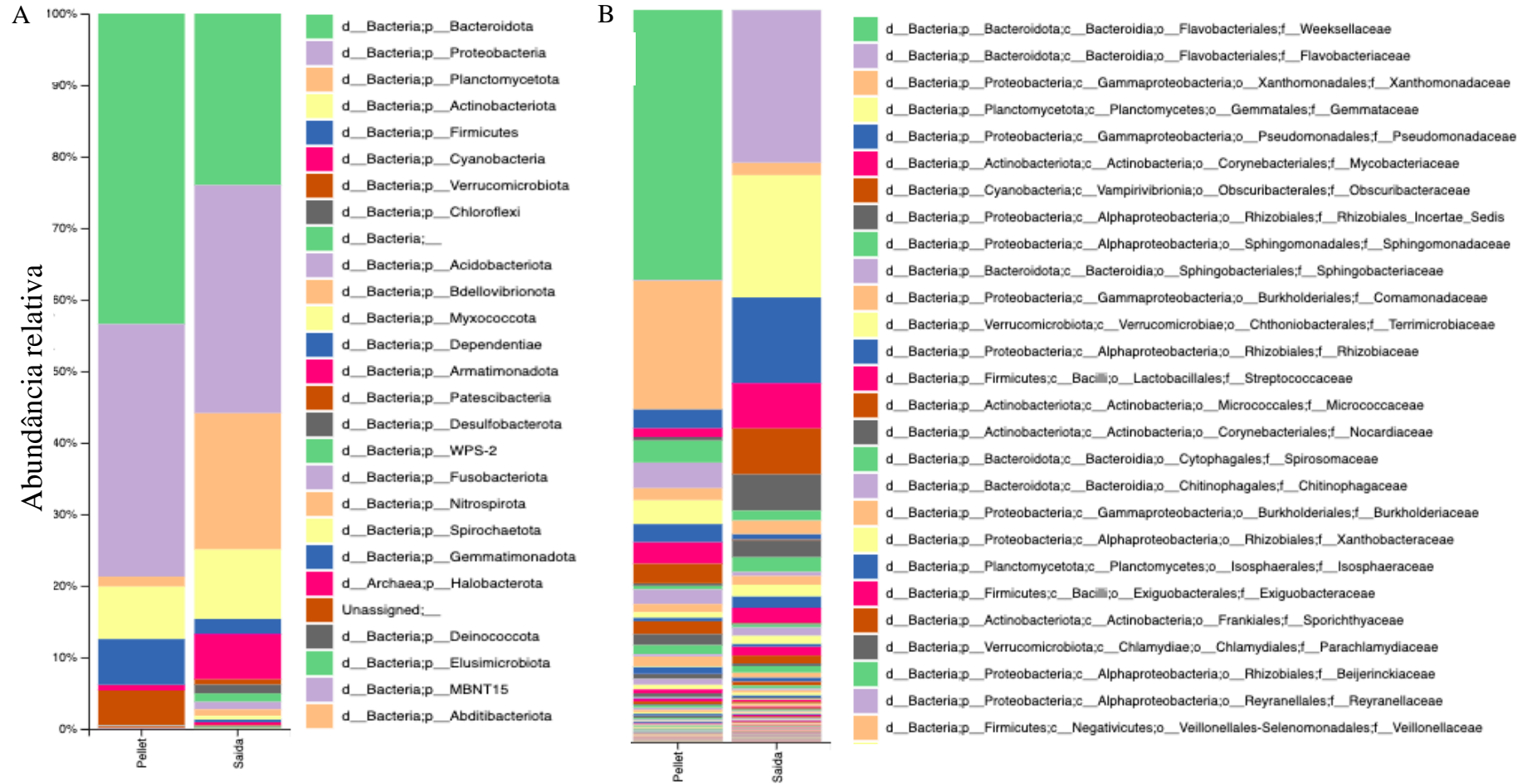
Para as carreiras de filtração, somente o BF Areia, ETA não foi retirado para o processo de retrolavagem de seu MF, sendo que tal prática foi realizada para o BF Antracito+Areia, Controle (dias 31 e 38), BF Antracito+Areia, extrato bruto (dia 31), BF Antracito+Areia, ETA (dia 38), BF Areia, extra bruto e Controle (dia 52).

De acordo com os testes estatísticos, não houve diferença significativa ($p > 0,05$) nas remoções de MIC-LR entre as diferentes configurações dos BF. Já para os dias 28, 34, 49, 52 e 55 de operação, houve diferença estatística ($p < 0,05$) em relação à eficiência de remoção entre os MF Areia (Figura 18-A) e Antracito+Areia (Figura 18-B).

4.3 Análise taxonômica do consórcio bacteriano

No BF Antracito+Areia com inóculo ETA, foram obtidos totais de 556 e 669 Unidades Taxonômicas Operacionais (*operational taxonomic units* – OTU) para as amostras coletadas nos dias 0 e 60, respectivamente, com cerca de 25 filós diferentes representados. Comparando as sequências obtidas pela metodologia do 16S rRNA do *pellet* da amostra de água contendo inóculo da ETA no dia 0, com o *pellet* coletado após 60 dias de operação, o consórcio bacteriano que se desenvolveu no interior da unidade foi mais diversificado (*Shannon Index* = 5,33) do que em seu início (*Shannon Index* = 4,76). No dia 0, o filo predominante foi o Bacteroidota (~43%), seguido por Proteobacteria (~35%), Actinobacteriota (~7%) e Firmicutes (~6%); diferentemente do observado ao final do experimento, dos quais Proteobacteria (~32%), Bacteroidota (~24%), Planctomycetota (~19%) e Actinobacteriota (~10%) eram os filós predominantes (Figura 19-A). Comparando as famílias bacterianas presentes, foi observada a predominância da Weeksellaceae (~37%) e Xanthomonadaceae (~18%), Flavobacteriaceae (~21%) e Gemmataceae (~17%) nos dias inicial e final do experimento, respectivamente (Figura 19-B). Os resultados encontrados mostraram que o consórcio bacteriano no final do experimento foi mais diversificado, correlacionando-se a possível eficiência do BF na remoção, por biodegradação, de MIC-LR.

Figura 19 – Taxonomia do consórcio bacteriano do *pellet* da amostra coletada no dia 0 (*i.e.*, início da fase de amadurecimento) e 60 (*i.e.*, final da operação) retirado do BF amadurecido com melhor desempenho na remoção de MIC-LR. *Pellet*: amostras coletadas no dia 0; Saída: amostras coletadas no dia 60; (p) filo; (c) classe; (o) ordem e (f) família



Fonte: Elaborado pela autora

5 Discussão

5.1 Remoção de MIC-LR nos BF em ensaios em batelada

No ensaio em batelada com MF não amadurecidos, foram avaliados os parâmetros tipo de MF (areia *versus* antracito), camada simples *versus* dupla camada e t_c entre os MF e a água com MIC-LR. Para o ensaio com os MF amadurecidos, além dos parâmetros citados anteriormente, os BF de camada simples de areia e dupla camada de antracito+areia foram previamente amadurecidos durante 25 dias, com inóculos diferentes. Desta forma, avaliou-se também a influência do MF amadurecido *versus* não amadurecido, e do tipo de inóculo (ETA *versus* extrato bruto).

No geral, os ensaios em batelada demonstraram maiores eficiências de remoção para MF não amadurecidos (Figura 15), principalmente para os BF preenchidos com antracito. Quando não amadurecidos, os BF tiveram eficiências médias entre 89% e quase 100% de remoção de MIC-LR. Quando amadurecidos, houve o decaimento de suas eficiências médias (~69% e 51% para inóculo ETA e extrato bruto, respectivamente) em relação ao primeiro ensaio (Figura 16). Por outro lado, BF com areia, amadurecidos ou não, apresentaram as menores eficiências em ambos os ensaios (Figura 16 e Figura 17), alcançando médias de 25% para Controle e 18% inóculo ETA e extrato bruto, respectivamente.

Em MF não amadurecidos, as características granulométricas e os espaços intersticiais disponíveis favorecem a ocorrência dos mecanismos físico-químicos de filtração (LIBÂNIO, 2010). A adição do antracito como MF resultou em melhoria no desempenho dos BF utilizados nesta pesquisa, o que pode estar relacionado às suas características físicas. Observa-se, pela Tabela 8, que os grãos de antracito apresentam maior porosidade e menor esfericidade, quando comparados aos grãos de areia. Tais características permitem uma maior área superficial para que as partículas presentes no meio sejam transportadas e se fixem aos grãos. Por outro lado, durante o amadurecimento dos MF, os vazios intersticiais vão se reduzindo e menores retenções pelos grãos serão observadas, refletindo no aumento da concentração de MIC-LR na água tratada. Independentemente do MF, tal situação foi evidenciada em todos os BF, cujas eficiências foram reduzidas após amadurecimento.

Durante os 210 min do ensaio com MF não amadurecido, as eficiências de remoção variam entre as diferentes configurações de BF (Figura 16), com melhor desempenho para aquelas unidades que continham antracito (Figura 16-A). Os tempos iniciais do ensaio (*i.e.*, 30, 60 e 90 min) foram marcados por remoções > 85%, sendo este resultado atribuído, novamente, às suas características granulométricas. Após este período, os BF com antracito tiveram

pequenas reduções em suas eficiências, ao contrário dos BF de Areia, nos quais se observou melhora em seu desempenho. Mesmo assim, os resultados demonstraram que a eficiência global dos BF preenchidos com antracito foram superiores ao de areia (Figura 16-C).

O fator t_c neste experimento não foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$). É possível que outros parâmetros, além do tempo, possam exercer maior influência no desempenho dos BF como, por exemplo, os mecanismos de filtração que atuam no início do processo. Mesma hipótese foi relatada no estudo de Drogui *et al.* (2012), que demonstraram que as remoções das diferentes concentrações iniciais de MIC-LR ($C_0 = 20, 26$ e $47 \mu\text{g L}^{-1}$) em BF preenchidos com antracito nos t_c 1, 4, 6 e 18 h foram menores nas primeiras alimentações, variando entre 65% ($C_0 = 26 \mu\text{g L}^{-1}$), 35% ($C_0 = 20 \mu\text{g L}^{-1}$) e 51% ($C_0 = 47 \mu\text{g L}^{-1}$), quando comparadas às eficiências finais (*i.e.*, após 18 h) de 70% ($C_0 = 26 \mu\text{g L}^{-1}$), 95% ($C_0 = 20 \mu\text{g L}^{-1}$) e 53% ($C_0 = 47 \mu\text{g L}^{-1}$). Desta maneira, recomendam-se novos estudos com a utilização da dupla camada em diferentes t_c , porém com mais réplicas, para que se possa analisar melhor a variabilidade de cada condição.

Já no ensaio com MF amadurecidos (Figura 17-A), a influência dos MF amadurecidos e não amadurecidos, bem como a presença do antracito (*i.e.*, como dupla camada), foram significativos na eficiência média final dos BF (Figura 17-B e Figura 17-C). Entre os BF amadurecidos, aqueles com inóculo da ETA obtiveram eficiências médias de 18% (BF Areia) e 69% (BF Antracito+Areia) e, para os inóculos do extrato bruto, 18% (BF Areia) e 51% (BF Antracito+Areia) (Figura 17-B). Já para os BF não amadurecidos, a eficiência média foi de 19% (BF Areia, Controle) e 99% (BF Antracito+Areia, Controle)] (Figura 17-B). Além disto, ao se adicionar o antracito, como dupla camada, observou-se melhor eficiência média de remoção de MIC-LR ($\sim 71\%$), quando comparado à camada simples ($\sim 19\%$) (Figura 17-C).

Mesmo com a redução de desempenho após amadurecimento, as características granulométricas do antracito como, por exemplo, seu menor coeficiente de uniformidade em relação à areia, podem ter contribuído para as maiores remoções de MIC-LR (Figura 17-B). Isto se refletiu nas eficiências médias de remoções, que foram superiores às encontradas nos BF Areia (Figura 17-C). Esta observação pode estar ligada ao fato de que a adição do antracito como MF fará com que no interior do BF haja maior porosidade e vazios intersticiais disponíveis (LIBÂNIO, 2010), ao contrário da areia. Além disto, permite que as retenções de MIC-LR em seu interior ocorram em profundidade, ao contrário da areia (*i.e.*, superficialmente) (BRANDT *et al.*, 2017). No estudo de Duran Romero *et al.* (2020), somente após 90 dias de amadurecimento, os autores observaram que a formação de biofilmes em grãos de areia ocorreu nas camadas superficiais. Desta maneira, em BF Areia, a camada mais superficial pode refletir

na maior atividade do consórcio bacteriano e, conseqüentemente, na formação dos biofilmes (ZHU; BATES, 2013).

As eficiências dos BF previamente amadurecidos com inóculos da ETA e extrato bruto, por outro lado, foram menores quando comparadas às dos Controles. Porém, quando comparados entre si, os BF Antracito+Areia alcançaram melhor remoção do que o BF Areia, independentemente do tipo de inóculo utilizado para o seu amadurecimento (Figura 17-B). Novamente, as características granulométricas do antracito poderiam ter contribuído para as maiores retenções da fração dissolvida de MIC-LR, por meio dos mecanismos físico-químicos, quando comparado aos BF Areia. Assim como no ensaio com MF não amadurecidos, observou-se que, após 120 min, as retenções nos BF permaneceram constantes, indicando possível saturação nos MF. Todavia, na presente pesquisa, amadurecidos ou não, os BF Antracito+Areia superaram aqueles de camada simples, indicando que o acréscimo do antracito à camada filtrante foi preponderante para a eficiência final de remoção de MIC-LR nos BF.

Comparando os BF amadurecidos, a eficiência de remoção de MIC-LR pelo consórcio bacteriano da ETA foi maior em comparação à do extrato bruto (Figura 1817-B). Este resultado é importante para sugerir indícios de que os próprios microrganismos das ETA são capazes de metabolizar MIC-LR. Zeng *et al.* (2013), Santos *et al.* (2016) e Malta (2018) demonstraram a capacidade destes consórcios autóctones em biodegradar MIC-LR e a possibilidade de sua aplicação como inóculos em BF.

5.2 Eficiência de remoção de MIC-LR em biofiltros em ensaio contínuo

Inicialmente foi considerada uma fase de amadurecimento, na qual os BF foram operados com taxas de filtração reduzidas. Esta abordagem teve como objetivo o amadurecimento dos MF, por meio da colonização dos consórcios bacterianos. Para isto, as características da qualidade da água bruta e granulometria do MF foram avaliadas quanto às suas contribuições para a formação de um biofilme ativo no interior das unidades de tratamento.

Durante a fase de amadurecimento, as características da qualidade da água recirculada com inóculo da ETA e do extrato bruto foram diferentes entre si ($p < 0,05$) (Tabela 10). As principais diferenças foram relacionadas aos parâmetros pH e turbidez ($p < 0,05$), nos quais, para os BF amadurecidos com inóculo do extrato bruto, o pH manteve-se entre 6,3 (afluente) a 6 (saída), respectivamente. Tal característica pode ser atribuída, possivelmente, à presença de grande quantidade de partículas dissolvidas na água, levando a valores de condutividade elétrica ($> 466,7 \mu\text{S cm}^{-1}$) relativamente elevados. Já para os BF amadurecidos com inóculo da ETA, os resultados encontrados são condizentes com valores médios de pH 6,0 e 9,0, esperados em

água pós-filtração em ETA (BRASIL, 2021), além de outros estudos (SANTOS *et al.*, 2020; LEÓN *et al.*, 2022). Para a fase de tratamento, todos os BF produziram água tratada com características de qualidade semelhante ($p < 0,05$) (Tabela 10), com exceção apenas da turbidez no BF Areia, extrato bruto ($p < 0,05$) (dias 54 a 60) em relação aos demais BF.

O pH do meio pode influenciar na hidrólise e no processo de biodegradação da MIC-LR. Segundo Harada *et al.* (1996), em condições de pH extremos, a hidrólise da cianotoxina foi mais lenta, sendo necessárias aproximadamente 10 semanas em pH 1,0; e mais de 12 semanas em pH 9,0 para biodegradação de 90% de sua concentração inicial ($C_0 = 30,0 \mu\text{g mL}^{-1}$). Guo *et al.* (2021) também observaram reduções na biodegradação de MIC-LR ($C_0 = 2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) em pH 5,0 e 9,0. Por outro lado, em pH 7,0, os autores observaram 100% de remoção da cianotoxina. Desta maneira, em termos práticos, as condições de qualidade da água que continha inóculo da ETA (pH 8,04) foram mais adequadas para a remoção de MIC-LR, em comparação à do extrato bruto (pH 6,30), pois podem favorecer a hidrólise e a biodegradação no interior dos BF amadurecidos.

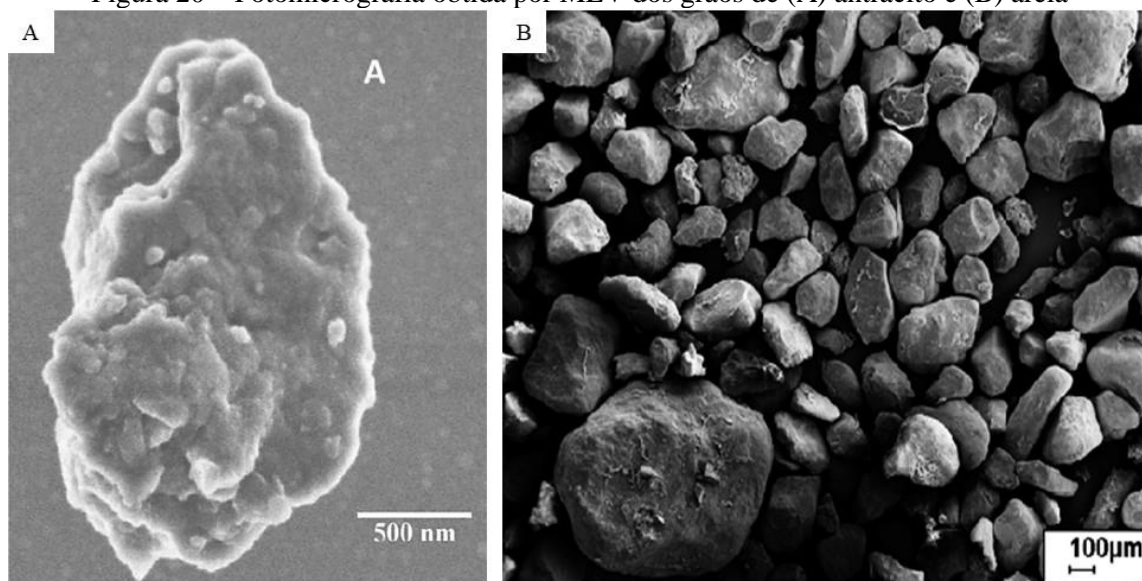
Durante o ensaio contínuo, a temperatura variou de 8,5 a 19,7 °C (INMET, 2022) e, embora não tenha sido escopo da presente pesquisa avaliar a influência da temperatura, o monitoramento deste parâmetro deverá ser considerado em pesquisas futuras, pois a temperatura refletirá diretamente nos mecanismos biológicos no interior das unidades, principalmente na formação de biofilmes (LIU *et al.*, 2001; EMELKO *et al.*, 2006). Condições extremas de temperatura (*i.e.*, $< 5^\circ\text{C}$ e/ou $> 30^\circ\text{C}$) poderão comprometer o amadurecimento dos biofilmes (VELTEN *et al.*, 2011) e as remoções de matéria orgânica (HUCK *et al.*, 1998) e de MIC-LR (KANSOLE; LIN, 2016) pelo consórcio bacteriano, devido à relação deste parâmetro com o metabolismo de microrganismos (EMELKO *et al.*, 2006; HALLÉ; HUCK; PELDSZUS, 2015; GONG, 2018).

