



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Maiara Soares de Carvalho

**APLICAÇÃO DA *Moringa oleifera* NA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE
Microcystis aeruginosa E METABÓLITOS POR FLOTAÇÃO POR AR
DISSOLVIDO E FILTRAÇÃO RÁPIDA**

Dissertação

**Curitiba
2015**

MAIARA SOARES DE CARVALHO

**APLICAÇÃO DA *Moringa oleifera* NA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE
Microcystis aeruginosa E METABÓLITOS POR FLOTAÇÃO POR AR
DISSOLVIDO E FILTRAÇÃO RÁPIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental – Área de concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Fátima de Jesus Bassetti
Coorientadora: Profa. Dra. Lucila Adriani Coral

CURITIBA
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C331a Carvalho, Maiara Soares de
2015 Aplicação da *Moringa oleifera* na remoção de células
de *Microcystis aeruginosa* e metabólitos por flotação
por ar dissolvido seguida de filtração / Maiara Soares
de Carvalho.-- 2015.
96 f.: il.; 30 cm

 Texto em português, com resumo em inglês.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2015.
 Inclui bibliografias.

 1. *Moringa oleifera*. 2. Coagulantes. 3. Cianobactéria.
4. Microcistinas. 5. Metabólitos. 6. População biológica.
7. Flotação. 8. Água - Purificação - Coagulação. 9.
Água - Purificação - Filtração. 10. Carbono ativado.
11. Toxicologia ambiental. 12. Tecnologia ambiental
- Dissertações. I. Bassetti, Fátima de Jesus, orient. II.
Morais, Josmaria Lopes de, coorient. III. Universidade
Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação
em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD 22 -- 363.7

TERMO DE APROVAÇÃO

APLICAÇÃO DA *Moringa oleifera* NA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE *Microcystis aeruginosa* E METABÓLITOS POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E FILTRAÇÃO RÁPIDA

por

MAIARA SOARES DE CARVALHO

Dissertação apresentada às 14h00min no dia 26 de fevereiro de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM CIENCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. A candidata foi arguida da Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após a deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof^a Dr^a Fátima de Jesus Bassetti (Orientadora)
Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani
Programa de Pós Graduação em Engenharia Agrícola
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Prof^a Dr^a Rosângela Bergamasco
Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me permitiu fé, saúde e paciência para mais essa etapa.

Meus sinceros agradecimentos às professoras Fátima de Jesus Bassetti e Lucila Adriani Coral pela disponibilidade e prontidão para que o trabalho ocorresse da melhor maneira possível. Principalmente pela paciência, compreensão e incentivo para que eu pudesse seguir meus objetivos.

Aos professores Marlene Soares, Valma Barbosa, Erika Felix, Roberta Domingues, Julio Azevedo, Cláudia Xavier, Paula Rodrigues, Danielle Schnitzler, Thomaz Pagioro, Larissa Kummer e Karina Passig, e aos técnicos laboratoriais Rubia e Gustavo, da UTFPR, Cristóvão Fernandes, da UFPR, Flávio Lapolli, da UFSC, e Rosângela Bergamasco, da UEM, pelo empréstimo de seus laboratórios e equipamentos, e disposição e auxílio constante em qualquer necessidade. Também aos outros professores e funcionários do Departamento de Química e Biologia, pelo incentivo, apoio e ética de trabalho, atuando direta ou indiretamente na minha formação.

Aos meus colegas e amigos de mestrado, em especial Dandie, Paulo, Vânia, Tamires, Vanessa, Marlon, Charyane e Helverton, por sua participação direta na realização deste trabalho, com a pronta disposição de ajudar e pela troca de experiências.

Aos colegas do Laboratório de Tratamento e Potabilização de Águas (LTPA), Jéssica, Bruno, Ana, Amanda, Mariana e Mônica, por toda a ajuda, paciência, erros e acertos que tivemos juntos.

Aos meus pais Jaqueline e Ridenilson, minhas irmãs Suelen e Michelle, meu namorado Augusto, e todos meus familiares e amigos, por todo o apoio, incentivo para que eu pudesse seguir com meus objetivos, e entendimento nos momentos de ausência. Agradeço em especial meus padrinhos Paula e Julio, por sempre estarem presentes na minha formação pessoal e profissional.

Ao CNPq, por conceder a bolsa de estudos.

Aos membros da banca examinadora, Rosângela Bergamasco e José Euclides Stipp Paterniani, pela disponibilidade de participar e pelas contribuições pessoais.

CARVALHO, Maiara S. **Aplicação da *Moringa oleifera* na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e metabólitos por flotação por ar dissolvido seguida de filtração.** 2015. 96 f. Dissertação, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

RESUMO

Florações de cianobactérias em reservatórios de abastecimento de água têm ocorrido com uma frequência cada vez maior, causando diversos problemas de ordem operacional nos sistemas de tratamento de água em decorrência da elevada densidade de células, além de preocupações quanto à eficiência do tratamento na remoção de metabólitos como cianotoxinas e compostos odoríferos. Este trabalho teve por objetivo avaliar a aplicabilidade da *Moringa oleifera* Lam pura e associada ao policloreto de alumínio (PACl) na remoção de células de *Microcystis aeruginosa*, microcistinas, 2-MIB e geosmina por meio de flotação por ar dissolvido e filtração rápida, utilizando carvão ativado granular. Primeiramente, os sais NaCl e CaCl₂ foram avaliados para a extração do coagulante de *M. oleifera*. As amostras consistiram em água sintética adicionada de ácido húmico e células de *M. aeruginosa* para valores iniciais de 25 uT. O coagulante obtido com 1M CaCl₂ de *M. oleifera* apresentou maior eficiência de remoção de cor, turbidez e número de células, sendo, para ele, indicada como ideal a dose de 50 mg L⁻¹. É indicado que o CaCl₂ não permite uma maior eficiência de extração do coagulante, mas sim que participe na formação dos flocos. A partir desses resultados, considerou-se a substituição de 10 a 50% do coagulante salino por PACl. O conjunto de coagulantes em proporções de 70:30 e 60:40 de *M. oleifera* e PACl permitiram uma melhoria na eficiência de remoção de células e redução do carbono orgânico residual. Finalmente, para essas proporções, foi avaliada a contribuição do uso de carvão ativado granular (CAG) como camada intermediária de filtro de areia visando à remoção de microcistinas, 2-MIB e geosmina. As amostras foram adicionadas de 50 ng L⁻¹ de 2-MIB e geosmina, e 25 µg L⁻¹ de microcistina-LR equivalente, antes dos ensaios. O uso do filtro com camada intermediária de CAG para o conjunto de coagulantes na proporção 70:30 (*M.oleifera*:PACl) resultou em eficiências globais acima de 95% para a remoção de cor, turbidez, células de *M. aeruginosa*, microcistinas e geosmina, e de 51 a 75% de remoção de 2-MIB e carbono orgânico dissolvido. Deste modo, o uso de *M. oleifera* como clarificante de águas com a substituição de 30% por PACl pode reduzir gastos com reagentes por parte de alguns países que hoje importam seu material para clarificação da água, e a adição de CAG no filtro de areia poderia reduzir custos e espaço com a instalação de mais de uma etapa para a remoção de metabólitos. Assim, este conjunto é indicado como uma alternativa de tratamento convencional de água, devido à sua capacidade de remoção de células e metabólitos, além da manutenção de cor, turbidez e microcistinas abaixo dos níveis estipulados para água de consumo.

Palavras-chave: coagulante natural; microcistina; geosmina; 2-MIB; carvão ativado granular.

CARVALHO, Maiara S. **Aplicação da *Moringa oleifera* na remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e metabólitos por flotação por ar dissolvido seguida de filtração.** 2015. 96 f. Dissertação, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

ABSTRACT

Nutrient inputs leads to more frequent algal blooms in water supply reservoir which causes operational problems in water treatment plants due to high density of cells, aside from complications induced by its capacity of production of cyanotoxins and taste and odour compounds. The present study had as purpose an evaluation of the applicability of *Moringa oleifera* Lam as a coagulant with and without polyaluminium chloride (PACl) in the removal of *Microcystis aeruginosa* cells, microcystins, 2-MIB and geosmin using dissolved air flotation and filtration, using granulated activated carbon (GAC). First, NaCl and CaCl₂ salts were studied for extraction of the coagulant. Samples were obtained by the addition of humic acid and *M. aeruginosa* cells in synthetic water in order to obtain 25 NTU. Coagulant obtained with 1M CaCl₂ showed a better performance for color, turbidity and cells removal, being indicated 50 mg L⁻¹ dosage. CaCl₂ would not extract better the active component of *M. oleifera* seeds, but participate on flocs formation. Based on this, PACl addition was evaluated and added in the ranges of 10 to 50% substitution of the saline coagulant. 70:30 and 60:40 proportions of *M.oleifera*:PACl were indicated in order to to remove turbidity, color and cells. Finally, the use of GAC as an intermediate layer in rapid sand filtration bed was evaluated as a function of microcystins, 2-mib and geosmine retention capacity. Cited proportions were followed by filtration, added of 2-MIB and geosmin 50 ng L⁻¹ as well as 25 µg L⁻¹ of microcystin-LR equivalent before tests. A 70:30 (*M.oleifera*:PACl) proportion followed by rapid sand filtration combined with GAC led to removal efficiencies above 95% for color, turbidity, *M. aeruginosa* cells, geosmin and microcystins, and 51 to 75% efficiencies for 2-MIB and dissolved organic carbon. Hence, *M. oleifera* usage as water coagulant with 30% of PACl can reduce costs for some countries, and the addition of a GAC layer on a sand filter can reduce cost and space in water treatment plants. This process is indicated as an alternative conventional treatment for the removal of cyanobacteria cells and metabolites, besides its capacity to maintain turbidity, color and microcystins below the stipulated levels for water consumption.

Keywords: natural coagulant; microcystin; geosmin; 2-MIB; granular activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Estrutura química de microcistinas – a combinação de aminoácidos nas posições X e Y determinam as variantes de microcistina.....	15
Figura 3.2: Estrutura química dos compostos (-)-geosmina (a) e (-)-2-metilisoborneol (b).....	16
Figura 3.3: <i>M. oleifera</i> : planta (a), vagem (b), e sementes (c).....	23
Figura 4.1: Eficiências de remoção dos parâmetros turbidez (a) e cor aparente (b), nas diferentes dosagens de coagulante aplicadas (soluções de extração: NaCl ou CaCl ₂ a 1M).....	30
Figura 4.2: Eficiências de remoção dos parâmetros cor verdadeira (a) e densidade celular (b), nas diferentes dosagens de coagulante aplicadas (soluções de extração: NaCl ou CaCl ₂ a 1M).....	32
Figura 4.3: Mecanismo de atuação do coagulante à base de <i>M. oleifera</i> a 1M CaCl ₂	36
Figura 4.4: Potencial zeta medido para água inicial e após tratamento com diferentes dosagens de coagulante (soluções de extração: NaCl ou CaCl ₂ a 1 M).....	37
Figura 4.5: Eficiências de remoção dos parâmetros avaliados para: extrato aquoso de <i>M. oleifera</i> , extrato salino de <i>M. oleifera</i> realizado com NaCl, extrato salino de <i>M. oleifera</i> realizado com CaCl ₂ , e adição dos sais NaCl e CaCl ₂ (a), e valores de potencial zeta para a água bruta e após ensaios de C/F/FAD (b).	38
Figura 5.1: Diagrama representativo do processo experimental.	51
Figura 5.2: Representação da parte interna dos filtros, sendo (A) areia, e (B) carvão ativado granular.....	52
Figura 5.3: Representação esquemática detalhada da caixa de distribuição, com visualização lateral (A) e (B) superior.....	52
Figura 5.4: Eficiências de remoção dos parâmetros turbidez e número de células, nas diferentes combinações de <i>Moringa oleifera</i> e PACl, na dosagem de 50 mg L ⁻¹ , e aplicação de PACl puro em 30 mg L ⁻¹	54
Figura 5.5: Eficiências de remoção dos parâmetros cor aparente e cor verdadeira, nas diferentes combinações de <i>Moringa oleifera</i> e PACl, na dosagem de 50 mg L ⁻¹ , e aplicação de PACl puro em 30 mg L ⁻¹	55
Figura 5.6: Valores de potencial zeta para água inicial, diferentes combinações de <i>Moringa oleifera</i> e PACl, na dosagem de 50 mg L ⁻¹ , e aplicação isolada de PACl em 30 mg L ⁻¹	58
Figura 5.7: Eficiências de remoção de turbidez e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de <i>M. oleifera</i> :PACl.	60
Figura 5.8: Eficiências de remoção de cor e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de <i>M. oleifera</i> :PACl.	61

Figura 5.9: Eficiências de remoção de células de <i>M. aeruginosa</i> e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de <i>M. oleifera</i> :PACI.....	62
Figura 5.10: Eficiências de remoção de microcistina-LR equivalente e valores residuais obtidos na filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de <i>M. oleifera</i> :PACI.....	65
Figura 5.11: Eficiências de remoção de 2-MIB e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de <i>M. oleifera</i> :PACI.	66
Figura 5.12: Eficiências de remoção de geosmina e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de <i>M. oleifera</i> :PACI.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Características da água inicial.....	29
Tabela 4.2: Valores de pH e COD da água bruta e após os ensaios de C/F/FAD.	34
Tabela 5.1: Características da água bruta.	54
Tabela 5.2: Valores dos parâmetros obtidos para a água bruta (inicial) e após os ensaios de C/F/FAD.	56
Tabela 5.3: Características da água após os ensaios de C/F/FAD.	59
Tabela 5.4: Valores obtidos de COD.....	63
Tabela 5.5: Eficiências e características da água após os ensaios de C/F/FAD e pós filtro rápido em camada intermediária de CAG (carreira de filtração de 180 min).	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

°C	Graus Celsius
2-MIB	2-metilisoborneol
C/F/FAD	Coagulação/Floculação/Flotação por ar dissolvido
CaCl₂	Cloreto de cálcio
cel	Células
cm	Centímetro
COD	Carbono orgânico dissolvido
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
Da	Dalton
ETA	Estação de Tratamento de Água
FAD	Flotação por ar dissolvido
F.I.	Força iônica
GAC	Carvão ativado granular
HCl	Ácido clorídrico
KCl	Cloreto de potássio
L	Litro
M	Molar (mol L ⁻¹)
min	Minuto
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mol	Mol
MON	Matéria orgânica natural
mV	Milivolt
NaCl	Cloreto de sódio
PACl	Policloreto de alumínio
pH	Potencial hidrogeniônico
uH	Unidade Hazen
uT	Unidades de Turbidez

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 CIANOBACTÉRIAS E SEUS METABÓLITOS	14
3.2 UTILIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO PARA A REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS.....	17
3.3 APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM SISTEMAS DE FILTRAÇÃO.....	18
3.4 USO DE COAGULANTES PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA	20
3.4.1 Moringa oleifera Lam.....	22
4. MANUSCRITO 1: AVALIAÇÃO COMPARATIVA QUANTO A EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE <i>Microcystis aeruginosa</i> PARA DOIS EXTRATOS SALINOS DISTINTOS DE <i>Moringa oleifera</i> LAM.....	25
4.1 INTRODUÇÃO	26
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.3.1 Avaliação da eficiência dos extratos para a remoção dos parâmetros avaliados	29
4.3.2 Influência do sal de extração na eficiência do processo.....	35
4.4 CONCLUSÕES	39
Referências	39
5. MANUSCRITO 2: APLICAÇÃO DE <i>Moringa oleifera</i> LAM e CLORETO DE POLIALUMÍNIO NA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE <i>Microcystis aeruginosa</i>, MICROCISTINA, 2-METILISOBORNEOL E GEOSMINA	45
5.1 INTRODUÇÃO	46
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
5.2.1 Avaliação do uso conjunto de PACl e Moringa oleifera	49
5.2.2 Avaliação conjunta de C/F/FAD e filtração	50
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.3.1 Avaliação da aplicação conjunta de M. oleifera e PACl.....	53
5.3.2 Avaliação da etapa de filtração	59
5.4 CONCLUSÕES	71
Referências	72
6. CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	80

1. INTRODUÇÃO

A eutrofização de mananciais vem ocorrendo em maior frequência devido, principalmente, ao aporte de nutrientes provenientes principalmente de atividades antrópicas em suas bacias hidrográficas (VON SPERLING *et al.*, 2008). Essa maior concentração de nutrientes em mananciais onde a presença de cianobactérias é observada passa a ser uma problemática do ponto de vista sanitário uma vez que sua proliferação é acelerada, caracterizando a ocorrência de eventos de floração ou *blooms*. Elevadas densidades de células interferem diretamente na qualidade da água, podendo ser observados efeitos deletérios tanto estéticos (cor) e organolépticos (sabor e odor) quanto de saúde pública, devido à produção de metabólitos celulares tóxicos (cianotoxinas) e com propriedades carcinogênicas (BRANDÃO *et al.*, 1998).

Diversos estudos têm relatado a ocorrência de florações de cianobactérias do gênero *Microcystis* em vários países, entre eles o Brasil (SELLNER *et al.*, 1988; AZEVEDO *et al.*, 1994; ROBSON; HAMILTON, 2004; DOMINGUES *et al.*, 2011). No estado do Paraná, em especial em Curitiba e Região Metropolitana, alguns eventos de floração já foram relatados, principalmente da espécie *Microcystis aeruginosa* (VITOLA, 2003; LAGOS, 2009; PARANÁ, 2009). Esta espécie é potencialmente capaz de produzir uma classe de toxinas conhecida como microcistinas, tóxicas principalmente ao fígado de mamíferos (CARMICHAEL, 1994). Além disso, as cianobactérias são as principais produtoras de 2-metilisoborneol (2-MIB) e geosmina, compostos orgânicos voláteis (COVs) que não possuem toxicidade, mas conferem odor e sabor à água (JÜTTNER *et al.*, 1986; PETERSON *et al.*, 1995).

Outro problema associado à presença de grandes densidades de células de cianobactérias em reservatórios está relacionado a possíveis interferências operacionais no tratamento de água, decorrentes principalmente da baixa densidade das células (HAARHOFF; CLEASBY, 1989; BABLON *et al.*, 1991; EDZWALD, 1993; CHEN *et al.*, 2009). Além disso, a permanência natural do lodo nos decantadores por longos períodos de tempo pode levar à lise celular das cianobactérias e consequente liberação dos metabólitos (OLIVEIRA, 2005; SANTIAGO, 2008). Considerando essa problemática, a flotação por ar dissolvido (FAD) tem se mostrado uma técnica mais eficiente na remoção de cianobactérias, tanto pelas características

de fluabilidade dos organismos, como pelo menor tempo de permanência do lodo no sistema (EDZWALD, 2010).

Assim como para a sedimentação, a FAD requer etapas precedentes de coagulação e floculação. No Brasil, têm sido utilizado o coagulante policloreto de alumínio (PACl) (FERREIRA FILHO; WAELKENS, 2009). Porém, o lodo gerado a partir de seu agregado não é biodegradável e há indicações de que a presença do alumínio na água tratada é capaz de acelerar o Mal de Alzheimer (MARTYN *et al.*, 1989). Por esses motivos, têm se buscado a utilização de um coagulante que gere um lodo biodegradável ou de baixa toxicidade, o que faz com que os coagulantes de origem natural ganhem cada vez mais destaque. Dentre eles, tem-se avaliado nos últimos anos a aplicabilidade de sementes de *Moringa oleifera* Lam como coagulante alternativo, por ser de fácil biodegradabilidade, baixa toxicidade e por praticamente não alterar o pH e a condutividade do meio (MORAES, 2004; AMARAL *et al.*, 2006).

Embora os sistemas convencionais de tratamento normalmente permitam a remoção de células intactas de cianobactérias, a remoção de cianotoxinas e outros metabólitos dissolvidos praticamente não ocorre (HOFFMANN, 1976; TEIXEIRA *et al.*, 2007). Deste modo, observa-se que, entre outras técnicas, os sistemas de filtração com carvão ativado são eficientes com relação à remoção desses metabólitos, sendo normalmente inseridos após a unidade de filtração rápida em areia (HIMBERG *et al.*, 1989). Nos últimos anos, porém, tem sido avaliada a inserção do carvão ativado como camada intermediária em filtros lentos (COELHO; DI BERNARDO, 2012). Essa mesma avaliação não é realizada em sistemas de filtração rápida. Assim, é interessante a conjugação de uma camada de carvão ativado em sistemas de filtração rápida com areia com vistas à remoção tanto de turbidez remanescente quanto de toxinas e outros metabólitos dissolvidos no meio (BAUER *et al.*, 1996; LIN *et al.*, 2010).

A aplicação de tecnologias destinadas principalmente à remoção de células, como a FAD, em conjunto com outras que visem à remoção de metabólitos dissolvidos, entre eles carvão ativado inserido em um sistema de filtro rápido, é necessária hoje para a distribuição de água em qualidade necessária ao consumo. Do mesmo modo, os coagulantes naturais podem vir a melhorar o processo de tratamento, assim como reduzir as implicações quanto ao uso de coagulantes químicos, tanto na questão da água tratada quanto na aplicação ou disposição do lodo gerado.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicabilidade de um extrato salino de *Moringa oleifera* Lam puro e associado ao policloreto de alumínio (PACl) na remoção de células de *Microcystis aeruginosa*, microcistinas, 2-MIB e geosmina, por meio da flotação por ar dissolvido e sistema de filtração em areia e carvão ativado granular.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência dos sais (NaCl e CaCl₂) utilizado na extração do coagulante obtido a partir de sementes de *M. oleifera* em função da remoção de cor, turbidez e número de células de *M. aeruginosa*;
- Avaliar a eficiência da associação de PACl com o coagulante obtido a partir de extração salina de sementes de *M. oleifera* para a remoção de cor, turbidez e número de células de *M. aeruginosa*;
- Determinar a eficiência do sistema completo de tratamento proposto (coagulação, floculação, flotação por ar dissolvido e filtração com camada intermediária de carvão ativado granular), em relação à remoção de células de *M. aeruginosa*, 2-MIB, geosmina e microcistinas dissolvidas.

3. CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA

3.1 CIANOBACTÉRIAS E SEUS METABÓLITOS

Cianobactérias são microrganismos procariotos aeróbios fotoautotróficos essenciais em um ecossistema aquático, uma vez que contribuem para a entrada de oxigênio no ambiente. Quando há inserção de nutrientes nos ambientes aquáticos, principalmente nitrogênio e fósforo, esses organismos têm sua taxa de crescimento acelerada e, quando este se torna desordenado, é caracterizada a ocorrência de florações ou *blooms* (AZEVEDO; BRANDÃO, 2003).

A partir da década de 1960, florações de cianobactérias têm sido observadas com maior frequência, assim como maiores durações e distribuições destas florações, sendo relacionadas principalmente com o aporte de nutrientes devido a atividades antrópicas (SIVONEN *et al.*, 1990; ANDERSON *et al.*, 2002; CARMICHAEL, 2008; MCQUAID *et al.*, 2011). De modo mais específico, florações do gênero *Microcystis* têm sido observadas em vários países, como Estados Unidos, Austrália e Portugal (SELLNER *et al.*, 1988; ROBSON; HAMILTON, 2004; LEHMAN, 2010). No Brasil, florações deste gênero são igualmente descritas, principalmente nos estados de São Paulo, Rio Grande do Norte, Pernambuco, Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro e Paraná (AZEVEDO *et al.*, 1994; SANT'ANNA; AZEVEDO, 2000; CHELLAPA; COSTA, 2003; LAGOS, 2009; DOMINGUES *et al.*, 2011).

Dentre as florações, as da espécie *Microcystis aeruginosa* estão entre as mais comuns, devido principalmente à suas características. Esta espécie é considerada de rápida migração devido a seus vacúolos, que permitem que migre pela coluna d'água em busca de luminosidade e disponibilidade de nutrientes, favorecendo seu crescimento em relação a outras espécies (BROOKES *et al.*, 2002). Aliado a isso, o zooplâncton tem como preferência a predação de outros organismos, uma vez que a *M. aeruginosa* possui baixo valor nutricional e pode produzir compostos tóxicos (BRETT *et al.*, 2006). Ainda, em condições ambientais não favoráveis, as células podem entrar em estado de dormência, o que permite que repopulem o ambiente quando em situações mais favoráveis (VERSPAGEN *et al.*, 2005).

Outro motivo que faz com que essa espécie seja de interesse para a saúde pública é sua capacidade de produção de metabólitos secundários tóxicos, conhecidos como cianotoxinas (CALIJURI *et al.*, 2006). As cianotoxinas podem ser

encontradas no interior das células (intracelulares) ou dissolvidas no meio líquido (extracelulares), (TEIXEIRA; ROSA, 2006a). A maior parte corresponde a endotoxinas, e são liberadas na forma dissolvida quando há o rompimento da parede celular, por senescência das células ou sob certas condições de estresse, como a aplicação de algicidas (CARVALHO *et al.*, 2013).

Cianobactérias da espécie *Microcystis aeruginosa* possuem capacidade de produzir uma classe de endotoxinas conhecidas como microcistinas (CHORUS; BARTRAM, 1999; MOISANDER *et al.*, 2009). As microcistinas são heptapeptídeos cíclicos de massas moleculares entre 800 e 1100 daltons (Da) (o que corresponde a valores entre 909 e 1115 g mol⁻¹) (Figura 3.1). Com relação à estrutura molecular, as microcistinas são compostas de três D-aminoácidos (alanina, ligação β eritro-β-metil-ácido aspártico e ligação γ ácido glutâmico (Ala – β-Me-Asp – Glu)), dois L-aminoácidos e dois aminoácidos raros (N-metildehidroalanina (Mdha) e 3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8-trimetil-deca-4,6-ácido dienóico (Adda)) (RINEHART *et al.*, 1988; TEIXEIRA *et al.*, 2006). As microcistinas são caracterizadas de acordo com o arranjo dos L-aminoácidos na molécula, tendo sido identificadas cerca de 80 variações estruturais, com uma maior frequência das variantes MC-LR (leucina e arginina), MC-RR (arginina e arginina), MC-YR (tirosina e arginina) e MC-LA (leucina e alanina) (HUMPAGE, 2008). A MC-LR é a variante mais comum e com maior efeito tóxico observado, sendo encontrada em valores que corresponde de 46,0 a 99,8% do total de microcistinas quantificadas (VASCONCELOS *et al.*, 1996).

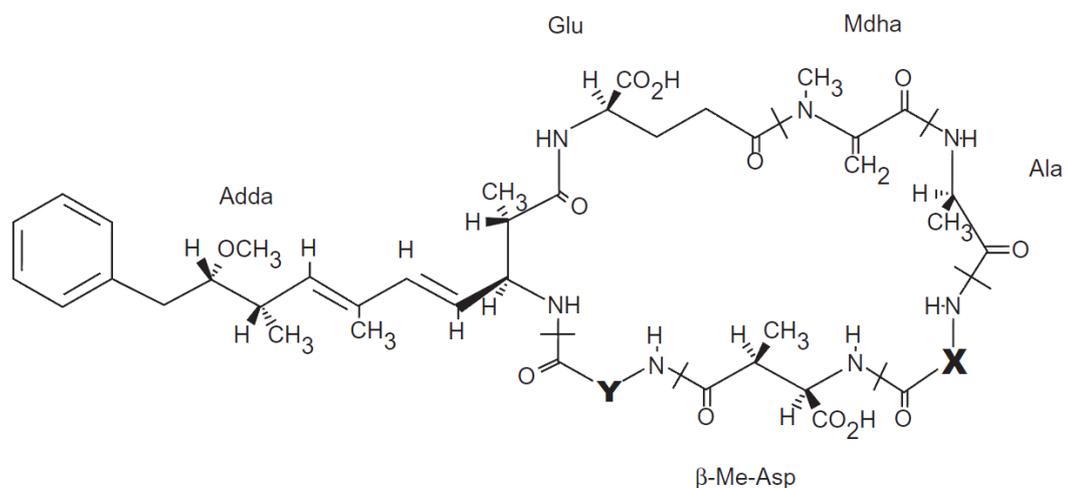


Figura 3.1: Estrutura química de microcistinas – a combinação de aminoácidos nas posições X e Y determinam as variantes de microcistina.

Fonte: Carneiro e Leite (2008).

Quando ingeridas, as microcistinas atingem primariamente o fígado. Já foram observados como efeitos da intoxicação decorrentes da exposição a essas toxinas: fraqueza, palidez, respiração ofegante, vômito e diarreia, morte por parada respiratória, hemorragia hepática, além do aparecimento de tumores (CARMICHAEL, 1994; UENO *et al.*, 1996; SILVA, 2005). Em Caruaru (PE), no ano de 1996, mais de 50 pacientes renais crônicos morreram após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise com água contaminada com microcistina (AZEVEDO *et al.*, 2002). Após esse episódio, o monitoramento de cianotoxinas foi incluído no padrão de potabilidade. Com base em um documento da Organização Mundial da Saúde (WHO, 1999), o Ministério da Saúde, através da Portaria nº 2.914/2011, define como limite máximo a concentração de microcistinas de até $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na água destinada ao consumo (BRASIL, 2011).

Além da produção potencial de toxinas, a presença de sabor e odor na água devido à presença de cianobactérias tem acarretado em preocupação para as ETAs (WATSON, 2003; TUNG *et al.*, 2008). Os principais compostos odoríferos relacionados a florações de cianobactérias são 2-metilisoborneol (MIB) e *trans*-1,10-dimetil-*trans*-9-decalol (geosmina) (Figura 3.2) (PETERSON *et al.*, 1995; ZOSCHKE *et al.*, 2011). Esses são compostos orgânicos voláteis (COVs) que aparentemente não possuem toxicidade, mas que conferem gosto e odor de terra e mofo à água, sendo o 2-MIB detectado pelos consumidores em concentrações de 2 a 20 ng L^{-1} e a geosmina entre 6 e 10 ng L^{-1} (COOK; NEWCOMBE, 2004). A percepção desses compostos faz com que a água seja rejeitada pelos consumidores, e induz as pessoas a utilizarem outras fontes, nem sempre seguras (THOMPSON *et al.*, 2007; DORIA, 2010; GREENWALD *et al.*, 2015). Os metabólitos secundários produzidos pelas cianobactérias (cianotoxinas, 2-MIB e geosmina, entre outros), podem estar presentes tanto nas células como dissolvidos no meio, sendo que a quantidade presente em cada fração varia de acordo com a espécie da cianobactéria.

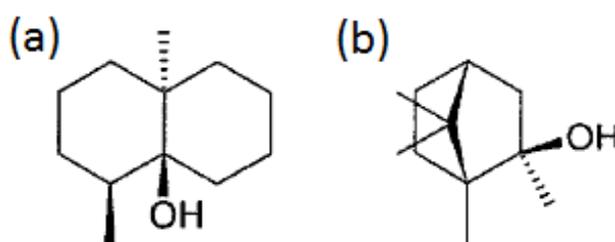


Figura 3.2: Estrutura química dos compostos (-)-geosmina (a) e (-)-2-metilisoborneol (b).
Fonte: Jüttner e Watson (2007).

3.2 UTILIZAÇÃO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO PARA A REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS

A flotação é um processo de separação de um sólido com densidade menor que a do líquido em que se mantém suspenso, por meio da utilização de bolhas de gás, fazendo com que esse flutue até a superfície (RICHTER, 2009). Para fins de potabilidade, a flotação por ar dissolvido (FAD) é a técnica mais utilizada, tendo como princípio a inserção de água saturada com ar atmosférico no meio a ser clarificado. Neste processo, os flocos formados nas etapas de coagulação/floculação formam um agregado com as bolhas de ar liberadas no sistema, sendo então elevados para a superfície e formando uma camada de lodo, a qual é frequentemente removida (BARATH, 1997; SANTIAGO, 2008). Assim, esta tecnologia é indicada quando flocos possuem baixa densidade, sendo recomendada para a clarificação de águas com alta presença de fitoplâncton e matéria orgânica (SCHOFIELD, 2001).

Estudos comparativos com a sedimentação mostram a FAD como tecnologia mais eficiente para águas com elevada densidade de células (CHUNG *et al.*, 2000; KWON *et al.*, 2004; TEIXEIRA; ROSA, 2007). Van Craenenbroeck *et al.* (1993), ao utilizar o policloreto de alumínio (PACl) como coagulante aliado à FAD, mostrou que mais de 80% de 18 tipos de algas puderam ser removidas para a produção de água potável. Xagorarakí (2007) indicou uma eficiência de remoção de células de *M. aeruginosa* de até 80%, quando utilizado sulfato de alumínio como coagulante. Já Teixeira e Rosa (2006), ao comparar a sedimentação com a FAD, mostraram que apesar de ambas serem efetivas para a remoção de células de *M. aeruginosa*, a FAD possui maior remoção de clorofila-*a* e com a aplicação de cerca de metade da dosagem de coagulante (quando utilizado PACl). A maior eficiência relatada quando o uso da FAD deve-se, principalmente, à baixa densidade específica, motilidade e outras características morfológicas das cianobactérias, as quais favorecem a formação de flocos de menor densidade e capazes de aderir às bolhas de ar geradas no sistema de FAD (SCHMIDT *et al.*, 1998). Com isso, diversas ETAs passaram a utilizar dessa tecnologia, em substituição à sedimentação, para o tratamento de águas com elevada densidade de fitoplâncton e matéria orgânica, sendo hoje, considerada uma etapa no processo convencional de tratamento (SCHOFIELD, 2001; EPA, 2015).

A eficiência da FAD é significativa para remoção de partículas de 10 a 30 mm de diâmetro, e com potencial zeta entre -10 mV e +5 mV (EDZWALD, 1995; HENDERSON *et al.*, 2008a). As células de *M. aeruginosa* são negativamente carregadas e com diâmetro menor que o especificado anteriormente (entre 3 e 6 µm), sendo necessária aplicação de um coagulante para aglutiná-las e formar flocos dentro do diâmetro necessário para o bom funcionamento da FAD, e que possam aderir às bolhas de ar (HENDERSON *et al.*, 2010). Deste modo, o controle tanto dos parâmetros operacionais quanto do coagulante aplicado é importante para o processo (YUHENG *et al.*, 2011). A correta utilização da FAD favorece a retirada de células intactas, o que evita a liberação de toxinas na água tratada (TEIXEIRA; ROSA, 2006a).

A liberação dos metabólitos também é evitada devido à redução do tempo de contato entre o lodo e o clarificado (OLIVEIRA, 2005). A FAD, porém, normalmente não se mostra eficiente para a remoção de metabólitos, uma vez que não é destinada à remoção desses compostos quando dissolvidos (TEIXEIRA; ROSA, 2006a; CORAL, 2009). Teixeira e Rosa (2006) não observaram um aumento na concentração de microcistinas na água quando do uso da FAD, porém, a remoção da toxina dissolvida não foi significativa (próxima a 5,0%). Assim, atualmente, os trabalhos científicos têm focado no controle de parâmetros operacionais para a melhoria da etapa a fim de evitar a liberação dos metabólitos presentes nas células de cianobactérias, ou a aplicação de novos coagulantes (SHEN *et al.*, 2011; BONDELIND *et al.*, 2013; OMETTO *et al.*, 2014; ROZAINY *et al.*, 2014).

3.3 APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM SISTEMAS DE FILTRAÇÃO

A filtração consiste na remoção de partículas e de microrganismos presentes na água através do seu escoamento por um meio poroso, constituído normalmente por areia ou carvão antracito. O filtro rápido de areia é o mais utilizado atualmente, devido principalmente à sua simplicidade e baixo custo (RITTMANN *et al.*, 2012). Nele, a aplicação de taxas de 120 a 600 m³m⁻² dia⁻¹ permite a retenção do material particulado, principalmente por mecanismos de exclusão por tamanho e de adsorção (DUARTE, 2011).

Sob condições ótimas de C/F/FAD e filtração, a remoção de células de cianobactérias ocorre de modo eficiente (CARMICHAEL 1992a; SCHMIDT *et al.*,

2002). Entretanto, o mesmo não ocorre com seus metabólitos (CARMICHAEL 1992b; DRIKAS *et al.*, 2001). Hoeger *et al.* (2004) observaram remoção de 99% de células de *M. aeruginosa* em sistema consistindo de C/F/FAD seguido de filtração em areia. Já para a remoção de microcistinas, essa eficiência foi reduzida a 60%. Porém, não são informadas as taxas de filtração, o tipo e a dose do coagulante utilizado. Além disso, Drikas *et al.* (2001), obtiveram remoções de células de cianobactérias da ordem de 3,4 a 3,9 *log*, porém indicaram que o mal funcionamento de um filtro de areia pode resultar na lise celular e liberação de toxinas para o meio.

De modo geral, como o filtro de areia não se mostra eficiente para a remoção de metabólitos, avalia-se a sua utilização em conjunto com outros processos, geralmente aliados à adsorção (CHORUS; BARTRAM, 1999; BAR-ZEEV *et al.*, 2012; ZAMYADI *et al.*, 2012). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para remoção de cor, sabor e odor de águas naturais, assim como para a retirada de carbono orgânico dissolvido e microcontaminantes orgânicos, dentre eles as cianotoxinas (PAGE *et al.*, 1996; SNYDER *et al.*, 2007; CAMPINAS *et al.*, 2013). Em uma ETA, normalmente se aplica um leito de carvão ativado granular (CAG) após as unidades de filtração, a fim de promover a remoção dos metabólitos celulares (DI BERNARDO *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2007).

A utilização do CAG é realizada principalmente com vistas à remoção de compostos odoríficos, sendo 2-MIB e geosmina os contaminantes mais avaliados na literatura (GRAHAM *et al.*, 2000; YU *et al.*, 2007; DRIKAS *et al.*, 2009). Em ambientes naturais, ambos os compostos coexistem com a matéria orgânica natural (MON). Newcombe *et al.* (2002), colocam que o carvão ativado possui boa eficiência tanto para a remoção de 2-MIB quanto de MON. Esta, porém, atua como redutora da eficiência da remoção de 2-MIB, através da competição por sítios de adsorção, ou pelo bloqueio dos poros do carvão, o que dificulta a difusão e adsorção de 2-MIB através do filtro de carvão ativado (HU *et al.*, 2014). Assim, estudos mais recentes têm apresentado avaliações com relação à influência da matéria orgânica na remoção desse composto (YU *et al.*, 2007; SUMMERS *et al.*, 2013). Para a geosmina, é considerado que por ter uma estrutura e massa molecular próxima ao 2-MIB, aliada à mesma faixa de concentração em ambientes naturais, sua adsorção é avaliada empiricamente através dos resultados obtidos com 2-MIB (GREENWALD *et al.*, 2015).

Com relação às microcistinas, devido a sua maior massa molecular, são adsorvidas em mesoporos (2 a 50 nm de diâmetro), portanto em poros diferentes utilizados para a retenção de 2-MIB e geosmina (microporos secundários, 1 a 2 nm de diâmetro), tendo maior influência da MON dissolvida no meio aquoso, por ter massa molecular normalmente acima de 1000 Da, podendo também ser retidas em mesoporos. Desse modo, a literatura hoje busca avaliar como essa interação ocorre e maneiras de evitar uma sobrecarga de MON e perda da eficiência de remoção das microcistinas (LEE; WALKER, 2006; HO *et al.*, 2011; CAMPINAS *et al.*, 2013). Porém, mesmo com a presença de matéria orgânica no meio, Himberg *et al.* (1989) mostraram que a aplicação de carvão ativado, além da utilização dos filtros de areia, é capaz de reduzir a concentração de microcistinas no meio em até 100%. Do mesmo modo, Drogui *et al.* (2012) mostraram que a adição de um filtro de CAG após o processo convencional de tratamento também chegava a valores de remoção de MC-LR próximos a 100%.

Com relação à conformação do filtro, na década de 1980, pesquisadores europeus desenvolveram a adição de uma camada intermediária de CAG nos filtros lentos de areia como uma alternativa para a remoção de microcontaminantes na água, em especial agrotóxicos (BAUER *et al.*, 1996). Esse tipo de associação tem sido estudado desde então, porém, não é avaliada com relação a filtros rápidos. Em uma aplicação com filtração rápida, a camada de areia poderia atuar como redutora da carga de poluentes que atingem a camada de CAG, facilitando a remoção desses microcontaminantes orgânicos, assim como da matéria orgânica que chegaria até o carvão ativado.

3.4 USO DE COAGULANTES PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA

Na clarificação da água, os processos de coagulação e floculação são considerados os mais importantes e que irão determinar a eficácia das demais etapas. Isso porque a coagulação/floculação é desenvolvida a fim de aglomerar partículas – argilas, íons orgânicos e inorgânicos, células bacterianas e de cianobactérias –, e facilitar sua remoção nas etapas posteriores de sedimentação ou flotação e filtração (VLASKI *et al.*, 1996; JIANG *et al.*, 2010).

Na coagulação, um agente químico, denominado coagulante, é adicionado à água, de modo a desestabilizar os colóides do meio. Neste processo, o coagulante

aplicado geralmente é composto de sais de ferro ou alumínio, que são hidrolisados na água, originando coloides de hidróxido desses metais, com carga oposta às das partículas (CARDOSO *et al.*, 2007). A repulsão entre as partículas é reduzida, permitindo que se aglomerem. Para que esse processo ocorra, é necessária agitação rápida da água, o que favorece a interação entre o coagulante, a água e os coloides. Esse processo é seguido de uma agitação mais lenta, denominada floculação, onde o choque entre as partículas faz com que estas se aglomerem e formem flocos maiores, passíveis de serem retirados na etapa seguinte (sedimentação/flotação) (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

No Brasil, o agente coagulante mais utilizado é o sulfato de alumínio, o que se deve a sua elevada eficiência na remoção de turbidez e seu baixo custo (LO MONACO *et al.*, 2010; NISHI *et al.*, 2011). Porém, o seu uso reduz a alcalinidade do meio, gerando gastos com correção do pH da água tratada (SILVA *et al.*, 2007), além de resultar na geração de elevadas quantidades de lodo, com dificuldade de utilização e/ou disposição do mesmo devido a alta concentração de alumínio e outros metais presentes (KAWAMURA, 1991). Além disso, a maior parte dos estudos epidemiológicos acerca da presença do alumínio na água para consumo mostrou correlação positiva entre o alumínio e a aceleração do processo degenerativo na doença de Alzheimer (STILL; KELLEY, 1980; MARTYN *et al.*, 1989; MARTYN *et al.*, 1997; LO MONACO *et al.*, 2010). Por esses motivos, têm sido pesquisadas aplicações de coagulantes orgânicos e inorgânicos que o substituam parcial ou totalmente (FERREIRA FILHO *et al.*, 2003; DALSSASSO; SENS, 2006). Estes novos coagulantes devem possuir como características, baixa toxicidade, baixo custo e fácil obtenção e aplicação.

Dentre os coagulantes inorgânicos, o policloreto de alumínio (PACl) está sendo utilizado para fins de potabilização da água e eficiente substituto ao sulfato de alumínio. O PACl é um polieletrólito, constituído de uma molécula de cadeia longa com sítios de cargas iônicas que, na presença de água, são ionizados e acabam por aglutinar tanto o material sólido em suspensão quanto o dissolvido (RIVAS *et al.*, 2004; VAZ *et al.*, 2010). Sua formulação geral é $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$, sendo a relação $m/3n$ o indicador de sua basicidade. Devido a maior basicidade em relação ao sulfato de alumínio, o uso do PACl resulta na menor liberação de íons H^+ para a mesma dosagem de íons metálicos, muitas vezes não alterando de modo significativo o pH da água tratada (YAMAMURA, 2009). Em função de suas

características, ele reduz a necessidade de adição de agentes neutralizantes à água (YAMAMURA, 2009), além de reduzir a quantidade necessária de coagulante a ser aplicado, podendo reduzir assim a geração de lodo em cerca de 10% (FERREIRA FILHO; WAELKENS, 2009).

Com relação às cianobactérias, Wu *et al.* (2011), ao avaliar o PACI aliado à diatomita, mostrou que esta combinação é capaz de remover células de *M. aeruginosa* sem lise e, portanto, sem a liberação de toxinas. Ao utilizar o PACI isoladamente, Yuheng *et al.* (2011) observaram uma remoção de 80 a 89% de células de *M. aeruginosa*. Apesar da elevada eficiência de remoção do coagulante, alguns estudos utilizando apenas o PACI demonstram que este ainda gera lodo que, se permanecer por longos períodos no sistema, pode provocar lise celular e liberação de cianotoxinas (ARAÚJO, 2006). Ainda, assim como o sulfato de alumínio, o PACI pode deixar um residual de alumínio tanto na água quanto no lodo, o que dificulta sua disposição por possuir potencial efeito adverso à saúde humana. Deste modo, pesquisas utilizando coagulantes de origem natural tem ganhado cada vez mais destaque. Dentre esses, nos últimos anos houve um aumento no número de estudos que avaliam a aplicabilidade de sementes de *Moringa oleifera* como coagulante alternativo.

3.4.1 *Moringa oleifera* Lam

A *M. oleifera* (Lamarck) é uma das espécies da família Moringaceae mais distribuída mundialmente (Figura 3.3). Nativa do Norte da Índia, é considerada uma árvore perene de porte médio, variando de 5 a 12 m de altura, que pode ser cultivada tanto em ambientes tropicais úmidos quanto solos secos, e até mesmo impactados (SOMALI *et al.*, 1984; BEZERRA *et al.*, 2004; LILLIEHÖÖK, 2005). Esta espécie é capaz de produzir de 2000 a 20000 sementes por ano, as quais, quando utilizadas como coagulante em uma dosagem de 50 mg L⁻¹, podem propiciar a obtenção de até 60 mil litros de água potável por ano (PRITCHARD *et al.*, 2010).

A clarificação da água com o uso de *M. oleifera* se dá através de proteínas catiônicas, principalmente a lectina (COELHO *et al.*, 2006). Sua extração pode se dar tanto por água quanto por soluções salinas, uma vez que este tipo de solução é mais recomendado para a extração proteica em geral. O coagulante obtido a partir de *M. oleifera* possui baixa toxicidade, fácil biodegradabilidade, além de não

demandar o consumo da alcalinidade da água, fazendo com que praticamente não haja alteração do pH e da condutividade do meio (MORAES, 2004; AMARAL *et al.*, 2006). O uso isolado da semente para produção de uma solução coagulante evidenciou alta eficiência para potabilização de água, principalmente com relação à remoção de bactérias termotolerantes (GHEBREMICHAEL *et al.*, 2005; NISHI *et al.*, 2011; ZABLONSKY, 2012).



Figura 3.3: *M. oleifera*: planta (a), vagem (b), e sementes (c).
Fonte: Pritchard *et al.* (2010).

Com relação à remoção de células de cianobactérias do gênero *Microcystis*, Nishi *et al.* (2010) obtiveram remoção de *M. protocystis*, cor aparente e turbidez em torno de 91%, 97% e 99,2%, respectivamente, utilizando extração aquosa com semente de *M. oleifera*. Do mesmo modo, Zablonsky *et al.* (2012) observaram uma remoção satisfatória de células de *M. aeruginosa*, mas uma reduzida eficiência com relação a turbidez quando de água com turbidez inicial menor que 250 uT, fato comum para o coagulante aquoso. Apenas um trabalho foi localizado utilizando coagulante salino à base de *M. oleifera*, sendo observada remoção de cerca de 90% de células de *M. protocystis* com a aplicação de 175 mg L⁻¹ de coagulante utilizando NaCl como sal extrator (CAMACHO *et al.*, 2012). Entretanto, diversas vezes foi indicado o uso da *M. oleifera* tanto como coagulante quanto como agente antimicrobiano, sendo necessária a verificação da integridade das células de *M. aeruginosa* e liberação de seus metabólitos quando submetida a este tratamento (LÜRLING; BEEKMAN, 2009; JERRI *et al.*, 2012).

A desvantagem a respeito do uso do extrato de *M. oleifera* é o aumento da carga orgânica em termos de carbono orgânico dissolvido (COD) na água – fonte de sabor, odor, cor e precursor de subprodutos na etapa de cloração (JAHN *et al.*, 1986; NDABIGENGESERE; NARASIAH, 1998; SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2010). A fim de evitar esse efeito, estudos acerca da purificação do extrato tem sido realizados (OKUDA *et al.*, 2001; BELTRÁN-HEREDÍA *et al.*, 2012), assim como sua aplicação em conjunto com outros coagulantes (GHEBREMICHAEL *et al.*, 2010).

4. MANUSCRITO 1: AVALIAÇÃO COMPARATIVA QUANTO A EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* PARA DOIS EXTRATOS SALINOS DISTINTOS DE *Moringa oleifera* LAM

Este capítulo apresenta um manuscrito a ser submetido a um periódico. São apresentados resultados obtidos quanto à remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e demais parâmetros de qualidade com o uso de coagulante obtido a partir de sementes de *Moringa oleifera* Lam. Este capítulo discute detalhes relacionados ao sal utilizado para a extração, cloreto de sódio e cloreto de cálcio, e a sua influência no tratamento proposto.

AVALIAÇÃO COMPARATIVA QUANTO A EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE *Microcystis aeruginosa* PARA DOIS EXTRATOS SALINOS DISTINTOS DE *Moringa oleifera* LAM

Maiara S. Carvalho*, Lucila A. Coral, Fatima J. Bassetti**

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000. Curitiba, Paraná, Brasil, CEP 81280-340

E-mail: * maiarasdc@gmail.com; ** fjbassetti@utfpr.edu.br

RESUMO – Florações de cianobactérias em reservatórios de abastecimento de água causam problemas de ordem operacional e comprometem a qualidade da água para o abastecimento. Este estudo teve como objetivo avaliar a diferença da aplicação de dois extratos salinos de *Moringa oleifera* Lam na remoção de *Microcystis aeruginosa*, por meio da flotação por ar dissolvido (FAD). As amostras consistiram em água sintética adicionada de ácido húmico e células de *M.aeruginosa*, para turbidez inicial de 25 uT. Os coagulantes salinos foram obtidos a partir de extrações da semente de *M. oleifera* com 1 M de NaCl ou CaCl₂, sendo avaliadas dosagens entre 25 e 200 mg L⁻¹. A partir dos ensaios realizados, os melhores resultados foram obtidos quando da extração do coagulante com CaCl₂, podendo-se considerar que este sal participa do processo de coagulação, favorecendo a formação de flocos. Quando aplicado 50 mg L⁻¹ do coagulante salino de *M. oleifera* obtido com CaCl₂, foram obtidas eficiências de remoção de 58, 78, 86 e 79% para turbidez, cor aparente, cor verdadeira e número de células, respectivamente. Pode-se considerar que o coagulante obtido a partir das sementes de *M. oleifera* em solução salina de CaCl₂ foi eficiente, mesmo tendo-se uma turbidez inicial baixa, o que difere do observado em outros estudos na literatura.

Palavras-chave: cianobactéria, flotação por ar dissolvido, coagulante natural, cloreto de cálcio.

ABSTRACT – Cyanobacterial blooms in water reservoirs are being occurred in high frequencies, generating operational and water quality problems. The present study proposes to evaluate the application's difference between two saline extracts of *Moringa oleifera* Lam seeds in the removal of *Microcystis aeruginosa* cells, using dissolved air flotation (DAF). The samples were generated by synthetic water spiked with humic acid and *M. aeruginosa* cells. The saline extracts were obtained by seeds extractions with 1M NaCl or CaCl₂. The best results were obtained with CaCl₂ extraction. It is considered that this salt participates in the coagulation process, giving assistance in the flocs's formation. While using 50 mg L⁻¹ of saline coagulant of *M. oleifera* obtained with CaCl₂, there were achieved removal efficiencies of 58, 78, 86 and 79% for turbidity, apparent color, color, and cells number, respectively, when using this salt. It is considered that the extract of the *M. oleifera* seeds obtained with CaCl₂ saline solution is efficient even in low turbidity values, results that are not observed in other studies in literature.

Keywords: cyanobacteria, dissolved air flotation, natural coagulant, calcium chloride.

4.1 INTRODUÇÃO

A maior concentração de nutrientes em mananciais de abastecimento onde a presença de cianobactérias é observada passa a ser uma problemática do ponto de vista sanitário, uma vez que sua proliferação é acelerada, caracterizando as florações. Diversos estudos têm mostrado frequentes ocorrências de floração de cianobactérias da espécie *Microcystis aeruginosa* em vários países, dentre eles o Brasil (SELLNER *et al.*, 1988; AZEVEDO *et al.*, 1994; DOMINGUES *et al.*, 2011).

Elevadas densidades de células interferem diretamente na qualidade da água do manancial, além de poderem causar uma série de interferências operacionais no tratamento. Como a densidade desses organismos é baixa, a sedimentação dos flocos é dificultada, o que resulta em colmatação mais rápida dos filtros, reduzindo as carreiras de filtração (HAARHOFF; CLEASBY, 1989; EDZWALD, 1993; CHEN *et al.*, 2009). Em vista disso, a flotação por ar dissolvido (FAD) tem se mostrado uma tecnologia viável para o tratamento de águas com presença de cianobactérias, uma vez que, comparativamente à sedimentação, apresenta-se mais eficiente, tanto pelas características de fluatibilidade dos organismos, como pelo menor tempo de permanência do lodo no sistema, o que evita lise celular e consequente liberação de metabólitos, em especial cianotoxinas (EDZWALD *et al.*, 2003).

A aplicação de coagulantes é uma etapa necessária para a clarificação da água. O sulfato de alumínio é o coagulante mais comumente utilizado no Brasil, porém, o lodo gerado a partir de seu agregado não é biodegradável e há indicações

de que a presença do alumínio remanescente na água tratada pode acelerar o Mal de Alzheimer (MARTYN *et al.*, 1997; LO MONACO *et al.*, 2010). Deste modo, pesquisas utilizando coagulantes de origem natural tem ganhado cada vez mais destaque, principalmente com relação à aplicabilidade de sementes de *Moringa oleifera*. A principal vantagem associada à aplicação de coagulante obtido a partir de sementes de *M. oleifera* está relacionada à ausência de resíduos de alumínio no lodo e na água tratada, produzindo um lodo de fácil biodegradabilidade. Ainda, as sementes possuem baixa toxicidade, e o coagulante produzido praticamente não altera o pH e a condutividade do meio (AMARAL *et al.*, 2006; SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2012).

Normalmente, é indicado que os componentes responsáveis pela coagulação da *M. oleifera* são proteínas catiônicas, sendo que sua composição e massa molecular são os mais discutidos, tendo sido observados valores de massa molecular desde 6,5 kDa até 30 kDa (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; GASSENSCHMIDT *et al.*, 1995; GHEBREMICHAEL *et al.*, 2005; MADRONA *et al.*, 2010). A extração proteica pode ser tanto por água quanto por soluções salinas, sendo esta última a mais recomendada. Trabalhos realizados anteriormente apontam que o extrato salino possui eficiência cerca de sete vezes maior que a do extrato aquoso e, além disso, em geral indicam não haver influência do sal na coagulação, e sim na eficiência de extração dos compostos ativos. (NDABIGENGESERE; NARASIAH, 1998; OKUDA *et al.*, 1999; OKUDA *et al.*, 2001).