No ensaio contínuo, novamente os BF Antracito+Areia apresentaram as melhores eficiências de remoção de MIC-LR, quando comparados aos BF Areia (Figura 18). Os tempos iniciais, em ambos os ensaios realizados, foram marcados por maiores remoções de MIC-LR, principalmente para o Controle. Esta melhor performance pode ser associada às características granulométricas do MF, que favoreceram o desempenho dos mecanismos físico-químicos na unidade, como explicado anteriormente.

Pelas fotomicrografias dos grãos de antracito (Figura 20-A) e areia (Figura 20-B), a partir de Microscópio Eletrônico de Varredura (*Scanning electron microscope* - MEV), retirados das pesquisas de Zeng *et al.* (2017) e Abdel-Malek, Meyer e Herzig (2012), observam-se mais superfícies irregulares no antracito do que no grão de areia. Além disto, o antracito oferece

maior área superficial e vazios intergranulares para que as partículas de MIC-LR, que possuem tamanho de 343 Angstrom (Å) (*i.e.*, $3,46 \times 10^{-6}$ cm) (PUBCHEM, 2022; ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2022), possam aderir mais ao MF, quando comparado à areia. Tais características, intrínsecas do MF antracito, possivelmente permitem que os mecanismos físico-químicos possam atuar de maneira mais eficaz, resultando em retenções maiores de MIC-LR, como foi observado nesta pesquisa.

Figura 20 – Fotomicrografia obtida por MEV dos grãos de (A) antracito e (B) areia



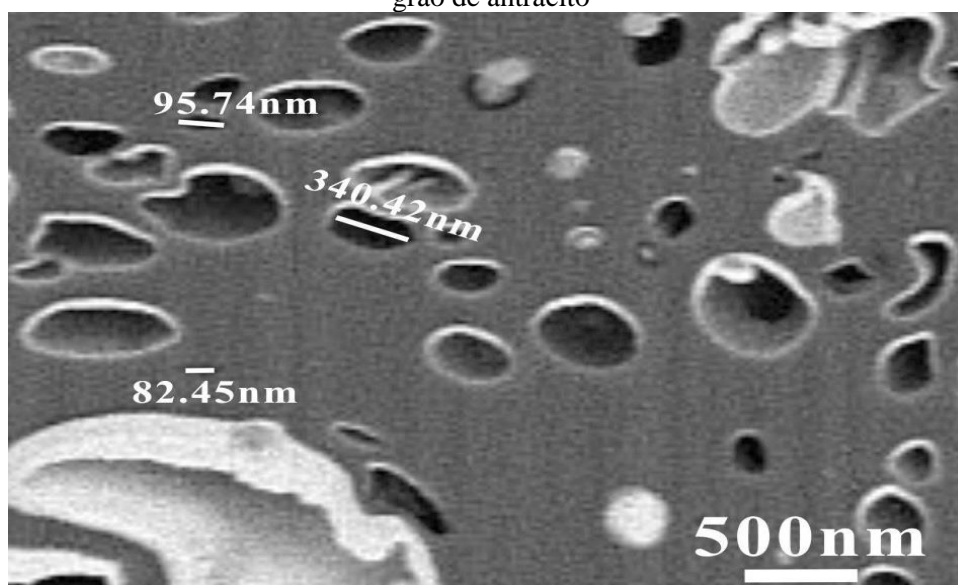
Fonte: Abdel-Malek, Meyer e Herzig (2012) e Zeng *et al.* (2017)

Por outro lado, pouco se pôde inferir sobre a contribuição dos mecanismos de biodegradação nesta pesquisa, provavelmente devido ao período relativamente curto (*i.e.*, 28 dias) da fase de amadurecimento e à não formação de um biofilme ativo. Associado a isto, mesmo durante a fase de tratamento (*i.e.*, 32 dias), as elevadas remoções de MIC-LR provenientes da ação dos mecanismos físico-químicos podem ter limitado o desenvolvimento mais acentuado do consórcio microbiano, devido à menor disponibilidade no meio de MIC-LR para os microrganismos presentes. Greenstein *et al.* (2018) observaram que, somente após 224 e 85 dias de amadurecimento, eficiências de remoção de 63% e 12% dos microcontaminantes manganês ($C_0 = 135 \mu\text{g L}^{-1}$) e compostos orgânicos (*i.e.*, fármacos) ($C_0 = 100 \text{ ng L}^{-1}$, isto é, $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente, foram obtidas em seus BF preenchidos com antracito. Após 12 meses, Shirey, Thacker e Olson (2012) observaram que a limitação de nutrientes refletiu em diferenças entre os consórcios bacterianos do início e do fim da fase de amadurecimento de BF de Antracito.

Zhang *et al.* (2015) investigaram a eficiência de remoção do nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) ($C_0 = 1,5 \text{ mg L}^{-1}$), precursor de subprodutos de desinfecção no tratamento de água, em BF de antracito ($t_e = 3\text{-}4 \text{ mm}$, $\varepsilon = 52,9\%$) e de areia ($t_e = 0,8\text{-}1,6 \text{ mm}$, $\varepsilon = 45\%$) de uma ETA, amadurecidos por um período de 38 dias. Na fase inicial da operação, as eficiências obtidas para os BF de antracito e areia foram de 1,6 e 2,8%, respectivamente, sendo que tal resultado foi relacionado aos mecanismos físico-químicos. Já em sua fase final (*i.e.*, 38 dias), as eficiências foram de 49 e 25,2% na remoção de NOD nos BF de antracito e areia, respectivamente, atribuídas ao acréscimo do mecanismo de biodegradação. Assim como na presente pesquisa, os autores atribuíram os resultados às características granulométricas dos meios, sendo que a maior porosidade e a maior área superficial do antracito favoreceram, além da remoção dos contaminantes na água, o desenvolvimento de um biofilme ativo.

Todavia, independentemente do amadurecimento dos BF, os resultados desta pesquisa demonstraram o potencial do antracito em remover MIC-LR. Utilizando MEV, Li, Z. *et al.* (2017) observaram a presença de poros em antracito (Figura 21), associando esta característica à porosidade e à melhor capacidade de reter partículas. Nota-se, também, que o antracito oferece mais proteção contra o cisalhamento, com conseqüente formação de biofilmes mais aderidos à sua superfície. Tal aspecto é de extrema importância para BF, uma vez que é desejável o desenvolvimento de biofilmes ativos e bem aderidos.

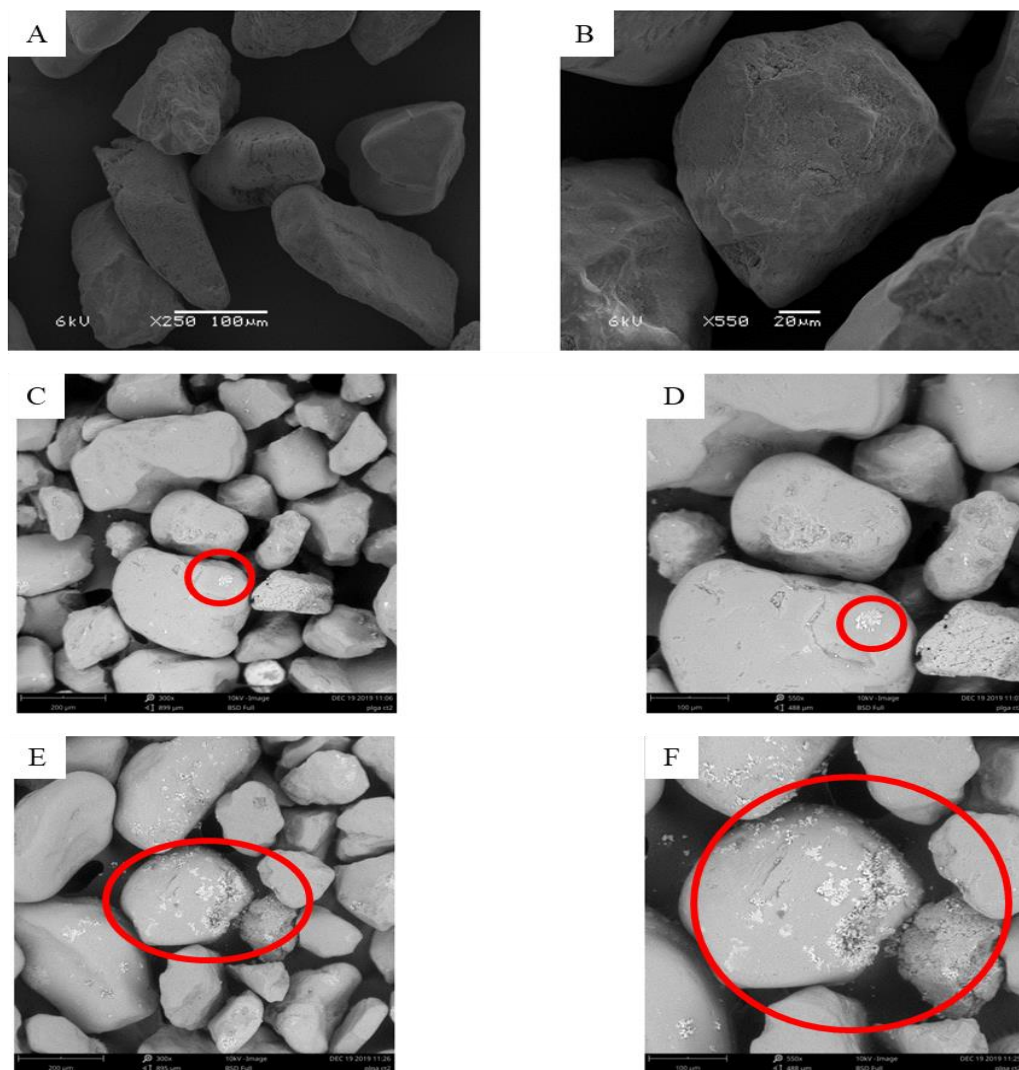
Figura 21 – Fotomicrografia obtida por MEV que demonstra a presença de microporos presentes em grão de antracito



Fonte: Li, Z. *et al.* (2017)

Neste aspecto, no estudo de Duran Romero *et al.* (2020) pelas características dos grãos de areia, observa-se que o desenvolvimento de biofilme se deu de forma superficial e que suas características oferecem bem menos proteção contra cisalhamentos (Figura 22). Desta maneira, os biofilmes em unidades com MF preenchidos com areia possivelmente seriam mais sujeitos à perda da camada biológica, principalmente durante o processo de retrolavagem. Associado a isto, observa-se também uma maior tendência à não retenção de partículas que sejam menores que o diâmetro dos grãos de areia, como é o caso da MIC-LR. Tal situação pode explicar, ao menos em parte, as baixas eficiências de remoção obtidas pelos BF Areia nesta pesquisa, tanto nos ensaios em batelada, quando no contínuo.

Figura 22 – Fotomicrografia obtida por MEV dos grãos de areia retiradas da camada do topo de um BF (A e B) no dia 0: 250x e 550x; (C e D) no dia 45 de operação: 300x e 550x e (E e F) no dia 90 de operação: 300x e 550x



Fonte: Duran Romero *et al.* (2020)

Nota: Círculos em vermelho demonstram a evolução do biofilme no grão de areia

Devido ao grande potencial do antracito em remover MIC-LR, recomenda-se que, futuramente, testes em batelada sejam conduzidos para investigar o potencial do MF em remover cianotoxinas. Além destas, outros microcontaminantes da água podem ser removidos, como demonstrado por Gude, Rietveld e Van Halem (2018). Após 72 dias de amadurecimento com inóculos provenientes de água subterrânea, seus BF de areia ($t_e = 1,4$ a $2,0$; porosidade = $0,39$) e antracito ($t_e = 2,0$ a $4,0$; porosidade = $0,46$) removeram 22% e 27% de arsênio da água ($C_0 = 3,4 \mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente. Estudos como este e o da presente pesquisa, demonstram a importância da compreensão dos processos físico-químicos que ocorrem no antracito, sendo este assunto ainda não muito amplamente compreendido quanto os processos de adsorção envolvidos em filtros preenchidos com CAG (WANG *et al.*, 2007; DROGUI *et al.*, 2012).

Dentre os BF amadurecidos, o BF Antracito+Areia, ETA apresentou a melhor eficiência durante a fase de tratamento. Embora o potencial destes inóculos não tenha sido evidenciado devido aos resultados estatísticos ($p > 0,05$), ainda assim esta pesquisa demonstrou o potencial da utilização dos microrganismos da própria ETA como inóculos. Malta (2018) também havia demonstrado a possibilidade da utilização destes microrganismos como inóculos, uma vez que foram capazes de reduzir em 90% ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$) a concentração de MIC-LR na água. Além destas considerações, a presente pesquisa reforça a limitada eficiência de remoção de filtros rápidos com camada simples de areia, usualmente empregada em ETA de ciclo completo, na remoção da fração dissolvida de MIC-LR.

Nas condições testadas nesta pesquisa, ao final da fase de tratamento, apenas o BF Areia (inóculo ETA) não passou por qualquer processo de retrolavagem durante o período. Uma das possíveis razões pode ser atribuída à qualidade da água bruta utilizada para o seu amadurecimento, já que esta apresentou menor turbidez e partículas coloidais, em comparação com a água recirculada com extrato bruto (Tabela 10). Desta maneira, dois aspectos relevantes são apontados nesta pesquisa. O primeiro, é a utilização de BF para a remoção de água contaminada com MIC-LR como uma unidade de tratamento avançado, devendo ser instalados após a etapa de clarificação, pois requerem uma certa qualidade da água afluyente, e antes da desinfecção, para que haja o crescimento de um consórcio bacteriano em seu interior e desenvolvimento de biofilmes. Já o segundo, aponta o grande potencial da utilização do antracito em dupla camada, seja em filtros rápidos ou em BF. Pesquisas futuras são necessárias para elucidar outros aspectos que possam otimizar a utilização deste MF e dos BF e contribuir para o desenvolvimento desta tecnologia de tratamento avançado de água.

5.3 Taxonomia do consórcio bacteriano formado em BF amadurecido com melhor desempenho na remoção de MIC-LR

Os resultados obtidos do sequenciamento do gene 16S rRNA para as amostras do *pellet* do BF Antracito+Areia (inóculo ETA) demonstraram maior diversidade entre os consórcios bacterianos no final (dia 32) (Índice de diversidade de *Shanon* = 5,33), quando comparado ao início (dia 0) (Índice de diversidade de *Shanon* = 4,76) da fase de operação (Figura 19). Mesmo com o curto período de amadurecimento realizado nesta pesquisa, foi possível observar que houve o desenvolvimento de microrganismos no interior da unidade. Mesmo com um biofilme não maduro e biologicamente ativo, o BF Antracito+Areia (inóculo ETA) apresentou as melhores eficiências de remoção dentre os BF que passaram pela fase de amadurecimento, o que poderia ser um indicativo da presença de potenciais microrganismos capazes de biodegradar MIC-LR.

No início do amadurecimento, os filos Bacteroidota (~43%) e Proteobacteria (~35%) foram predominantes, caracterizados principalmente pelas famílias Weeksellaceae (~37%) e Xanthomonadaceae (~18%). Tais comunidades têm sido reportadas em outros estudos que avaliam consórcios bacterianos provenientes de filtros rápidos de (LI, C. *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2017; MALTA, 2018). Além disto, são apontadas como microrganismos capazes de biodegradar contaminantes de difícil remoção (*i.e.*, recalcitrantes) (LU *et al.* 2015; THELUSMOND; STRATHMANN; CUPPLES, 2016; MUKHERJEE *et al.*, 2017; MERY-ARAYA *et al.*, 2019). No entanto, ainda faltam mais evidências sobre a capacidade destes microrganismos em biodegradar MIC-LR.

Já no final do experimento desta pesquisa, observou-se uma inversão da dominância dos filos Proteobacteria (~32%) e Bacteroidota (~24%), representados por maior abundância relativa das famílias Flavobacteriaceae (~21%) e Gemmataceae (~17%). Particularmente, o filo Proteobacteria tem sido associado à degradação de compostos tóxicos e recalcitrantes, além de alguns microrganismos pertencentes a estes filos já serem reconhecidos pela capacidade em biodegradar MIC-LR (Tabela 7). Todavia, não foram encontrados estudos que associem as famílias Flavobacteriaceae e Gemmataceae como microrganismos capazes de biodegradar MIC-LR. A técnica molecular utilizada nesta pesquisa não foi capaz, por si só, de associar diretamente estas famílias às reduções de MIC-LR no BF, sendo necessários estudos mais aprofundados e a utilização de outras ferramentas moleculares.

6 Conclusão

Neste capítulo, a utilização de BF para o tratamento de águas contaminadas com MIC-LR foi investigada, em escala laboratorial. Foram analisadas as influências de diferentes condições e parâmetros na eficiência de remoção de MIC-LR, além da qualidade da água tratada nos BF. Os parâmetros analisados foram: características granulométricas dos MF, BF preenchidos com camada simples ou dupla, tempo de contato, amadurecimento dos MF e inóculos da ETA e extrato bruto. Já os parâmetros físico-químicos turbidez, pH, condutividade elétrica e COT foram analisados para caracterizar a qualidade da água bruta e tratada.

Nos ensaios em batelada com MF não amadurecidos, os BF preenchidos com antracito obtiveram as melhores eficiências, quando comparadas às do BF Areia, principalmente nos tempos iniciais do ensaio. Após amadurecimento, os BF com antracito continuaram a apresentar as melhores eficiências de remoção da fração dissolvida de MIC-LR. Com isto, nota-se que as características do antracito favoreceram uma melhor atuação dos mecanismos físico-químicos de filtração no interior destas unidades, resultando na diminuição de MIC-LR na água tratada.