Okuda *et al.* (2001) indicaram ainda que cátions bivalentes poderiam auxiliar na formação dos flocos, através da formação de uma rede que facilita a agregação das partículas, o que permite considerar que esse tipo de extração salina dos componentes da *M. oleifera* tende a ser mais eficiente. Entretanto, estudos com relação à utilização de sais bivalentes são escassos, sendo comumente utilizado apenas o cloreto de sódio como extrator do coagulante, enquanto outros estudos buscam isolar os compostos ativos provenientes das sementes. Deste modo, este estudo visou avaliar a influência do sal utilizado na extração do coagulante à base de sementes de *M. oleifera* Lam, sendo cloreto de cálcio e cloreto de sódio, na remoção de células de *M. aeruginosa*, por meio da flotação por ar dissolvido.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para os ensaios de coagulação/floculação/flotação (C/F/FAD) foi utilizada água sintética, a qual consistiu em água destilada com adição de 1 mM F.I. KCl e 3 mM F.I. CaCl₂, correspondentes à água moderadamente dura (AWWA, 2000). Nela, foi adicionado ácido húmico na faixa 4-8 mgC L⁻¹, o que corresponde a valores moderados a altos de carbono (EPA, 1999). Do mesmo modo, foi adicionado cultivo laboratorial de *M. aeruginosa* até a correspondência de 25 uT para a água inicial.

A cultura celular de *M. aeruginosa* foi realizada em meio de cultivo ASM-1, em câmara de cultivo com a temperatura de 25 ± 3 °C e foto-período de 12 h (12 horas claro e 12 horas escuro), e com aeração constante. O meio de cultura foi adicionado à água sintética quando na sua fase exponencial de crescimento (25-28 dias).

Foram preparadas duas soluções coagulantes distintas a partir de sementes de *M. oleifera*: uma utilizando o sal monovalente NaCl, e a outra utilizando o sal divalente CaCl₂. Para ambas, foi preparada solução 1 M de cada sal, nas quais as soluções coagulantes foram obtidas segundo o disposto por Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009). A solução estoque foi preparada em concentração de 10 g L⁻¹, a partir da massa inicial de pó de semente adicionado para a extração. Para os ensaios, foram aplicadas as dosagens de 25, 50, 100, 150 e 200 mg L⁻¹ da solução coagulante.

Os ensaios de C/F/FAD foram realizados em equipamento *Jar test* dotado de câmara de saturação de água e jarros construídos para permitir a entrada de água saturada e a dispersão das bolhas de ar no meio líquido. Os parâmetros operacionais aplicados foram os seguintes: gradiente de mistura rápida (G_{mr}) de 1000 s⁻¹ com tempo de mistura rápida (T_{mr}) de 10 s (CENTURIONE FILHO, 2002; CENTURIONE FILHO; DI BERNARDO, 2003), e gradiente de floculação (G_f) de 15 s⁻¹ com tempo de floculação (T_f) de 15 min (MADRONA *et al.*, 2010). Para a flotação, utilizou-se pressão de saturação (P_{sat}) de 4 bar, tempo de saturação (T_{sat}) de 8 min, taxa de recirculação (R) de 10% e velocidade de flotação (V_f) de 5 cm min⁻¹ (72 m³ m⁻² dia⁻¹) (CENTURIONE FILHO, 2002; CENTURIONE FILHO; DI BERNARDO, 2003).

A eficiência do tratamento com as duas soluções coagulantes foi medida a partir dos parâmetros: turbidez via método nefelométrico; pH através de pHmetro; carbono orgânico dissolvido (COD) em analisador Shimadzu TOC-V CPH; cor,

através de método fotocolorimétrico; potencial zeta, por meio de zetâmetro (Delsa Nano C Particle Analyzer); e alcalinidade, via método titulométrico (APHA, 2005). O teor de proteínas dos extratos foi determinado pelo método de Bradford (BRADFORD, 1976), e a densidade celular por meio de contagem direta em câmara de Neubauer.

Para cada tratamento (cinco dosagens para cada coagulante, em triplicata, totalizando 30 ensaios), assim como para a água inicial, os resultados foram obtidos em triplicata e apresentados na forma de média \pm desvio padrão. A análise estatística foi realizada com base no teste F, para avaliar a influência do tipo de coagulante e da dosagem nas respostas, e no teste ANOVA com efeitos aleatórios e pós-teste Tukey, para avaliar a correspondência entre as dosagens sobre as respostas analisadas. Foram considerados significativos os valores de p menores que 0,05. O programa utilizado foi a plataforma Action[®], software gratuito.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Avaliação da eficiência dos extratos para a remoção dos parâmetros avaliados

A condição inicial da água utilizada encontra-se na Tabela 4.1. Vale ressaltar que os ensaios não foram realizados no mesmo dia e, portanto, com o mesmo cultivo celular. Assim, os desvios decorrem principalmente da diferença do cultivo celular utilizado.

Tabela 4.1: Características da água inicial.

Parâmetro	Resultados
Turbidez (uT)	25,4 \pm 0,3
pH	8,3 \pm 0,2
Cor aparente (uH)	282 \pm 12
Cor verdadeira (uH)	23 \pm 0
Log cel	6,0 \pm 0,0
Densidade celular (cel mL ⁻¹)	9,14 \times 10 ⁵ \pm 3,37 \times 10 ⁴
Potencial zeta (mV)	-13,85 \pm 1,43
COD (mgC L ⁻¹)	0,622 \pm 0,000

No presente estudo, a remoção tanto de turbidez quanto de cor aparente foi diretamente influenciada pelo coagulante e sua dosagem aplicada ($p = 0,00$ para os fatores coagulante e dosagem). A partir da Figura 4.1, aliada ao teste F, é possível

verificar que a eficiência do extrato obtido a partir de CaCl_2 foi superior à de NaCl (ver seção 4.3.2).

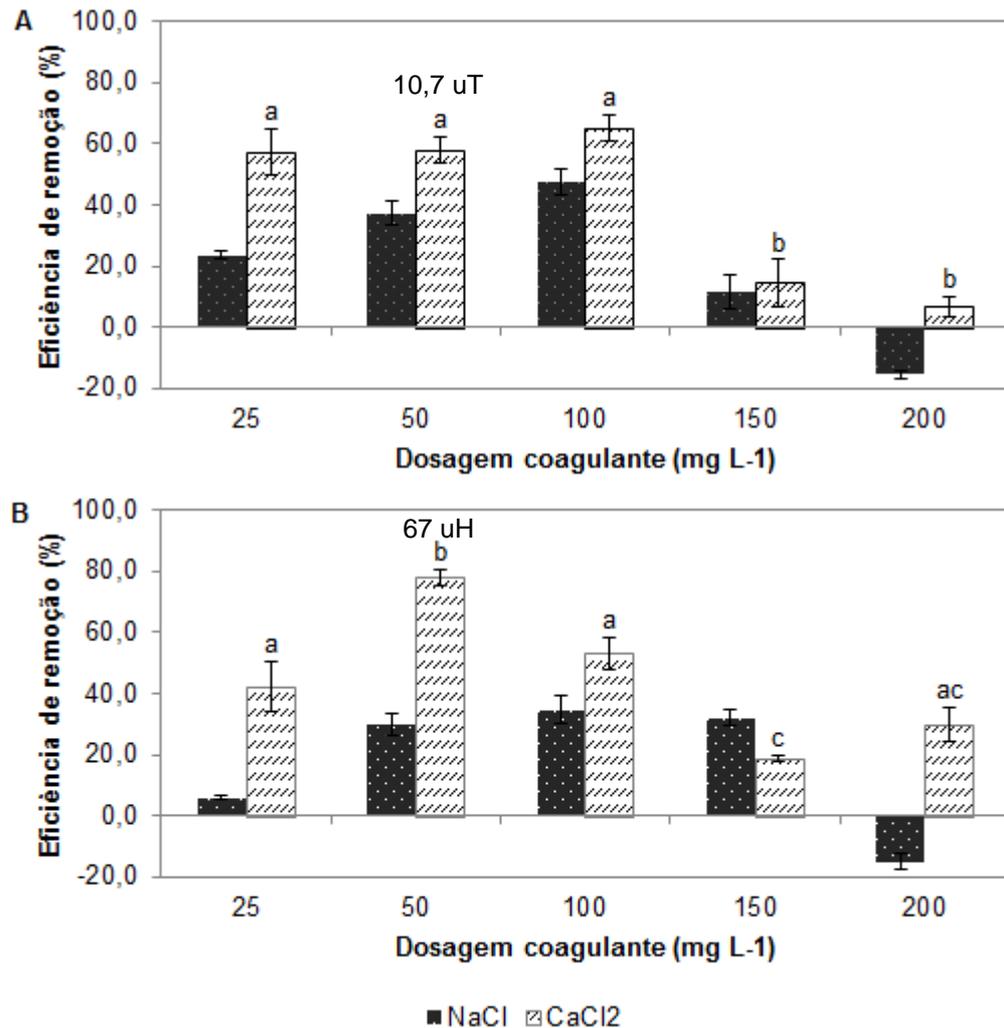


Figura 4.1: Eficiências de remoção dos parâmetros turbidez (a) e cor aparente (b), nas diferentes dosagens de coagulante aplicadas (soluções de extração: NaCl ou CaCl_2 a 1M). Legenda: letras diferentes indicam diferença estatística. Os valores indicados nos gráficos correspondem ao remanescente para cor e turbidez, a partir de turbidez inicial de 25 uT e cor inicial de 282 uH.

Camacho *et al.* (2012), ao utilizarem o coagulante salino com NaCl (1 M) em sistema de FAD, obtiveram remoção de 92% de células de *M. protoctystis* quando a turbidez inicial era igual a 50 uT, porém aplicando uma dosagem de 175 mg L⁻¹. Outros estudos normalmente obtiveram valores de remoção de turbidez próximos a 100% apenas quando em turbidez maior que 100 uT (SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2010; POUMAYE *et al.*, 2012). É possível observar que os valores de remoção de turbidez e cor foram semelhantes ao observado na literatura, porém com a aplicação

de dosagens mais baixas de coagulante, e em valor de turbidez inicial reduzida à indicada para o uso da *M. oleifera*.

Para a turbidez, nas amostras onde foi aplicado o extrato de *M. oleifera* com CaCl_2 a 1M, apesar de as melhores remoções terem ocorrido em dosagem de 100 mg L^{-1} , a aplicação do teste de Tukey indicou não haver diferença significativa entre as três primeiras doses. Isso indica que a aplicação de uma dosagem de 25 mg L^{-1} não acarretaria em redução expressiva da eficiência do processo. Quanto à cor, a dose de 50 mg L^{-1} foi indicada como a mais apropriada para a remoção deste parâmetro.

A remoção de cor e turbidez é um dos principais objetivos do tratamento de água (FERREIRA FILHO; MARCHETTO, 2006). Na legislação brasileira, através da Portaria 2.914/2011 (BRASIL, 2011), são colocados limites apenas desses parâmetros em relação aos outros aqui também avaliados, sendo indicado para sistemas de tratamento completo, o limite de turbidez de 0,5 uT e 15 uH para a cor aparente. A dosagem de 50 mg L^{-1} foi capaz de reduzir 57,9% e 77,9% de turbidez e cor aparente, respectivamente, atingindo valores de $10,7 \pm 1,1 \text{ uT}$ e $67 \pm 6 \text{ uH}$. Desse modo, acabaram por não atingir os valores estipulado pela legislação brasileira. Assim, indica-se a necessidade de etapas de filtração e desinfecção para complementar os dados referentes a remoção de células e turbidez, após a etapa de FAD. Os resultados obtidos nas etapas posteriores deverão corroborar com a verificação realizada por Poumaye *et al.* (2012), em que foram obtidas remoções de turbidez com *M. oleifera* Lam na ordem de 95% após a filtração, tendo-se o valor de turbidez inicial de 121 uT reduzido para 1,71 uT.

Para a cor verdadeira, não houve diferença significativa entre as duas extrações dos coagulantes ($p = 0,37$ para o fator coagulante e $p = 0,09$ para o fator dosagem) (Figura 4.2a). Assim, foram avaliadas as dosagens aplicadas com o extrato obtido com CaCl_2 , uma vez que este se mostrou o mais indicado para a remoção dos outros parâmetros. Neste caso, a dose de 50 mg L^{-1} também foi a indicada como mais eficiente. Com relação à remoção de células de *M. aeruginosa*, foram obtidas eficiências entre 22,0 e 78,9%, considerando ambas as extrações (Figura 4.2b). Estatisticamente, ambas as extrações mostraram eficiências de remoção equivalentes com relação ao parâmetro densidade celular ($p = 1,00$ para o fator coagulante). Já a dosagem mostrou diferença ($p = 0,00$), sendo que foi aplicado o teste de Tukey apenas nos resultados obtidos com o extrato a partir de CaCl_2 . A

partir dos resultados obtidos, indica-se a aplicação de dosagens de 25 ou 50 mg L⁻¹ sem perdas significativas de eficiência.

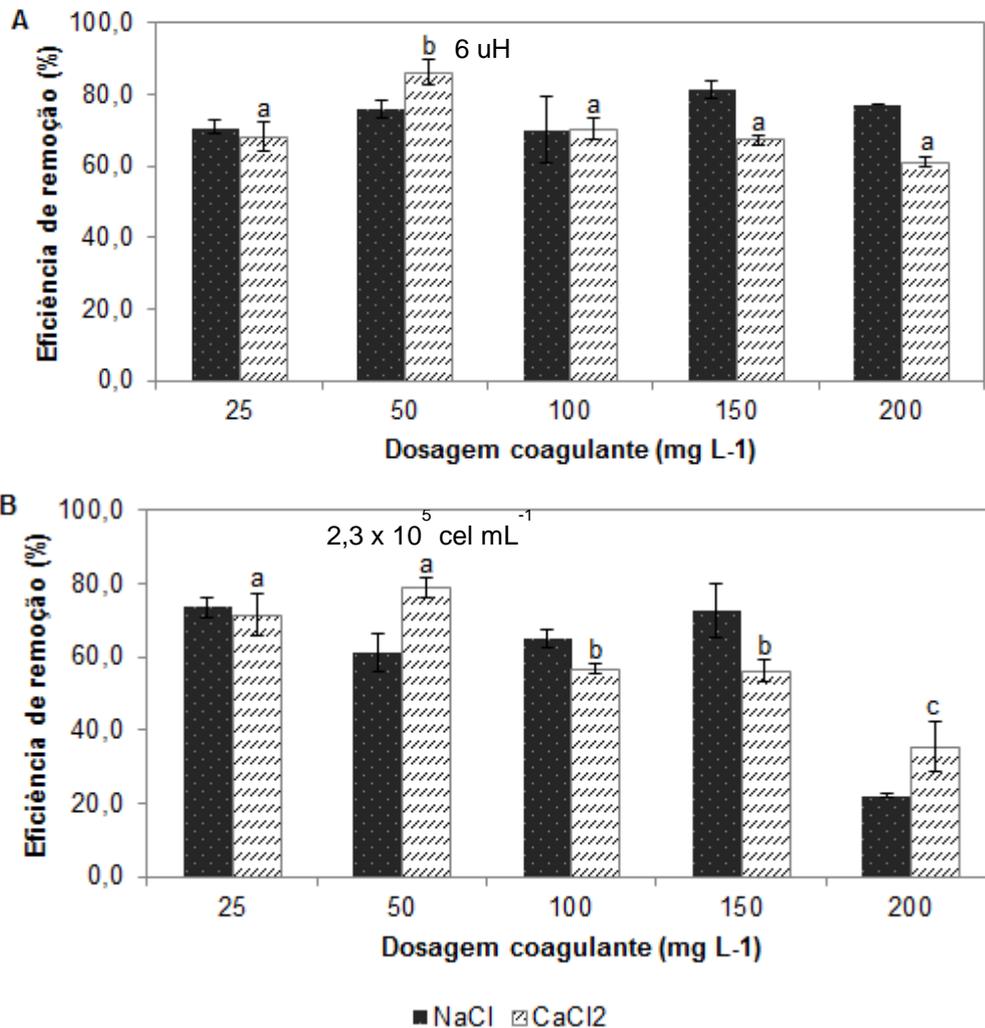


Figura 4.2: Eficiências de remoção dos parâmetros cor verdadeira (a) e densidade celular (b), nas diferentes dosagens de coagulante aplicadas (soluções de extração: NaCl ou CaCl₂ a 1M). Legenda: letras diferentes indicam diferença estatística. Os valores indicados nos gráficos correspondem ao remanescente para cor e número de células, a partir de cor inicial de 23 uH e número de células de $9,14 \times 10^5$ cel mL⁻¹.

A etapa de coagulação/floculação é, geralmente, a mais crítica para a remoção de cianobactérias, a qual é dificultada por três fatores: interação eletrostática repulsiva, devido a sua carga superficial negativa; efeito hidrofílico por adsorção das moléculas de água na superfície das células; e pelo efeito estérico, que dificulta a aproximação do coagulante com a parede celular (EDZWALD, 1993). Além dos fatores relacionados às próprias células, a eficiência pode ser influenciada também pela turbidez inicial baixa empregada e pela presença de matéria orgânica na água. O coagulante obtido a partir do extrato de sementes de *M. oleifera*, apresenta normalmente menor eficiência em águas de baixa a média turbidez, sendo mais

indicado para águas com valores mais elevados para este parâmetro. Muyibi e Evison (1995) foram os primeiros a explorar esse assunto, ao mostrar que a eficiência do extrato aquoso de *M. oleifera* era expressiva apenas a partir de valores de turbidez inicial de 150 uT e, a partir desta, sendo maior quanto maior a turbidez. Em termos de remoção de cianobactérias, Zablonky (2012), utilizando extração aquosa com semente de *M. oleifera* em um sistema empregando a sedimentação, observou remoção de células de *M. aeruginosa* de cerca de 90%, mas apenas quando a turbidez superava 250 uT.

Ainda, os ácidos húmicos presentes em águas naturais afetam a atividade do coagulante, além de influenciarem na cor e sabor da água, e no crescimento bacteriano (YAN *et al.*, 2005). A presença de matéria orgânica dificulta a remoção de células, devido principalmente à sua característica de adsorver no material presente no meio aquoso, atuando como estabilizador das partículas, o que aumenta a necessidade de coagulante (TEIXEIRA; ROSA, 2007). Igualmente, esse material orgânico se complexa com os cátions do coagulante de maneira preferencial em relação a outros compostos, reduzindo sua habilidade de atuação e, conseqüentemente, a eficiência do processo (BERNHARDT *et al.*, 1991). Paiva e Coelho (2011) indicaram que a lectina, a proteína mais relacionada à atividade coagulante da *M. oleifera*, possui capacidade específica de se unir ao ácido húmico. Devido a isso, observou-se remoção reduzida das células de cianobactérias em relação a outros dados da literatura, os quais não possuíam a presença deste tipo de material orgânico (NISHI *et al.*, 2011; CAMACHO *et al.*, 2012).

É indicado na literatura que a adição do coagulante à base de *M. oleifera* não influencia o pH do meio (NDABIGENGESERE *et al.*, 1995; CAMACHO *et al.*, 2012). Os ensaios aqui realizados, no entanto, resultaram em uma redução no pH, ao contrário do apontado em outros estudos, mas com os valores mantidos dentro de uma faixa de pH neutro (Tabela 4.2). Essa variação ocorreu em valores máximos de 10,0%, considerados estatisticamente diferentes do pH inicial. Chapman e Kimstack (1992) indicaram que águas com alcalinidade abaixo de 24 mgCaCO₃ L⁻¹ possuem baixa capacidade de tamponamento, portanto, são suscetíveis às mudanças de pH. Ao se avaliar a alcalinidade antes da adição de células, esta apresentou o valor de 11,84 ± 1,49 mgCaCO₃ L⁻¹, e o pH da água sintética passou de 6,63 ± 0,02 a 8,30 ± 0,30 com a inserção de células de *M. aeruginosa*. Assim sendo, espera-se que a redução do pH do meio esteja relacionada à remoção de células e demais

constituintes presentes no cultivo celular, e não devido à atividade do coagulante em si, principalmente por não consumir alcalinidade e não depender do pH, como observado quando da aplicação de coagulantes metálicos (SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2009). Este fato é confirmado pela manutenção do pH em valores estatisticamente iguais em todas as faixas de dosagem aplicadas ($p = 0,14$), apesar de sua alteração em relação ao valor inicial da água de estudo.

Tabela 4.2: Valores de pH e COD da água bruta e após os ensaios de C/F/FAD.

<i>Dose (mg L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>COD (mgC L⁻¹)</i>
Inicial	8,3 ± 0,3	5,05 ± 0,96
NaCl		
25	7,8 ± 0,0	4,83 ± 0,86
50	8,1 ± 0,2	5,87 ± 0,35
100	8,3 ± 0,1	8,11 ± 0,51
150	8,0 ± 0,1	10,63 ± 0,46
200	7,7 ± 0,2	20,44 ± 4,00
CaCl₂		
25	7,7 ± 0,2	4,58 ± 0,55
50	7,6 ± 0,1	6,80 ± 0,10
100	7,8 ± 0,1	9,70 ± 0,55
150	7,5 ± 0,1	13,58 ± 0,10
200	7,5 ± 0,1	20,74 ± 1,07

Um fator que dificulta a utilização do coagulante à base de *M. oleifera* é a indicação de que pode haver um adicional de material orgânico no meio. Isto também foi verificado neste estudo, sendo maior a concentração de COD quanto maior a dose de coagulante utilizado, para ambos os sais empregados na extração (Tabela 4.2). Espera-se que este aumento no COD ocorra devido ao fato de que uma dosagem excessiva de coagulante resulta em um excesso de proteínas e outros materiais orgânicos presentes no extrato, provocando sua permanência na água (SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2010). Além disso, mesmo na dosagem mais eficiente aqui obtida (50 mg L⁻¹ para o extrato salino CaCl₂), houve um acréscimo no material orgânico, o que pode indicar que nem todo o material do extrato atua na coagulação, tendendo a se manter no clarificado. Em vista disso, diversos autores indicam que se faça a purificação da solução coagulante a fim de reduzir o excesso de material orgânico (NDABIGENGESERE; NARASIAH, 1998; OKUDA *et al.*, 2001; KWAAMBWA *et al.*, 2010). A aplicação de um extrato isolado, porém, reduz o uso da

M. oleifera como uma tecnologia sustentável e de baixo custo (DORF, 2001). Assim, é necessário que sejam estudadas tecnologias de purificação com baixo custo, ou a aplicação do coagulante em conjunto com coagulantes metálicos.

4.3.2 Influência do sal de extração na eficiência do processo

A utilização de sais no preparo da solução coagulante a partir de sementes de *M. oleifera* se dá a fim de melhorar a eficiência de extração das proteínas. Devido a isso, foram utilizados extratos das sementes obtidos a partir de dois sais distintos: um utilizando 1M de NaCl e outro 1M de CaCl₂. O teor proteico de cada um foi quantificado a fim de avaliar uma possível diferença na capacidade de extração desses dois sais. O extrato obtido a partir de CaCl₂ continha $1,96 \pm 0,03 \text{ mg mL}^{-1}$ de proteínas totais, enquanto o extrato obtido com NaCl apresentou concentração igual a $1,90 \pm 0,08 \text{ mg mL}^{-1}$ ($p = 0,41$). Dado isso, observa-se que o sal não interfere na disponibilidade de proteína e, assim, a melhor remoção dos parâmetros avaliados poderia ser devido à atuação do sal remanescente no extrato para a formação dos flocos.

Apesar de haver diversos mecanismos de coagulação propostos para a *M. oleifera*, em geral, eles estão relacionados à atividade coagulante proporcionada pelas proteínas do extrato (SANTOS *et al.*, 2009; LUZ *et al.*, 2013). Como não foi observada diferença na capacidade de extração proteica com NaCl e CaCl₂, não é possível basear-se nesses modelos. O modelo sugerido por Okuda *et al.* (2001), por outro lado, coloca que seja possível que o cloreto de cálcio participe na formação de uma rede de flocos com as proteínas extraídas, capaz de capturar as partículas em suspensão, como indicado na Figura 4.3. Nesse mecanismo, o íon cálcio se liga ao coagulante, formando uma estrutura de rede que envolve as partículas e facilita sua retirada. Ao mesmo tempo, o Ca²⁺ é capaz de sofrer substituição com outros íons, acabando por se aglomerar com as partículas e a rede de coagulante, permitindo sua posterior remoção, o que não pode ocorrer com o Na⁺ em função de sua valência única (LIM *et al.*, 2002). Scholz *et al.* (2011) indicaram, ainda, que na presença de fosfatos, em pH superior a 8,2, o cálcio forma um composto coordenado – fosfato octacálcico – que atua como precipitante de células, principalmente aquelas sem flagelos, como a célula de *M. aeruginosa*.

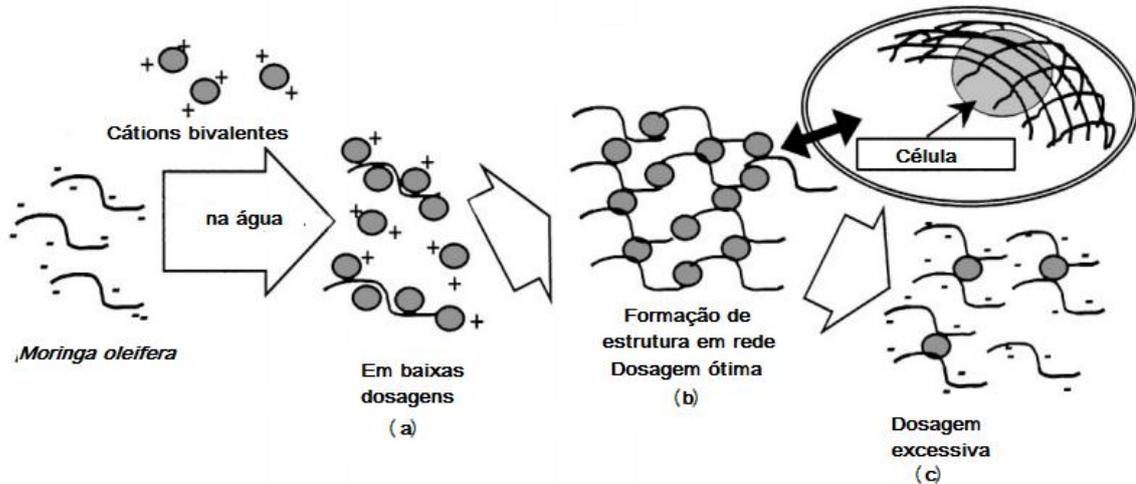


Figura 4.3: Mecanismo de atuação do coagulante à base de *M. oleifera* a 1M CaCl₂.
Fonte: adaptado de Okuda et al. (2001).

Outro indicativo da maior eficiência do extrato obtido com auxílio do CaCl₂ são os valores mais baixos de potencial zeta (potencial- ζ) observados (Figura 4.4). Valores entre -8 e +2 mV indicam maior instabilidade do sistema e ausência de repulsão entre as partículas, facilitando sua aglomeração e, conseqüentemente, a remoção das células de *M. aeruginosa* (HENDERSON et al., 2008a). A partir desses dados, ainda, pode-se indicar o mecanismo de coagulação dessa solução. Uma vez que o coagulante à base de *M. oleifera* possui predominância de cargas positivas, e a água de estudo cargas negativas no pH dado (-14,6 mV em pH de 8,3), a maior remoção dos parâmetros avaliados em valores de potencial próximos a zero indicam mecanismos de coagulação eletrocinética (NDABIGENGESERE et al., 1995). As células presentes no meio são removidas principalmente por adsorção, através de sua ligação em sítios de cargas positivas presentes na superfície do coagulante, além do seu entrelaçamento na superfície da rede formada (Figura 4.3). A dosagem ótima de um coagulante deve corresponder a um potencial- ζ de zero, onde as cargas estão completamente neutralizadas (RAMOS, 2005). Porém, sua manutenção em valores relativamente baixos, pode estar relacionada à desestabilização parcial das partículas devido à presença de matéria orgânica no ambiente (DUARTE, 2011).

O cloreto de cálcio é amplamente indicado como agente floculante para a redução do fitoplâncton (ZHANG et al., 2001). A eficiência do extrato salino poderia, portanto, ocorrer devido a esse efeito e não por atuação da *M. oleifera* propriamente dita. A fim de esclarecer essa problemática, foi selecionada a dosagem de coagulante de 50 mg L⁻¹ e realizados os ensaios com a aplicação somente do

coagulante a base de *M. oleifera* sem a presença de sal (extrato aquoso), assim como o volume de solução salina em concentração 1 M, equivalente ao adicionado quando aplicada a dose de 50 mg L⁻¹, para ambos os sais avaliados.

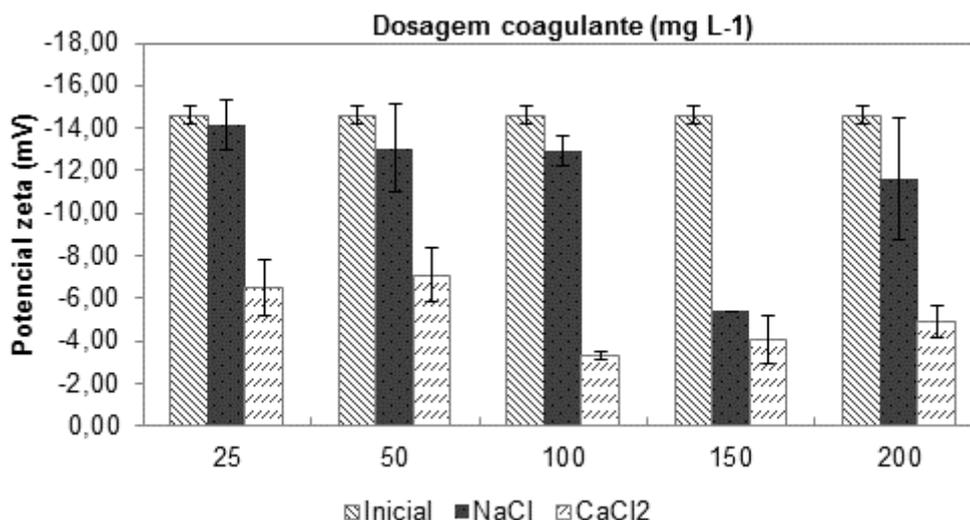


Figura 4.4: Potencial zeta medido para água inicial e após tratamento com diferentes dosagens de coagulante (soluções de extração: NaCl ou CaCl₂ a 1 M).

Através da Figura 4.5a, é possível verificar que a aplicação de cada composto isoladamente (extração aquosa de *M. oleifera*, e sais NaCl e CaCl₂) resulta em eficiências menores do que quando aplicados em conjunto (extrações salinas de *M. oleifera*). Assim sendo, espera-se que a atividade coagulante provém da atuação sinérgica de cada componente do extrato. Essa eficiência é corroborada pela análise de potencial- ζ , em que apenas o coagulante de sementes de *M. oleifera* extraído com o CaCl₂ apresentou valor correspondente à coagulação para as células, segundo o valor de -8 mV indicado por Henderson *et al.* (2008a) (Figura 4.5b).

É possível observar (Figuras 4.5a e 4.5b) que o extrato aquoso de *M. oleifera* necessitaria ser aplicado em uma dosagem maior para a remoção efetiva dos parâmetros. Não foi observada diferença estatística entre turbidez iniciais e os valores finais obtidos com a utilização do extrato aquoso de sementes de *M. oleifera* ($p = 0,10$) e do sal CaCl₂ isolado ($p = 0,13$). Para a cor, ainda, a adição do extrato aquoso resultou um incremento deste parâmetro, a adição do sal não resultou em alterações nesse parâmetro ($p = 0,0$ e $p = 0,2$, para extrato aquoso de *M. oleifera* e CaCl₂, respectivamente), enquanto que a extração salina mostrou alta eficiência para a remoção deste parâmetro. Para o número de células, mesmo com eficiências de remoção estatisticamente relevantes para ambos os processos, estas não atingem a obtida quando é aplicado um extrato salino como coagulante. Isso sugere

que o mecanismo proposto é plausível, sendo que a aplicação do coagulante a base de *M. oleifera* quando na presença dos cátions de cálcio, não atuam isoladamente, mas sim em conjunto, formando uma rede capaz de capturar e aglomerar as partículas.

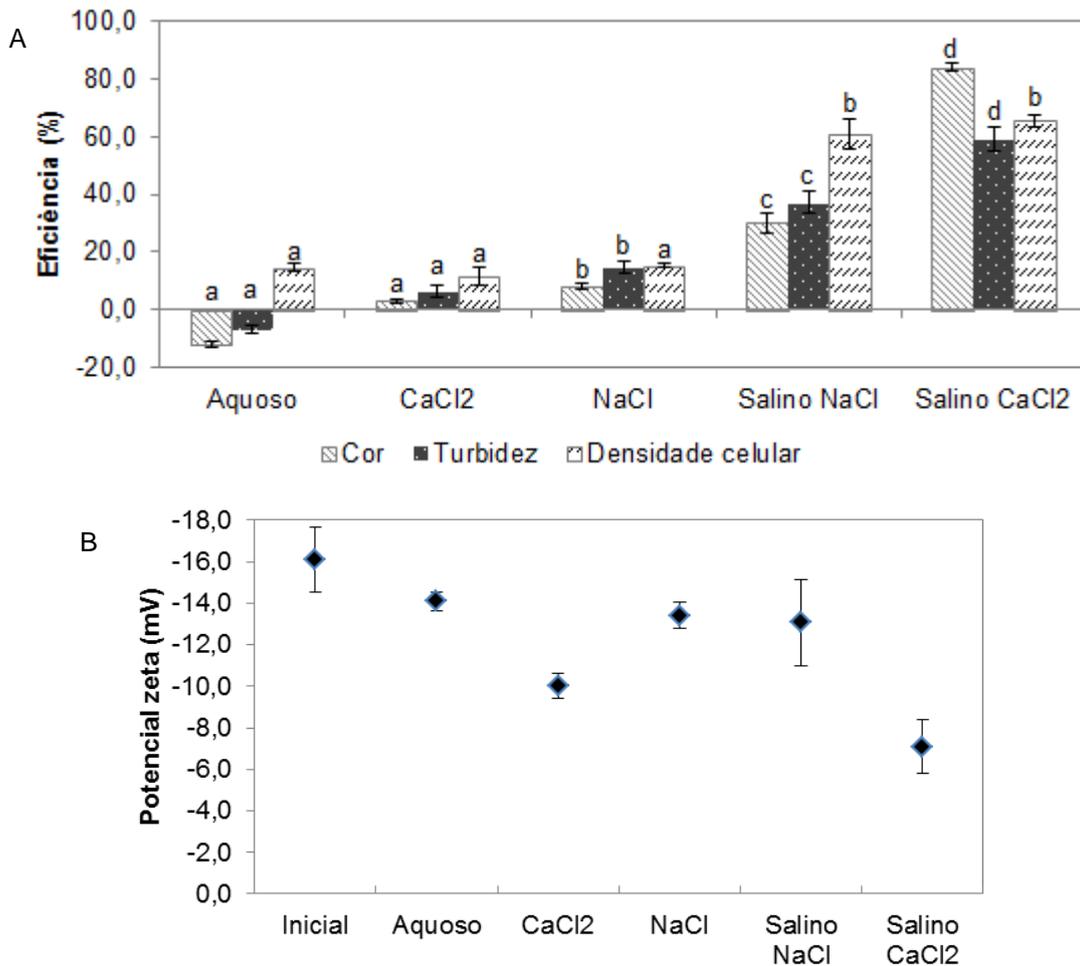


Figura 4.5: Eficiências de remoção dos parâmetros avaliados para: extrato aquoso de *M. oleifera*, extrato salino de *M. oleifera* realizado com NaCl, extrato salino de *M. oleifera* realizado com CaCl₂, e adição dos sais NaCl e CaCl₂ (a), e valores de potencial zeta para a água bruta e após ensaios de C/F/FAD (b).

Legenda: letras diferentes indicam diferença estatística.

A aplicação do cloreto de sódio também mostrou um aumento na eficiência dos parâmetros avaliados quando utilizado para a extração do coagulante à base de *M. oleifera*. Neste caso, porém, essa eficiência é aumentada devido, provavelmente, a maior solubilidade das proteínas quando preparada a solução, via efeito *salt-in*, em que o aumento da força iônica no meio facilita a solubilidade dos compostos ativos (PRASAD, 2009; MADRONA *et al.*, 2010). A ausência de um efeito sinérgico deste sal com o material coagulante é evidenciado por um potencial- ζ equivalente a cada

composto isoladamente, o que não ocorre com a aplicação de um sal bivalente, neste estudo o cloreto de cálcio (Figura 4.5).

O modelo proposto por Okuda *et al.* (2001) levou em conta apenas proteínas isoladas das sementes de *M. oleifera*, sendo necessárias mais de seis etapas para a obtenção do coagulante, entre elas diálise e passagem por colunas de troca iônica. A partir dos dados obtidos no presente estudo, portanto, é possível considerar que uma extração salina, sem a necessidade da aplicação de etapas de purificação do extrato, pode ser utilizada sem o detrimento do funcionamento do coagulante, e com eficiência relevante para a remoção de parâmetros básicos de qualidade e células de *M. aeruginosa*.

4.4 CONCLUSÕES

- A utilização de um extrato obtido a partir de sementes de *M. oleifera* Lam, aliada à FAD, mostrou ser uma alternativa viável para o tratamento de água com a presença da cianobactéria *M. aeruginosa*.
- As extrações salinas aplicadas se mostraram diferentes com relação à redução de turbidez, cor verdadeira e cor aparente, sendo indicada a utilização de cloreto de cálcio como o sal de extração mais adequado.
- A dosagem de 50 mg L⁻¹ é indicada para a situação, proporcionando eficiências de 57,9%, 77,9%, 86,0% e 78,9% para os parâmetros turbidez, cor aparente, cor verdadeira e número de células, respectivamente. É indicado um estudo de um sistema completo de tratamento, a fim de avaliar a eficiência global do processo, bem como sua adequação ao indicado pela legislação brasileira.
- A extração do coagulante com o CaCl₂ se mostra mais eficiente provavelmente devido à formação de uma estrutura em rede com o coagulante à base de *M. oleifera*, capaz de adsorver o material presente no meio.

Referências

AMARAL, L.A., ROSSI JÚNIOR, O.D., SOARES E BARROS, L.S., LORENZON, C.S., NUNES, A.P. Tratamento alternativo da água utilizando extrato de semente de *Moringa oleifera* e radiação solar. **Arq. Inst. Biol.**, v. 73, n. 3, pp. 287-293, 2006.

AWWA, American Water Works Association (Ed.), **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**, 5 ed., McGraw-Hill: EUA, 2000.

AZEVEDO, S.M.F.O., EVANS, W.R., CARMICHAEL, W.W., NAMIKOSHI, M. First report of microcystins from a brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **J. Appl. Phycol.**, v. 6, pp. 261-265, 1994.

BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract. **J. Hazard. Mat.**, v. 164, pp. 713-719, 2009.

BERNHARDT, H., SHELL, H., HOYER, O., LUSSE, B. Influence of algogenic organic substances on flocculation and filtration. **Water Inst. S. Afr.**, v. 1, pp. 41-57, 1991.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Anal. Biochem.**, v. 72, pp. 248-254, 1976.

ZHANG, Y.; GHADOUANI, A.; PREPAS, E.E.; PINEL-ALLOUL, B.; REEDYK, S.; CHAMBERS, P.A.; ROBERTS, R.D.; METHOT, G.; RAIK, A.; HOLST, M. Response of plankton communities to whole-lake Ca(OH)₂ and CaCO₃ additions in eutrophic hardwater lakes. **Freshwater Biol.**, v. 46, pp. 1105-1119, 2001.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2.914 publicada em 14 de dezembro de 2011**. Diário Oficial da União, nº 239 – Seção 1, pág. 39-46, 2011.

BRUCE, D.; WESTERHOFF, P.; BRAWLEY-CHESWORTH, A. Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. **J. Water Supply Res. Technol.**, v. 51, pp. 183-197, 2002.

CAMACHO, F.P., STROHER, A.P., MORETI, L., DA SILVA, F.A., WURZLER, G. T., NISHI, L., BERGAMASCO R. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. **Exacta**, v. 5, n. 2, pp. 127-138, 2012.

CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E.S.; MORAES, L.C.K. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. **Acta Sci. Tech.**, v. 30, n. 2, pp. 193-198, 2008.

CENTURIONE FILHO, P. L. **Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CENTURIONE FILHO, P. L., DI BERNARDO, L. Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada. **Eng. Sanit. Amb.**, v. 8, pp. 39-44, 2003.

CHAPMAN, D; KIMSTACK, V. The selection of water quality variables In: **Water quality assessment**. London: Chapman & Hall Ltd., p. 51-117, 1992.

CHEN, J.J., YEH, H.H., TSENG, I. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal: pilot and bench scale tests. **Chem.**, v. 74, pp. 840-846, 2009.

DOMINGUES, A. L., PEREIRA FILHO, W., OLIVEIRA, M.A., WACHOLZ, F., CORAZZA, G., BARBIERI, D. W. Características espectrais de uma floração de cianobactérias no Reservatório Rodolfo Costa e Silva – RS. XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Curitiba. **Anais**, pp. 8452-8460, Maio, 2011.

DORF, R.C. **Technology, Humans, and Society**. San Diego: Academic Press, 500 p., 2001.

DUARTE, M.A.C. **Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração**. 2011. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de Engenharia São Paulo, São Carlos, 2011.

EDZWALD, J.K. Algae, bubbles, coagulants and dissolved air flotation. **Water Sci. Tech.**, v. 27, n. 10, pp. 67-81, 1993.

EDZWALD, J.K., TOBIASON, J.E., UDDEN, C.T., KAMINSKI, G.S., DUNN, H.J., GALANT, P.B., KELLEY, M.B. Algae, bubbles, coagulants and dissolved air flotation. **J. Wat. Supp.**, v. 52, n. 1, pp. 243-258, 2003.

EPA, United States Environmental Protection Agency, **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitate Softening Guidance Manual**. EPA 814-R-99-012, EUA, Office of Water (4607), 1999.

GASSENSCHMIDT, U.; JANY, K.D.; TANSCHER, B.; NIEBERGALL, H. Isolation and characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. **Biochim. Biophys. Acta**, v.1243, n. 3, pp. 477-481, 1995.

GHEBREMICHAEL, K.A.; GUNARUTNA, K.R.; HENRIKSON, H.; BRUMER, H.; DALHAMMOR, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. **Water Res.**, v. 39, pp. 2338-2344, 2005.

HAARHOFF, J., CLEASBY, J.L. Direct filtration of *Chlorella* with cationic polymer. **J. Env. Eng.**, v. 115, n. 2, pp. 348-366, 1989.

HENDERSON, R.K.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. Successful Removal of Algae through the Control of Zeta Potential. **Sep. Sci. Technol.**, v. 43, n. 7, pp. 1653-1666, 2008.

JAHN, S.A.A.; MUSNAD, H.A.; BURGSTALLER, H. The tree that purifies water: cultivating multipurpose moringaceae in Sudan. **Unasyiva**, v. 38, n. 152, pp. 23-28, 1986.

KWAAMBWA, H.M.; HELLSING, M.; RENNIE, A.R. Adsorption of a water treatment protein from *Moringa oleifera* seeds to a silicon oxide surface studied by neutron reflection. **Langmuir**, v. 26, n. 6, pp. 3902-3910, 2010.

LIM, S., JEON, W., LEE, J., LEE, K., KIM, N. Engineering properties of water/wastewater-treatment sludge modified by hydrated lime, fly ash and loess. **Water Res.**, v. 36, pp. 4177-4184, 2002.

LO MONACO, P.A.V., MATOS, A.T., RIBEIRO, I.C.A., NASCIMENTO, F.S., SARMENTO, A.P. Utilização de extratos de sementes de moringa como agente coagulante no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias. **Ambi-Água**, v. 5, n. 3, pp. 222-231, 2010.

LUZ, L.A.; SILVA, M.C.C.; FERREIRA, R.S.; SANTANA, L.A.; SILVA-LUCCA, R.A.; MENTELED, R.; OLIVA, M.L.V.; PAIVA, P.M.G.; COELHO, L.C.B.B. Structural characterization of coagulant *Moringa oleifera* Lectin and its effect on hemostatic parameters. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 58, pp. 31-36, 2013.

MADRONA, G.S., SERPELLONI, G.B., VIEIRA, A.M.S., NISHI, L., CARDOSO, K.C., BERGAMASCO, R. Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. **Water, Air & Soil Pol.**, v. 211, n. 4, pp. 409-415, 2010.

MARTYN C.N., COGGON, D.N., INSKIP, H., LACEY, R.F., YOUNG, W.F. Aluminum concentrations in drinking water and risk of Alzheimer's disease. **Epidem.**, v. 8, pp. 281-286, 1997.

MUYIBI, S.; EVISON, L.M. Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleifera* seeds. **Water Res.**, v. 29, pp. 2689-2695, 1995.

NDABIGENGESERE A., NASARASIAH K.S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Res.**, v. 32, pp. 781-791, 1998.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.S.; TALBOT, B.G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid water using *Moringa oleifera*. **Water Res.**, v. 29, pp. 703-710, 1995.

NISHI, L.; MADRONA, G.S.; FALAVIGNA-GUILHERME A.L.; VIEIRA, A.M.S.; ARAUJO, A.A.; AMBROSIO-UGRI, M.; BERGAMASCO, R. Cyanobacteria removal by coagulation/flocculation with seeds of the natural coagulant *Moringa oleifera* Lam. **Chem. Eng. Trans.**, v. 24, pp. 1129-1134. 2011.

OKUDA, T., BAES, A.U., NISHIJIMA, W., OKADA, M. Coagulation mechanism of salt solution - extracted active component in *Moringa olifera* seeds. **Water Res.**, v. 35, n. 3, pp. 830-834, 2001.

OKUDA, T., BAES, A.U., NISHIJIMA, W., OKADA, M. Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. **Water Res.**, v. 33, n. 15, pp. 3373-3378, 1999.

PAIVA, P.M.G., COELHO, L.C.B.B. Lectinas e antioxidante de sementes de *Moringa oleifera*. In: **Potencialidades da *Moringa oleifera* Lam.** São Cristóvão, v. 1, 83-97, 2011.

POUMAYE, N., MABINGUIA, J., LUTGEN, P., BIGAN, M. Contribution to the clarification of surface water from the *Moringa oleifera*: Case M'Poko River to Bangui, Central African Republic. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 90, pp. 2346-2352, 2012.

PRASAD, R.K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology. **J. Haz. Mat.**, v. 165, pp. 804-811, 2009.

PRITCHARD, M., CRAVEN, T., MKANDAWIRE, T., EDMONDSON, A.S., O'NEILL, J.G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. **Phys. Chem. Earth**, v. 35, pp. 798-805, 2010.

RAMOS, R.O. **Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de *Moringa oleifera***. 2005. 276 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., BELTRÁN-HEREDIA, J., PERES, J. A. Improvement of the flocculation process in water treatment by using *Moringa oleifera* seeds extract. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 29, n. 03, pp. 495-501, 2012.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., GHEBREMICHAEL, K.A., BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single step and two step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Biores. Techn.**, v. 101, n. 15, pp. 6259-6261, 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Acacia mearnsii de wild tannin-based flocculant in surface water treatment. **J. Wood Chem. Tech.**, v. 29, n. 2, pp. 119-135, 2009.

SCHOLZ, M.; HOSHINO, T.; JOHNSON, D.; RILEY, M.R.; CUELLO, J. Flocculation of wall-deficient cells of *Chlamydomonas reinhardtii* mutant cw15 by calcium and methanol. **Biom. Bioen.**, v. 35, n. 12, pp. 4835-4840, 2011.

SELLNER, K.G., LACOUTURE, R.V., PARLISH, K.G. Effect of increasing salinity on a cyanobacteria bloom in Potomac River Estuary. **J. Plank. Res.**, v. 10, pp. 49-61, 1988.

SANTOS, A.F.S.; LUZ, L.A.; ARGOLO, A.C.C.; TEIXEIRA, J.A.; PAIVA, P.M.G.; COELHO, L.C.B.B. Isolation of a seed coagulant *Moringa oleifera* lectin. **Proc. Biochem.**, v. 44, pp. 504-508, 2009.

TEIXEIRA, M.R., ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part II: The effect of water background organics. **Sep. Purif. Technol.**, v. 53, pp. 126-134, 2007.

YAN, Q., JIANG, Z., YANG, S., DENG, W., HAN, L. Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant. **Arch. Biochem. Biophys**, v. 442, pp. 72-81, 2005.

YEH, H.H.; TSENG, I-C.; KAO, S.H.; LAI, W.L.; CHEN, J.J.; WANG, G.T.; LIN, S.H. Comparison of the finished water quality among an integrated membrane process, conventional and other advanced treatment processes. **Desal.**, v. 131, pp. 237-244, 2000.

ZABLONSKY, J.R. **Avaliação da remoção de cianobactérias e cianotoxinas de ambientes eutrofizados por coagulação e membranas filtrantes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

5. MANUSCRITO 2: APLICAÇÃO DE *Moringa oleifera* LAM e CLORETO DE POLIALUMÍNIO NA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE *Microcystis aeruginosa*, MICROCISTINA, 2-METILISOBORNEOL E GEOSMINA

Este capítulo apresenta um manuscrito a ser submetido a um periódico. São apresentados resultados obtidos quanto à remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e dos metabólitos 2-MIB, geosmina e microcistinas em água, com o uso de coagulante obtido a partir de sementes de *Moringa oleifera* Lam e filtro com camada intermediária de carvão ativado. Este capítulo discute detalhes relacionados à adição de cloreto de polialumínio (PACl) como auxiliar de coagulação e seu efeito na qualidade da água tratada, e a influência da adição de uma camada intermediária de carvão ativado granular na retenção de contaminantes dissolvidos e outros parâmetros de qualidade.

APLICAÇÃO DE *Moringa oleifera* e CLORETO DE POLIALUMÍNIO NA REMOÇÃO DE CÉLULAS DE *Microcystis aeruginosa*, MICROCISTINA, 2-METILISOBORNEOL E GEOSMINA

Maiara S. Carvalho*, Lucila A. Coral, Fatima J. Bassetti**

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000. Curitiba, Paraná, Brasil, CEP 81280-340

E-mail: * maiarasdc@gmail.com; ** fjbassetti@utfpr.edu.br

RESUMO – Florações da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* em águas de abastecimento gera preocupação por interferir na qualidade da água, devido capacidade de produzir cianotoxinas e compostos que causam sabor e odor. Este estudo avaliou a adição de cloreto de polialumínio (PACl) a um coagulante salino à base de sementes de *Moringa oleifera* para a remoção de células e redução de matéria orgânica remanescente, e a utilização de filtro rápido de areia com camada intermediária de carvão ativado (CAG), para a retenção de metabólitos celulares dissolvidos. As amostras consistiram em água sintética adicionada de ácido húmico e células de *M.aeruginosa*, para turbidez inicial de 25 uT, e substituição de zero a 50% do coagulante de *M. oleifera* por PACl. As melhores combinações, com 30 e 40% de PACl, foram aplicadas para tratamento da mesma água, porém com adição de 25 µg L⁻¹ de microcistinas, e 50 ng L⁻¹ de 2-MIB e geosmina e direcionada para filtração rápida com filtro de areia ou com camada intermediária de CAG. Tanto a utilização de PACl como coagulante secundário como a adição de CAG no filtro rápido resultam no aumento da eficiência do processo. O uso de C/F/FAD seguida

de filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG, quando utilizando a proporção 70:30 de coagulantes (*M.oleifera*:PACl), resultou em eficiências globais acima de 95% para a remoção de cor, turbidez, células de *M. aeruginosa* e microcistinas, e de 51 a 88% de remoção de 2-MIB, geosmina e carbono orgânico dissolvido. A utilização de PACl em valor de 30% em relação ao coagulante salino de *M. oleifera* pode reduzir gastos com reagentes por parte de alguns países que hoje importam seu material para clarificação da água, e a adição de CAG no filtro de areia reduzir custos e espaço com a instalação de mais de uma etapa para a remoção de metabólitos.

Palavras-chave: flotação por ar dissolvido, coagulante natural, carvão ativado, GAC sanduíche.

ABSTRACT – *Microcystis aeruginosa* blooms in water supply reservoirs demands attention since they can interfere in water quality, due to the presence of taste and odor compounds and, mainly, the capacity to produce cyanotoxins. This paper evaluates the addition of polyaluminium chloride (PACl) to a saline coagulant of *Moringa oleifera* for the removal of cells, and the use of GAC as an intermediate layer in rapid sand filtration bed to remove dissolved metabolites. Samples were obtained by the addition of humic acid and *M. aeruginosa* cells in synthetic water in order to obtain 25 NTU. The substitution of 0 to 50% of *M. oleifera* coagulant for PACl was evaluated, and the best combinations (30 and 40%) were applied in the treatment of the same initial sample, this one with the addition of 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ of microcystins and 50 ng L^{-1} of 2-MIB and geosmin, followed by rapid sand filtration or rapid filtration with CAG combination. The use of PACl and the addition of GAC in the rapid filtration ensued higher efficiencies for the process. C/F/DAF followed by filtration with GAC with the coagulant proportion of 70:30 *M.oleifera*:PACl resulted in efficiencies above 95% for color, turbidity, *M. aeruginosa* cells and microcystins, and 51 to 88% efficiencies for 2-MIB, geosmin and dissolved organic carbon. The use of 30% PACl in saline coagulant obtained with *M. oleifera* can reduce costs with importation of water clarifying reagents for some countries, and GAC addition reducing space and costs with the installation of another stage in the water treatment plant to remove cyanobacteria metabolites.

Keywords: dissolved air flotation, natural coagulant, activated carbon, GAC sandwich.

5.1 INTRODUÇÃO

Florações da espécie *Microcystis aeruginosa* têm gerado preocupações com relação à saúde pública em diversos países devido a sua frequente ocorrência, aliada à capacidade de produção de uma classe de endotoxinas conhecidas como microcistinas (CHORUS; BARTRAM, 1999; TEIXEIRA *et al.*, 2010). As microcistinas são heptapeptídeos cíclicos de massas moleculares entre 800 e 1100 daltons (Da), tendo sido identificadas cerca 80 variações estruturais, com uma maior frequência da microcistina-LR (leucina e arginina) (MURPHY *et al.*, 2015). Quando ingeridas, as

microcistinas atingem primariamente o fígado, sendo relacionadas com o aparecimento de tumores (SILVA, 2005; ZEGURA *et al.*, 2008). Hoeger *et al.* (2005) indicam que praticamente todos os mananciais já presenciaram ou irão apresentar problemas com cianobactérias tóxicas. Além disso, cianobactérias podem produzir os compostos odoríferos 2-metilisoborneol (MIB) e trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol (geosmina), que, embora não demonstrem toxicidade, conferem gosto e odor de terra e mofo à água, o que gera frequentes reclamações por parte dos consumidores (PETERSON *et al.*, 1995; MATSUI *et al.*, 2012).