Para o ensaio contínuo, mesmo após 28 dias de amadurecimento dos MF, durante a fase de tratamento de água, os mecanismos físico-químicos ainda pareceram prevalecer em relação aos mecanismos de biodegradação, como sugerido pelas elevadas eficiências obtidas no caso do BF Antracito+Areia, Controle. Dentre os BF amadurecidos, ainda assim, as melhores eficiências de remoção foram relacionadas à presença do antracito como MF, quando comparados àqueles BF Areia. Ressalta-se que o curto tempo de amadurecimento da presente pesquisa possivelmente dificultou a visualização dos mecanismos de biodegradação, uma vez que provavelmente não houve tempo suficiente para a formação de um biofilme ativo. Desta maneira, é importante que pesquisas futuras contemplem um maior intervalo de amadurecimento para esta etapa de dimensionamento dos BF.

Comparando-se as eficiências dos BF amadurecidos, o BF Antracito+Areia, ETA obteve o melhor desempenho dentre todas as unidades, demonstrando o potencial de inóculos autóctones serem utilizados para o amadurecimento de BF. Apesar do curto tempo de operação (*i.e.*, 60 dias) e da não formação do biofilme ativo em seu interior, a análise taxonômica apontou maior diversidade de consórcio bacteriano ao final do tratamento. Tal resultado demonstra que microrganismos estivessem se desenvolvendo sob as condições de elevadas concentrações de MIC-LR e, possivelmente, utilizando-a para seu crescimento e conseqüente formação de biofilme.

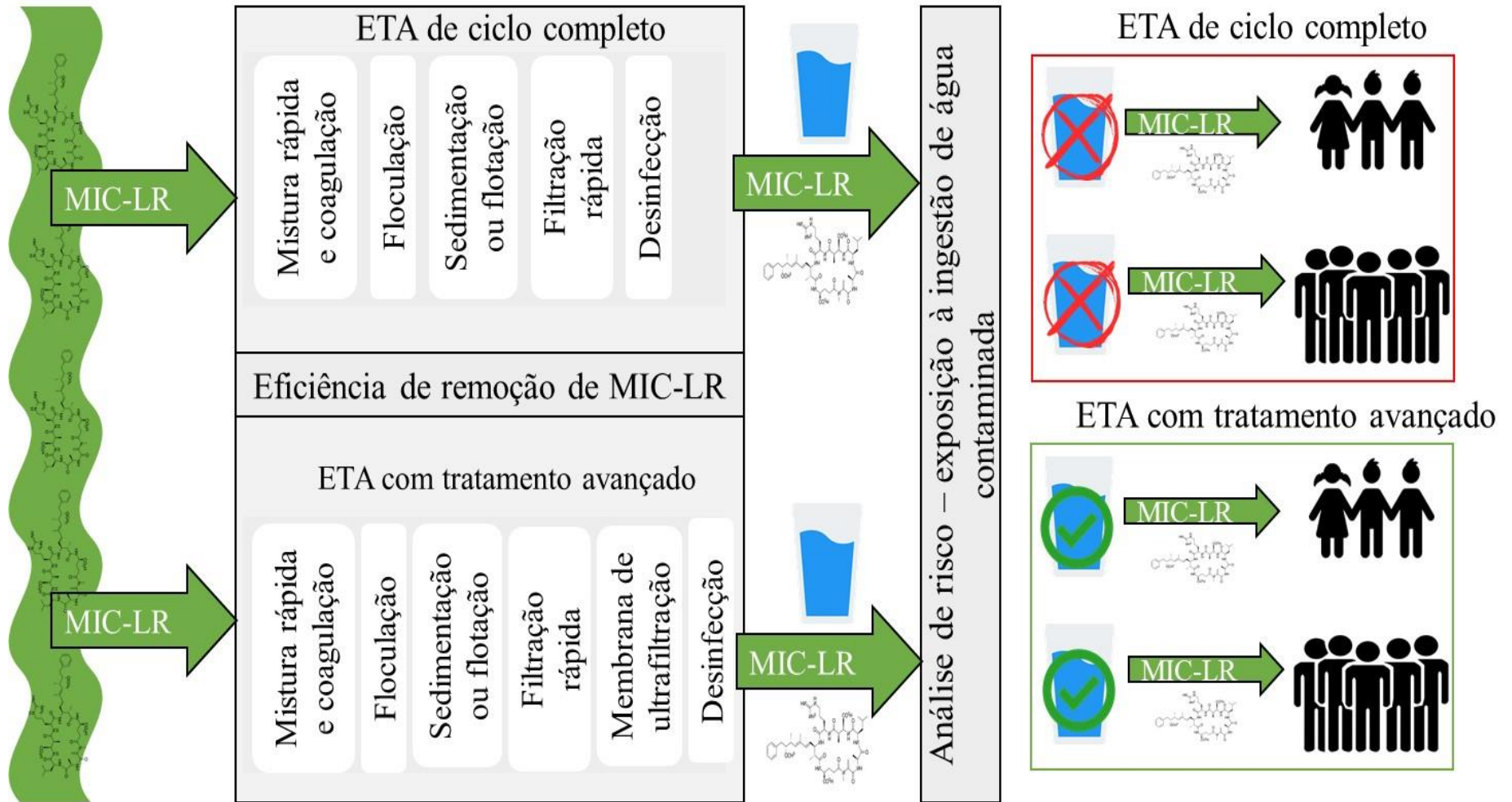
CAPÍTULO 4: SÍNTESE DOS RESULTADOS, RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A relevância desta pesquisa foi demonstrada pelos resultados obtidos em cada capítulo que compõe esta tese. Como uma visão que vai desde o manancial, até o consumidor, a qualidade da água para consumo humano e a saúde pública são assuntos que devem ser avaliados de maneira conjunta, além de serem fundamentais no desenvolvimento de soluções e tecnologias de tratamento que otimizem a produção da água, de forma eficiente e segura para a população. Os principais resultados encontrados na presente pesquisa foram sintetizados na Figura 23 e na Figura 24.

Como demonstrado no Capítulo 2, a eutrofização no manancial Cascata refletiu em concentrações elevadas de MIC-LR durante o período analisado. Outro agravante diz respeito à ETA que trata este manancial, pois esta provavelmente possui eficiência limitada na remoção deste contaminante. Desta maneira, a análise de risco não-carcinogênico realizada nesta pesquisa (Figura 23) apresentou indícios de que a população estaria exposta a concentrações de MIC-LR superiores às estabelecidas pelas diretrizes da OMS e USEPA, com possibilidade de ocorrência de efeitos adversos à saúde de crianças e adultos, especialmente de crianças (< 5anos), com $QR > 1$. Já no Guarapiranga, a adição de uma tecnologia de tratamento avançado (*i.e.*, ultrafiltração) possivelmente reduziu as probabilidades de exposição à MIC-LR. Ressalta-se que os valores estimados se basearam em estudos da literatura, sendo necessário que pesquisas futuras realizem tal análise, baseando-se nas condições operacionais da ETA que se deseja avaliar. Desta maneira, por meio da utilização da análise de risco não-carcinogênico, foi possível inferir a importância da ferramenta para a saúde pública e qualidade da água para consumo humano.

Em pesquisas futuras, sugere-se a avaliação da eficiência dos processos unitários por meio da realização de ensaios *jart-test* e ensaios em escala piloto, mais próximos às condições operacionais das ETA. Com isto, será possível simular diferentes cenários de remoção da MIC-LR, baseando-se nas concentrações observadas em seu manancial. De posse destes resultados, a aplicação das ferramentas de análise de risco, preconizada na metodologia do PSA, será essencial para minimizar riscos e impactos ao processo de tratamento de água e à saúde pública.

Figura 23 – Resumo das principais etapas de execução da análise de risco referente a ingestão de água contaminada com MIC-LR, em dois sistemas de abastecimento que empregam diferentes tecnologias de tratamento de água, além da estimativa da probabilidade de excedência dos valores de referência da OMS e USEPA para crianças (< 5anos) e crianças e adultos



Fonte: Elaborado pela autora

Após detectado o risco potencial da ingestão de água contaminada com MIC-LR, proveniente de manancial eutrofizado e do tratamento possivelmente inadequado na ETA correspondente, o Capítulo 3 buscou investigar fatores intervenientes no tratamento de água com vistas a aumentar a eficiência das ETA na remoção da cianotoxina. Desta maneira, BF foram construídos e suas eficiências de remoção foram avaliadas em ensaios em batelada e contínuo (Figura 24). Independentemente do amadurecimento com inóculo da ETA e extrato bruto, nos ensaios em batelada, os BF preenchidos com antracito obtiveram as melhores eficiências de remoção da fração dissolvida de MIC-LR, quando comparado aos BF de areia. Tal eficiência permaneceu durante o ensaio contínuo, novamente demonstrando o grande potencial do antracito em atuar na remoção do contaminante.

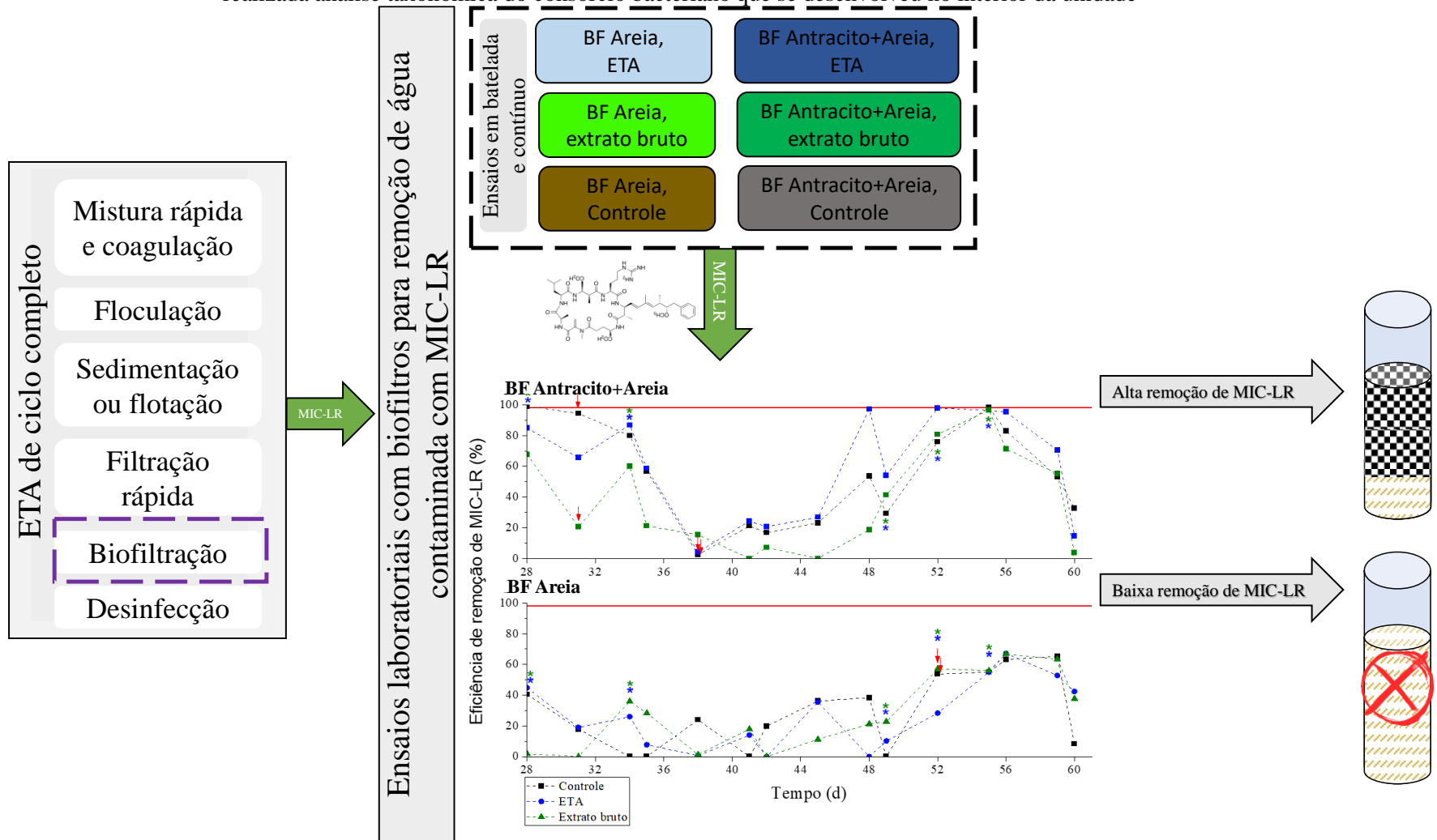
Dentre os BF amadurecidos, a camada dupla de antracito+areia com inóculo da ETA obteve desempenho próximo ao do Controle. Contudo, devido à curta fase de amadurecimento realizada nesta pesquisa, não foi observado o desenvolvimento de um biofilme ativo no interior da unidade. Mesmo sendo observado um aumento da diversidade do consórcio bacteriano do dia 0 (*i.e.*, início) para o dia 60 (*i.e.*, último dia do experimento), a contribuição destes microrganismos na remoção de MIC-LR não pôde ser comprovada, sendo importante que outras pesquisas sejam conduzidas para entender o papel destes inóculos na biodegradação da cianotoxina.

Como demonstrado nesta pesquisa, as características granulométricas do antracito favoreceram que os mecanismos físico-químicos de filtração superassem àqueles da areia, com maiores retenções da fração dissolvida de MIC-LR, configurando em maiores eficiências. Em pesquisas futuras, recomenda-se que os BF sejam configurados com dupla camada, variando-se outros fatores, como: maior/menor altura do MF, TAS, maior tempo de operação diária, diferentes granulometrias de antracito, influência da retrolavagem com água contendo agentes desinfetantes, dentre outros. Além destes, com o objetivo de desenvolver biofilmes ativos no interior da unidade, considerar maior tempo de amadurecimento e operação dos BF. Caso haja o desenvolvimento, recomenda-se também avaliar qual a contribuição dos mecanismos de biodegradação, juntamente com os físico-químicos, na remoção de MIC-LR na água tratada. Por fim, a capacidade destes BF em remover outras cianotoxinas, contaminantes e microcontaminantes deve ser considerada, pois estes estão, cada vez mais, sendo detectados em mananciais de abastecimento público.

Em pesquisas futuras recomenda-se avaliar o potencial da utilização do antracito na remoção, não apenas de cianotoxinas, mas de outros contaminantes da água. A análise da influência de diferentes alturas de MF, taxas de aplicação superficial, tempos de contato e

granulometrias em BF no mecanismo físico-químico de tratamento são de extrema importância para a definição dos melhores parâmetros construtivos destas unidades. Além destes fatores, a compreensão da temperatura, da limitação de nutrientes (*i.e.*, fontes de alimento e energia para o metabolismo dos microrganismos), do tempo de amadurecimento e operação devem ser analisados, pois estes interferem no desenvolvimento de biofilmes ativos bem como no mecanismo de biodegradação. Por fim, recomenda-se a utilização de outras técnicas moleculares para a identificação e entendimento do metabolismo de consórcios bacterianos capazes de biodegradar a MIC-LR.

Figura 24 – Esquema das principais etapas realizadas no Capítulo 3: ensaios em batelada com meios filtrantes não amadurecidos e amadurecidos e ensaio contínuo, com as melhores eficiências observadas para biofiltros preenchidos com antracito. Para o biofiltro amadurecido com inóculo da ETA, ainda foi realizada análise taxonômica do consórcio bacteriano que se desenvolveu no interior da unidade



Fonte: Elaborado pela autora

REFERÊNCIAS

ABDEL-MALEK, S.; MEYER, L. W.; HERZIG, N. Mechanical behavior of sand under high pressure and high strain rate. **EPJ Web of Conferences**, v. 26, p. 01018, 2012. DOI 10.1051/epjconf/20122601018.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Material filtrante – Areia, antracito e pedregulho – Especificação**. NBR 11799. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: ABNT, 2016.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Projeto de estação de tratamento de água para abastecimento público**. NBR 12216. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: ABNT, 1992.

ACERO, Juan L.; RODRIGUEZ, Eva; MERILUOTO, Jussi. Kinetics of reactions between chlorine and the cyanobacterial toxins microcystins. **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1628–1638, 1 abr. 2005. DOI 10.1016/j.watres.2005.01.022.

AKCAALAN, Reyhan; YOUNG, Fiona M.; METCALF, James S.; MORRISON, Louise F.; ALBAY, Meric; CODD, Geoffrey A. Microcystin analysis in single filaments of *Planktothrix* spp. in laboratory cultures and environmental blooms. **Water Research**, v. 40, n. 8, p. 1583–1590, 1 maio 2006. DOI 10.1016/j.watres.2006.02.020.

ALMUHTARAM, Husein; CUI, Yijing; ZAMYADI, Arash; HOFMANN, Ron. Cyanotoxins and Cyanobacteria Cell Accumulations in Drinking Water Treatment Plants with a Low Risk of Bloom Formation at the Source. **Toxins**, v. 10, n. 11, p. 430, nov. 2018. DOI 10.3390/toxins10110430.

AMPIAW, Rita E.; YAQUB, Muhammad; LEE, Wontae. Adsorption of microcystin onto activated carbon: A review. **Membrane and Water Treatment**, v. 10, n. 6, p. 405–415, 2019. DOI 10.12989/mwt.2019.10.6.405.

ANA – Agência Nacional de Águas. **ATLAS Brasil: Abastecimento Urbano de Água: resultados por Estado**. Vol. 2. Brasília: ANA, Engecorps/Cobrape, 2010. Disponível em: <https://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2011/AtlasBrasil-AbastecimentoUrbanodeAgua-ResultadosporEstadov2.pdf>. Acesso em: 28 maio. 2019.

ANTONIOU, M. G.; DE LA CRUZ, A. A.; PELAEZ, M. A.; HAN, C.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D.; SONG, W.; O'SHEA, K.; HO, L.; NEWCOMBE, G.; DIXON, M. B.; TEIXEIRA, M. R.; TRIANTIS, T. M.; HISKIA, A.; KALOUDIS, T.; BALASUBRAMANIAN, R.; PAVAGADHI, S.; SHARMA, V. K. 2.9 - Practices that Prevent the Formation of Cyanobacterial Blooms in Water Resources and Remove Cyanotoxins During Physical Treatment of Drinking Water. *In*: AHUJA, Satinder (org.). **Comprehensive Water Quality and Purification**. Waltham: Elsevier, 2014. p. 173–195. DOI 10.1016/B978-0-12-382182-9.00032-3.

APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2017.