A fim de remover cianobactérias da água de consumo, estações de tratamento de água (ETAs) têm aplicado processos de tratamento compostos de coagulação, floculação, flotação, filtração e desinfecção (TEIXEIRA; ROSA, 2006a; MIAO; TAO, 2009). A coagulação é a etapa mais crítica para a remoção de células, sendo que normalmente se aplicam sais de alumínio para a sua agregação. Porém, questões com relação à toxicidade do alumínio têm refletido em um aumento no número de pesquisas utilizando coagulantes naturais, dentre os quais, aqueles obtidos a partir de *Moringa oleifera* (HAMID *et al.*, 2014). A *M. oleifera* (Lam), Moringaceae, é nativa da Índia e cultivada hoje entre os trópicos. Esta espécie possui sementes que podem ser utilizadas para a produção de coagulante para a clarificação de águas, que atua como um polieletrólito natural, sendo mais relacionado com a atuação de proteínas (JAHN, 1989; GALLÃO *et al.*, 2006). O coagulante obtido a partir de *M. oleifera* possui baixa toxicidade, fácil biodegradabilidade, e não demanda o consumo da alcalinidade da água, fazendo com que praticamente não haja alteração do pH e da condutividade do meio (AMARAL *et al.*, 2006). Além disso, países em desenvolvimento normalmente necessitam importar coagulantes e alcalinizantes, o que não seria necessário se utilizadas as sementes de *M. oleifera* como coagulante, uma vez que hoje é cultivada na maior parte desses países. Isso fez com que a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) a indicasse como um dos clarificantes recomendados para o tratamento de água (JAHN *et al.*, 1986). O coagulante a base de *M. oleifera* se mostra eficiente na remoção de arsênico (KUMARI *et al.*, 2006), surfactantes (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009) e patógenos da água (PRITCHARD *et al.*, 2010). Escassos estudos mostram sua capacidade para a remoção de cianobactérias do gênero *Microcystis* (NISHI *et al.*, 2011; CAMACHO *et al.*, 2013).

A desvantagem a respeito do uso do extrato de *M. oleifera* é o aumento da carga orgânica em termos de carbono orgânico dissolvido (COD) na água – fonte de sabor, odor, cor e precursor de subprodutos na etapa de cloração (JAHN *et al.*, 1986; SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2010). A fim de evitar esse efeito, estudos acerca da purificação do extrato são realizados (OKUDA *et al.*, 2001; BELTRÁN-HEREDÍA *et al.*, 2012), assim como sua aplicação em conjunto com outros coagulantes (GHEBREMICHAEL *et al.*, 2005; AMAGLOH; BENANG, 2009). O uso do extrato isolado reduz o uso da *M. oleifera* como tecnologia sustentável e de baixo custo, uma vez que é obtido a partir do emprego de diversas etapas e tecnologias nem sempre disponíveis em países subdesenvolvidos (DORF, 2001). Por outro lado, a adição de um coagulante metálico pode evitar problemas relacionados ao COD, e, devido a menor dosagem também aplicada desse, possivelmente à presença de alumínio dissolvido, e resultaria em menores gastos com a importação desse tipo de material. Dentre os coagulantes metálicos, um muito utilizado é o cloreto de polialumínio (PACl) que tem química similar à do sulfato de alumínio, exceto pelo fato de que o PACl contém espécies poliméricas altamente carregadas e mais solúveis. Também apresenta mínima solubilidade em pH mais elevado se comparado ao sulfato de alumínio, o que permite que possa ser usado em águas com pH mais alto, sem que resulte em nível mais elevado de alumínio dissolvido (TAKAARA *et al.*, 2007; YE *et al.*, 2007).

Com relação aos metabólitos microcistinas, 2-MIB e geosmina, estes podem estar presentes na água na forma intracelular, sendo a maior parte, ou na forma dissolvida. A remoção dos metabólitos dissolvidos raramente é alcançada pela coagulação/floculação (YANG *et al.*, 2011). Portanto, a remoção da fração intracelular deve ser otimizada, através da remoção das células intactas, a fim de evitar sua liberação para o meio aquoso (SHARMA *et al.*, 2012). A remoção da fração intracelular normalmente é obtida com a coagulação/floculação, e as frações dissolvidas como a utilização de diversas tecnologias, como cloro, ozônio e, principalmente, adsorção em carvão ativado (COOK *et al.*, 2001; HO *et al.*, 2008; PANTELIC *et al.*, 2013).

Diversas ETAs buscam implantar um sistema de múltiplas barreiras a fim de se ter uma boa eficiência da remoção de contaminantes da água de consumo (HO *et al.*, 2012). Em uma ETA normalmente são implantados filtros com carvão ativado granular (CAG) como etapa de polimento para a remoção de microcontaminantes,

como pesticidas, compostos de sabor e odor e cianotoxinas (NEWCOMBE, 1999; MATILAINEN *et al.*, 2006; LOO *et al.*, 2012). Recentemente, têm-se avaliado a utilização de uma camada intermediária de carvão ativado granular (CAG) nos filtros lentos de areia como uma alternativa para a remoção de microcontaminantes na água (COELHO; DI BERNARDO, 2012). Esse tipo de associação, porém, não é avaliado com relação a filtros rápidos. Em uma aplicação com filtração rápida, a camada de areia poderia reduzir a carga de contaminantes que atingem a camada de CAG, facilitando a remoção dos metabólitos dissolvidos.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da associação de PACI com um coagulante salino obtido a partir de sementes de *M. oleifera* para a remoção células de *M. aeruginosa*, utilizando-se a flotação por ar dissolvido como técnica de clarificação seguida de filtro com camada intermediária de CAG para a retenção dos metabólitos 2-MIB, geosmina e microcistinas dissolvidas.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Avaliação do uso conjunto de PACI e *Moringa oleifera*

Para os ensaios de coagulação/floculação/flotação (C/F/FAD), foi utilizado equipamento *Jar test* dotado de câmara de saturação de água e jarros construídos para permitir a entrada de água saturada e a dispersão das bolhas de ar no meio líquido. Os seguintes parâmetros operacionais foram aplicados: gradiente de mistura rápida (G_{mr}) de 1000 s^{-1} com tempo de mistura rápida (T_{mr}) de 10 s (CENTURIONE FILHO, 2002; CENTURIONE FILHO; DI BERNARDO, 2003), e gradiente de floculação (G_f) de 15 s^{-1} com tempo de floculação (T_f) de 15 min (MADRONA *et al.*, 2010). Para a flotação, utilizou-se uma pressão de saturação (P_{sat}) de 4 bar, tempo de saturação (T_{sat}) de 8 min., taxa de recirculação (R) de 10% e velocidade de flotação (V_f) igual a 5 cm min^{-1} ($72\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ dia}^{-1}$) (CENTURIONE FILHO, 2002; CENTURIONE FILHO; DI BERNARDO, 2003).

Foi utilizada água sintética, a qual consistiu em água destilada com adição de 1 mM F.I. KCl e 3 mM F.I. CaCl₂, cuja característica final correspondia à água moderadamente dura (AWWA, 2000). Nela, foi adicionado ácido húmico em valor entre 4 e 8 mgC L⁻¹, o que corresponde a valores moderados a altos de carbono (EPA, 1999). Do mesmo modo, foi adicionado cultivo laboratorial de *M. aeruginosa*

até o valor inicial de turbidez de 25 uT. O pH foi mantido em 8,0 com a adição de 1N de NaOH e 1N de HCl. O meio de cultura foi adicionado à água sintética quando na sua fase exponencial de crescimento (25-28 dias), sendo a cultura celular de *M. aeruginosa* realizada em meio de cultivo ASM-1, em câmara de cultivo com a temperatura de 25 ± 3 °C e foto-período de 12 h (12 h claro e 12 h escuro), e com aeração constante.

A solução coagulante obtida a partir de sementes de *M. oleifera* foi preparada com base em uma solução 1M de CaCl_2 , segundo o disposto por Beltrán-Heredia e Sánchez-Martín (2009). A solução estoque foi preparada em concentração de 10 g L^{-1} , a partir da massa inicial de pó de semente adicionado para a extração. Já o PACI foi preparado em uma solução 5 g L^{-1} de uma solução disponibilizada pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR (densidade: $1,26 \text{ g cm}^{-3}$; Al_2O_3 : 10,86% m/m; basicidade livre: 63,24% m/m). Para os ensaios de C/F/FAD, foi aplicada a dosagem de 50 mg L^{-1} de *M. oleifera*, com a substituição de 10, 20, 30, 40 e 50% do coagulante de *M. oleifera* pelo PACI (45 mg L^{-1} de *M. oleifera* e 5 mg L^{-1} de PACI para 90:10, 40 mg L^{-1} de *M. oleifera* e 10 mg L^{-1} de PACI para 80:20, assim por diante). A fim de comparação com os dados do conjunto dos coagulantes, o PACI puro também foi avaliado, porém na dose de 30 mg L^{-1} , definida como dosagem ótima a partir de pré-testes,.

A eficiência destas etapas foi medida a partir dos parâmetros turbidez via método nefelométrico, pH, carbono orgânico dissolvido (COD), potencial zeta (potencial- ζ), cor aparente e cor verdadeira, alumínio (kit Alfakit[®]), e densidade celular por contagem com câmara de Neubauer.

5.2.2 Avaliação conjunta de C/F/FAD e filtração

Determinadas as melhores associações entre *M. oleifera* e PACI, os ensaios de C/F/FAD foram repetidos e o clarificado foi direcionado a um conjunto de filtros de areia, ou areia com camada intermediária de GAC (Figura 5.1).

Para esta avaliação foi utilizada água sintética com as mesmas características da etapa anterior, com turbidez inicial de 25 uT. Além da inserção de ácido húmico e células à água sintética, foram adicionados 50 ng L^{-1} de padrão conjunto de 2-MIB e geosmina (Sigma[®]) e $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de extrato pré-purificado de microcistinas obtida a

partir das células *M. aeruginosa* cultivadas, tendo-se seguido metodologia proposta por El Ghazali *et al.* (2009).

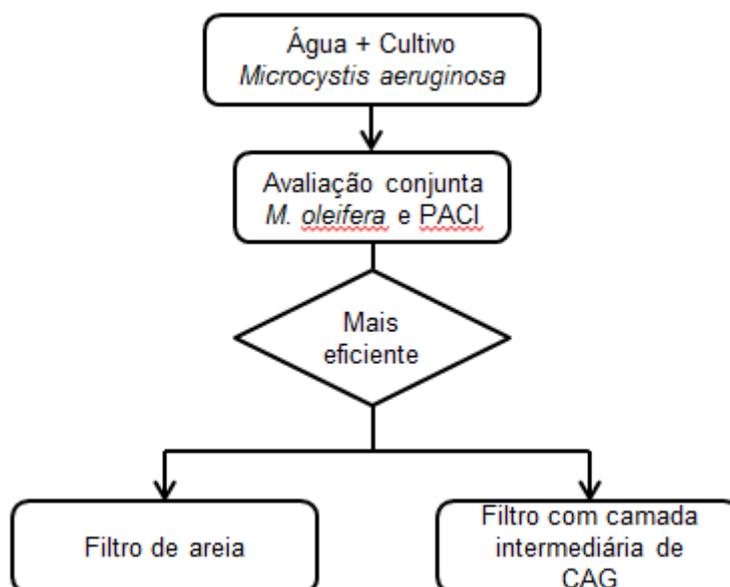


Figura 5.1: Diagrama representativo do processo experimental.

Os filtros foram montados utilizando uma tubulação de PVC com 3 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento, sendo as camadas filtrantes compostas de 13 cm de camada de areia e 13 cm para a camada de CAG, suportados por uma camada de 4 cm de areia e brita, totalizando 30 cm de camada filtrante. As proporções indicadas são as mesmas sugeridas por Coelho e Di Bernardo (2012), porém, a configuração foi alterada, de modo que houvesse uma maior camada de areia antes da camada intermediária de CAG, visando sua atuação como camada filtrante. Do mesmo modo, foram realizados ensaios com um filtro rápido de areia com a mesma altura de leito filtrante, a fim de que fosse possível a análise comparativa entre eles (Figura 5.2).

A granulometria tanto da areia quanto do CAG foi mantida entre 0,3 e 0,6 mm. O carvão empregado foi do tipo carvão comercial, produzido a partir de casca de coco, com área de mesoporos de $44,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e área de microporos de $45,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (métodos BJH e DH, respectivamente – dados do fabricante). O CAG foi armazenado em dessecador até o momento de sua utilização. Antes da utilização tanto dos filtros de areia como dos filtros com cama intermediária de CAG, esses foram preparados e limpos segundo o disposto por Gusmão (2001).

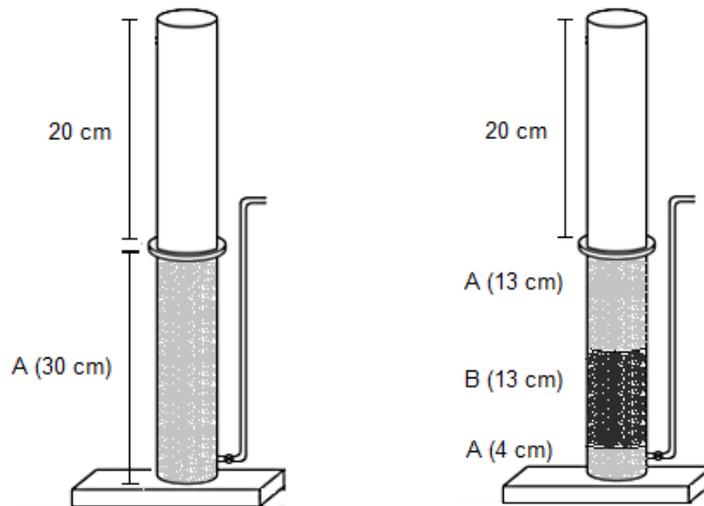


Figura 5.2: Representação da parte interna dos filtros, sendo (A) areia, e (B) carvão ativado granular.

Após o sistema de FAD, seguiu-se o indicado na Figura 5.3, onde o clarificado foi direcionado a um reservatório, e deste para cada filtro (areia ou com camada intermediária de CAG), com o auxílio de uma bomba peristáltica e uma caixa de distribuição, com taxa de aplicação de $120 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e filtração descendente. A taxa de aplicação foi calculada a partir de cada saída da caixa de distribuição, sendo que essa consistiu em uma câmara de entrada do afluente (1 - Figura 5.3a), e três câmaras de saída para os filtros (2 - Figura 5.3b), com a passagem do líquido tendo ocorrido com o auxílio de vertedores entre as câmaras de entrada e saída (Figura 5.3a).

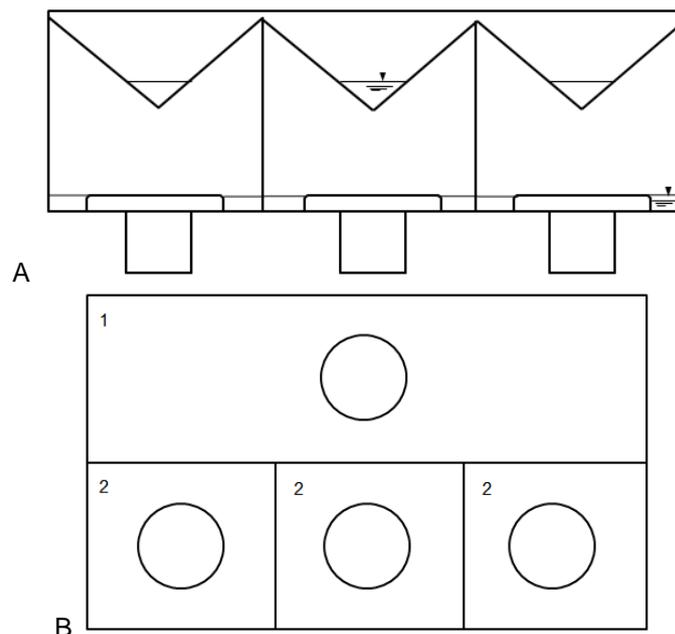


Figura 5.3: Representação esquemática detalhada da caixa de distribuição, com visualização lateral (A) e (B) superior.

Os parâmetros de qualidade avaliados foram os mesmos da etapa anterior, com a adição das análises dos metabólitos dissolvidos microcistinas, na forma de microcistina-LR equivalente (MC-LR_{eq}), utilizando ensaio ELISA (Abraxis[®]), e 2-MIB e geosmina via CG-EM (cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massas). Para as análises cromatográficas, as amostras foram preparadas segundo Ma *et al.* (2007), sendo injetados 4 µL de amostra, em modo *splitless*, com fluxo do gás de arraste (He) de 1 mL min⁻¹, em coluna capilar CPSil8 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm, Varian[®]). Foi aplicado gradiente de temperatura, sendo: temperatura inicial de 35 °C com taxa ascensional de 15 °C min⁻¹ até atingir a temperatura final de 260 °C, esta mantida por 5 min. Modo de ionização por impacto de elétrons, com quantificação de 2-MIB através do seu íon principal em 95 amu, e geosmina, em 112 amu. A filtração foi realizada por 180 minutos, sendo os parâmetros cor e turbidez medidos em intervalos de 15 min, número de células a cada 30 min, e os parâmetros COD, cor verdadeira, MC-LR_{eq}, 2-MIB e geosmina nos tempos 30, 90 e 180 min.

A eficiência de remoção dos parâmetros foi avaliada após a etapa de FAD e após os filtros. Para cada tratamento, assim como para a água inicial, os resultados foram obtidos em triplicata e são apresentados na forma de média ± desvio padrão. A análise estatística foi realizada com base no teste F, para avaliar a influência do tipo de coagulante e da dosagem nas respostas, no teste ANOVA com efeitos aleatórios e no pós-teste Tukey, para avaliar a equivalência das dosagens sobre as respostas analisadas. Foram considerados significativos os valores de *p* menores que 0,05. O programa utilizado foi a plataforma Action[®].

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Avaliação da aplicação conjunta de *M. oleifera* e PACI

As características iniciais da água bruta utilizada nesta etapa encontram-se na Tabela 5.1. Como os ensaios não foram realizados no mesmo dia e, portanto, com o mesmo cultivo celular, decorrem desvios principalmente por esse motivo. O mesmo ocorre para os ensaios realizados para os filtros (ver seção 5.3.2).

O uso conjunto de PACI e *M. oleifera*, em função da substituição de parte da dosagem do coagulante natural, mostrou um aumento na eficiência da remoção

tanto de turbidez quanto de células de *M. aeruginosa* (Figura 5.4). Para ambos os parâmetros, esse acréscimo se deu até a adição de 30% de PACI, com a eficiência sendo reduzida nas maiores proporções.

Tabela 5.1: Características da água bruta.

Turbidez (uT)	25,2 ± 0,1
pH	8,0 ± 0,1
Cor aparente (uH)	358 ± 38
Cor verdadeira (uH)	25 ± 5
Log cel	5,85 ± 0,07
Densidade celular (cel mL ⁻¹)	7,61 x 10 ⁵ ± 9,94 x 10 ⁴
Potencial zeta (mV)	-14,88 ± 0,99
COD (mgC L ⁻¹)	4,24 ± 0,38
Alumínio (mg L ⁻¹)	ND

Legenda: ND = abaixo do limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹.

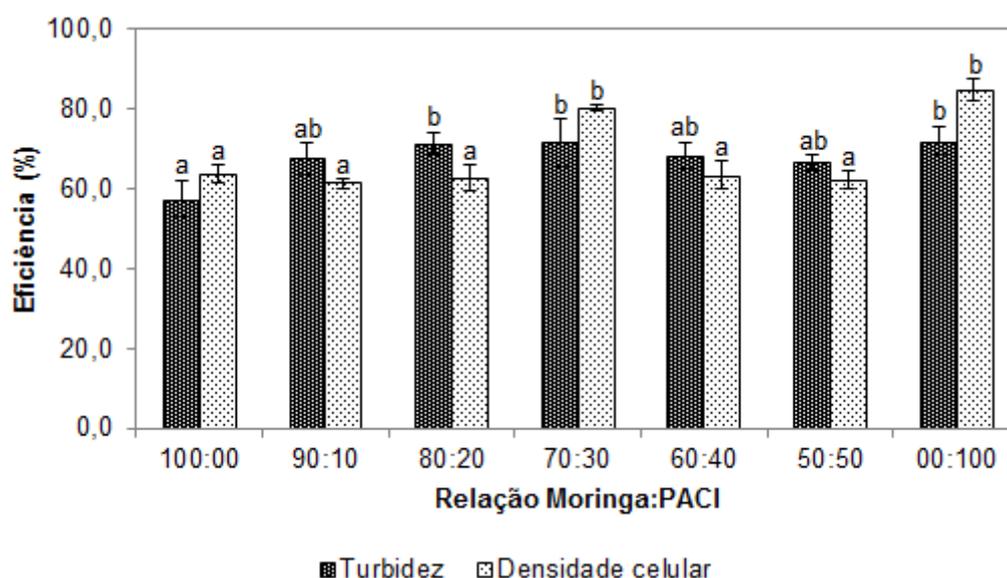


Figura 5.4: Eficiências de remoção dos parâmetros turbidez e número de células, nas diferentes combinações de *Moringa oleifera* e PACI, na dosagem de 50 mg L⁻¹, e aplicação de PACI puro em 30 mg L⁻¹.

Legenda: letras diferentes indicam diferença estatística.

Os coagulantes químicos pré-polimerizados, como o PACI, normalmente agem pela neutralização de cargas, sendo que esse processo faz com que a hidrólise do íon alumínio seja mais lenta, o que facilita a interação de cargas entre o coagulante e as partículas (JIANG; GRAHAM, 1996). Deste modo, é esperado que sua adição tenha resultado no aumento de sítios de interação entre a rede proteica formada pela *M. oleifera*, os contaminantes, e o próprio alumínio liberado pelo PACI. Esse fato vai de acordo com Lenz *et al.* (2011), que observaram que a união de coagulantes naturais e metálicos produz flocos maiores e mais filamentosos,

capazes de se ligar a uma quantidade maior de compostos na água, facilitando sua posterior remoção. Assim, no caso aqui apresentado, indica-se esse aumento do tamanho dos flocos, em densidade suficiente para estes sejam adsorvidos pelas microbolhas de ar inseridas na FAD. Combinações dos coagulantes em proporções acima de 70:30 *M. oleifera*:PACI, por sua vez, produziram flocos com densidade tal que não foi permitida a sua remoção, ou as interações entre coagulantes acabaram por suprimir as interações com os outros materiais do meio, o que fez com que ficassem mantidos no clarificado, reduzindo a eficiência da C/F/FAD.

Com relação à remoção de cor aparente, é possível verificar que esta não sofreu influência quando os coagulantes foram combinados. Também, não foi verificada diferença estatística entre a aplicação do coagulante de *M. oleifera* puro e o de PACI. A cor verdadeira, por outro lado, mostrou uma tendência de ser reduzida com a adição de PACI (Figura 5.5).

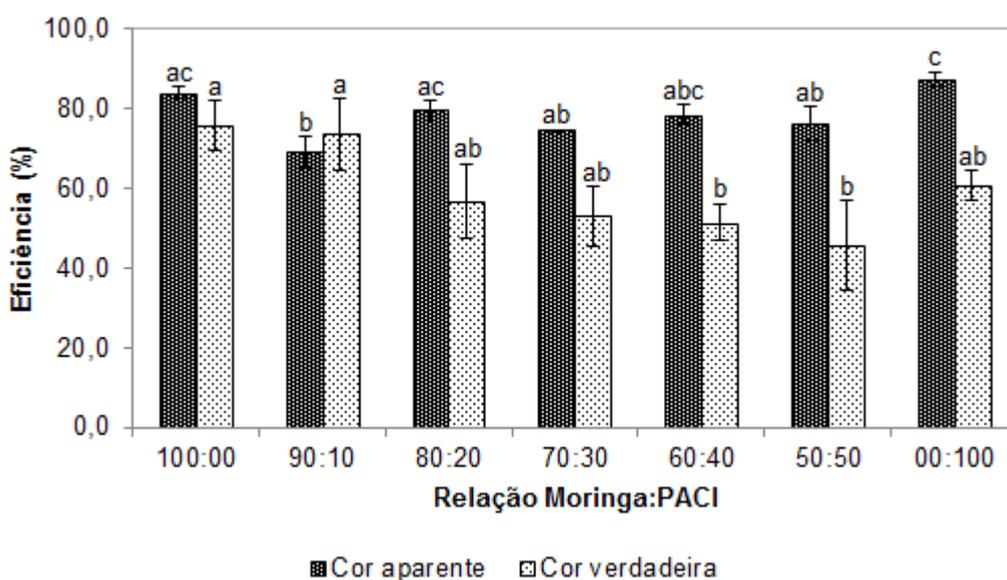


Figura 5.5: Eficiências de remoção dos parâmetros cor aparente e cor verdadeira, nas diferentes combinações de Moringa oleifera e PACI, na dosagem de 50 mg L⁻¹, e aplicação de PACI puro em 30 mg L⁻¹.

Legenda: letras diferentes indicam diferença estatística.

Teixeira *et al.* (2010) sugeriram um mecanismo de neutralização quando da aplicação do PACI em águas com a presença de *M. aeruginosa*. Neste estudo, foi indicado que a matéria orgânica é neutralizada pelo coagulante de maneira preferencial em relação às células. Paralelamente, a formação de pontes e da rede do coagulante à base de *M. oleifera* provavelmente ocorre somente com moléculas maiores que 1000 kDa e, assim, os compostos menores não participam da coagulação e ficam dissolvidos no meio, acrescendo a concentração de carbono

orgânico na água (PACKHAM, 1965; OKUDA *et al.*, 2001). Dado isso, há a possibilidade de o PACI neutralizar os próprios compostos do extrato de *M. oleifera* liberados com a adição do coagulante, o que pode reduzir a quantidade de sítios ativos disponíveis para a remoção de outros compostos dissolvidos no meio, responsáveis pela coloração da água. Esse fato pode ser corroborado pela melhora na eficiência de remoção de COD com o aumento da aplicação do PACI, sendo que dosagens com frações de PACI acima de 40% resultaram em valores residuais de COD equivalentes aos valores iniciais deste (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros obtidos para a água bruta (inicial) e após os ensaios de C/F/FAD.

Amostra (<i>M. oleifera</i> :PACI)	Turbidez (uT)	pH	Cor aparente (uH)	COD* (mgC L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)
Inicial (00:00)	25,2 ± 0,1	8,0 ± 0,1	358 ± 38	4,24 ± 0,38	ND
100:00	10,7 ± 1,1	7,6 ± 0,1	67 ± 6	7,73 ± 0,49	ND
90:10	8,2 ± 1,0	7,5 ± 0,2	128 ± 16	6,63 ± 0,72	ND
80:20	7,3 ± 0,7	7,3 ± 0,1	80 ± 10	6,96 ± 0,19	ND
70:30	7,2 ± 1,5	7,3 ± 0,1	105 ± 2	6,22 ± 0,58	ND
60:40	8,0 ± 0,8	7,3 ± 0,1	90 ± 10	5,84 ± 0,59	ND
50:50	8,4 ± 0,6	7,3 ± 0,1	99 ± 17	5,47 ± 0,39	ND
00:100	7,1 ± 0,9	7,5 ± 0,1	59 ± 6	4,12 ± 0,39	ND

Legenda: ND = abaixo do limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹. * O valor inicial de COD indicado corresponde à adição de 4 mg L⁻¹ ácido húmico somado de matéria orgânica proveniente do meio de cultivo.

Quando aplicados os coagulantes, tanto isolados quanto o conjunto *M. oleifera* e PACI, foi possível observar que, independente da dosagem aplicada, o alumínio dissolvido na água esteve abaixo do limite de detecção do método (0,1 mg L⁻¹), o que permite se inferir que, apesar de não se ter seu valor analítico, este esteve abaixo do valor máximo permitido de 0,2 mg L⁻¹, definido pela Portaria 2.914/2011, do Ministério da Saúde. Já a turbidez e a cor aparente não atingiram o valor máximo permitido pela legislação brasileira, 0,5 uT e 15 uH, respectivamente, em nenhum dos ensaios (BRASIL, 2011). Vale ressaltar que esses valores são recomendados para sistemas de tratamento completos. Deste modo, indica-se a aplicação de uma etapa de filtração a fim de avaliar a capacidade de redução dos parâmetros legislados nos valores indicados.

O pH inicial foi alterado após os ensaios de C/F/FAD, mas o mesmo não ocorreu entre os conjuntos de coagulantes entre si, quando aplicado o Teste de Tukey. Normalmente é indicado que o coagulante obtido a partir de sementes de *M.*

oleifera não altera o pH do meio (SÁNCHEZ-MARTÍN *et al.*, 2012), sendo esta alteração relacionada à remoção dos compostos presentes na água sintética. Esse efeito decorre da indicação de que águas com alcalinidade abaixo de $24 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ possuem baixa capacidade de tamponamento (CHAPMAN; KIMSTACK, 1992), sendo a alcalinidade medida para a água sintética antes da adição de células igual a $11,84 \pm 1,49 \text{ mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. Além disso, quando o meio de cultivo foi adicionado, o valor de pH passou de $6,63 \pm 0,02$ a $8,30 \pm 0,30$. Pode-se sugerir, portanto, que a redução do pH do meio possa estar relacionada à remoção de células e demais constituintes presentes no cultivo celular, e não devido à atividade do próprio coagulante, uma vez que o pH foi mantido em valores estatisticamente iguais em todos os ensaios de C/F/FAD realizados ($p \approx 1,00$). Por outro lado, é indicado de que o uso do PACI resultaria em uma alteração do pH devido à hidrólise do alumínio e consequente consumo de íons H^+ . Vale ressaltar, porém, que o PACI utilizado apresenta uma elevada basicidade, o que significa que os íons cloro na estrutura do óxido de alumínio sofreram maior neutralização ou substituição por íons hidróxido, o que resulta em menor consumo da alcalinidade do meio e maior estabilidade do pH no clarificado. Assim, ao verificar a manutenção do pH em valores estatisticamente semelhantes em todos os ensaios, inclusive entre a aplicação do coagulante salino de *M. oleifera* e do PACI, ambos isoladamente ($p = 1,00$), infere-se que a alteração do pH decorre da remoção dos compostos presentes na água sintética e não por efeito da hidrólise do alumínio presente no PACI.

Águas com elevada densidade de cianobactérias normalmente apresentam potencial- ζ negativo, devido às células e outras macromoléculas, geralmente matéria orgânica natural. Assim, a desestabilização dessas partículas é o mecanismo considerado mais importante para a produção de flocos, o que acarreta na maior redução possível do potencial- ζ do meio aquoso para a facilitação da aglomeração dos compostos (TEIXEIRA; ROSA, 2006a). São indicados valores de potencial zeta entre -8 e +2 mV para o mecanismo de neutralização de partículas (HENDERSON *et al.*, 2008a). É possível observar que o potencial- ζ esteve dentro deste valor estipulado, sempre que houve adição dos coagulantes (Figura 5.6). Esse fato permite a proposição de um mecanismo de neutralização, sendo que a substituição de 40% do coagulante de *M. oleifera* por PACI resultou no menor potencial- ζ , indicando a condição com maior tendência de aglomeração de partículas e formação

de flocos. Isso vai ao encontro do disposto por Bernhardt e Clasen (1991), que indicaram que a coagulação de células esféricas, como no caso da *M. aeruginosa*, ocorre principalmente via neutralização de cargas. Esse mesmo mecanismo foi indicado por Jiang *et al.* (1993), tanto para células de cianobactérias quanto para substâncias húmicas.

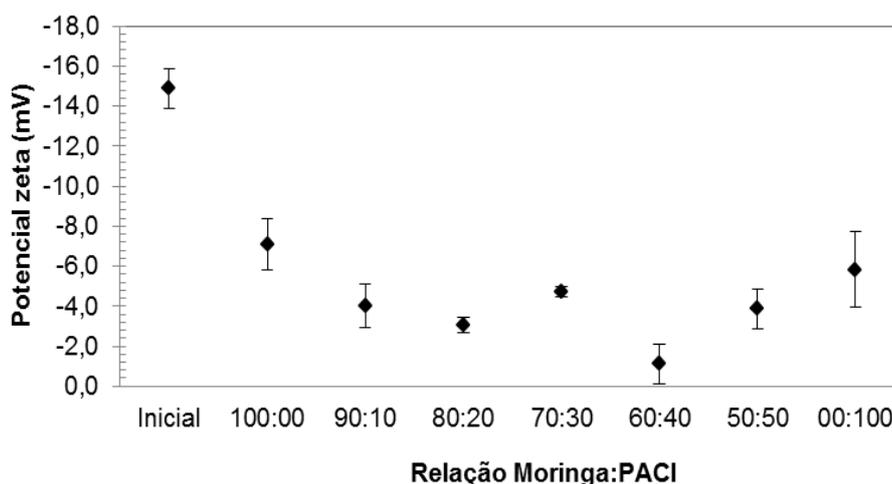


Figura 5.6: Valores de potencial zeta para água inicial, diferentes combinações de Moringa oleifera e PACI, na dosagem de 50 mg L^{-1} , e aplicação isolada de PACI em 30 mg L^{-1} .

Para a determinação do melhor conjunto de coagulante, é necessário considerar todos os parâmetros de qualidade avaliados. Entre eles, a maior eficiência de remoção de turbidez e número de células ocorreu com a utilização da proporção 70:30 (*M. oleifera*:PACI). A maior remoção de turbidez e número de células evita seu carreamento e colmatação do filtro, aumentando as carreiras de filtração e evitando a possibilidade de maior concentração de metabólitos no caso de lise celular (DUGAN; WILLIAMS, 2006; HENDERSON *et al.*, 2008b). Por outro lado, a utilização da proporção 60:40 (*M. oleifera*:PACI) resultou em maiores remoções de cor e COD, além de proporcionar um potencial- ζ mais próximo do ponto isoelétrico (ponto de estabilidade coloidal mínima). A presença de matéria orgânica na água, na forma de COD, atua como precursora de subprodutos indesejáveis na etapa de desinfecção, como trihalometanos (ZHANG *et al.*, 2011a). Além disso, o COD também é adsorvido no carvão ativado, o que pode acarretar em menor retenção dos metabólitos dissolvidos no caso da aplicação desse tipo de filtro (JACANGELO *et al.*, 1995; MATSUI *et al.*, 2012). A fim de avaliar se há influência significativa dos parâmetros COD e células de *M. aeruginosa*, na forma de turbidez, na etapa de filtração, foram aplicados ambos os conjuntos de coagulantes e verificada a

capacidade de clarificação dos filtros com as diferentes características da água obtida após as etapas de C/F/FAD.

5.3.2 Avaliação da etapa de filtração

Na Tabela 5.3 estão dispostas as características dos clarificados obtidos nos ensaios de C/F/FAD, o que corresponde à água clarificada e direcionada ao reservatório de distribuição. Os valores residuais de cada parâmetro estão indicados como o tempo zero (0 min) quando discutidas as eficiências dos filtros.

Tabela 5.3: Características da água após os ensaios de C/F/FAD.

Amostras	70:30 <i>M. oleifera</i> :PACI	60:40 <i>M. oleifera</i> :PACI
Turbidez (uT)	8,11 ± 1,05	8,53 ± 1,58
Cor aparente (uH)	189 ± 18	182 ± 11
Cor verdadeira (uH)	11 ± 3	10 ± 1
Densidade celular (cel mL ⁻¹)	1,69 x 10 ⁵ ± 2,58 x 10 ⁴	2,53 x 10 ⁵ ± 5,00 x 10 ³
COD (mgC L ⁻¹)	7,14 ± 0,50	8,08 ± 0,73
Microcistina-LR _{eq} (µg L ⁻¹)	21,37 ± 2,23	17,96 ± 0,36
2-MIB (ng L ⁻¹)	41,26 ± 0,79	59,29 ± 4,86
Geosmina (ng L ⁻¹)	41,79 ± 3,21	39,36 ± 4,85

Legenda: ND = abaixo do limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹

A aplicação do filtro com camada intermediária de CAG não acarretou em aumento significativo na remoção de turbidez, para ambos os conjuntos de coagulantes ($p \approx 1,0$) (Figura 5.7). Do mesmo modo, não foi observada diferença estatística entre os resultados do filtrado obtido com cada um desses conjuntos. Porém, para a proporção 60:40 (*M. oleifera*:PACI), os valores finais de turbidez se encontraram acima do permitido pela legislação brasileira, de 0,5 uT para tratamentos com filtração rápida (0,54–0,81 uT para o filtro de areia, e 0,28–0,77 uT para o filtro com camada intermediária de CAG) (BRASIL, 2011).

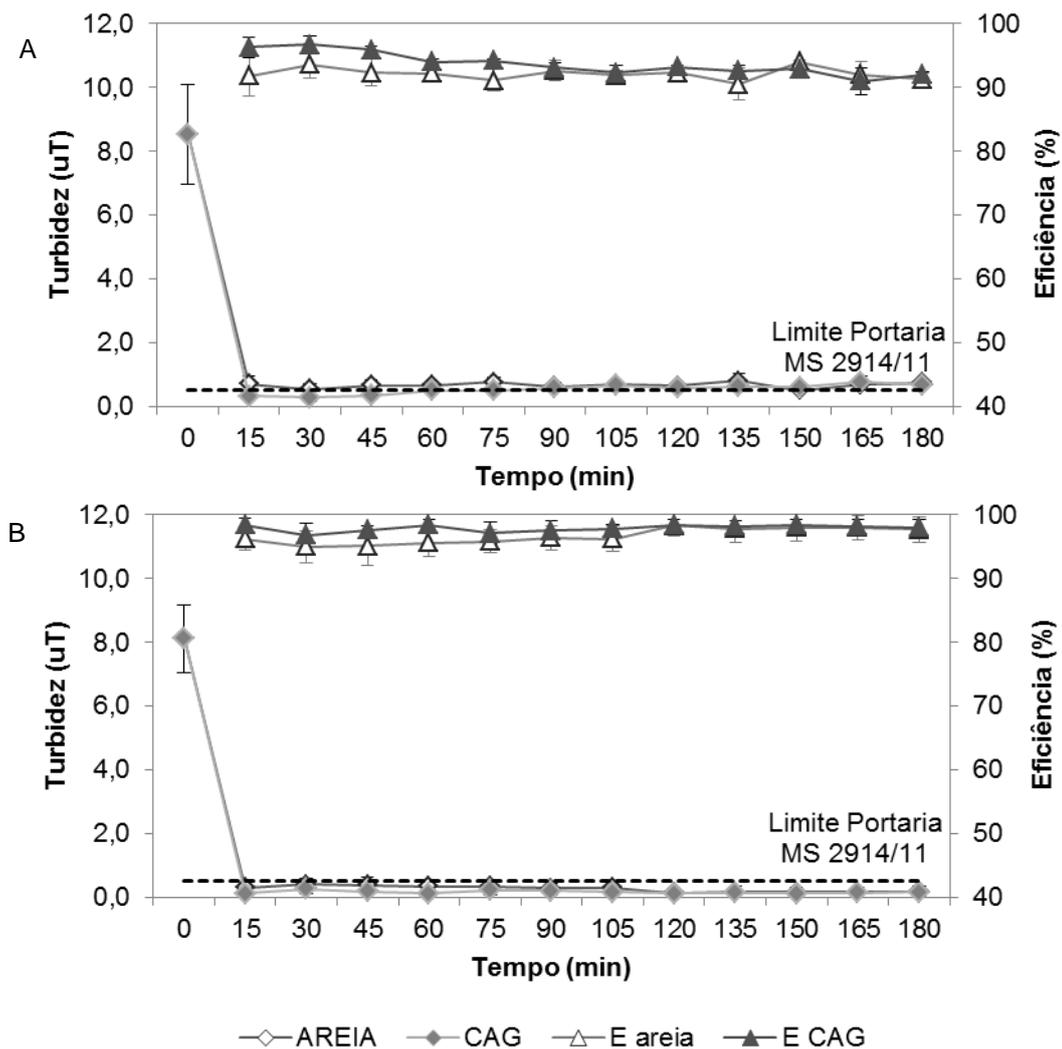
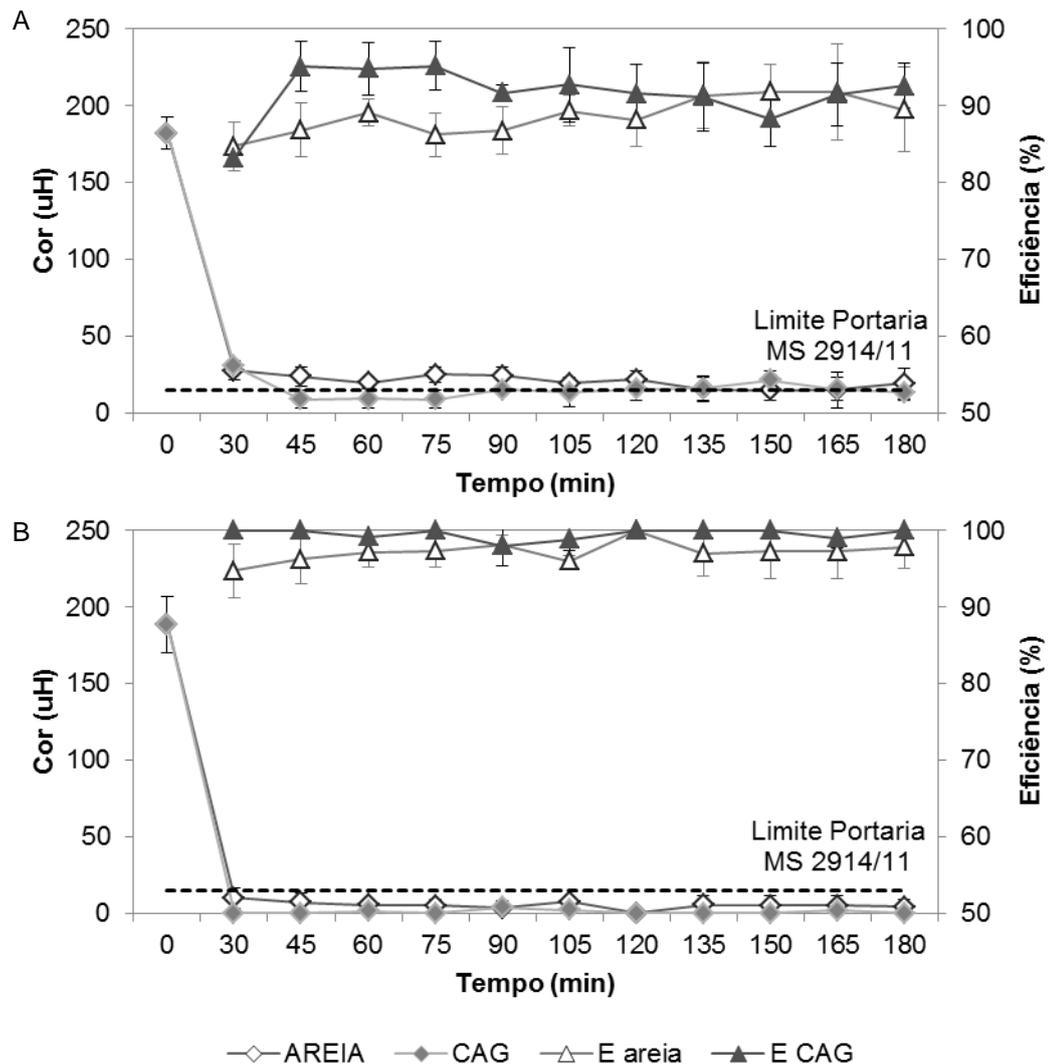


Figura 5.7: Eficiências de remoção de turbidez e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de *M. oleifera*:PACI. Legenda: AREIA = valores residuais para o filtro rápido de areia. CAG = valores residuais para o filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG. E areia e E CAG = eficiências obtidas para os filtros de areia e com camada intermediária de CAG, respectivamente.

Uma tendência semelhante à obtida para a turbidez foi relatada para a cor aparente (Figura 5.8). Novamente, apesar da igualdade estatística entre os resultados dos filtros ($p \approx 1,0$), apenas o conjunto de coagulantes nas proporções 70:30 (*M. oleifera*:PACI) resultaram em remoção suficiente para a manutenção do parâmetro dentro do exigido pelo Ministério da Saúde, de 15 uH para a água destinada ao consumo (BRASIL, 2011).

É esperado que a eficiência de remoção de cor aparente e turbidez seja equivalente para a aplicação dos diferentes filtros propostos, uma vez que as condições iniciais de filtração foram semelhantes (Tabela 5.3). A menor eficiência observada quando do aumento da proporção de PACI em relação à *M. oleifera* pode estar relacionada as características dos flocos gerados pelo conjunto dos

coagulantes, com características maiores e mais filamentosas (LENZ *et al.*, 2011). Uma maior concentração de PACI e formação de pontes entre os coagulantes gera flocos maiores e mais ramificados, mas com menor força de adesão, o que pode resultar em sua quebra durante a filtração, com conseqüente menor eficiência (YUHENG *et al.*, 2011).



A cor verdadeira, por outro lado, mostrou diferença estatística entre as diferentes proporções de coagulantes avaliadas, sendo que a aplicação tanto de filtro de areia quanto do filtro com camada intermediária de CAG após C/F/FAD na proporção 70:30 (*M. oleifera*:PACI) resultou em valores abaixo do limite de detecção do método (2 uH). Já a utilização da proporção 60:40 (*M. oleifera*:PACI) seguida de

filtração mostraram redução da cor a valores médios de 2 e 3 uH para os filtros de areia e CAG, respectivamente.

A remoção de células de *M. aeruginosa* foi mais influenciada pelas diferentes proporções de coagulantes, sendo que uma maior utilização de PACI em relação à *M. oleifera* resultou em maior eficiência de retenção de células (Figura 5.9).

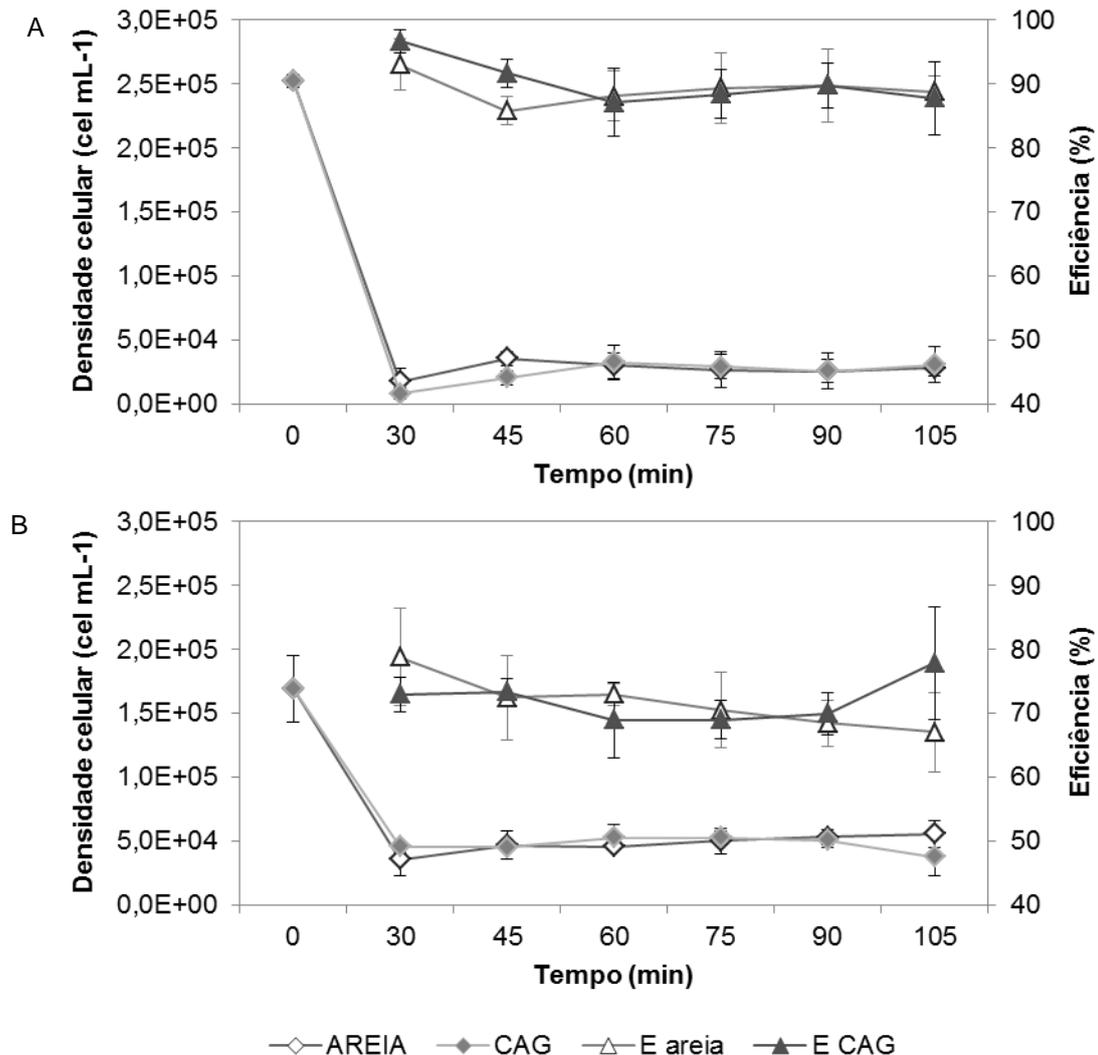


Figura 5.9: Eficiências de remoção de células de *M. aeruginosa* e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de *M. oleifera*:PACI.

Legenda: AREIA = valores residuais para o filtro rápido de areia. CAG = valores residuais para o filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG. E areia e E CAG = eficiências obtidas para os filtros de areia e com camada intermediária de CAG, respectivamente.

A utilização do filtro com camada intermediária após o conjunto de coagulantes na proporção 70:30 (*M. oleifera*:PACI), em especial, refletiu menor eficiência entre 90 e 150 min, sendo que esta voltou a crescer ao final dos 180 min de filtração. Esse fator pode sugerir uma variação da condição de estabilização do filtro, ou em sua manutenção em um novo patamar de eficiência de remoção. Indica-se, portanto, a

avaliação de maiores carreiras de filtração, a fim de visualizar a variabilidade para a remoção de células.

A filtração rápida é efetiva para a remoção de turbidez e sólidos suspensos em água, devido à ação conjunta de diversos mecanismos de separação, principalmente transporte, adesão e desprendimento, com forte atuação sobre partículas de maiores diâmetros (RAJALA, 2003; DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Em águas naturais, a *M. aeruginosa* é encontrada na forma colonial, o que normalmente não é possível de se reproduzir em culturas laboratoriais, fazendo com que estudos com esse tipo de amostra apresentem células na forma unicelular (TEIXEIRA; ROSA, 2006b). Ensaio realizados com cultivo celular possuem maior dificuldade de remoção em relação à amostras naturais, uma vez que formas coloniais possuem diâmetros de 15 a 185 μm (YANG; KONG, 2012), contra diâmetros celulares de cerca de 3 a 6 μm , o que permite que permeiem mais facilmente pelos filtros (GARCÍA-VILLADA *et al.*, 2004; HENDERSON *et al.*, 2010). Apesar das menores eficiências obtidas para este parâmetro, esperam-se maiores eficiências quando aplicado o tratamento em amostras naturais.

Apesar da diversidade de material orgânico e sua complexidade, afirma-se que o CAG possui alguma capacidade de remoção deste material, relacionado principalmente à relação entre distribuição de poros do carvão e massa molecular da matéria orgânica (NEWCOMBE, 1999; LI *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2011b). Os resultados aqui obtidos indicam a remoção de parte desse material por meio da adsorção no CAG, através da visualização de maiores eficiências de remoção de COD em relação ao filtro de areia (Tabela 5.4).

Tabela 5.4: Valores obtidos de COD

Amostra	Tempo de Filtração			
	0 min	30 min	90 min	180 min
60:40 <i>M. oleífera</i> :PACI				
Areia	8,08 mg L ⁻¹	9,79 mg L ⁻¹	9,44 mg L ⁻¹	5,94 mg L ⁻¹
CAG	8,08 mg L ⁻¹	7,80 mg L ⁻¹	6,87 mg L ⁻¹	3,32 mg L ⁻¹
70:30 <i>M. oleífera</i> :PACI				
Areia	7,14 mg L ⁻¹	11,65 mg L ⁻¹	11,65 mg L ⁻¹	9,81 mg L ⁻¹
CAG	7,14 mg L ⁻¹	4,39 mg L ⁻¹	4,85 mg L ⁻¹	3,77 mg L ⁻¹

Legenda: Areia = filtro de areia; CAG = filtro de areia com camada intermediária de CAG.

Quando avaliado o tratamento completo (C/F/FAD/Filtração), a eficiência de remoção para o COD se situou entre 46 e 77% quando aplicado o filtro com camada

intermediária de CAG. Essa remoção era esperada, uma vez que também é recomendado para a remoção de 20 a 50% do COD existente na água (CHOWDHURY *et al.*, 2013). Vale ressaltar que, mesmo com eficiência de remoção relativamente pequena, a retenção de COD na água esteve na faixa de mg, enquanto que os contaminantes possuíram concentrações iniciais nas ordens de μg (microcistinas) e ng (2-MIB e geosmina).

A utilização do filtro de areia refletiu em aumento no COD, até 90 min de filtração, porém, sem aumento na concentração de toxinas dissolvidas (Figura 5.10). Assim, é esperado que não tenha ocorrido lise celular e liberação dos metabólitos, podendo ser a presença deste devido ao condicionamento da areia de quartzo utilizada para os ensaios, havendo a permanência de material orgânico após a limpeza e assentamento do filtro.

Apesar da ampla concordância com relação à capacidade de remoção de células de cianobactérias pelo tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação/flotação por ar dissolvido e filtração), há certa discussão com relação à liberação de toxinas para a água tratada (PIETSCH *et al.*, 2002; TEIXEIRA *et al.*, 2007; PANTELIC *et al.*, 2013). Os resultados deste estudo apontam para uma filtração rápida sem lise celular, o que poderia ser visualizado a partir do aumento da concentração de microcistinas na água após filtração, podendo ser observados inclusive eficiências positivas na remoção desse parâmetro (Figura 5.10). Essas eficiências, porém, não foram consideradas significativas quando aplicado o teste de Tukey ($p = 0,96$ e $p = 0,89$ após 180 min de filtração para as combinações de 60:40 e 70:30 de *M. oleifera*: PACI, respectivamente).

Para a filtração utilizando CAG, por outro lado, as eficiências de remoção de MC-LR_{eq} foram superiores a 96% para o conjunto 60:40 (*M. oleifera*:PACI) e 98% para 70:30 (*M. oleifera*:PACI), durante todo o período avaliado (Figura 5.10). Além da redução de microcistinas para valores inferiores ao disposto na legislação brasileira, de até $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na água destinada ao consumo (BRASIL, 2011), eficiências globais próximas a 100% foram mantidas durante todo o período analisado para ambas as condições iniciais dos filtros, o que sugere uma elevada capacidade de retenção do microcontaminante por parte do GAC mesmo com a presença de alta concentração de matéria orgânica. Ainda, Cook e Newcombe (2002) observaram que a remoção de microcistinas em água era independente da

concentração inicial da cianotoxina, o que sugere que esse tipo de filtro poderia ser utilizado em outras situações, com diferentes concentrações do contaminante.