ARANHA, Ana; FREITAS, Hélen. **Exclusivo: água da torneira foi contaminada com produtos químicos e radioativos em 763 cidades**. Repórter Brasil 20 anos, 2022. Disponível

em: <https://reporterbrasil.org.br/2022/03/exclusivo-agua-da-torneira-foi-contaminada-com-produtos-quimicos-e-radioativos-em-763-cidades/>. Acesso em: 26 mar. 2022.

AZEVEDO, Sandra M. F. O; CARMICHAEL, Wayne W; JOCHIMSEN, Elise M; RINEHART, Kenneth L; LAU, Sharon; SHAW, Glen R; EAGLESHAM, Geoff K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru—Brazil. **Toxicology**, v. 181–182, p. 441–446, 27 dez. 2002. DOI 10.1016/S0300-483X(02)00491-2.

BANERJI, A.; BAGLEY, M. J.; SHOEMAKER, J. A.; TETTENHORST, D. R.; NIETCH, C. T.; ALLEN, H. J.; SANTO DOMINGO, J. W. Evaluating putative ecological drivers of microcystin spatiotemporal dynamics using metabarcoding and environmental data. **Harmful Algae**, v. 86, p. 84–95, 1 jun. 2019. DOI 10.1016/j.hal.2019.05.004.

BASU, Onita D; DHAWAN, Sahil; BLACK, Kerry. Applications of biofiltration in drinking water treatment - a review: Review of water treatment biofiltration. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 91, n. 3, p. 585–595, mar. 2016. DOI 10.1002/jctb.4860.

BEASLEY, Val R.; LOVELL, Randall A.; HOLMES, Kenneth R.; WALCOTT, Horace E.; SCHAEFFER, David J.; HOFFMANN, Walter E.; CARMICHAEL, Wayne W. Microcystin-Lr Decreases Hepatic and Renal Perfusion, and Causes Circulatory Shock, Severe Hypoglycemia, and Terminal Hyperkalemia in Intravascularly Dosed Swine. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 61, n. 4, p. 281–303, 23 out. 2000. DOI 10.1080/00984100050136599.

BENNER, Jessica; HELBLING, Damian E.; KOHLER, Hans-Peter E.; WITTEBOL, Janneke; KAISER, Elena; PRASSE, Carsten; TERNES, Thomas A.; ALBERS, Christian N.; AAMAND, Jens; HOREMANS, Benjamin; SPRINGAEL, Dirk; WALRAVENS, Eddy; BOON, Nico. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? **Water Research**, v. 47, n. 16, p. 5955–5976, 15 out. 2013. DOI 10.1016/j.watres.2013.07.015.

BESNER, Marie-Claude; PRÉVOST, Michèle; REGLI, Stig. Assessing the public health risk of microbial intrusion events in distribution systems: conceptual model, available data, and challenges. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 961–979, jan. 2011. DOI 10.1016/j.watres.2010.10.035.

BICUDO, Carlos E. de M.; BICUDO, Denise de C. **100 anos da represa Guarapiranga: lições e desafios**. Curitiba, PR, Brasil: Editora CRV, 2017. 506 p.

BOKULICH, Nicholas A.; KAEHLER, Benjamin D.; RIDEOUT, Jai Ram; DILLON, Matthew; BOLYEN, Evan; KNIGHT, Rob; HUTTLEY, Gavin A.; GREGORY CAPORASO, J. Optimizing taxonomic classification of marker-gene amplicon sequences with QIIME 2's q2-feature-classifier plugin. **Microbiome**, v. 6, n. 1, p. 90, 17 maio 2018. DOI 10.1186/s40168-018-0470-z.

BOLYEN, Evan; RIDEOUT, Jai Ram; DILLON, Matthew R.; BOKULICH, Nicholas A.; ABNET, Christian C.; AL-GHALITH, Gabriel A.; ALEXANDER, Harriet; ALM, Eric J.; ARUMUGAM, Manimozhayan; ASNICAR, Francesco; BAI, Yang; BISANZ, Jordan E.; BITTINGER, Kyle; BREJNROD, Asker; BRISLAWN, Colin J.; BROWN, C. Titus; CALLAHAN, Benjamin J.; CARABALLO-RODRÍGUEZ, Andrés Mauricio; CHASE, John; ... CAPORASO, J. Gregory. Reproducible, interactive, scalable and extensible microbiome

data science using QIIME 2. **Nature Biotechnology**, v. 37, n. 8, p. 852–857, ago. 2019. DOI 10.1038/s41587-019-0209-9.

BONG, Hoang Kim; ONDAGANOVA, Z. K.; PESTOV, S. M.; FLID, V. R.; TEMKIN, O. N. Technology for the Production of Activated Carbons Based on Anthracite. **Solid Fuel Chemistry**, v. 55, n. 5, p. 273–284, 1 set. 2021. DOI 10.3103/S0361521921050025.

BOURNE, D G; JONES, G J; BLAKELEY, R L; JONES, A; NEGRI, A P; RIDDLES, P. Enzymatic pathway for the bacterial degradation of the cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin LR. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n. 11, p. 4086–4094, nov. 1996.

BPI BIOTECNOLOGIA EPP. **Relatório de Sequenciamento Taxonômico**. Sequenciamento NGS -região 16S V3-V4. Botucatu, SP: Biotecnologia Pesquisa e Inovação, 2021.

BRANDT, Malcolm J.; JOHNSON, K. Michael; ELPHINSTON, Andrew J.; RATNAYAKA, Don D. Chapter 9 - Water Filtration. *In*: BRANDT, Malcolm J.; JOHNSON, K. Michael; ELPHINSTON, Andrew J.; RATNAYAKA, Don D. (orgs.). **Twort's Water Supply (Seventh Edition)**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2017. p. 367–406. DOI 10.1016/B978-0-08-100025-0.00009-0.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 29 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 11 jul. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalho **Plano de Segurança da Água – Garantindo a Qualidade e Promovendo a Saúde: um olhar do SUS**. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2012 (Série B. Textos Básicos de Saúde).

BRASIL. Ministério da Saúde. **Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano – SISAGUA**. Disponível em: <http://sisagua.saude.gov.br/sisagua/login.jsf>. Acesso em: 1 jun. 2019.

BRASIL. **Portaria GM/MS Nº 888, de 04 de Maio de 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em 20 maio 2022.

BROWN, J.; UPADHYAYA, G.; CARTER, J.; BROWN, T.; LAUDERDALE, C. **North American Biofiltration Knowledge Base (No. 4459)**. Colorado, USA: Water Research Foundation, 2016.

CAMPINAS, Margarida; ROSA, Maria João. Evaluation of cyanobacterial cells removal and lysis by ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 70, n. 3, p. 345–353, 12 jan. 2010. DOI 10.1016/j.seppur.2009.10.021.

CARPENTER, Corey M. G.; HELBLING, Damian E. Removal of micropollutants in biofilters: Hydrodynamic effects on biofilm assembly and functioning. **Water Research**, v. 120, p. 211–221, 1 set. 2017. DOI 10.1016/j.watres.2017.04.071.

CARVALHO, Maria do Carmo; AGUJARO, Livia Fernanda; PIRES, Denise Amazonas; PICOLI, Claudia. **Manual de Cianobactérias Planctônicas: Legislação, Orientações para o Monitoramento e Aspectos Ambientais**. São Paulo: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), 2013 (Série Manuais, ISSN 0103-2623).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **IAP - Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público**. São Paulo: CETESB, 2013. Disponível em: https://www.cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/03.pdf?fbclid=IwAR36RaIk_Yx9bk7UJXASIO4wmhjElckC7tb9nSi8h-u9dlWzmgSAy3PcW54. Acesso em 23 jul. 2022.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2013**. São Paulo: CETESB, 2014 (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2014**. São Paulo: CETESB, 2015 (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2015**. São Paulo: CETESB, 2016 (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2016**. São Paulo: CETESB, 2017 (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2017**. São Paulo: CETESB, 2018 (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Infoáguas**. Disponível em: <https://sistemainfoaguas.cetesb.sp.gov.br/>. Acesso em: 1 maio. 2019b.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2018**. São Paulo: CETESB, 2019a (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2019**. São Paulo: CETESB, 2020 (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Apêndice M: Média anual dos indicadores de qualidade (2015-2020). *In*: CETESB. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2020**. São Paulo: CETESB, 2021a (Série Relatórios, ISSN 0103-4103). p. 14.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2020**. São Paulo: CETESB, 2021b (Série Relatórios, ISSN 0103-4103).

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Florações de cianobactérias**. CETESB Laboratórios, 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/atendimento-a-emergencia/floracoes-de->

COUSINS, I. T.; BEALING, D. J.; JAMES, H. A.; SUTTON, A. Biodegradation of microcystin-LR by indigenous mixed bacterial populations. **Water Research**, v. 30, n. 2, p. 481–485, 1 fev. 1996. DOI 10.1016/0043-1354(95)00189-1.

CUNHA, Davi Gasparini Fernandes; DODDS, Walter Kennedy; LOISELLE, Steven Arthur. Factors related to water quality and thresholds for microcystin concentrations in subtropical Brazilian reservoirs. **Inland Waters**, v. 8, n. 3, p. 368–380, 3 jul. 2018. DOI 10.1080/20442041.2018.1492526.

CUNHA, Davi Gasparini Fernandes; SABOGAL-PAZ, Lyda Patricia; DODDS, Walter Kennedy. Land use influence on raw surface water quality and treatment costs for drinking supply in São Paulo State (Brazil). **Ecological Engineering**, v. 94, p. 516–524, 1 set. 2016. DOI 10.1016/j.ecoleng.2016.06.063.

D'ANGLADA, Lesley. Editorial on the Special Issue “Harmful Algal Blooms (HABs) and Public Health: Progress and Current Challenges”. **Toxins**, v. 7, n. 11, p. 4437–4441, 30 out. 2015. DOI 10.3390/toxins7114437.

DAEM – Departamento de Água e Esgoto de Marília. **Revisão do plano diretor de abastecimento de água e esgotamento sanitário de Marília – SP: Relatório final**. Marília: DAEM, 2015. Disponível em: https://www.marilia.sp.gov.br/prefeitura/wp-content/uploads/2012/07/1427-R-Final_-Rev-01.pdf. Acesso em: 27 mar. 2022.

DAEM – Departamento de Água e Esgoto de Marília. **Sistema de abastecimento de água de Marília: Sistema Cascata**. DAEM, 2020. Disponível em: <https://www.daem.com.br/portal/sistema-cascata>. Acesso em: 27 mar. 2022.

DALY, Robert I.; HO, Lionel; BROOKES, Justin D. Effect of Chlorination on *Microcystis aeruginosa* Cell Integrity and Subsequent Microcystin Release and Degradation. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 12, p. 4447–4453, 1 jun. 2007. DOI 10.1021/es070318s.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Angela D. B.; VOLTAN, Paulo E. N. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 3ª ed. São Carlos: LDIBE, 2017.

DING, Qin; LIU, Kaiyan; XU, Kai; SUN, Rongli; ZHANG, Juan; YIN, Lihong; PU, Yuepu. Further Understanding of Degradation Pathways of Microcystin-LR by an Indigenous *Sphingopyxis* sp. in Environmentally Relevant Pollution Concentrations. **Toxins**, v. 10, n. 12, p. E536, 14 dez. 2018. DOI 10.3390/toxins10120536.

DIXON, Mike B.; FALCONET, Charlotte; HO, Lionel; CHOW, Christopher W. K.; O'NEILL, Brian K.; NEWCOMBE, Gayle. Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1, p. 288–295, 15 abr. 2011. DOI 10.1016/j.jhazmat.2011.01.111.

DIXON, Mike B.; HO, Lionel; ANTONIOU, Maria G. Removal of Cyanobacteria and Cyanotoxins by Membrane Processes. In: HISKIA, Anastasia E.; TRIANTIS, Theodoros M.; ANTONIOU, Maria G.; KALOUDIS, Triantafyllos; DIONYSIOU, Dionysios D. (orgs.). **Water Treatment for Purification from Cyanobacteria and Cyanotoxins**. 1. ed. [S. l.]: Wiley, 2020. p. 99–116. DOI 10.1002/9781118928677.ch4.

DONG, Xin; ZENG, Siyu; BAI, Fei; LI, Dan; HE, Miao. Extracellular microcystin prediction based on toxigenic Microcystis detection in a eutrophic lake. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 20886, 15 fev. 2016. DOI 10.1038/srep20886.

DRIKAS, Mary; CHOW, Christopher W.K.; HOUSE, Jenny; BURCH, Michael D. Using Coagulation, Flocculation, and Settling to Remove Toxic cyanobacteria. **Journal - American Water Works Association**, v. 93, n. 2, p. 100–111, fev. 2001. DOI 10.1002/j.1551-8833.2001.tb09130.x.

DROGUI, Patrick; DAGHRIR, Rimeh; SIMARD, Marie-Christine; SAUVAGEAU, Christine; BLAIS, Jean F. Removal of microcystin-LR from spiked water using either activated carbon or anthracite as filter material. **Environmental Technology**, v. 33, n. 4, p. 381–391, 1 fev. 2012. DOI 10.1080/09593330.2011.575186.

DUGAN, Nicholas R.; SMITH, Samantha J.; SANAN, Toby T. Impacts of Potassium Permanganate and Powdered Activated Carbon on Cyanotoxin Release: JOURNAL AWWA. **Journal - American Water Works Association**, v. 110, n. 11, p. E31–E42, nov. 2018. DOI 10.1002/awwa.1125.

DURAN ROMERO, Daniela A.; DE ALMEIDA SILVA, Maria Cristina; M. CHAÚQUE, Beni J.; D. BENETTI, Antônio. Biosand Filter as a Point-of-Use Water Treatment Technology: Influence of Turbidity on Microorganism Removal Efficiency. **Water**, v. 12, n. 8, p. 2302, ago. 2020. DOI 10.3390/w12082302.

DZIALLAS, Claudia; GROSSART, Hans-Peter. Temperature and biotic factors influence bacterial communities associated with the cyanobacterium Microcystis sp. **Environmental Microbiology**, v. 13, n. 6, p. 1632–1641, jun. 2011. DOI 10.1111/j.1462-2920.2011.02479.x.

DZIGA, Dariusz; LISZNIANSKA, Magdalena; WLADYKA, Benedykt. Bioreactor Study Employing Bacteria with Enhanced Activity toward Cyanobacterial Toxins Microcystins. **Toxins**, v. 6, n. 8, p. 2379–2392, ago. 2014. DOI 10.3390/toxins6082379.

EDWARDS, Christine; LAWTON, Linda A. Chapter 4 Bioremediation of Cyanotoxins. **Advances in Applied Microbiology**. [S. l.]: Academic Press, 2009. v. 67, p. 109–129. DOI 10.1016/S0065-2164(08)01004-6.

ELEUTERIO, Lazaro. Removal of the cyanobacterial toxin microcystin -Lr by biofiltration: Identification of toxin-degrading bacteria and effects of backwashing. **UNLV Retrospective Theses & Dissertations**, 1 jan. 2006. DOI 10.25669/4u4e-kpj8.

ELEUTERIO, Lazaro; BATISTA, Jacimaria R. Biodegradation studies and sequencing of microcystin-LR degrading bacteria isolated from a drinking water biofilter and a fresh water lake. **Toxicon**, v. 55, n. 8, p. 1434–1442, 1 jul. 2010. DOI 10.1016/j.toxicon.2010.02.020.

ELHADIDY, Ahmed M.; VAN DYKE, Michele I.; PELDSZUS, Sigrid; HUCK, Peter M. Application of flow cytometry to monitor assimilable organic carbon (AOC) and microbial community changes in water. **Journal of Microbiological Methods**, v. 130, p. 154–163, 1 nov. 2016. DOI 10.1016/j.mimet.2016.09.009.

EMELKO, Monica B.; HUCK, Peter M.; COFFEY, Bradley M.; SMITH, E. Franklyn. Effects of Media, Backwash, and Temperature on Full-Scale Biological Filtration. **Journal -**

American Water Works Association, v. 98, n. 12, p. 61–73, dez. 2006. DOI 10.1002/j.1551-8833.2006.tb07824.x.

EWERTS, H. E.; SWANEPOEL, A.; PREEZ, HH du. Efficacy of conventional drinking water treatment processes in removing problem-causing phytoplankton and associated organic compounds. **Water SA**, v. 39, n. 5, p. 739–750, 16 out. 2013. DOI 10.4314/wsa.v39i5.19.

EWG – Environmental Working Group. **Drinking Water and Children’s Health**. EWG, Washington, D.C., USA, jul. 2017. Disponível em: <https://www.ewg.org/research/drinking-water-and-childrens-health>. Acesso em: 26 mar. 2022.

FABHAT – Fundação Agência da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê. **Relatório – I: Plano de Bacia Hidrográfica do Alto Tietê UGRHI 06**. Ano Base 2016/2035. São Paulo, SP, Brasil: FABHAT, 2016.

FAIR, G. M.; GEYER, J. C.; OKUN, D. A. **Water and Wastewater Engineering**. 2nd ed. New York, NY USA: John Wiley and Sons, 1968.

FAITH, Daniel P. Conservation evaluation and phylogenetic diversity. **Biological Conservation**, v. 61, n. 1, p. 1–10, 1 jan. 1992. DOI 10.1016/0006-3207(92)91201-3.

FALCONER, Ian R. Effects on human health of some toxic cyanobacteria (blue-green algae) in reservoirs, lakes, and rivers. **Toxicity Assessment**, v. 4, n. 2, p. 175–184, maio 1989. DOI 10.1002/tox.2540040206.

FALCONER, Ian R.; HUMPAGE, Andrew R. Tumour promotion by cyanobacterial toxins. **Phycologia**, v. 35, n. sup6, p. 74–79, 1 nov. 1996. DOI 10.2216/i0031-8884-35-6S-74.1.

FAWELL, J K; MITCHELL, R E; EVERETT, D J; HILL, R E. The toxicity of cyanobacterial toxins in the mouse: I Microcystin-LR. **Human & Experimental Toxicology**, v. 18, n. 3, p. 162–167, mar. 1999. DOI 10.1177/096032719901800305.

FERREIRA FILHO, S. S. Tratamento de Água - Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: LTC | Livros Técnicos e Científicos, 2020.

FONTANA, Luciane; ALBUQUERQUE, Ana Luiza S.; BRENNER, Mark; BONOTTO, Daniel M.; SABARIS, Tatiani P. P.; PIRES, Maria A. F.; COTRIM, Marycel E. B.; BICUDO, Denise C. The eutrophication history of a tropical water supply reservoir in Brazil. **Journal of Paleolimnology**, v. 51, n. 1, p. 29–43, 1 jan. 2014. DOI 10.1007/s10933-013-9753-3.

FONTANILLO, Miriam; KÖHN, Maja. Microcystins: Synthesis and structure–activity relationship studies toward PP1 and PP2A. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, Constrained Peptides and Biological Targets. v. 26, n. 6, p. 1118–1126, 15 mar. 2018. DOI 10.1016/j.bmc.2017.08.040.

FUNARI, Enzo; TESTAI, Emanuela. Human Health Risk Assessment Related to Cyanotoxins Exposure. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 38, n. 2, p. 97–125, 1 jan. 2008. DOI 10.1080/10408440701749454.

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-ÁVILA, Fernando; ZHINDÓN-ARÉVALO, César; ÁLVAREZ- OCHOA, Robert; DONOSO-MOSCOSO, Silvana; TONON-ORDOÑEZ, María D.; FLORES DEL PINO, Lisveth. Optimization of water use in a rapid filtration system: A case study. **Water-Energy Nexus**, v. 3, p. 1–10, 1 jan. 2020. DOI 10.1016/j.wen.2020.03.005.

GIANCOLA, Carolina. Represa Billings amanhece com “tapete” de algas verdes em SP. G1 São Paulo, 10 de out. 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/sao-paulo/noticia/2018/10/10/represa-billings-amanhece-com-tapete-de-algas-verdes-em-sao-paulo.ghtml>. Acesso em: 17 set. 2020.

GIANNUZZI, Leda; SEDAN, Daniela; ECHENIQUE, Ricardo; ANDRINOLO, Dario. An acute case of intoxication with cyanobacteria and cyanotoxins in recreational water in Salto Grande Dam, Argentina. **Marine Drugs**, v. 9, n. 11, p. 2164–2175, 2011. DOI 10.3390/md9112164.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A. J.; SCHMIDT, W.; CHORUS, I.; HEIJMAN, S. G. J. Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 276, n. 1, p. 252–259, 1 maio 2006. DOI 10.1016/j.memsci.2005.09.053.

GLOBO. Cor da água da represa Cascata em Marília intriga moradores. **G1 Bauru e Marília**. Rede Globo, 2018. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/bauru-marilia/edicao/2018/08/31/videos-bom-dia-cidade-bauru-e-marilia-desta-sexta-feira-31-de-agosto.ghtml>. Acesso em: 16 out. 2019.

GONG, Zhanyang. Initial Biodegradation Potential of Microcystin-LR by Biofilters Experiencing Sudden Cyanobacterial Blooms in Drinking Water Treatment. 20 set. 2018. Disponível em: <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/13854>. Acesso em: 23 maio 2022.

GREENSTEIN, Katherine E.; LEW, Julia; DICKENSON, Eric R.V.; WERT, Eric C. Investigation of biotransformation, sorption, and desorption of multiple chemical contaminants in pilot-scale drinking water biofilters. **Chemosphere**, v. 200, p. 248–256, jun. 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2018.02.107.

GREER, Brett; MENEELY, Julie P.; ELLIOTT, Christopher T. Uptake and accumulation of Microcystin-LR based on exposure through drinking water: An animal model assessing the human health risk. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 4913, 20 mar. 2018. DOI 10.1038/s41598-018-23312-7.

GUDE, J. C. J.; RIETVELD, L. C.; VAN HALEM, D. As(III) removal in rapid filters: Effect of pH, Fe(II)/Fe(III), filtration velocity and media size. **Water Research**, v. 147, p. 342–349, 15 dez. 2018. DOI 10.1016/j.watres.2018.10.005.

GUO, Jian; WEI, Jia; HUANG, Feiyu; MASSEY, Isaac Yaw; LUO, Jiayou; YANG, Fei. Optimization of microcystin biodegradation by bacterial community YFMCD4 using response surface method. **Chemosphere**, v. 274, p. 129897, 1 jul. 2021. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.129897.

HALLÉ, Cynthia; HUCK, Peter M.; PELDSZUS, Sigrid. Emerging Contaminant Removal by Biofiltration: Temperature, Concentration, and EBCT Impacts. **Journal - American Water Works Association**, v. 107, n. 7, p. E364–E379, jul. 2015. DOI 10.5942/jawwa.2015.107.0086.

HARADA, Ken-ichi; IMANISHI, Susumu; KATO, Hajime; MIZUNO, Masayoshi; ITO, Emiko; TSUJI, Kiyomi. Isolation of Adda from microcystin-LR by microbial degradation. **Toxicon: Official Journal of the International Society on Toxicology**, v. 44, n. 1, p. 107–109, jul. 2004. DOI 10.1016/j.toxicon.2004.04.003.

HARADA, Ken-ichi; TSUJI, Kiyomi; WATANABE, Mariyo F.; KONDO, Fumio. Stability of microcystins from cyanobacteria—III. Effect of pH and temperature. **Phycologia**, v. 35, n. sup6, p. 83–88, 1 nov. 1996. DOI 10.2216/i0031-8884-35-6S-83.1.

HARKE, Matthew J.; STEFFEN, Morgan M.; GOBLER, Christopher J.; OTTEN, Timothy G.; WILHELM, Steven W.; WOOD, Susanna A.; PAERL, Hans W. A review of the global ecology, genomics, and biogeography of the toxic cyanobacterium, *Microcystis* spp. **Harmful Algae**, Global Expansion of Harmful Cyanobacterial Blooms: Diversity, ecology, causes, and controls. v. 54, p. 4–20, 1 abr. 2016. DOI 10.1016/j.hal.2015.12.007.

HE, Jun; LI, Guangyu; CHEN, Jun; LIN, Juan; ZENG, Cheng; CHEN, Jing; DENG, Junliang; XIE, Ping. Prolonged exposure to low-dose microcystin induces nonalcoholic steatohepatitis in mice: a systems toxicology study. **Archives of Toxicology**, v. 91, n. 1, p. 465–480, 1 jan. 2017. DOI 10.1007/s00204-016-1681-3.

HE, Xuexiang; LIU, Yen-Ling; CONKLIN, Amanda; WESTRICK, Judy; WEAVERS, Linda K.; DIONYSIOU, Dionysios D.; LENHART, John J.; MOUSER, Paula J.; SZLAG, David; WALKER, Harold W. Toxic cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. **Harmful Algae**, Global Expansion of Harmful Cyanobacterial Blooms: Diversity, ecology, causes, and controls. v. 54, p. 174–193, 1 abr. 2016. DOI 10.1016/j.hal.2016.01.001.

HEINZE, R. Toxicity of the cyanobacterial toxin microcystin-LR to rats after 28 days intake with the drinking water. **Environmental Toxicology**, v. 14, n. 1, p. 57–60, fev. 1999. DOI 10.1002/(SICI)1522-7278(199902)14:1<57::AID-TOX9>3.0.CO;2-J.

HO, Lionel; DREYFUS, Jennifer; BOYER, Justine; LOWE, Todd; BUSTAMANTE, Heriberto; DUKER, Phil; MELI, Tass; NEWCOMBE, Gayle. Fate of cyanobacteria and their metabolites during water treatment sludge management processes. **Science of The Total Environment**, v. 424, p. 232–238, 1 maio 2012a. DOI 10.1016/j.scitotenv.2012.02.025.

HO, Lionel; GAUDIEUX, Anne-Laure; FANOK, Stella; NEWCOMBE, Gayle; HUMPAGE, Andrew R. Bacterial degradation of microcystin toxins in drinking water eliminates their toxicity. **Toxicon: Official Journal of the International Society on Toxicology**, v. 50, n. 3, p. 438–441, 1 set. 2007a. DOI 10.1016/j.toxicon.2007.03.021.

HO, Lionel; HOEFEL, Daniel; SAINT, Christopher P.; NEWCOMBE, Gayle. Degradation of Microcystin-LR through Biological Sand Filters. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 11, n. 3, p. 191–196, 1 jul. 2007b. DOI 10.1061/(ASCE)1090-025X(2007)11:3(191).

HO, Lionel; MCDOWALL, Bridget; WIJESUNDARA, Shiromi; SHAW, Glen; SAINT, Chris; NEWCOMBE, Gayle. **Biological filtration processes for the removal of algal metabolites.**

Research Report No 64. Australia: The Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment, 2008. Disponível em: <https://www.waterra.com.au/publications/document-search/?download=97>.

HO, Lionel; NEWCOMBE, Gayle. Evaluating the adsorption of microcystin toxins using granular activated carbon (GAC). **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 56, n. 5, p. 281–291, ago. 2007. DOI 10.2166/aqua.2007.080.

HO, Lionel; SAWADE, Emma; NEWCOMBE, Gayle. Biological treatment options for cyanobacteria metabolite removal – A review. **Water Research**, Cyanobacteria: Impacts of climate change on occurrence, toxicity and water quality management. v. 46, n. 5, p. 1536–1548, 1 abr. 2012c. DOI 10.1016/j.watres.2011.11.018.

HO, Lionel; TANG, Tim; MONIS, Paul T.; HOEFEL, Daniel. Biodegradation of multiple cyanobacterial metabolites in drinking water supplies. **Chemosphere**, v. 87, n. 10, p. 1149–1154, 1 jun. 2012b. DOI 10.1016/j.chemosphere.2012.02.020.

HOEGER, Stefan J; SHAW, Glen; HITZFELD, Bettina C; DIETRICH, Daniel R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. **Toxicon**, v. 43, n. 6, p. 639–649, 1 maio 2004. DOI 10.1016/j.toxicon.2004.02.019.

HU, Liang Bin; YANG, Jing Dong; ZHOU, Wei; YIN, Yu Fen; CHEN, Jian; SHI, Zhi Qi. Isolation of a *Methylobacillus* sp. that degrades microcystin toxins associated with cyanobacteria. **New Biotechnology**, v. 26, n. 3–4, p. 205–211, 31 out. 2009. DOI 10.1016/j.nbt.2009.09.001.

HU, Liangbin; ZHANG, Fengmei; LIU, Changzhong; WANG, Miaoyan. Biodegradation of Microcystins by *Bacillus* sp. strain EMB. **Energy Procedia**, 2012 International Conference on Future Energy, Environment, and Materials. v. 16, p. 2054–2059, 1 jan. 2012. DOI 10.1016/j.egypro.2012.01.312.

HUANG, Winn-Jung; CHENG, Bai-Ling; CHENG, Yung-Ling. Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 115–122, 6 mar. 2007. DOI 10.1016/j.jhazmat.2006.06.122.

HUCK, Peter M., FINCH, Gordon R., HRUDEY, Steve E., & PEPPLER, Mark S. **Design of biological processes for organics control**. Denver, Colorado, USA: AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 1 dec. 1998. Disponível em: <<https://www.waterrf.org/research/projects/design-biological-processes-organics-control>>.

HUISMAN, Jef; CODD, Geoffrey A.; PAERL, Hans W.; IBELINGS, Bas W.; VERSPAGEN, Jolanda M. H.; VISSER, Petra M. Cyanobacterial blooms. **Nature Reviews Microbiology**, v. 16, n. 8, p. 471–483, ago. 2018. DOI 10.1038/s41579-018-0040-1.

HUISMAN, L; WOOD, W. E. Slow Sand filtration. Geneva: World Health Organization, 1974.

IANAS – InterAmerican Network of Academies of Sciences. **Water Quality in the Americas: Risks and Opportunities**. México: The Inter-American Network of Academies of Sciences IANAS, 2019. Disponível em: <https://www.interacademies.org/publication/water-quality-americas-risks-and-opportunities>. Acesso em: 20 mar. 2022.

IARC – International Agency for Research on Cancer. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 94 – Volume 94: Ingested nitrate and nitrite, and cyanobacterial peptide toxins**. Lyon, France: IARC Press, 2010.

IBELINGS, Bas W.; BACKER, Lorraine C.; KARDINAAL, W. Edwin A.; CHORUS, Ingrid. Current approaches to cyanotoxin risk assessment and risk management around the globe. **Harmful Algae**, v. 40, p. 63–74, 1 dez. 2014. DOI 10.1016/j.hal.2014.10.002.

IDROOS, F. Sumaiya; SILVA, B. D.; MANAGE, Pathmalal M. Biodegradation of microcystin analogues by *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from Beira Lake Sri Lanka. **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, v. 45, n. 2, p. 91–99, 29 jun. 2017. DOI 10.4038/jnsfsr.v45i2.8175.

IMANISHI, Susumu; KATO, Hajime; MIZUNO, Masayoshi; TSUJI, Kiyomi; HARADA, Ken-ichi. Bacterial Degradation of Microcystins and Nodularin. **Chemical Research in Toxicology**, v. 18, n. 3, p. 591–598, 1 mar. 2005. DOI 10.1021/tx049677g.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. **Estação São Carlos 83726**. INMET, 2022. Disponível em: <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/83726>. Acesso em: 22 fev. 2022.

JIANG, Yongguang; SHAO, Jihai; WU, Xingqiang; XU, Yao; LI, Renhui. Active and silent members in the mlr gene cluster of a microcystin-degrading bacterium isolated from Lake Taihu, China: Active mlrA and silent mlrB* in *Novosphingobium* sp. THN1. **FEMS Microbiology Letters**, v. 322, n. 2, p. 108–114, set. 2011. DOI 10.1111/j.1574-6968.2011.02337.x.

JONES, Gary J.; BOURNE, D. G.; BLAKELEY, R. L.; DOELLE, H. Degradation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin by aquatic bacteria. **Natural Toxins**, v. 2, n. 4, p. 228–235, 1994. DOI 10.1002/nt.2620020412.

JONES, Gary J.; ORR, Philip T. Release and degradation of microcystin following algicide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay. **Water Research**, v. 28, n. 4, p. 871–876, 1 abr. 1994. DOI 10.1016/0043-1354(94)90093-0.

KANSOLE, Michelline M. R.; LIN, Tsair-Fuh. Microcystin-LR Biodegradation by *Bacillus* sp.: Reaction Rates and Possible Genes Involved in the Degradation. **Water**, v. 8, n. 11, p. 508, nov. 2016. DOI 10.3390/w8110508.

KÁRÁSZOVÁ, Magda; BOURASSI, Mahdi; GAÁLOVÁ, Jana. Membrane Removal of Emerging Contaminants from Water: Which Kind of Membranes Should We Use? **Membranes**, v. 10, n. 11, p. 305, nov. 2020. DOI 10.3390/membranes10110305.

KEIJOLA, A. M.; HIMBERG, K.; ESALA, A. L.; SIVONEN, K.; HIIS-VIRTA, L. Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: Laboratory and pilot-scale experiments. **Toxicity Assessment**, v. 3, n. 5, p. 643–656, nov. 1988. DOI 10.1002/tox.2540030516.

KELLY, Noreen E.; JAVED, Aisha; SHIMODA, Yuko; ZASTEPA, Arthur; WATSON, Susan; MUGALINGAM, Shan; ARHONDITSIS, George B. A Bayesian risk assessment framework for microcystin violations of drinking water and recreational standards in the Bay of Quinte,

Lake Ontario, Canada. **Water Research**, v. 162, p. 288–301, out. 2019. DOI 10.1016/j.watres.2019.06.005.

KINLEY-BAIRD, Ciera; CALOMENI, Alyssa; BERTHOLD, David E.; LEFLER, Forrest W.; BARBOSA, Maximiliano; RODGERS, John H.; LAUGHINGHOUSE, H. Dail. Laboratory-scale evaluation of algaecide effectiveness for control of microcystin-producing cyanobacteria from Lake Okeechobee, Florida (USA). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111233, 1 jan. 2021. DOI 10.1016/j.ecoenv.2020.111233.

KORMAS, Konstantinos Ar.; LYMPEROPOULOU, Despoina S. Cyanobacterial Toxin Degrading Bacteria: Who Are They? **BioMed Research International**, v. 2013, p. 1–12, 2013. DOI 10.1155/2013/463894.

KOUAKOU, Christian R. C.; PODER, Thomas G. Economic impact of harmful algal blooms on human health: a systematic review. **Journal of Water and Health**, v. 17, n. 4, p. 499–516, 1 ago. 2019. DOI 10.2166/wh.2019.064.

KRISHNAN, Anjali; ZHANG, Yu-Qin; MOU, Xiaozhen. Isolation and Characterization of Microcystin-Degrading Bacteria from Lake Erie. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 101, n. 5, p. 617–623, 1 nov. 2018. DOI 10.1007/s00128-018-2468-4.

KUMAR, Pratik; HEGDE, Krishnamoorthy; BRAR, Satinder Kaur; CLEDON, Maximiliano; KERMANSHAHI POUR, Azadeh. Physico-chemical treatment for the degradation of cyanotoxins with emphasis on drinking water treatment—How far have we come? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5369–5388, ago. 2018. DOI 10.1016/j.jece.2018.08.032.

KUMAR, Pratik; HEGDE, Krishnamoorthy; BRAR, Satinder Kaur; CLEDON, Maximiliano; KERMANSHAHI-POUR, Azadeh. Potential of biological approaches for cyanotoxin removal from drinking water: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 488–503, maio 2019. DOI 10.1016/j.ecoenv.2019.01.066.

KUMAR, Pratik; HEGDE, Krishnamoorthy; BRAR, Satinder Kaur; CLEDON, Maximiliano; KERMANSHAHI-POUR, Azadeh; ROY-LACHAPELLE, Audrey; SAUVÉ, Sébastien; GALVEZ-CLOUTIER, Rosa. Co-culturing of native bacteria from drinking water treatment plant with known degraders to accelerate microcystin-LR removal using biofilter. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, p. 123090, 1 mar. 2020. DOI 10.1016/j.cej.2019.123090.

LAHTI, K.; RAPALA, J.; KIVIMÄKI, A. L.; KUKKONEN, J.; NIEMELÄ, M.; SIVONEN, K. Occurrence of microcystins in raw water sources and treated drinking water of Finnish waterworks. **Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 43, n. 12, p. 225–228, 2001.

LAWTON, L. A.; ROBERTSON, P. K. J. Physico-chemical treatment methods for the removal of microcystins (cyanobacterial hepatotoxins) from potable waters. **Chemical Society Reviews**, p. 217–224, 1999.

LAWTON, L. A.; WELGAMAGE, A.; MANAGE, P. M.; EDWARDS, C. Novel bacterial strains for the removal of microcystins from drinking water. **Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 63, n. 6, p. 1137–1142, 2011. DOI 10.2166/wst.2011.352.

LAWTON, Linda A.; METCALF, James S.; ŽEGURA, Bojana; JUNEK, Ralf; WELKER, Martin; TÖRÖKNÉ, Andrea; BLÁHA, Luděk. Laboratory analysis of cyanobacterial toxins and bioassays. In: CHORUS, Ingrid; WELKER, Martin (orgs.). **Toxic Cyanobacteria in Water**. 2. ed. Second edition. Boca Raton: CRC Press, 2021. p. 745–800. DOI 10.1201/9781003081449-14.