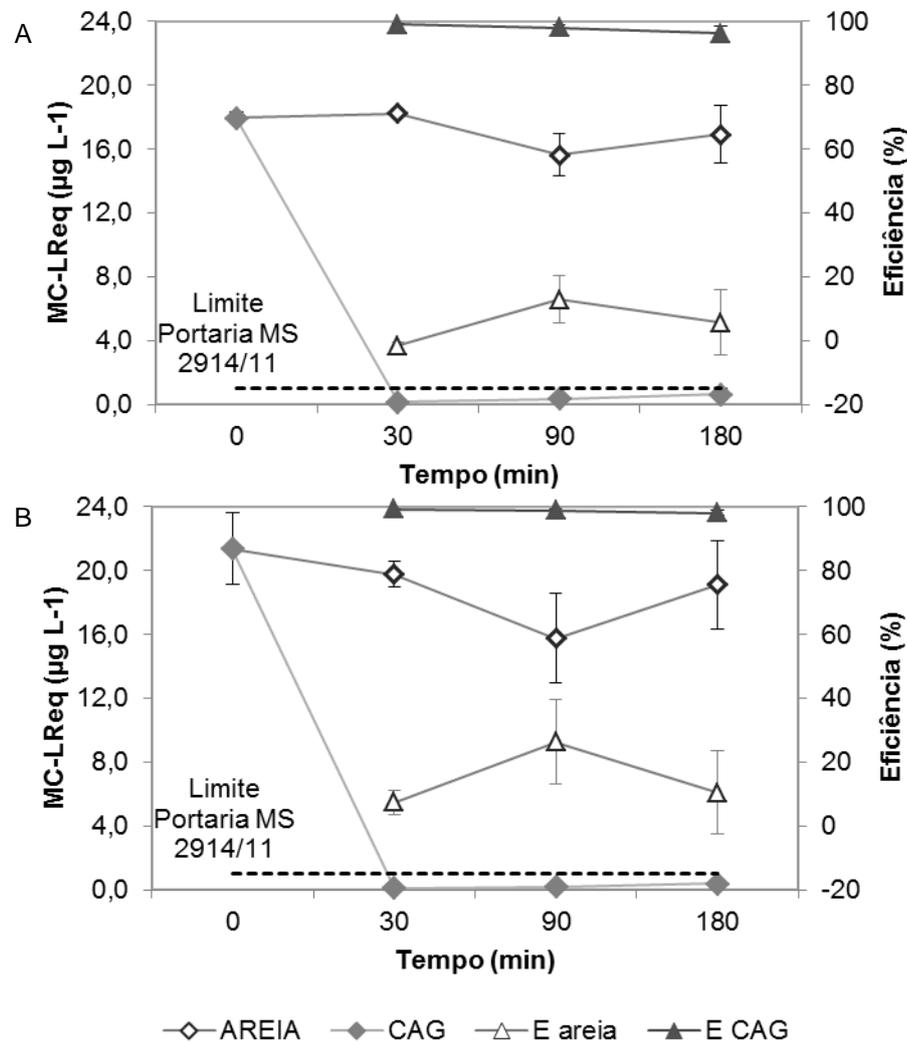


Figura 5.10: Eficiências de remoção de microcistina-LR equivalente e valores residuais obtidos na filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de *M. oleifera*:PACI.

Legenda: AREIA = valores residuais para o filtro rápido de areia. CAG = valores residuais para o filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG. E areia e E CAG = eficiências obtidas para os filtros de areia e com camada intermediária de CAG, respectivamente.

As diferenças nas condições iniciais da água destinada para os filtros (diferentes combinações de *M. oleifera* e PACI) foi mais evidente quando avaliadas as eficiências de remoção de 2-MIB e geosmina. Para o 2-MIB, o conjunto 60:40 (*M. oleifera*:PACI) levou a eficiências de remoção, para a filtração, maiores que quando utilizado 70:30 (*M. oleifera*:PACI) (Figura 5.11). Entretanto, essa remoção só foi observada após um tempo de carreira maior que 30 min, ao contrário do clarificado gerado pelo filtro que utilizou a água tratada com 70:30 (*M. oleifera*:PACI).

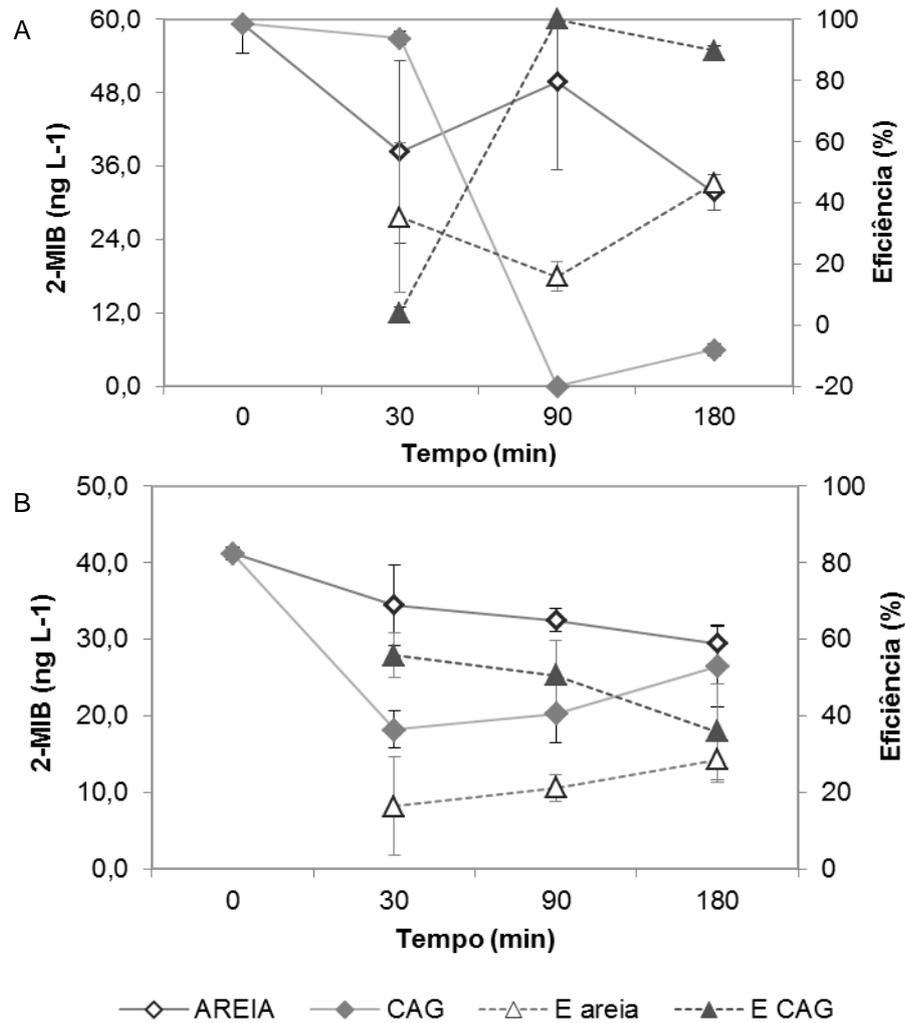


Figura 5.11: Eficiências de remoção de 2-MIB e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de *M. oleifera*:PACI. Legenda: AREIA = valores residuais para o filtro rápido de areia. CAG = valores residuais para o filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG. E areia e E CAG = eficiências obtidas para os filtros de areia e com camada intermediária de CAG, respectivamente.

As remoções de geosmina quando utilizado o conjunto 60:40 (*M. oleifera*:PACI) ficaram entre 50 e 80%, enquanto que o filtrado proveniente da água produzida com a adição de 70:30 (*M. oleifera*:PACI) resultou em amostras não detectáveis pelo método utilizado para o parâmetro (5 ng L^{-1}), sendo representada a eficiência de 100% (Figura 5.12).

Os ensaios realizados com o conjunto 60:40 (*M. oleifera*:PACI) tiveram as análises de 2-MIB e geosmina feitos com preparo da amostra por técnica de headspace, o que não gerou boa reprodutibilidade das amostras. Assim, as próximas análises foram preparadas com pré-concentração em cartuchos de C18, eliminando esse problema. Esta condição manteve, portanto, possui valores

residuais obtidos com maior confiabilidade de resposta, sem grandes oscilações de eficiência, principalmente com relação às análises de 2-MIB.

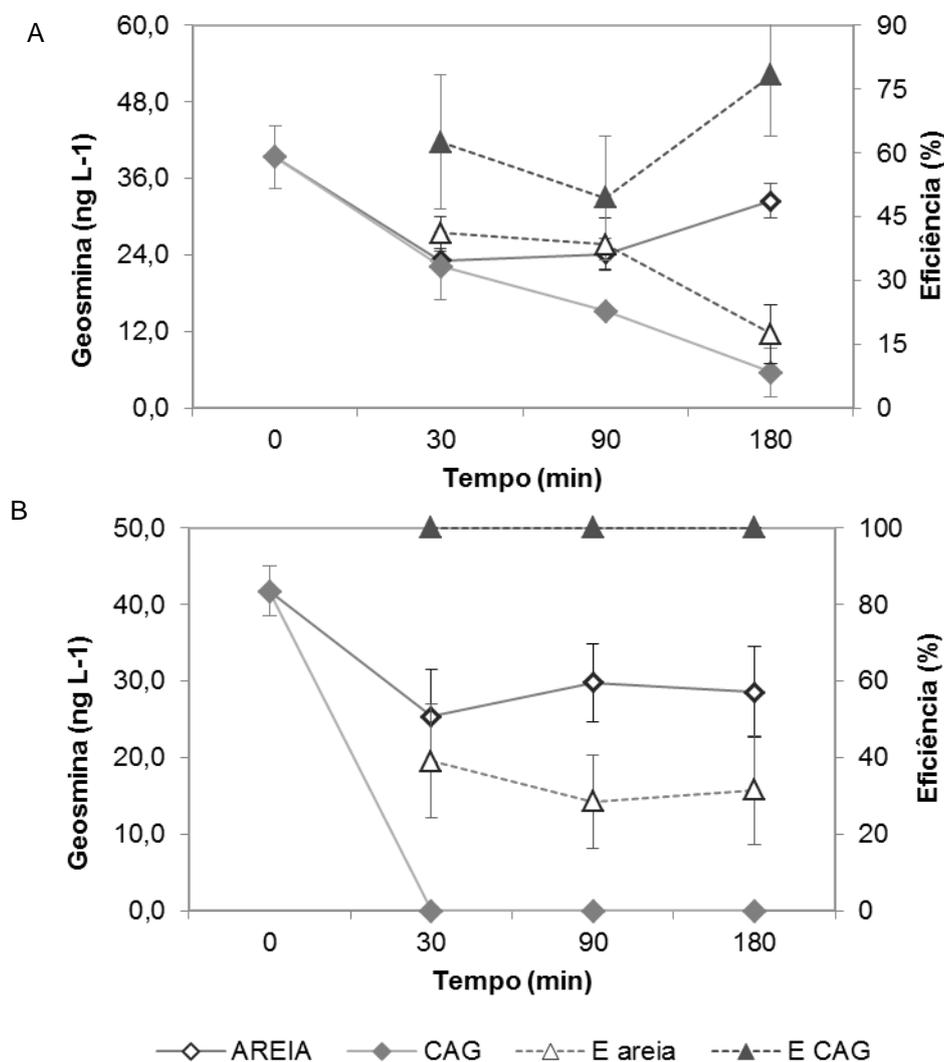


Figura 5.12: Eficiências de remoção de geosmina e valores residuais obtidos após filtração para os conjuntos de coagulante nas proporções 60:40 (a) e 70:30 (b) de *M. oleifera*:PACI. **Legenda:** AREIA = valores residuais para o filtro rápido de areia. CAG = valores residuais para o filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG. E areia e E CAG = eficiências obtidas para os filtros de areia e com camada intermediária de CAG, respectivamente.

A matéria orgânica existente nas amostras foi gerada principalmente pelo padrão de ácido húmico, sendo que, para os ensaios com a etapa de filtração, foram adicionados valores de COD próximos a 10 mgC L⁻¹, a fim de avaliar a sua influência na retenção dos metabólitos dissolvidos. Esta concentração de carbono é considerada elevada, porém dentro dos valores médios encontrados em águas naturais (2 a 10 mgC L⁻¹) (ZOSCHKE *et al.*, 2011). Os ácidos húmicos são compostos policíclicos aromáticos com massa molecular próxima a 1,0 kDa (HU *et al.*, 2014), portanto, muito próximos à massa molecular média das microcistinas, também de 1,0 kDa (DIXON *et al.*, 2011). Conseqüentemente, ambos são

adsorvidos nos mesmos tipos de poros, podendo haver interferência da matéria orgânica via competição por sítios ativos presentes na estrutura do carbono (DELGADO *et al.*, 2012). Já o 2-MIB e a geosmina são compostos menores, de massa molecular 168 e 185 Da, respectivamente. Devido a essas características, eles são adsorvidos em poros menores (microporos), sofrendo menor influência da competição por sítios de adsorção, mas podendo ter sua eficiência de remoção reduzida principalmente devido à adsorção da matéria orgânica em poros maiores, podendo bloquear os poros do carvão ativado, o que restringe o acesso desses compostos aos sítios de adsorção presentes nos microporos, onde seriam retidos (COOK *et al.*, 2001; MATSUI *et al.*, 2012).

A geosmina, por possuir estrutura mais linear em relação ao 2-MIB, permite que esta atinja mais facilmente poros menores e sofra menor influência, portanto, da competição com a matéria orgânica (ZOSCHKE *et al.*, 2011). Assim, sua eficiência de remoção tende a ser maior. Summers *et al.* (2013) observaram, igualmente, maior capacidade de adsorção no CAG por parte da geosmina em relação ao 2-MIB, indicando que o tempo de ruptura geosmina é maior, podendo ser esperado também para as condições aqui aplicadas. Essa eficiência de retenção da geosmina não foi maior para a filtração do clarificado obtido com a proporção 60:40 (*M. oleifera*:PACI), porém, sua retenção ocorreu durante todo o período de filtração em que o parâmetro foi analisado, o que não aconteceu com o 2-MIB (Figuras 5.11 e 5.12).

Apesar das remoções de 2-MIB terem sido menores do que as observadas para geosmina, os valores obtidos estão acima do observado na literatura. Kennedy *et al.* (2015), não observaram remoção efetiva de 2-MIB em concentrações de COD próximas a 4 mgC L⁻¹. Essa diferença pode ocorrer devido à natureza, e principalmente, características da matéria orgânica dissolvida no meio. Zhang *et al.* (2011b) indicaram que o fator dominante para a perda de eficiência de um processo que utilize carvão ativado é a competição direta por sítios de adsorção, portanto mais dependente de COD com menor massa molecular. Wang *et al.* (2007) indicam que o efeito da obstrução de poros só reduz significativamente a adsorção de contaminantes em fases já avançadas da adsorção em um filtro de CAG. Os ensaios aqui realizados não resultaram em redução significativa na eficiência de remoção de 2-MIB, porém atenta-se ao fato de que apontou uma tendência de diminuição da capacidade de retenção deste composto, o que aponta maior influência do efeito de obstrução de poros do que o indicado na literatura. Isso pode acarretar em um

tempo de ruptura pequeno para este composto, sendo interessante essa avaliação em tempos de carreira maiores.

Uma vez que a competição por sítios ativos é dada como o fator mais importante para a redução da eficiência do carvão ativado, a influência do COD deve ser mais acentuada para a MC-LR_{eq}, (COOK *et al.*, 2001; LEE; WALKER, 2006; COOK; NEWCOMBE, 2008; HO *et al.*, 2011). Aliado a isso, a remoção de toxinas não é determinada pela área de contato geral dada para um determinado carvão ativo, mas principalmente pela acessibilidade das moléculas de cianotoxinas a um sítio de adsorção nele presente (NEWCOMBE; DIXON, 2006; KOPECKA *et al.*, 2014). Apesar de literatura em geral indicar que a adsorção de COD reduz a quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção de microcistinas, os resultados aqui obtidos sugerem que esse efeito não é significativo quando há a aplicação do filtro com camada intermediária de CAG. Ho *et al.* (2011) também observaram uma grande capacidade de retenção de microcistinas dissolvidas quando do uso de carvão ativado, inclusive com a presença de COD na água bruta. Embora a remoção das cianotoxinas seja alta (próxima a 100%), a entrada contínua de COD no filtro deve reduzir a capacidade de adsorção de MC-LR_{eq}, sendo indicada a avaliação de maiores tempos de filtração em condições de alta concentração de matéria orgânica (HU *et al.*, 2014).

A utilização de C/F/FAD proporcionou remoções efetivas dos metabólitos intracelulares, a partir da retenção das células e de microcistinas dissolvidas, porém, os valores permaneceram acima do limite imposto pela legislação brasileira. A adição de uma etapa de filtração com filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG resultou em melhoria significativa, tanto na remoção das microcistinas, quanto de COD, 2-MIB e geosmina. Entretanto, sua aplicação nas diferentes proporções dos coagulantes não mostrou diferença significativa para os parâmetros avaliados. Para a definição da proporção de coagulantes indicados para a água em questão, portanto, é necessária a avaliação das eficiências globais obtidas, assim como os valores residuais atingidos ao final do tratamento. Para isso, dispõe-se a Tabela 5.5.

Atenta-se ao fato de que, além da eficiência de remoção de MC-LR_{eq} por parte do filtro com camada intermediária de CAG, as próprias concentrações deste contaminante após a filtração foram considerados significativos em relação ao inicial, o que indica eficiência de remoção de contaminantes com o uso conjunto de *M.*

oleifera e PACI. Essa capacidade de remoção de toxinas por parte dos coagulantes pode ocorrer por duas vias: devido ao arraste das moléculas de toxinas junto aos flocos e outros compostos ligados a eles, ou por algum tipo de adsorção específica de parte das moléculas de microcistinas com a rede formada por *M. oleifera* e PACI (HANKINS *et al.*, 2006). Por outro lado, a C/F/FAD não mostrou ter efeito sobre a concentração dos compostos odoríficos 2-MIB e geosmina, indo ao encontro do indicado pela literatura (DRIKAS *et al.*, 2001; DIXON *et al.*, 2011).

Tabela 5.5: Eficiências e características da água após os ensaios de C/F/FAD e pós filtro rápido em camada intermediária de CAG (carreira de filtração de 180 min).

Parâmetro	Água inicial	Pós C/F/FAD 70:30 <i>M. oleifera</i> :PACI	Pós filtro CAG* (180 min)	Pós C/F/FAD 60:40 <i>M. oleifera</i> :PACI	Pós filtro CAG** (180 min)
Turbidez (uT)	25,03 ± 0,04	8,11 ± 1,05	0,16 ± 0,09	8,53 ± 1,58	0,68 ± 0,05
pH	8,0 ± 0,0	7,8 ± 0,2	7,6 ± 0,0	7,8 ± 0,2	7,8 ± 0,3
Cor aparente (uH)	518 ± 73	189 ± 18	ND*	182 ± 11	13 ± 5
Cor verdadeira (uH)	42 ± 2	11 ± 3	ND*	10 ± 1	3 ± 2
Densidade celular (cel mL ⁻¹)	1,11 x 10 ⁶ ± 3,13 x 10 ⁵	1,69 x 10 ⁵ ± 2,58 x 10 ⁴	3,75 x 10 ⁴ ± 1,00 x 10 ⁴	2,53 x 10 ⁵ ± 5,00 x 10 ³	3,08 x 10 ⁴ ± 9,44 x 10 ³
COD (mgC L ⁻¹)	14,47 ± 0,23	7,14 ± 0,50	3,77 ± 0,71	8,08 ± 0,73	3,32 ± 0,00
Microcistina LR _{eq} (µg L ⁻¹)	27,84 ± 0,75	21,37 ± 2,23	0,41 ± 0,15	17,96 ± 0,36	0,67 ± 0,38
2-MIB (ng L ⁻¹)	56,46 ± 4,31	41,26 ± 0,79	26,47 ± 5,23	59,29 ± 4,86	6,04 ± 1,00
Geosmina (ng L ⁻¹)	45,59 ± 8,40	41,79 ± 3,21	ND**	39,36 ± 4,85	5,60 ± 3,73
Eficiências					
Turbidez	-	67,6 ± 4,21	99,19 ± 0,18	65,93 ± 6,31	97,27 ± 0,19
Cor aparente	-	63,53 ± 3,53	100,00 ± 0,00	64,82 ± 2,05	97,41 ± 1,05
Cor verdadeira	-	73,81 ± 6,35	100,00 ± 0,00	76,40 ± 1,86	93,65 ± 4,23
Densidade celular	-	84,69 ± 2,33	96,61 ± 1,35	77,17 ± 0,45	97,21 ± 1,30
COD	-	50,61 ± 3,44	73,97 ± 4,89	44,14 ± 5,00	77,05 ± 0,00
Microcistina LR _{eq}	-	23,25 ± 6,00	98,51 ± 0,55	35,50 ± 1,28	97,60 ± 1,35
2-MIB	-	26,92 ± 1,40	53,12 ± 8,27	-5,01 ± 8,0	92,87 ± 4,75
Geosmina	-	8,35 ± 7,00	100,00 ± 0,00	13,67 ± 10,06	87,72 ± 8,19

Legenda: * indica filtração após C/F/FAD com 70:30 *M. oleifera*:PACI. ** indica filtração após C/F/FAD com 60:40 *M. oleifera*:PACI. *ND = abaixo do limite de detecção 2 uH. **ND = abaixo do limite de detecção 5 ng L⁻¹.

Devido à variabilidade da qualidade da água e outros fatores, as ETAs normalmente utilizam a combinação de tecnologias para a remoção de cianobactérias e seus metabólitos (SHEN *et al.*, 2011). É possível verificar que, para a carreira de filtração avaliada, a eficiência de remoção de todos os parâmetros foi maior quando aplicada a combinação de 70:30 de *M. oleifera* e PACI seguida de filtração com filtro de camada intermediária de CAG, com exceção de 2-MIB. Para este parâmetro, porém, a eficiência obtida se manteve sem grandes oscilações, sendo mais recomendável.

Para as células de *M. aeruginosa*, apesar das menores eficiências apresentadas pelo filtro com CAG obtidas para a proporção de 70:30 (*M. oleifera*:PACI) (Figura 5.9), a eficiência global do sistema se manteve acima de 95% durante todo o tempo de filtração. Ainda, não foi evidenciada diferença estatística entre as eficiências globais dessa proporção com a de 60:40 (*M. oleifera*:PACI) ($p \approx 1,0$), o que permite indicar a utilização desse conjunto de técnicas para a clarificação de água com a presença desta cianobactéria. Além disso, as eficiências obtidas foram o suficiente para manter os parâmetros legislados no Brasil (cor, turbidez e microcistinas) dentro dos limites estipulados (BRASIL, 2011). Deste modo, é indicada a utilização conjunta de *M. oleifera* e PACI nas proporções de 70 e 30%, como a mais indicada para águas com as características semelhantes as utilizadas neste estudo.

5.4 CONCLUSÕES

- A adição de PACI ao coagulante salino a base de *M. oleifera* resultou em aumento da eficiência de remoção de todos os parâmetros avaliados. As maiores eficiências de remoção de turbidez e número de células ocorreu com a utilização da proporção 70:30 (*M. oleifera*:PACI), e de cor e COD na proporção 60:40 (*M. oleifera*:PACI). Entretanto, a aplicação apenas da etapa de C/F/FAD, em qualquer ensaio, não resultou em redução de cor e turbidez para os valores limites preconizados pela legislação brasileira.
- O emprego tanto de filtro de areia quanto do filtro com camada intermediária de CAG após C/F/FAD com a utilização de 70:30 (*M. oleifera*:PACI) proporcionou turbidez e cor remanescente em valores adequados para atender ao exigido pela legislação no Brasil.

- As diferenças entre o uso de filtro de areia comum e do filtro proposto com camada intermediária de CAG foram mais evidenciadas com relação à remoção dos metabólitos dissolvidos. A eficiência foi significativa apenas com o uso de CAG na filtração rápida, em ambos os conjuntos de coagulantes, e durante todo o período avaliado (com exceção de 2-MIB, para o tempo de 30 min e aplicação de coagulantes na proporção 60:40 de *M. oleifera*:PACI).
- A utilização de PACI em substituição de 30% do coagulante salino à base de *M. oleifera* em sistema de FAD seguida de filtração rápida em filtro de areia com camada intermediária de CAG se mostrou uma alternativa viável para a remoção de células de *M. aeruginosa* e dos metabólitos analisados.

Referências

AMAGLOH, F.K.; BENANG, A. Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification. **Afr. J. Agric. Res.**, v. 4, pp. 119-123, 2009.

AMARAL, L.A., ROSSI JÚNIOR, O.D., SOARES E BARROS, L.S., LORENZON, C.S., NUNES, A.P. **Tratamento alternativo da água utilizando extrato de semente de *Moringa oleifera* e radiação solar.** Arquivos do Instituto Biológico, Brasil, v. 73, n. 3, pp. 287-293, 2006.

AWWA, American Water Works Association (ed.). **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**, 5 ed., EUA, McGraw-Hill, 2000.

BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract. **J. Hazard. Mat.**, v. 164, pp. 713-719, 2009.

BERNHARDT, H.; CLASEN J. Flocculation of Micro-organisms. **J. Water SRT-Aqua**, v. 40, n. 2, pp. 7-17, 1991.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2.914 publicada em 14 de dezembro de 2011.** Diário Oficial da União, nº 239 – Seção 1, pág. 39-46, 2011.

CAMACHO, F.P.; STROHER, A.P.; MORETI, L.; SILVA, F.A.; WURZLER, G.T.; NISHI, L.; BERGAMASCO, R. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. **Exacta**, v. 5, n. 2, pp. 127-138. 2012.

CENTURIONE FILHO, P. L. **Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento.** 2002. 313 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CENTURIONE FILHO, P. L., DI BERNARDO, L. Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada. **Eng. Sanit. Amb.**, v. 8, pp. 39-44, 2003.

CHAPMAN, D; KIMSTACK, V. The selection of water quality variables In: **Water quality assessment**. London: Chapman & Hall Ltd., p. 51-117, 1992.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. E & FN SPON. London and New York. 1999.

CHOWDHURY, Z.; TRAVIGLIA, A.; CARTER, J.; BROWN, T., SUMMERS, R.S., CORWIN, C., ZEARLEY, T., THURMAN, M., FERRER, I., OLSON, J., THACKER, R., BARRON, P. **Cost-effective Regulatory Compliance with GAC Biofilters**. Water Research Foundation Report 4155, Denver, 2010.

COELHO, E.R.C.; DI BERNARDO, L. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 17, n. 3, pp. 269-276, 2012.

COOK, D.; NEWCOMBE, G. Comparison and modeling of the adsorption of two microcystin analogues onto powdered activated carbon. **Envir. Technol.**, v. 29, pp. 525-534, 2008.

COOK, D.; NEWCOMBE, G. Removal of microcystin variants with powdered activated carbon. **Water Sci. Technol. Water Supp.**, v.2, pp. 201-207, 2002.

COOK, D.; NEWCOMBE, G.; SZTAJNBOK, P. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. **Water Res.**, v. 35, n. 5, pp. 1325-1333, 2001.

DELGADO, L.F.; CHARLES, P.; GLUCINA, K; MORLAY, C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. **Sci. Total Envir.**, v. 435-436, pp. 509-525, 2012.

DIXON, M.B.; FALCONET, C.; HO, L.; CHOW, C.W.K. O'NEILL, B.K.; NEWCOMBE, G. Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated waters. **J. Hazard. Mat.**, v. 188, pp. 288-295, 2011.

DORF, R.C. **Technology, Humans, and Society**. San Diego: Academic Press, 500 p., 2001.

DRIKAS, M., CHOW, C.W.K., HOUSE, J., BURCH, M.D.. Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 93, n. 2, pp. 100-111, 2001.

DUGAN, N.R.; WILLIAMS, D.J. Cyanobacteria passage through drinking water filters during perturbation episodes as a function of cell morphology, coagulant and initial filter loading rate. **Harmful Algae**, v. 5, pp. 26-35, 2006.

EPA, United States Environmental Protection Agency, **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitate Softening Guidance Manual**. EPA 814-R-99-012, EUA, Office of Water (4607), 1999.

GALLÃO, I.M.; DAMASCENO, L.F.; BRITO, E.S. Avaliação química e estrutural da semente de Moringa. **Cienc. Agron.**, v. 37, pp. 106-109, 2006.