LE MOAL, Morgane; GASCUEL-ODOUX, Chantal; MÉNESGUEN, Alain; SOUCHON, Yves; ÉTRILLARD, Claire; LEVAIN, Alix; MOATAR, Florentina; PANNARD, Alexandrine; SOUCHU, Philippe; LEFEBVRE, Alain; PINAY, Gilles. Eutrophication: A new wine in an old bottle? **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 1–11, 15 fev. 2019. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.09.139.

LEI, Hehua; SONG, Yuchen; DONG, Manyuan; CHEN, Gui; CAO, Zheng; WU, Fang; CHEN, Chuan; ZHANG, Ce; LIU, Caixiang; SHI, Zunji; ZHANG, Limin. Metabolomics safety assessments of microcystin exposure via drinking water in rats. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 212, p. 111989, 1 abr. 2021. DOI 10.1016/j.ecoenv.2021.111989.

LEMES, Gilmar A. F.; KERSANACH, Ralf; DA S. PINTO, Luciano; DELLAGOSTIN, Odir A.; YUNES, João S.; MATTHIENSEN, Alexandre. Biodegradation of microcystins by aquatic Burkholderia sp. from a South Brazilian coastal lagoon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 69, n. 3, p. 358–365, 1 mar. 2008. DOI 10.1016/j.ecoenv.2007.03.013.

LEMOS, Marcela. Após 1 ano, RJ volta a ter água com gosto alterado e falha em abastecimento. Notícias UOL Cotidiano, 26 jan. 2021. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/cotidiano/ultimas-noticias/2021/01/26/apos-1-ano-rj-volta-a-ter-agua-com-gosto-alterado-e-falha-em-abastecimento.htm>. Acesso em 22 maio 2022.

LEÓN, Cristina; ÚSUGA, Olga; PEÑUELA, Gustavo. Statistical model applied in the qualitative and quantitative analysis of the relationships between environmental variables and cyanotoxin concentrations in tropical reservoirs. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 3, p. 147, 5 fev. 2022. DOI 10.1007/s10661-021-09739-y.

LERCHE, Luciana H. M. **Proposta de modelo de exposição humana à saxitoxina em águas de recreação e de abastecimento público do reservatório Itupararanga**. 2018. Mestrado em Saúde Pública – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. DOI 10.11606/D.6.2018.tde-11072018-132843.

LI, Cuiping; LING, Fangqiong; ZHANG, Minglu; LIU, Wen-Tso; LI, Yuxian; LIU, Wenjun. Characterization of bacterial community dynamics in a full-scale drinking water treatment plant. **Journal of Environmental Sciences**, v. 51, p. 21–30, 1 jan. 2017. DOI 10.1016/j.jes.2016.05.042.

LI, Hong; PAN, Gang. Enhanced and continued degradation of microcystins using microorganisms obtained through natural media. **Journal of Microbiological Methods**, v. 96, p. 73–80, 1 jan. 2014. DOI 10.1016/j.mimet.2013.11.005.

LI, Jieming; LI, Renhui; LI, Ji. Current research scenario for microcystins biodegradation – A review on fundamental knowledge, application prospects and challenges. **Science of The Total Environment**, v. 595, p. 615–632, 1 out. 2017. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.03.285.

LI, Qi; YU, Shuili; LI, Lei; LIU, Guicai; GU, Zhengyang; LIU, Minmin; LIU, Zhiyuan; YE, Yubing; XIA, Qing; REN, Liumo. Microbial Communities Shaped by Treatment Processes in

a Drinking Water Treatment Plant and Their Contribution and Threat to Drinking Water Safety. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, 2017. DOI 10.3389/fmicb.2017.02465.

LI, Yan; CHEN, Ji-an; ZHAO, Qing; PU, Chaowen; QIU, Zhiqun; ZHANG, Renping; SHU, Weiqun. A Cross-Sectional Investigation of Chronic Exposure to Microcystin in Relationship to Childhood Liver Damage in the Three Gorges Reservoir Region, China. **Environmental Health Perspectives**, v. 119, n. 10, p. 1483–1488, out. 2011. DOI 10.1289/ehp.1002412.

LI, Zhentao; LIU, Dameng; CAI, Yidong; RANJITH, P. G.; YAO, Yanbin. Multi-scale quantitative characterization of 3-D pore-fracture networks in bituminous and anthracite coals using FIB-SEM tomography and X-ray μ -CT. **Fuel**, v. 209, p. 43–53, 1 dez. 2017. DOI 10.1016/j.fuel.2017.07.088.

LIBÂNIO, Marcelo. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 3ª ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

LIU, Xibo; HUCK, Peter M.; SLAWSON, Robin M. Factors Affecting Drinking Water Biofiltration. **Journal - American Water Works Association**, v. 93, n. 12, p. 90–101, dez. 2001. DOI 10.1002/j.1551-8833.2001.tb09358.x.

LOJA ERA AMBIENTAL. **Carvão Antracito ou Antracitoso - granulometria 0,8 a 1,0mm: saco 25kg**. Disponível em: <https://www.lojaeraambiental.com.br/meio-filtrante/carvao-antracito-ou-antracitoso-granulometria-0-8-a-1-0mm-saco-25kg>. Acesso em: 10 nov. 2020.

LOZUPONE, Catherine A.; HAMADY, Micah; KELLEY, Scott T.; KNIGHT, Rob. Quantitative and Qualitative β Diversity Measures Lead to Different Insights into Factors That Structure Microbial Communities. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 73, n. 5, p. 1576–1585, mar. 2007. DOI 10.1128/AEM.01996-06.

LOZUPONE, Catherine; KNIGHT, Rob. UniFrac: a New Phylogenetic Method for Comparing Microbial Communities. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 12, p. 8228–8235, dez. 2005. DOI 10.1128/AEM.71.12.8228-8235.2005.

LU, Lu; XING, Defeng; REN, Zhiyong Jason. Microbial community structure accompanied with electricity production in a constructed wetland plant microbial fuel cell. **Bioresource Technology**, Microbial Fuel Cells. v. 195, p. 115–121, 1 nov. 2015. DOI 10.1016/j.biortech.2015.05.098.

MA, Min; LIU, Ruiping; LIU, Huijuan; QU, Jihui; JEFFERSON, William. Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 19–25, 15 fev. 2012. DOI 10.1016/j.seppur.2011.10.015.

MALTA, Janaína Fagundes. **Degradação biológica de microcistina em laboratório: subsídios para o tratamento avançado de águas de abastecimento**. 2018. Mestrado em Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. DOI 10.11606/D.18.2018.tde-01092020-170215.

MANAGE, Pathmalal M.; EDWARDS, Christine; SINGH, Brajesh K.; LAWTON, Linda A. Isolation and Identification of Novel Microcystin-Degrading Bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n. 21, p. 6924–6928, nov. 2009. DOI 10.1128/AEM.01928-09.

MANHEIM, D. C. *Evolving Biological Technologies as Engineered Drinking Water Treatment Systems for Cyanotoxin Removal: Towards an Improved Predictive Understanding of the Microorganisms Involved*. University of California, 2019.

MARKIN, Paul. *Biofilm Dynamics in Drinking Water Biofiltration & Downstream Nanofiltration Biofouling*. 17 maio 2018. Disponível em: <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/13307>. Acesso em: 23 maio 2022.

MARUYAMA, Tomoko; PARK, Ho-Dong; OZAWA, Kazuhiko; TANAKA, Yoshinori; SUMINO, Tatsuo; HAMANA, Koei; HIRAIISHI, Akira; KATO, Kenji YR 2006. *Sphingosinicella microcystinivorans* gen. nov., sp. nov., a microcystin-degrading bacterium. **International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology**, v. 56, n. 1, p. 85–89, 2006. DOI 10.1099/ijs.0.63789-0.

MASSEY, Isaac Yaw; YANG, Fei. A Mini Review on Microcystins and Bacterial Degradation. **Toxins**, v. 12, n. 4, p. 268, abr. 2020. DOI 10.3390/toxins12040268.

MAURYA, Anurag; SINGH, Manoj K.; KUMAR, Sushil. Biofiltration technique for removal of waterborne pathogens. **Waterborne Pathogens**, p. 123–141, 2020. DOI 10.1016/B978-0-12-818783-8.00007-4.

MCDONALD, Daniel; PRICE, Morgan N.; GOODRICH, Julia; NAWROCKI, Eric P.; DESANTIS, Todd Z.; PROBST, Alexander; ANDERSEN, Gary L.; KNIGHT, Rob; HUGENHOLTZ, Philip. An improved Greengenes taxonomy with explicit ranks for ecological and evolutionary analyses of bacteria and archaea. **The ISME Journal**, v. 6, n. 3, p. 610–618, mar. 2012. DOI 10.1038/ismej.2011.139.

MCDOWELL, R. W.; NOBLE, A.; PLETNYAKOV, P.; HAGGARD, B. E.; MOSLEY, L. M. Global mapping of freshwater nutrient enrichment and periphyton growth potential. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 3568, 27 fev. 2020. DOI 10.1038/s41598-020-60279-w.

MENEZES, Carina; CHURRO, Catarina; DIAS, Elsa. Risk Levels of Toxic Cyanobacteria in Portuguese Recreational Freshwaters. **Toxins**, v. 9, n. 10, p. 327, out. 2017. DOI 10.3390/toxins9100327.

MEREL, Sylvain; WALKER, David; CHICANA, Ruth; SNYDER, Shane; BAURÈS, Estelle; THOMAS, Olivier. State of knowledge and concerns on cyanobacterial blooms and cyanotoxins. **Environment International**, v. 59, p. 303–327, 1 set. 2013a. DOI 10.1016/j.envint.2013.06.013.

MERY-ARAYA, Camila; LEAR, Gavin; PEREZ-GARCIA, Octavio; ASTUDILLO-GARCIA, Carmen; SINGHAL, Naresh. Using carbon substrate as a selection pressure to enhance the potential of aerobic granular sludge microbial communities for removing contaminants of emerging concern. **Bioresource Technology**, v. 290, p. 121705, 1 out. 2019. DOI 10.1016/j.biortech.2019.121705.

METCALF, L.; EDDY, H. P. *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MKHONTO, S.; EWERTS, H.; SWANEPOEL, A.; SNOW, G. C. The efficacy of a recovered wash water plant in removing cyanobacteria cells and associated organic compounds. **Water Supply**, v. 20, n. 5, p. 1776–1786, 1 ago. 2020. DOI 10.2166/ws.2020.086.

MOLL, Deborah M.; SUMMERS, R. Scott; FONSECA, Ana C.; MATHEIS, Wolfgang. Impact of Temperature on Drinking Water Biofilter Performance and Microbial Community Structure. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 14, p. 2377–2382, 1 jul. 1999. DOI 10.1021/es9900757.

MOLLES, Manuel C.; LAURSEN, Andrew. **Ecology: Concepts and Applications**. 5th ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill Ryerson, 2020.

MORAES, Munique A. B.; RODRIGUES, Raphaella A. M.; SCHLÜTER, Louise; PODDUTURI, Raju; JØRGENSEN, Niels O. G.; CALIJURI, Maria 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, jan. 2021. DOI 10.3390/w13121716.

MORÓN-LÓPEZ, J.; NIETO-REYES, L.; EL-SHEHAWY, R. Assessment of the influence of key abiotic factors on the alternative microcystin degradation pathway (s) (mlr –): A detailed comparison with the mlr route (mlr +). *Science of the Total Environment*, v. 599–600, p. 1945–1953, 2017.

MOSCHINI-CARLOS V., BORTOLI S., PINTO E., NISHIMURA PY., GOMES DE FREITAS L., P. M. & D. F. Cyanobacteria and Cyanotoxins in the Billings Reservoir (São Paulo, SP, Brazil). *Limnetica*, v. 28, p. 273–282, 2009.

MOU, Xiaozhen; LU, Xinxin; JACOB, Jisha; SUN, Shulei; HEATH, Robert. Metagenomic Identification of Bacterioplankton Taxa and Pathways Involved in Microcystin Degradation in Lake Erie. **PLoS ONE**, v. 8, n. 4, p. e61890, 24 abr. 2013. DOI 10.1371/journal.pone.0061890.

MUKHERJEE, Arghya; CHETTRI, Bobby; LANGPOKLAKPAM, James S.; BASAK, Pijush; PRASAD, Aravind; MUKHERJEE, Ashis K.; BHATTACHARYYA, Maitree; SINGH, Arvind K.; CHATTOPADHYAY, Dhruvajyoti. Bioinformatic Approaches Including Predictive Metagenomic Profiling Reveal Characteristics of Bacterial Response to Petroleum Hydrocarbon Contamination in Diverse Environments. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1108, 24 abr. 2017. DOI 10.1038/s41598-017-01126-3.

MUNOZ, Macarena; CIRÉS, Samuel; DE PEDRO, Zahara M.; COLINA, José Ángel; VELÁSQUEZ-FIGUEROA, Yineth; CARMONA-JIMÉNEZ, Javier; CARO-BORRERO, Angela; SALAZAR, Anthony; SANTA MARÍA FUSTER, Mónica-Cecilia; CONTRERAS, David; PERONA, Elvira; QUESADA, Antonio; CASAS, Jose 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, 20 mar. 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.143197.

MUSTAPHA, S.; TIJANI, J. O.; NDAMITSO, MM; ABDULKAREEM, A. S.; SHUAIB, D. T.; MOHAMMED, A. K. A critical review on geosmin and 2-methylisoborneol in water: sources, effects, detection, and removal techniques. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 4, p. 204, 22 mar. 2021. DOI 10.1007/s10661-021-08980-9.

NEUMANN, Uwe; WECKESSER, Jürgen. Elimination of microcystin peptide toxins from water by reverse osmosis. **Environmental Toxicology and Water Quality**, v. 13, n. 2, p. 143–148, 1998. DOI 10.1002/(SICI)1098-2256(1998)13:2<143::AID-TOX5>3.0.CO;2-7.

NEWCOMBE, Gayle; HO, Lionel; CAPELO NETO, José. Controlling cyanotoxin occurrence. In: CHORUS, I.; WELKER, M. (org.). **Toxic Cyanobacteria in Water**. 2nd ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2021.

NICHOLSON, Brenton C.; ROSITANO, Joanna; BURCH, Michael D. Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramine. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1297–1303, 1 jun. 1994. DOI 10.1016/0043-1354(94)90294-1.

NIEMINSKI, Eva C.; PERRY, Samuel A.L. State and Provincial Perspectives on the Regulation of Biological Filtration. **Journal - American Water Works Association**, v. 107, n. 12, p. 32–38, dez. 2015. DOI 10.5942/jawwa.2015.107.0184.

O'MELIA, Charles R.; STUMM, Werner. Theory of Water Filtration. **Journal of the American Water Works Association**, v. 59, n. 11, p. 1393–1412, 1967.

OH, Seungdae; HAMMES, Frederik; LIU, Wen-Tso. Metagenomic characterization of biofilter microbial communities in a full-scale drinking water treatment plant. **Water Research**, v. 128, p. 278–285, jan. 2018. DOI 10.1016/j.watres.2017.10.054.

OHIO EPA. Harmful Algal Blooms: Public Water System and other Ohio EPA Surface Water Monitoring. United States Environmental Protection Agency, 2020. Disponível em: <http://wwwapp.epa.ohio.gov/gis/mapportal/HAB_Monitoring.html>. Acesso em: 7 jul. 2020.

OLIVER, Sofia L.; RIBEIRO, Helena. Water Supply, Climate Change and Health Risk Factors: Example Case of São Paulo—Brazil. In: **Climate Change and Health: Improving Resilience and Reducing Risks**. Springer Professional, 2016. p. 433–447.

ONYANGO, David M.; ORINA, Paul S.; RAMKAT, Rose C.; KOWENJE, Chrispine; GITHUKIA, Cecilia M.; LUSWETI, Dorcas; LUNG'AYIA, Henry B. O. Review of current state of knowledge of microcystin and its impacts on fish in Lake Victoria. **Lakes & Reservoirs: Science, Policy and Management for Sustainable Use**, v. 25, n. 3, p. 350–361, set. 2020. DOI 10.1111/lre.12328.

ORTOLAN, Andréia Vanessa Stocco. **Adsorção com carvão ativado granular e degradação biológica para o tratamento avançado de águas de abastecimento: remoção de microcistina em escala laboratorial**. 2017. Mestrado em Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017. DOI 10.11606/D.18.2017.tde-28032017-163638.

PAERL, H. W.; HUISMAN, J. Blooms Like It Hot. *Science*, v. 320, n. 5872, p. 57–58, 4 abr. 2008. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1155398>>.

PANTELIĆ, Dijana; SVIRČEV, Zorica; SIMEUNOVIĆ, Jelica; VIDOVIĆ, Milka; TRAJKOVIĆ, Ivana. Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. **Chemosphere**, v. 91, n. 4, p. 421–441, 1 abr. 2013. DOI 10.1016/j.chemosphere.2013.01.003.

PARK, Ho-Dong; SASAKI, Youhei; MARUYAMA, Tomoko; YANAGISAWA, Eiji; HIRAISHI, Akira; KATO, Kenji. Degradation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin by a new bacterium isolated from a hypertrophic lake. **Environmental Toxicology**, v. 16, n. 4, p. 337–343, 2001. DOI 10.1002/tox.1041.

PARK, Jeong-Ann; JUNG, Sung-Mok; CHOI, Jae-Woo; KIM, Jae-Hyun; HONG, Seungkwan; LEE, Sang-Hyup. Mesoporous carbon for efficient removal of microcystin-LR in drinking water sources, Nak-Dong River, South Korea: Application to a field-scale drinking water treatment plant. **Chemosphere**, v. 193, p. 883–891, fev. 2018. DOI 10.1016/j.chemosphere.2017.11.092.

PEDROSA, Carolina da S. G.; SOUZA, Leticia R. Q.; GOMES, Tiago A.; LIMA, Caroline V. F. de; LEDUR, Pitia F.; KARMIRIAN, Karina; BARBEITO-ANDRES, Jimena; COSTA, Marcelo do N.; HIGA, Luiza M.; ROSSI, Átila D.; BELLIO, Maria; TANURI, Amilcar; PRATA-BARBOSA, Arnaldo; TOVAR-MOLL, Fernanda; GARCEZ, Patricia P.; LARA, Flavio A.; MOLICA, Renato J. R.; REHEN, Stevens K. The cyanobacterial saxitoxin exacerbates neural cell death and brain malformations induced by Zika virus. **PLOS Neglected Tropical Diseases**, v. 14, n. 3, p. e0008060, 12 mar. 2020. DOI 10.1371/journal.pntd.0008060.

PEREIRA, Silvano Porto; MARTINS, Fabiana de Cerqueira; GOMES, Lenora Nunes Ludolf; SALES, Manoel do Vale; DE PÁDUA, Valter Lúcio. Removal of cyanobacteria by slow sand filtration for drinking water. **Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development**, v. 2, n. 3, p. 133–145, 1 set. 2012. DOI 10.2166/washdev.2012.047.

PIETSCH, Jörg; BORNMANN, Katrin; SCHMIDT, Wido. Relevance of Intra- and Extracellular Cyanotoxins for Drinking Water Treatment. Paper presented in parts as a lecture at the annual meeting of the Water Chemical Society — a Division of the German Chemical Society (Wasserchemische Gesellschaft — Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Bad Wildungen, May 2001. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, v. 30, n. 1, p. 7, jul. 2002. DOI 10.1002/1521-401X(200207)30:1<7::AID-AHEH7>3.0.CO;2-W.

PINHO, Livia X.; AZEVEDO, Joana; BRITO, Ângela; SANTOS, Arlete; TAMAGNINI, Paula; VILAR, Vítor J. P.; VASCONCELOS, Vítor M.; BOAVENTURA, Rui 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, 15 maio 2015. DOI 10.1016/j.cej.2014.12.111.

POURIA, Shideh; ANDRADE, A. de; BARBOSA, J.; CAVALCANTI, R. L.; BARRETO, V. T. S.; WARD, C. J.; PREISER, W.; POON, Grace K.; NEILD, G. H.; CODD, G. A. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. **The Lancet**, v. 352, n. 9121, p. 21–26, 4 jul. 1998. DOI 10.1016/S0140-6736(97)12285-1.

PUBCHEM. Compound Summary: **Microcystin-LR**. National Library of Medicine, PubChem, 2022. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Microcystin-LR>. Acesso em: 22 abr. 2022.

RAMANI, A.; REIN, K.; SHETTY, K. G.; JAYACHANDRAN, K. Microbial degradation of microcystin in Florida's freshwaters. **Biodegradation**, v. 23, n. 1, p. 35–45, fev. 2012. DOI 10.1007/s10532-011-9484-y.

RASTOGI, Rajesh P.; MADAMWAR, Datta; INCHAROENSAKDI, Aran. Bloom Dynamics of Cyanobacteria and Their Toxins: Environmental Health Impacts and Mitigation Strategies. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, 17 nov. 2015. DOI 10.3389/fmicb.2015.01254.

REGEA. Revisão e Atualização do Plano de Bacia da UGRHI 02 – Paraíba do Sul: Síntese do Plano da Bacia. São Paulo: REGEA Geologia, Engenharia e Estudos Ambientais, 2016.

Disponível em: http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents/CBH-PS/14089/sintese-do-plano-de-bacia-ugrhi_02-01-08-17-completo.pdf. Acesso em: 4 jun. 2019.

RINEHART, Kenneth L.; HARADA, Kenichi.; NAMIKOSHI, Michio.; CHEN, Choryu.; HARVIS, Carl A.; MUNRO, Murray H. G.; BLUNT, John W.; MULLIGAN, Paul E.; BEASLEY, Val R.; *ET AL.* Nodularin, microcystin, and the configuration of Adda. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 25, p. 8557–8558, dez. 1988. DOI 10.1021/ja00233a049.

RODRÍGUEZ, Eva; MAJADO, María E.; MERILUOTO, Jussi; ACERO, Juan L. Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 1, p. 102–110, jan. 2007. DOI 10.1016/j.watres.2006.10.004.

ROSITANO, J.; NICHOLSON, B.C.; PIERONNE, P. Destruction of Cyanobacterial Toxins By Ozone. **Ozone: Science & Engineering**, v. 20, n. 3, p. 223–238, 1 jan. 1998. DOI 10.1080/01919519808547273.

ROSITANO, J; NEWCOMBE, G; NICHOLSON, B; SZTAJNBOK, P. Ozonation of nom and algal toxins in four treated waters. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 23–32, jan. 2001. DOI 10.1016/S0043-1354(00)00252-9.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Microcystin-LR**. ChemSpider: Search and Share Chemistry, 2022. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.393078.html?rid=d36334bb-37ef-4d63-90f0-485b340f4bfe>>. Acesso em: 22 abr. 2022.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Relatório de Sustentabilidade 2019**. SABESP Meio Ambiente, 2019a. Disponível em: <https://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=93>. Acesso em: 28 maio. 2019.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Informações Operacionais**. SABESP Transparência, 2019b. Disponível em: <https://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=112>. Acesso em: 28 maio. 2019.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Formulário de Referência 2019** - CIA SANEAMENTO BASICO EST SAO PAULO. SABESP Investidores, 2019c. Disponível em: http://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/investidores/FRE_2019_v5.pdf. Acesso em: 28 maio. 2019.

SANSEVERINO, Isabella; ANTÓNIO, Diana C.; LOOS, Robert; LETTIERI, Teresa. **Cyanotoxins: methods and approaches for their analysis and detection**. Italy: JRC Science Hub, 2017. Disponível em: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC106478/kjna28624enn.pdf>.

SANTOS, Allan; RACHID, Caio; PACHECO, Ana Beatriz; MAGALHÃES, Valéria. Biotic and abiotic factors affect microcystin-LR concentrations in water/sediment interface. **Microbiological Research**, v. 236, p. 126452, 1 jun. 2020. DOI 10.1016/j.micres.2020.126452.

SANTOS, Quyen M. Bautista-de los; SCHROEDER, Joanna L.; SEVILLANO-RIVERA, Maria C.; SUNGTHONG, Rungroch; IJAZ, Umer Z.; SLOAN, William T.; PINTO, Ameet J.

Emerging investigators series: microbial communities in full-scale drinking water distribution systems – a meta-analysis. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 2, n. 4, p. 631–644, 14 jul. 2016. DOI 10.1039/C6EW00030D.

SARKAR, Sutapa; KIMONO, Diana; ALBADRANI, Muayad; SETH, Ratanesh K.; BUSBEE, Philip; ALGHETAA, Hasan; PORTER, Dwayne E.; SCOTT, Geoff I.; BROOKS, Bryan; NAGARKATTI, Mitzi; NAGARKATTI, Prakash; CHATTERJEE, Saurabh. Environmental microcystin targets the microbiome and increases the risk of intestinal inflammatory pathology via NOX2 in underlying murine model of Nonalcoholic Fatty Liver Disease. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 8742, 19 jun. 2019. DOI 10.1038/s41598-019-45009-1.

SATO, Maria Ines Z.; GALVANI, Ana Tereza; PADULA, Jose Antonio; NARDOCCI, Adelaide Cassia; LAURETTO, Marcelo de Souza; RAZZOLINI, Maria Tereza Pepe; HACHICH, Elyse Maria. Assessing the infection risk of Giardia and Cryptosporidium in public drinking water delivered by surface water systems in Sao Paulo State, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 442, p. 389–396, 1 jan. 2013. DOI 10.1016/j.scitotenv.2012.09.077.

SCHMIDT, Justine R.; WILHELM, Steven W.; BOYER, Gregory L. The Fate of Microcystins in the Environment and Challenges for Monitoring. **Toxins**, v. 6, n. 12, p. 3354–3387, dez. 2014. DOI 10.3390/toxins6123354.

ŞENGÜL, A. B.; ERSAN, G.; TÜFEKÇİ, N. Removal of intra- and extracellular microcystin by submerged ultrafiltration (UF) membrane combined with coagulation/flocculation and powdered activated carbon (PAC) adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 343, p. 29–35, fev. 2018.

SHANG, Lixia; FENG, Muhua; XU, Xiangen; LIU, Feifei; KE, Fan; LI, Wenchao. Co-Occurrence of Microcystins and Taste-and-Odor Compounds in Drinking Water Source and Their Removal in a Full-Scale Drinking Water Treatment Plant. **Toxins**, v. 10, n. 1, p. 26, jan. 2018. DOI 10.3390/toxins10010026.

SHARABIAN, M. Nazari; AHMAD, S.; KARAKOUZIAN, M. Climate Change and Eutrophication: A Short Review. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, v. 8, n. 6, p. 3668–3672, 22 dez. 2018. DOI 10.48084/etasr.2392.

SHIHOMATSU, H. M.; MARTINS, E. A. J.; COTRIM, M. E. B.; LEBRE, D. T.; ORTIZ, N.; PIRES, M. A. F. Guarapiranga Reservoir—Pharmaceuticals and Historical Urban Occupation in a Water Source. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 05, n. 13, p. 1–17, 2017. DOI 10.4236/gep.2017.513001.

SHIREY, T. B.; THACKER, R. W.; OLSON, J. B. Composition and stability of bacterial communities associated with granular activated carbon and anthracite filters in a pilot scale municipal drinking water treatment facility. *Journal of Water and Health*, v. 10, n. 2, p. 244–255, 1 jun. 2012.

SNEDDON, A.A., COHEN, P.T. AND STARK, M. J. Saccharomyces cerevisiae protein phosphatase 2A performs an essential cellular function and is encoded by two genes. *EMBO Journal*, v. 9, n. 13, p. 339–4346, 1990.

SOMDEE, Theerasak; THUNDERS, Michelle; RUCK, John; LYS, Isabelle; ALLISON, Margaret; PAGE, Rachel. Degradation of [Dha(7)]MC-LR by a Microcystin Degrading

Bacterium Isolated from Lake Rotoiti, New Zealand. **ISRN microbiology**, v. 2013, p. 596429, 2013. DOI 10.1155/2013/596429.

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. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 24, n. 5, p. 909–918, out. 2019.

SONOBE, Henrique Gamon. **Remoção de microcistina por filtros de carvão ativado granular: aplicação de modelos matemáticos para obtenção de parâmetros de dimensionamento**. 2018. Mestrado em Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. DOI 10.11606/D.18.2018.tde-19062018-165550.

SOTERO-SANTOS, Rosana Barbosa; SILVA, Carlos Roberto De Souza E.; VERANI, Nelsy Fenerich; NONAKA, Keico Okino; ROCHA, Odete. Toxicity of a cyanobacteria bloom in Barra Bonita Reservoir (Middle Tietê River, São Paulo, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 64, n. 2, p. 163–170, jun. 2006. DOI 10.1016/j.ecoenv.2005.03.011.

SPOOF, L.; CATHERINE, A. Appendix 3: Tables of Microcystins and Nodularins. In: *Handbook of Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. p. 526–537.

SUI, Xin; WANG, Xiangrong; HUANG, Honghui; PENG, Guotao; WANG, Shoubing; FAN, Zhengqiu. A Novel Photocatalytic Material for Removing Microcystin-LR under Visible Light Irradiation: Degradation Characteristics and Mechanisms. **PLOS ONE**, v. 9, n. 4, p. e95798, de abr de 2014. DOI 10.1371/journal.pone.0095798.

SUN, Feng; PEI, Hai-Yan; HU, Wen-Rong; MA, Chun-Xia. The lysis of *Microcystis aeruginosa* in AlCl₃ coagulation and sedimentation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 196–202, 15 jun. 2012. DOI 10.1016/j.cej.2012.04.043.

SVIRČEV, Zorica; LALIĆ, Dijana; BOJADŽIJA SAVIĆ, Gorenka; TOKODI, Nada; DROBAC BACKOVIĆ, Damjana; CHEN, Liang; MERILUOTO, Jussi; CODD, Geoffrey A. Global geographical and historical overview of cyanotoxin distribution and cyanobacterial poisonings. **Archives of Toxicology**, v. 93, n. 9, p. 2429–2481, 1 set. 2019. DOI 10.1007/s00204-019-02524-4.

SWANEPOEL, A.; DU PREEZ, H.; CLOETE, N. The occurrence and removal of algae (including cyanobacteria) and their related organic compounds from source water in Vaalkop Dam with conventional and advanced drinking water treatment processes. **Water SA**, v. 43, n. 1, p. 67, 1 fev. 2017.

SZLAG, David C.; SINCLAIR, James L.; SOUTHWELL, Benjamin; WESTRICK, Judy A. Cyanobacteria and Cyanotoxins Occurrence and Removal from Five High-Risk Conventional Treatment Drinking Water Plants. **Toxins**, v. 7, n. 6, p. 2198–2220, jun. 2015. DOI 10.3390/toxins7062198.

TAKENAKA, S.; WATANABE, M. F. Microcystin LR degradation by *Pseudomonas aeruginosa* alkaline protease. **Chemosphere**, v. 34, n. 4, p. 749–757, 1997.

TARCZYŃSKA, M.; ROMANOWSKA-DUDA, Z.; JURCZAK, T.; ZALEWSKI, M. Toxic cyanobacterial blooms in a drinking water reservoir - causes, consequences and management strategy. **Water Supply**, v. 1, n. 2, p. 237–246, 1 mar. 2001. DOI 10.2166/ws.2001.0043.

TEIXEIRA, M. da G.; COSTA, M. da C.; DE CARVALHO, V. L.; PEREIRA, M. dos S.; HAGE, E. Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil. **Bulletin of the Pan American Health Organization**, v. 27, n. 3, p. 244–253, 1993.

TEIXEIRA, M. R. *et al.* Removal of Cyanobacteria and Cyanotoxins by Conventional Physical-chemical Treatment. *In: Water Treatment for Purification from Cyanobacteria and Cyanotoxins.* [s.l.] Wiley, 2020. p. 69–97.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. *Separation and Purification Technology*, v. 52, n. 1, p. 84–94, nov. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586606001122>>.

TEIXEIRA, M.; ROSA, M. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part II. The effect of water background organics. *Separation and Purification Technology*, v. 53, n. 1, p. 126–134, 15 fev. 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586606002140>>.

TEIXEIRA, M.; ROSA, M. Microcystins removal by nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 46, n. 3, p. 192–201, 15 nov. 2005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586605001747>>.

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.

THELUSMOND, Jean-Rene; STRATHMANN, Timothy J.; CUPPLES, Alison M. The identification of carbamazepine biodegrading phylotypes and phylotypes sensitive to carbamazepine exposure in two soil microbial communities. **Science of The Total Environment**, v. 571, p. 1241–1252, 15 nov. 2016. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.07.154.

THIEL, P., ZAPPIA, L., FRANZMANN, P., WARTON, B., ALESSANDRINO, M., HEITZ A., NOLAN, P., SCOTT, D., H. B.; AND MASTERS, D. **Activated carbon vs anthracite as primary dual media filters – a pilot plant study.** *In: 69th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference.* Australia: WIOA, 2006. Disponível em: <http://www.wioa.org.au/conference_papers/06_vic/documents/PetaThiel1.pdf>.

TÖRÖKNÉ, Andrea; ASZTALOS, Maria; BÁNKINÉ, Maria; BICKEL, Heike; BORBÉLY, Georg; CARMELI, Shmuel; CODD, Geoffrey A.; FASTNER, Jutta; HUANG, Qiong; HUMPAGE, Andrew; METCALF, James S.; RÁBAL, Erzsebet; SUKENIK, Assaf; SURÁNYI, Gyula; VASAS, Gabor; WEISZFEILER, Viktor. Interlaboratory comparison trial on cylindrospermopsin measurement. **Analytical Biochemistry**, v. 332, n. 2, p. 280–284, 15 set. 2004. DOI 0.1016/j.ab.2004.05.036.

TRATA BRASIL. Internações de doenças por veiculação hídrica no Brasil. Trata Brasil, 2019. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/blog/2019/05/21/internacoes-de-doencas-por-veiculacao-hidrica-no-brasil/>. Acesso em: 16 fev. 2021.

TRATA BRASIL. Saiba como as doenças provocadas pela falta de saneamento se distribuem no Brasil. Trata Brasil, 2020. Disponível em: [TSUJI, K.; WATANUKI, T.; KONDO, F.; WATANABE, M. F.; SUZUKI, S.; NAKAZAWA, H.; SUZUKI, M.; UCHIDA, H.; HARADA, K. I. Stability of microcystins from cyanobacteria-II. Effect of UV light on decomposition and isomerization. **Toxicon: Official Journal of the International Society on Toxicology**, v. 33, n. 12, p. 1619–1631, dez. 1995. DOI 10.1016/0041-0101\(95\)00101-8.](http://www.tratabrasil.org.br/blog/2020/02/18/saiba-como-as-doencas-provocadas-pela-falta-de-saneamento-se-distribuem-no-brasil/#:~:text=De acordo a atualizaçãõ do,amarelas%2C 2 mil em pessoas. Acesso em: 16 fev. 2021.</p></div><div data-bbox=)

TURNER, P. C.; GAMMIE, A. J.; HOLLINRAKE, K.; CODD, G. A. Pneumonia associated with contact with cyanobacteria. **British Medical Journal**, v. 300, n. 6737, p. 1440–1441, 2 jun. 1990. DOI 10.1136/bmj.300.6737.1440.

UDUMA, Uche A.; MCBEAN, Edward A.; GHARABAGHI, Bahram. Risk assessment of cyanobacteria-toxins for small drinking water treatment plants with lake water intakes. **International Journal of Water Resources and Environmental Engineering**, v. 9, n. 6, p. 121–126, 30 jun. 2017. DOI 10.5897/IJWREE2016.0669.

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro. **Nota técnica da UFRJ sobre os problemas da qualidade da água que a população do Rio de Janeiro está vivenciando**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2020. Disponível em: https://ufrj.br/sites/default/files/img-noticia/2020/01/nota_tecnica_-_caso_cedae.pdf. Acesso em: 19 mar. 2020.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Child-Specific Exposure Factors Handbook** (2008, Final Report). EPA/600/R-06/096F. Washington, DC, USA: USEPA, 2008.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Exposure Factors Handbook: 2011 Edition**. EPA/600/R-090/052F. Washington, DC, USA: USEPA, 2011. Disponível em: <https://www.nrc.gov/docs/ML1400/ML14007A666.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. Environmental Technology Verification Program. **Immunoassay Test Kits for Microcystins**. EPA/600/S/12/51. Washington, DC, USA: USEPA, 2012. Disponível em: <https://archive.epa.gov/nrmrl/archive-etv/web/pdf/p100eexl.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Cyanobacteria and Cyanotoxins: Information for Drinking Water Systems**. EPA-810F11001. Washington, DC, USA: USEPA, 2014. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-08/documents/cyanobacteria_factsheet.pdf.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Drinking Water Health Advisory for the Cyanobacterial Microcystin Toxins**. EPA- 820R15100. Washington, DC, USA: USEPA, 2015a. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-06/documents/microcystins-report-2015.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Health Effects Support Document for the Cyanobacterial Toxin Microcystins**. EPA- 820R15102. Washington: USEPA, 2015b.

Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-06/documents/microcystins-support-report-2015.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Recommendations for Public Water Systems to Manage Cyanotoxins in Drinking Water**. EPA 815-R-15-010. Washington, DC, USA: USEPA, 2015c. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2017-06/documents/cyanotoxin-management-drinking-water.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **ProUCL Version 5.1 User Guide: Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations**. Washington, DC, USA: USEPA, 2015d. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-05/documents/proucl_5.1_user-guide.pdf. Acesso em: 23 maio 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Human Health Recreational Ambient Water Quality Criteria or Swimming Advisories for Microcystins and Cylindrospermopsin**. EPA 822-P-16-002. Washington, DC, USA: USEPA, 2016a. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-12/documents/draft-hh-rec-ambient-water-swimming-document.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **EPA's Drinking Water Health Advisories and Recreational Criteria for Cyanotoxins**. Chicago, USA: EPA, 2016b. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-05/documents/region5-dw-health-advisories.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **ProUCL Software Downloads**. Version 5.1 (updated 6/20/16). Washington, DC, USA: USEPA, 2016c. Disponível em: <https://www.epa.gov/land-research/proucl-software>. Acesso em: 20 mar. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Drinking Water Standards and Health Advisories**. Washington, DC, USA: USEPA, 2018. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Guidelines for Human Exposure Assessment**. EPA/100/B-19/001. Washington, DC: USEPA, 2019. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-01/documents/guidelines_for_human_exposure_assessment_final2019.pdf. Acesso em: 18 fev. 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Drinking Water: What are the trends in the quality of drinking water and their effects on human health?** EPA Report on the Environment, 2021. Disponível em: <https://www.epa.gov/report-environment/drinking-water>. Acesso em: 2 ago. 2021.

VALLERO, Daniel A. Applied Microbial Ecology. **Environmental Biotechnology**. [S. l.]: Elsevier, 2010. p. 325–400. DOI 10.1016/B978-0-12-375089-1.10007-8.

VANDERLEY, Rayane F.; GER, Kemal A.; BECKER, Vanessa; BEZERRA, Maria Gabriela T. A.; PANOSSO, Renata. Abiotic factors driving cyanobacterial biomass and composition

under perennial bloom conditions in tropical latitudes. **Hydrobiologia**, v. 848, n. 4, p. 943–960, 1 fev. 2021. DOI 10.1007/s10750-020-04504-7.

VASSEGHIAN, Yasser; HOSSEINZADEH, Sevda; KHATAEE, Alireza; DRAGOI, Elena-Niculina. The concentration of persistent organic pollutants in water resources: A global systematic review, meta-analysis and probabilistic risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 796, p. 149000, 20 nov. 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.149000.

VELTEN, Silvana; BOLLER, Markus; KÖSTER, Oliver; HELBING, Jakob; WEILENMANN, Hans-Ulrich; HAMMES, Frederik. Development of biomass in a drinking water granular active carbon (GAC) filter. **Water Research**, v. 45, n. 19, p. 6347–6354, 1 dez. 2011. DOI 10.1016/j.watres.2011.09.017.

WAN, Xiang; STEINMAN, Alan D.; GU, Yurong; ZHU, Guangwei; SHU, Xiubo; XUE, Qingju; ZOU, Wei; XIE, Liqiang. Occurrence and risk assessment of microcystin and its relationship with environmental factors in lakes of the eastern plain ecoregion, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 36, p. 45095–45107, 1 dez. 2020. DOI 10.1007/s11356-020-10384-0.

WANG, Haixiang; HO, Lionel; LEWIS, David M.; BROOKES, Justin D.; NEWCOMBE, Gayle. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4262–4270, out. 2007. DOI 10.1016/j.watres.2007.05.057.

WEBER, Samuel J.; MISHRA, Deepak R.; WILDE, Susan B.; KRAMER, Elizabeth. Risks for cyanobacterial harmful algal blooms due to land management and climate interactions. **Science of The Total Environment**, v. 703, p. 134608, 10 fev. 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2019.134608.

WEIR, Mark H.; WOOD, Traven A.; ZIMMER-FAUST, Amy. Development of methods to estimate microcystins removal and water treatment resiliency using mechanistic risk modelling. **Water Research**, v. 190, p. 116763, 15 fev. 2021. DOI 10.1016/j.watres.2020.116763.

WEIRICH, Chelsea A.; MILLER, Todd R. Freshwater Harmful Algal Blooms: Toxins and Children's Health. **Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care**, Freshwater Harmful Algal Blooms: Toxins and Children's Health. v. 44, n. 1, p. 2–24, 1 jan. 2014. DOI 10.1016/j.cppeds.2013.10.007

WELKER, Bastiaan W. I. KURMAYER, Rainer; AZEVEDO, Sandra M. F. O.; WOOD, Susanna A.; CHORUS, Ingrid; WELKER, Martin. Understanding the occurrence of cyanobacteria and cyanotoxins. In: CHORUS, I.; WELKER, M. (org.). **Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2021. p. 858.

WESTRICK, Judy A.; SZLAG, David C.; SOUTHWELL, Benjamin J.; SINCLAIR, James. A review of cyanobacteria and cyanotoxins removal/inactivation in drinking water treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 397, n. 5, p. 1705–1714, jul. 2010. DOI 10.1007/s00216-010-3709-5.

WOOD, Roslyn. Acute animal and human poisonings from cyanotoxin exposure — A review of the literature. **Environment International**, v. 91, p. 276–282, 1 maio 2016. DOI 10.1016/j.envint.2016.02.026.

WRF – Water Research Foundation. **Biofiltration Guidance Manual for Drinking Water Facilities: Project No. 4719**. Denver, Colorado, USA: The Water Research Foundation, 2020. Disponível em: https://www.waterrf.org/system/files/resource/2020-12/DRPT-4719_0.pdf.

WHO – World Health Organization. **Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequence monitoring and management**. London, UK: WHO, 1999. 400 p. Disponível em: <http://www.toxicologia.org.ar/wp-content/uploads/2016/03/toxcyanobacteria.pdf>. Acesso em 21 maio 2022.

WHO – World Health Organization. **Cyanobacterial toxins: Microcystin-LR in Drinking-Water**. In: WHO – World Health Organization. Background documents for development of WHO Guidelines for drinking-water Quality. Geneva: WHO, 2003. p. 18.

WHO – World Health Organization. **Guidelines for Drinking Water Quality**. Geneva: WHO, 2006.

WHO – World Health Organization. **Chemical safety of drinking-water**. Geneva: WHO, 2007.

WHO – World Health Organization e International Water Association (IWA). **Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water suppliers**. Geneva: WHO, 2009. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/75141>.

WHO – World Health Organization. **Management of Cyanobacteria in Drinking Water Supplies: Information for regulators and water suppliers**. Geneva: WHO, 2015. Disponível em: www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/. Acesso em: 20 maio 2022.

WHO – World Health Organization. **Guidelines for drinking water quality: fourth edition incorporating the first addendum**. Geneva: WHO, 2017a. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>. Acesso em: 20 maio 2022.

WHO – World Health Organization. **Climate-resilient water safety plans: managing health risks associated with climate variability and change**. Geneva: WHO, 2017b. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/258722>.

WHO – World Health Organization. **Water, sanitation, hygiene and health: A primer for health professionals**. Geneva: WHO, 2019 (WHO/CED/PHE/WSH/19.149). Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-CED-PHE-WSH-19.149>. Acesso em: 20 maio 2022.

WHO – World Health Organization. **Cyanobacterial toxins: Microcystin: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality and Guidelines for Safe Recreational Water Environments**. Geneva: WHO, 2020 (WHO/HEP/ECH/WSH/2020.6). Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/338066/WHO-HEP-ECH-WSH-2020.6-eng.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2021.

WU, Jin-Xia; HUANG, Hui; YANG, Lei; ZHANG, Xiao-Feng; ZHANG, Shen-Shen; LIU, Hao-Hao; WANG, Yue-Qin; YUAN, Le; CHENG, Xue-Min; ZHUANG, Dong-Gang; ZHANG, Hui-Zhen. Gastrointestinal toxicity induced by microcystins. **World Journal of Clinical Cases**, v. 6, n. 10, p. 344–354, 26 set. 2018. DOI 10.12998/wjcc.v6.i10.344.

XU, Like; CAMPOS, Luiza C.; LI, Jianan; KARU, Kersti; CIRIC, Lena. Removal of antibiotics in sand, GAC, GAC sandwich and anthracite/sand biofiltration systems. **Chemosphere**, v. 275, p. 130004, 1 jul. 2021. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.130004.

XU, Longyao; ZHANG, He; XIONG, Ping; ZHU, Qingqing; LIAO, Chunyang; JIANG, Guibin. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 753, p. 141975, 20 jan. 2021. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.141975.

XU, Wei; KONG, Meijun; SONG, Jie; ZHANG, Zhen. Performance of a granular activated carbon biologically active filter (GAC-BAF) for removing microcystin-LR (MC-LR) from eutrophic water. **Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua**, v. 70, n. 1, p. 58–66, 1 jan. 2021. DOI 10.2166/aqua.2020.032.

YAN, Hai; PAN, Gang; ZOU, Hua; LI, Xianliang; CHEN, Hao. Effective removal of microcystins using carbon nanotubes embedded with bacteria. **Chinese Science Bulletin**, v. 49, n. 16, p. 1694–1698, 1 ago. 2004. DOI 10.1007/BF03184300.

YEAGER, Nicole; CARPENTER, Adam. State approaches to addressing cyanotoxins in drinking water. **AWWA Water Science**, v. 1, n. 1, jan. 2019. DOI 10.1002/aws2.1121.

YI, Xiping; XU, Shuaishuai; HUANG, Feiyu; WEN, Cong; ZHENG, Shuilin; FENG, Hai; GUO, Jian; CHEN, Jihua; FENG, Xiangling; YANG, Fei. Effects of Chronic Exposure to Microcystin-LR on Kidney in Mice. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 24, p. 5030, jan. 2019. DOI 10.3390/ijerph16245030.

YILMAZ, Mete; PHILIPS, Edward J.; SZABO, Nancy J.; BADYLAK, Susan. A comparative study of Florida strains of *Cylindrospermopsis* and *Aphanizomenon* for cylindrospermopsin production. **Toxicon**, v. 51, n. 1, p. 130–139, jan. 2008. DOI 10.1016/j.toxicon.2007.08.013.

ZAMYADI, Arash; FAN, Yan; DALY, Rob I.; PRÉVOST, Michèle. 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, 1 mar. 2013. DOI 10.1016/j.watres.2012.11.031.

ZAMYADI, Arash; GLOVER, Caitlin M.; YASIR, Attika; STUETZ, Richard; NEWCOMBE, Gayle; CROSBIE, Nicholas D.; LIN, Tsair-Fuh; HENDERSON, Rita. Toxic cyanobacteria in water supply systems: data analysis to map global challenges and demonstrate the benefits of multi-barrier treatment approaches. **H2Open Journal**, v. 4, n. 1, p. 47–62, 1 jan. 2021. DOI 10.2166/h2oj.2021.067.

ZAMYADI, Arash; GREENSTEIN, Katherine E.; GLOVER, Caitlin M.; ADAMS, Craig; ROSENFELDT, Erik; WERT, Eric C. Impact of Hydrogen Peroxide and Copper Sulfate on the Delayed Release of Microcystin. **Water**, v. 12, n. 4, p. 1105, abr. 2020. DOI 10.3390/w12041105.

ZAMYADI, Arash; MACLEOD, Sherri L.; FAN, Yan; MCQUAID, Natasha; DORNER, Sarah; SAUVÉ, Sébastien; PRÉVOST, Michèle. Toxic cyanobacterial breakthrough and accumulation in a drinking water plant: A monitoring and treatment challenge. **Water Research**, Cyanobacteria: Impacts of climate change on occurrence, toxicity and water quality management. v. 46, n. 5, p. 1511–1523, 1 abr. 2012. DOI 10.1016/j.watres.2011.11.012.

ŽEGURA, B.; GAJSKI, G.; ŠTRASER, A.; GARAJ-VRHOVAC, V.; FILIPIČ, M. Microcystin-LR induced DNA damage in human peripheral blood lymphocytes. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 726, n. 2, p. 116–122, 24 dez. 2011. DOI 10.1016/j.mrgentox.2011.10.002.

ZENG, Chao; SHADMAN, Farhang; SIERRA-ALVAREZ, Reyes. Transport and abatement of fluorescent silica nanoparticle (SiO₂ NP) in granular filtration: effect of porous media and ionic strength. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 3, p. 105, 10 mar. 2017. DOI 10.1007/s11051-017-3808-8.

ZENG, Dan-Ning; FAN, Zhen-Yu; CHI, Liang; WANG, Xia; QU, Wei-Dong; QUAN, Zhe-Xue. Analysis of the bacterial communities associated with different drinking water treatment processes. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 29, n. 9, p. 1573–1584, set. 2013. DOI 10.1007/s11274-013-1321-5.

ZHANG, Bo; HUANG, Zhuoran; LIU, Ping; LIU, Jin; GU, Min. Influence of pore structure of granular activated carbon prepared from anthracite on the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 3, p. 724–735, 1 mar. 2022. DOI 10.1007/s11814-021-0948-4.

ZHANG, Dawen; XIE, Ping; CHEN, Jun. Effects of Temperature on the Stability of Microcystins in Muscle of Fish and Its Consequences for Food Safety. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 84, n. 2, p. 202–207, fev. 2010. DOI 10.1007/s00128-009-9910-6.

ZHANG, Haiting; DAN, Yongbo; ADAMS, Craig D.; SHI, Honglan; MA, Yinfa; EICHHOLZ, Todd. Effect of oxidant demand on the release and degradation of microcystin-LR from *Microcystis aeruginosa* during oxidation. **Chemosphere**, v. 181, p. 562–568, ago. 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.04.120.

ZHANG, Huining; ZHANG, Kefeng; JIN, Huixia; GU, Li; YU, Xin. Variations in dissolved organic nitrogen concentration in biofilters with different media during drinking water treatment. **Chemosphere**, v. 139, p. 652–658, nov. 2015. DOI 10.1016/j.chemosphere.2014.10.092.

ZHANG, M. L.; YAN, H.; PAN, G. Microbial degradation of microcystin-LR by *Ralstonia solanacearum*. **Environmental Technology**, v. 32, n. 15, p. 1779–1787, nov. 2011. DOI 10.1080/09593330.2011.556148.

ZHANG, Shuangyi; GITUNGO, Stephen W.; AXE, Lisa; RACZKO, Robert F.; DYKSEN, John E. Biologically active filters – An advanced water treatment process for contaminants of emerging concern. **Water Research**, v. 114, p. 31–41, 1 maio 2017. DOI 10.1016/j.watres.2017.02.014.

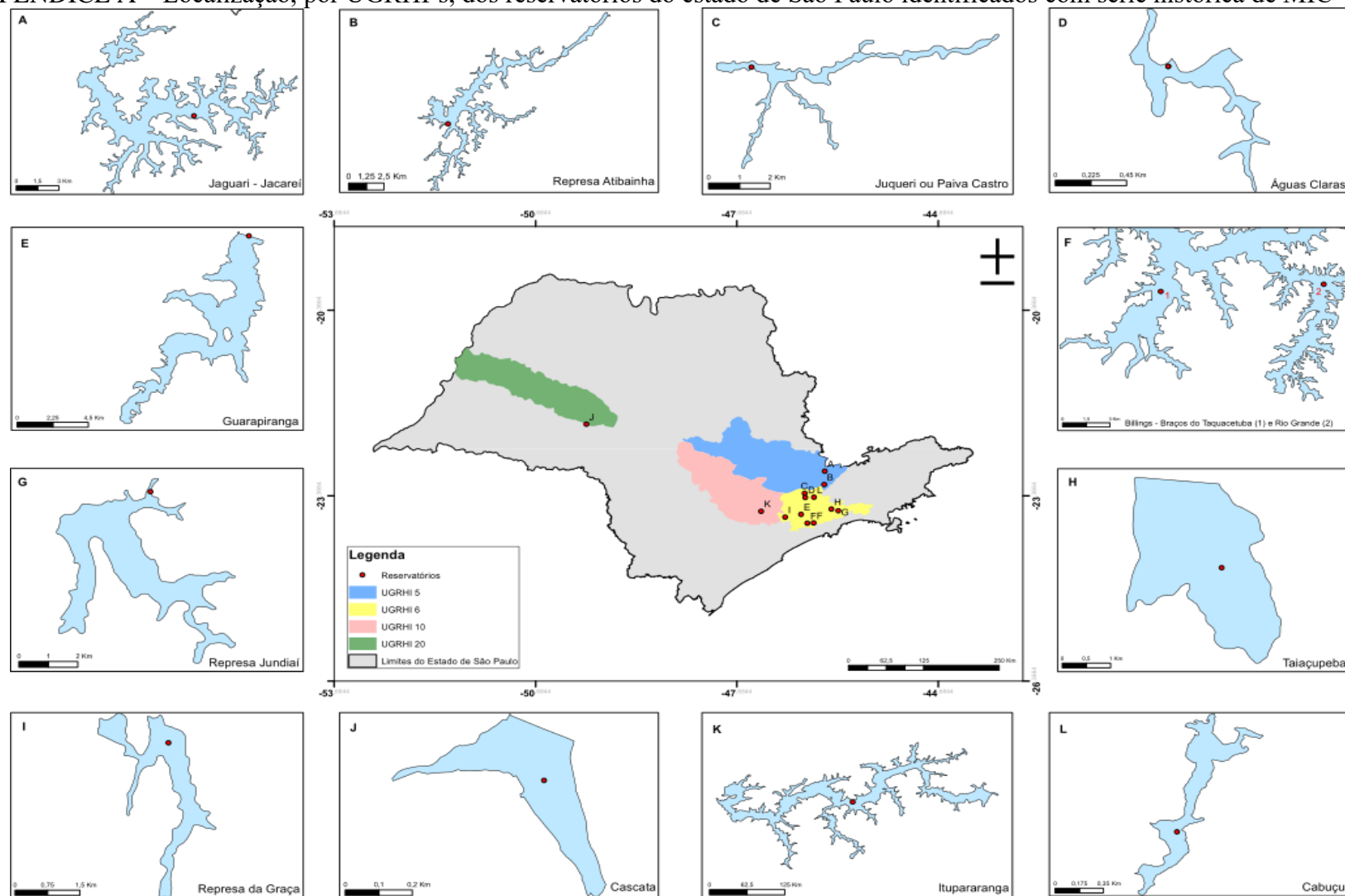
ZHU, Ivan X.; BATES, Brian J. Conventional Media Filtration with Biological Activities. In: ELSHORBAGY, W.; CHOWDHURY, R. K. (Eds.). **Water Treatment**. InTechOpen, 2013.

ZILBERG, B. Gastroenteritis in Salisbury. European children--a five-year study. **The Central African Journal of Medicine**, v. 12, n. 9, p. 164–8, 1966.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Localização, por UGRHI's, dos reservatórios do estado de São Paulo identificados com série histórica de MIC- LR

APÊNDICE A – Localização, por UGRHI's, dos reservatórios do estado de São Paulo identificados com série histórica de MIC- LR



Fonte: Elaborado pela autora