GARCÍA-VILLADA, L.; RICO, M.; ALTAMIRANO, M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, L.; LÓPEZ-RODAS, V.; COSTAS, E. Occurrence of copper resistant mutants in the toxic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*: characterisation and future implications in the use of copper sulphate as algacide. **Water Res.**, v. 38, n, 8, pp. 2207–2213, 2004.

GUSMÃO, P.T.R. **Utilização de filtração direta ascendente como pré-tratamento à filtração rápida descendente para tratamento de água para abastecimento**. 2001. 335 p. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo. São Carlos. 2001.

HAMID, S.H.A.; LANANAN, F.; DIN, W.N.S.; LAM, SS.; KHATOON, H.; ENDUT, A.; JUSOH, A. Harvesting microalgae, *Chlorellasp.* by bio-flocculation of Moringa oleifera seed derivatives from aquaculture wastewater phytoremediation. **Int. Biodeter. Biodegr.**, v. 95, pp. 270-275, 2014.

HANKINS, N.P.; LU, N.; HILAL, N. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. **Sep. Purif. Technol.**, v. 51, pp. 48-56, 2006.

HENDERSON, R., CHIPS, M., CORNWELL, N., HITCHINS, P., HOLDEN, B., HURLEY, S., PARSONS, S.A., WETHERILL, A., JEFFERSON, B. Experiences of algae in UK waters: a treatment perspective. **Water Envir. J.**, v. 22, n. 3, pp. 184-192, 2008b.

HENDERSON, R.K.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. Successful removal of algae through the control of zeta potential. **Sep. Sci. Technol.**, v. 43, pp. 1653-1666, 2008a.

HO, L.; LAMBLING, P., BUSTAMANTE, H., DUKER, P., NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Res.**, v. 45, pp. 2954-2964, 2011.

HOEGER, S.; HITZFELD, B.C.; DIETRICH, D.R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants. **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, v. 203, pp. 231-242, 2005.

HU, J.; MARTIN, A.; SHANG, R.; SIEGERS, W.; CORNELISSEN, E.; HEIJMAN, B.; RIETVELD, L. Anionic exchange for NOM removal and the effects on micropollutant adsorption competition on activated carbon. **Sep. Purif. Technol.**, v. 129, pp. 25-31, 2014.

JACANGELO, J.G.; DEMARCO, J.; OWEN, D.M.; RANDTKE, S.J. Selected processes for removing NOM: an overview. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 87, pp. 64-77, 1995.

JAHN, S.A.; MUSNAD, H.A.; BURGSTALLE, H. The tree that purifies water: cultivating multipurpose moringaceae in Sudan. **Unasyiva**, v. 38, n. 152, pp. 23-28, 1986.

JIANG, J., GRAHAM, N.J.D., HARWARD, C. Comparison of polyferric sulphate with other coagulants for the removal of algae-derived organic matter. **Water Sci. Technol.**, v. 27, n. 11, pp. 221-230, 1993.

JIANG, J.Q.; GRAHAM, N.J.D. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - a review. **Water SA**, v. 24, n. 3, pp. 237-244, 1998.

KENNEDY, A.M.; REINERT, A.M.; KNAPPE, D.R.U.; FERRER, I.; SUMMERS, R.S. Full- and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants **Water Res.**, v. 68, pp. 238-248, 2015.

KOPECKA, I.; PIVOKONSKY, M.; PIVOKONSKA, L.; HNATUKOVA, P.; SAFARIKOVA, J. Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. **Carbon**, v. 69, pp. 595-608, 2014.

KUMARI, P.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, M. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system. **Int. J. Mineral Proces.**, v. 78, n. 3, pp. 131-139, 2006.

LEE, J.; WALKER, H. Effect of process variables and natural organic matter on removal of microcystin-LR by PAC-UF. **Envir. Sci. Tech.**, v. 40, n. 23, pp. 7336-7342, 2006.

LENZ, G.F.; PERUÇO, J.D.T.; THOMAZINI, M.H.; ROCHA, E.M.S.; MOTTA, C.V.; ZARA, R.F. Ação de polímero natural, extraído do cacto mandacaru (*Cereus jamacaru*), no tratamento de água. III Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, **Anais**, 2011.

LI, Q.; SNOEYINK, V.; MARINAS, B., CAMPOS, C. Elucidating competitive adsorption mechanism of atrazine and NOM using model compounds. **Water Res.**, v. 37, n. 4, pp. 773-784, 2003.

LOO, S-L.; FANE, A.G.; KRANTZ, W.B.; LIM, T-T. Emergency water supply: A review of potential technologies and selection criteria. **Water Res.**, v. 46, pp. 3125-3151, 2012.

MA, X.; GAO, N.; CHEN, B.; LI, Q.; ZHANG, Q.; GU, G. Detection of geosmin and 2-methylisoborneol by liquid-liquid extraction-gas chromatograph mass spectrum (LLEGCMS) and solid phase extraction-gas chromatograph mass spectrum (SPEGCMS). **Front. Environ. Sci. Eng. in China**, v. 1, n. 3, pp. 286-291, 2007.

MADRONA, G.S., SERPELLONI, G.B., VIEIRA, A.M.S., NISHI, L., CARDOSO, K.C., BERGAMASCO, R. Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. **Water, Air & Soil Pol.**, v. 211, n. 4, pp. 409-415, 2010.

MATILAINEN, A.; VIENO, N.; TUHKANEN, T. Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal. **Envir. Int.**, v. 32, pp. 324 – 331, 2006.

MATSUI, Y.; YOSHIDA, T.; NAKAO, S.; KNAPPE, D.R.U.; MATSUSHITA, T. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. **Water Res.**, v. 46, pp. 4741-4789, 2012.

MIAO, H.F.; TAO, W.Y. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. **Sep. Purif. Technol.**, v. 66, pp. 187-193, 2009.

MOISANDER P.H.; OCHIAI M.; LINCOFF A. Nutrient limitation of *Microcystis aeruginosa* in northern California Klamath River reservoirs. **Harmful Algae**, v. 8, pp. 889-897. 2009.

MURPHY, C.; STACK, E.; KRIVELLO, S.; MCPARTLIN, D.A.; BYRNE, B.; GREEF, C.; LOCHHEAD, M.J.; HUSAR, G.; DEVLIN, S.; ELLIOTT, C.T.; O'KENNEDY, R.J. Detection of the cyanobacterial toxin, microcystin-LR, using a novel recombinant antibody-based optical-planar waveguide platform. **Biosen. Bioelec.**, v. 67, pp. 708-714, 2015.

NDABIGENGESERE A., NASARASIAH K.S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Res.**, v. 32, pp. 781-91, 1998.

NEWCOMBE, G. Charge vs porosity—some influences on the adsorption of natural organic matter by activated carbon. **Water Sci. Technol.**, v. 40, pp. 191-198, 1999.

NEWCOMBE, G., MORRISON, J., HEPPLWHITE, C., KNAPPE, D.R.U. In the (adsorption) competition between NOM and MIB, who is the winner, and why? **Water Sci. Technol. Water Supply**, v. 2, pp. 59-67, 2002.

NEWCOMBE, G.; DIXON, D. (eds.) **Interface Science in Drinking Water Treatment: Theory and Applications**. Amsterdam: Elsevier Ltd., 365p., 2006.

NISHI, L.; MADRONA, G.S.; FALAVIGNA-GUILHERME A.L.; VIEIRA, A.M.S.; ARAUJO, A.A.; AMBROSIO-UGRI, M.; BERGAMASCO, R. Cyanobacteria removal by coagulation/flocculation with seeds of the natural coagulant *Moringa oleifera* Lam. **Chem. Eng. Trans.**, v. 24, pp. 1129-1134. 2011.

OKUDA, T., BAES, A.U., NISHIJIMA, W., OKADA, M. Coagulation mechanism of salt solution - extracted active component in *Moringa olifera* seeds. **Water Res.**, v. 35, n. 3, pp. 830-834, 2001.

PACKHAM, R.F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 20, pp. 81-92, 1965.

PANTELIC, D.; SVIRCEV, Z.; SIMEUNOVIC, J.; VIDOVIC, M.; TRAJKOVIC, I. Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. **Chem.**, v. 91, pp. 421-441, 2013.

PETERSON, H.G.; HRUDEY, S.E.; CANTIN, I.A.; PERLEY, T.R.; KENEFICK, S.L. Physiological toxicity, cell membrane damage and the release of dissolved organic

carbon and geosmin by *Aphanizomenon flos-aquae* after exposure to water treatment chemicals. **Water Res.**, v. 29, n. 6, pp. 1515-1523, 1995.

PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHMIDT, W. Relevance of intra and extracellular cyanotoxins for water treatment. **Acta Hydrochim. Hydrobiol.**, v. 30, pp. 7-15, 2002.

PRITCHARD, M., CRAVEN, T., MKANDAWIRE, T., EDMONDSON, A.S., O'NEILL, J.G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. **Phys. Chem. Earth**, v. 35, pp. 798-805, 2010.

RAJALA, R.L.; PULKKANEN, M.; PESSI, M.; HEINONEN-TANSKI, H. Removal of microbes from municipal wastewater effluent by rapid sand filtration and subsequent UV irradiation. **Water Sci. Technol.**, v. 47, n. 3, pp. 157-162, 2003.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., BELTRÁN-HEREDIA, J., PERES, J. A. Improvement of the flocculation process in water treatment by using *Moringa oleifera* seeds extract. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 29, n. 03, pp. 495-501, 2012.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., GHEBREMICHAEL, K.A., BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single step and two step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Biores. Techn.**, v. 101, n. 15, pp. 6259-6261, 2010.

SHEN, Q.; ZHU, J.; CHENG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, Z.; XU, X. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation. **Desal.**, v. 271, n. 1-3, pp. 236-240, 2011

SILVA, D. **Dinâmica de populações de Microcystis (Cyanobacteria) em pesqueiros da Região Metropolitana de São Paulo, SP, Brasil.** 2005. 146 p. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente) – Instituto de Botânica de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, São Paulo. 2005.

SUMMERS, R.S., KIM, S.M., SHIMABUKU, K., CHAE, S.-H., CORWIN, C.J. Granular activated carbon adsorption of MIB in the presence of dissolved organic matter. **Water Res.**, v. 47, n. 10, pp. 3507-3513, 2013.

TAKAARA, T.; SANO, D.; KONNO, H.; OMURA, T. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. **Water Res.**, v. 41, pp. 1653-1658, 2007.

TEIXEIRA, M.R., ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part I: The key operating conditions. **Sep. Purif. Technol.**, v. 52, pp. 84-94, 2006b.

TEIXEIRA, M.R., ROSA, M.J. Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal. **Water Res.**, v. 40, pp. 3612-3620, 2006a.

TEIXEIRA, M.R.; CAMPINAS, M.; ROSA, M.J. Membrane technology for controlling cyanobacterial toxins in drinking water. Water Treatment and Reuse II, Engineering Conferences International. **Anais.** Tomar. 2007.

TEIXEIRA, M.R.; SOUSA, V.; ROSA, M.J. Investigating dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments. **Water Res.**, v. 44, pp. 3337-3344, 2010.

THOMPSON, T.; FAWELL, J.; KUNIKANE, S.; JACKSON, D.; APLEYARD, S.; CALLAN, P.; BARTRAM, J.; KINGSTON, P. **Chemical Safety of Drinking Water: Assessing Priorities for Risk Management**. Geneva: WHO, 160 p., 2007.

WANG, H., HO, L., LEWIS, D., BROOKES, J., NEWCOMBE, G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystins toxins. **Water Res.**, v. 41, pp. 4262-4270, 2007.

YANG, Z.; KONG, F. Formation of large colonies: a defense mechanism of *Microcystis aeruginosa* under continuous grazing pressure by flagellate *Ochromonas* sp. **J. Limnol.**, v. 71, pp. 61-66, 2012.

YANG, Z.L.; GAO, B.Y.; CAO, B.C.; XU, W.Y.; YUE, Q.Y. Effect of OH⁻/Al³⁺ ratio on the coagulation behavior and residual aluminum speciation of polyaluminum chloride (PAC) in surface water treatment. **Sep. Purif. Technol.**, v. 80, pp. 59-66, 2011.

YE, C.; WANG, D., SHI, B. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: role of electrostatic patch. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, v. 294, pp. 163-173, 2007.

YUHENG, W.; SHENGGUANG, Z.; NA, L.; YIXIN, W. Influences of various aluminum coagulants on algae floc structure, strength and flotation effect. **Proc. Envir. Sci.**, v. 8, pp. 75–80, 2011.

ZAT, M.; BENETTI, A.D. Remoção dos compostos odoríferos geosmina e 2-metilisoborneol de águas de abastecimento através de processos de aeração em cascata, dessorção por ar e nanofiltração. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.16, n.4, pp. 353-360, 2011.

6. CONCLUSÃO

Foi possível observar que a utilização de um extrato obtido a partir de sementes de *M. oleifera* Lam mostrou ser uma alternativa viável para o tratamento de água com a presença da cianobactéria *M. aeruginosa*, com eficiências otimizadas quando utilizada em conjunto com PACl.

Além deste fator, a extração do componente ativo das sementes mostrou ser importante para uma eficiência significativa de remoção de células de *M. aeruginosa*. A extração do coagulante com o CaCl_2 mostrou ser mais eficiente para a remoção da cianobactéria, provavelmente devido à formação de uma estrutura em rede com o coagulante à base de *M. oleifera*, capaz de adsorver o material presente no meio. A substituição de parte deste coagulante por PACl também resultou em aumento da eficiência de remoção de todos os parâmetros avaliados, porém, mesmo com essa adição, não foram obtidas eficiências de remoção de cor e turbidez o suficiente para atingir o disposto na legislação brasileira.

A aplicação de um filtro rápido de areia com camada intermediária de CAG, em substituição ao filtro de areia, mostrou-se capaz de remover tanto esses parâmetros quanto os metabólitos dissolvidos MC-LR_{eq}, 2-MIB e geosmina. Assim, a aplicação de *M. oleifera* e PACl na proporção de 70 e 30%, respectivamente, em tratamento composto de C/F/FAD seguido de filtração com filtro de camada intermediária de CAG é indicada como alternativa de tratamento convencional de água.

REFERÊNCIAS

- AMAGLOH, F.K.; BENANG, A. Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification. **Afr. J. Agric. Res.**, v. 4, pp. 119-123, 2009.
- AMARAL, L.A., ROSSI JÚNIOR, O.D., SOARES E BARROS, L.S., LORENZON, C.S., NUNES, A.P. **Tratamento alternativo da água utilizando extrato de semente de *Moringa oleifera* e radiação solar.** Arquivos do Instituto Biológico, Brasil, v. 73, n. 3, pp. 287-293, 2006.
- ANDERSON, D.; GLIBERT, P.; BURKHOLDER, J. Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. **Estuar. Coasts**, v. 25, pp. 704-726, 2002.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 21^oed. Washington, DC. 2005.
- ARAÚJO, A.P.M. **Avaliação operacional e caracterização do lodo gerado na indústria de água do litoral sul de Pernambuco.** 2006. 149 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco. 2006.
- AWWA, American Water Works Association (ed.). **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**, 5 ed., EUA, McGraw-Hill, 2000.
- AZEVEDO, S.M.F.O.; EVANS, W.R.; CARMICHAEL, W.W.; NAMIKOSHI, M. First report of microcystins from a brazilian isolate of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **J. Appl. Phycol.** v. 6, pp. 261-265. 1994.
- AZEVEDO, S.M.F.O.; BRANDÃO, C.C.S. **Cianobactérias tóxicas na água para consumo humano na saúde pública e processos de remoção na água para consumo humano.** FUNASA/MS. Brasília. 2003.
- AZEVEDO, S.M.F.O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCHIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R. S.; EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil. **Toxicol.**, n. 181-182, p. 441-446. 2002.
- BABLON, G.; BELLAMY, W.D.; BILLEN, G.; BOURBIGOT, M.M.; DANIEL, B.; ERB, F.; GOMELLA, C.; GORDON, G.; HARTEMANN, P.; JORET, J. C.; KNOCKE, W.; LANGLAIS, B.; LAPLANCHE, A.; LEGUBE, B.; LYKINS, B.; MARTIN, G.; MARTIN, N.; MONTIEL, A.; MORIN, M. F.; MILTNER, R. S.; PERRINE, D.; PRÉVOST, M.; RECKHOW, D.A.; SINGER, P.C.; SPROUL, O.J.; VENTRESQUE, C. **Practical Application of Ozone: Principles and Case Studies.** Ozone in Water Treatment Application and Engineering. AWWARF. 1991.
- BARATH, E.E. (Ed). **Water Treatment Plant Design.** 3 ed., Mc-Graw-Hill: Nova York, EUA, 1997.

BAR-ZEEV, E.; BELKIN, N.; LIBERMAN, B.; BERMAN, T.; BERMAN-FRANK, I. Rapid sand filtration pretreatment for SWRO: Microbial maturation dynamics and filtration efficiency of organic matter. **Desal.**, v. 286, pp. 120–130, 2012.

BAUER, M.J.; BUCHANAN, B.; COLBOURNE, J.; FOSTER, D.; GOODMAN, N.; KAY, A.; RACHWAL, A.; SANDERS, T. GAC Enhanced Slow Sand Filtration (GAC Sandwich) In: GRAHAM, N; COLLINS, R. **Advances in Slow Sand and Alternative Biological Filtration**. Chichester: John Wiley & Sons, cap. 4, p.223-232, 1996.

BELTRÁN-HEREDIA, J., SÁNCHEZ-MARTÍN, J. Removal of sodium lauryl sulphate by coagulation/flocculation with *Moringa oleifera* seed extract. **J. Hazard. Mat.**, v. 164, pp. 713-719, 2009.

BERNHARDT, H., SHELL, H., HOYER, O., LUSSE, B. Influence of algogenic organic substances on flocculation and filtration. **Water Inst. S. Afr.**, v. 1, pp. 41–57, 1991.

BERNHARDT, H.; CLASEN J. Flocculation of Micro-organisms. **J. Water SRT-Aqua**, v. 40, n. 2, pp. 7-17, 1991.

BONDELIND, M.; SASIC, S.; BERGDAHL, L. A model to estimate the size of aggregates formed in a Dissolved Air Flotation unit. **Appl. Math. Model.**, v. 37, n. 5, pp. 3036-3047, 2013.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Anal. Biochem.**, v. 72, pp. 248-254, 1976

BRANDÃO, C.C.S.; WIECHETEK, G.K.; DI BERNARDO, L.; GALVIS, C.G.; VERAS, L.R.V. Uso da Filtração em Múltiplas Etapas de tratamento de águas com elevado teor de algas. Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais**. Lima. 1998.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 2.914 publicada em 14 de dezembro de 2011**. Diário Oficial da União, nº 239 – Seção 1, pág. 39-46, 2011.

BRETT, M.T.; MULLER-NAVARRA, D.C.; BALLANTYNE, A.P.; RAVET, J.L.; GOLDMAN, C.R. Daphnia fatty acid composition reflects that of their diet. **Limnol. Oceanogr.**, v. 51, pp. 2428-2437, 2006.

BROOKES, J.D.; REGEL, R.; GANF, G.G. Changes in the photochemistry of *Microcystis aeruginosa* in response to light and mixing. **New Phytol.**, v. 158, pp. 151-164, 2002.

BRUCE, D.; WESTERHOFF, P.; BRAWLEY-CHESWORTH, A. Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. **J. Water Supply Res. Technol.**, v. 51, pp. 183–197, 2002.

CALIJURI, M. C; ALVES, M. S.; SANTOS, A. C. **Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais**. 1ª ed. Rima. São Paulo. 2006.

CAMACHO, F.P.; STROHER, A.P.; MORETI, L; SILVA, F.A.; WURZLER, G.T.; NISHI, L.; BERGAMASCO, R. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas

de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração. **E-xacta**, v. 5, n. 2, p. 127-138, 2012.

CAMPINAS, M.; VIEGAS, R.M.C.; ROSA, M.J. Modelling and understanding the competitive adsorption of microcystins and tannic acid. **Water Res.**, v. 47, pp. 5690-5699, 2013.

CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E.S.; MORAES, L.C.K. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. **Acta Sci. Tech.**, v. 30, n. 2, p. 193-198, 2008.

CARMICHAEL W.W. The toxins of cyanobacteria. **Sci. Amer.**, v. 270, pp. 64–70, 1994.

CARMICHAEL, W.W. **A world overview – one-hundred-twenty seven years of research on toxic cyanobacteria – where do we go from here?** In: HUDNELL, H.K. (Ed.), *Cyanobacterial Harmful Algal Blooms: State of the Science and Research Needs*. Springer, Nova York, pp. 105-125, 2008.

CARMICHAEL, W.W. **A status report on planktonic cyanobacteria (blue-green algae) and their toxins**. Ohio: EPA, 141 p., 1992a.

CARMICHAEL, W.W. Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins. **J. App. Bacter.**, v. 72, pp. 445-459, 1992b.

CARNEIRO, T.G.; LEITE, F. Cianobactérias e suas toxinas. **Rev. Anal.**, v. 32, pp. 36-41, 2007.

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

CENTURIONE FILHO, P. L. **Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento**. 2002. 313 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

CENTURIONE FILHO, P. L., DI BERNARDO, L. Procedimento para execução de ensaios de flotação/filtração em equipamento de bancada. **Eng. Sanit. Amb.**, v. 8, pp. 39-44, 2003.

CHAPMAN, D; KIMSTACK, V. The selection of water quality variables In: **Water quality assessment**. London: Chapman & Hall Ltd., p. 51-117, 1992.

CHELLAPPA, N.T.; COSTA, M.A.M. Dominant and co-existing species of Cyanobacteria from a Eutrophicated reservoir of Rio Grande do Norte State, Brazil. **Acta Oecol.**, v. 24, p. 3-10. 2003.

CHEN, J.J., YEH, H.H., TSENG, I. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal: pilot and bench scale tests. **Chem.**, v. 74, pp. 840–846, 2009.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management.** E & FN SPON. London and New York. 1999.

CHOWDHURY, Z.; TRAVIGLIA, A.; CARTER, J.; BROWN, T., SUMMERS, R.S., CORWIN, C., ZEARLEY, T., THURMAN, M., FERRER, I., OLSON, J., THACKER, R., BARRON, P. **Cost-effective Regulatory Compliance with GAC Biofilters.** Water Research Foundation Report 4155, Denver, 2010.

COELHO, E.R.C.; DI BERNARDO, L. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 17, n. 3, pp. 269-276, 2012.

COOK, D.; NEWCOMBE, G. Comparison and modeling of the adsorption of two microcystin analogues onto powdered activated carbon. **Envir. Technol.**, v. 29, pp. 525-534, 2008.

COOK, D.; NEWCOMBE, G. Removal of mycrocystin variants with powdered activated carbon. **Water Sci. Technol. Water Supp.**, v.2, pp. 201–207, 2002.

COOK, D.; NEWCOMBE, G.; SZTAJNBOK, P. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. **Water Res.**, v. 35, n. 5, pp. 1325-1333, 2001.

CORAL, L.A. **Remoção de cianobactérias e cianotoxinas em águas de abastecimento pela associação de flotação por ar dissolvido e nanofiltração.** 2009. 198 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina. 2009.

DALSASSO, R.L.; SENS, M.L. Filtração direta com pré-floculação e coagulação com sulfato de alumínio e hidroxiclreto de alumínio: estudo com água de manancial eutrofizado. **Eng. Sanit. Amb.**, v. 11, n. 3, p. 241-249. 2006.

DELGADO, L.F.; CHARLES, P.; GLUCINA, K; MORLAY, C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. **Sci. Total Envir.**, v. 435-436, pp. 509–525, 2012.

DI BERNARDO, L.; LUCA, S.J.; KURODA, E.K.; PEGORER, M.G.L. **Oxidação.** In: PADUA, V.L. (coord.). Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano. PROSAB, Belo Horizonte: SERMOGRAF, 504 p., 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** Editora Rima, 1 ed., v. 2. 2005.

DIXON, M.B.; FALCONET, C.; HO, L.; CHOW, C.W.K. O'NEILL, B.K.; NEWCOMBE, G. Removal of cyanobacterial metabolites by nanofiltration from two treated waters. **J. Hazard. Mat.**, v. 188, pp. 288–295, 2011.

DOMINGUES, A. L., PEREIRA FILHO, W., OLIVEIRA, M.A., WACHOLZ, F., CORAZZA, G., BARBIERI, D. W. Características espectrais de uma floração de

cianobactérias no Reservatório Rodolfo Costa e Silva – RS. XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Curitiba. **Anais**, pp. 8452-8460, 2011.

DORF, R.C. **Technology, Humans, and Society**. San Diego: Academic Press, 500 p., 2001.

DORIA, M.F. Factors influencing public perception of drinking water quality. **Water Pol.**, v. 12, n. 1, pp. 1-19, 2010.

DRIKAS, M., CHOW, C.W.K., HOUSE, J., BURCH, M.D. Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 93, n. 2, pp. 100–111, 2001.

DRIKAS, M.; DIXON, M.; MORRAN, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEEX pre-treatment. **Water Res.**, v. 43, n. 20, pp. 5151-5159, 2009.

DROGUI, P., DAGHRIR, R., SIMARD, M.C., SAUVAGEAU, C., BLAIS, J.F. Removal of microcystin-LR from spiked water using either activated carbon or anthracite as filter material. **Environ. Technol.**, v. 33, pp. 381-91, 2012.

DUARTE, M.A.C. **Tratamento de água para consumo humano de reservatório eutrofizado através de pré e interoxidação, adsorção em carvão ativado e dupla filtração**. 2011. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de Engenharia São Paulo, São Carlos, 2011.

DUGAN, N.R.; WILLIAMS, D.J. Cyanobacteria passage through drinking water filters during perturbation episodes as a function of cell morphology, coagulant and initial filter loading rate. **Harmful Algae**, v. 5, pp. 26–35, 2006.

EDZWALD, J. K. Algae, bubbles, coagulants and dissolved air flotation. **Water Sci. Technol.**, v. 27, n. 10, pp. 67-81. 1993.

EDZWALD, J.K., TOBIASON, J.E., UDDEN, C.T., KAMINSKI, G.S., DUNN, H.J., GALANT, P.B., KELLEY, M.B. Algae, bubbles, coagulants and dissolved air flotation. **J. Wat. Supp.**, v. 52, n. 1, pp. 243-258, 2003.

EPA, AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMERICANA. **Drinking Water Treatability Database**: Conventional Treatment. Last updated on 10/01/2015. Disponível em: <http://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/findTreatment.do>. Acesso em: 10/01/2015.

EPA, AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMERICANA. **Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitate Softening Guidance Manual**. EPA 814-R-99-012, EUA, Office of Water (4607), 1999.

FERREIRA FILHO, S. S.; WAELKENS, B. E. Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante uso do cloreto de polialumínio e sua disposição em estações de tratamento de esgotos. **Eng. San. Amb.**, v. 14, n. 3, pp. 317-326, 2009.

FERREIRA FILHO, S.S., MARCHETTO, M. Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico total e gosto e odor. **Eng. San. Amb.**, v.11, pp. 7-15, 2006.

FERREIRA FILHO, S.S.; MENDES, R.L.; SINELLI, P.H.; CIPRIANI, M.J.I.; FERNANDES, A.N. Aplicação de polímeros catiônicos em conjunto com coagulantes inorgânicos como auxiliares de coagulação para a otimização de estações de tratamento de água. 22 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais**. Joinville. 2003.

GALLÃO, I.M.; DAMASCENO, L.F.; BRITO, E.S. Avaliação química e estrutural da semente de Moringa. **Cienc. Agron.**, v. 37, pp. 106-109, 2006.

GARCIA, T.V. **Tratamento de água eutrofizada através da ozoflotação**. 2007. 134p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

GARCÍA-VILLADA, L.; RICO, M.; ALTAMIRANO, M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, L.; LÓPEZ-RODAS, V.; COSTAS, E. Occurrence of copper resistant mutants in the toxic cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*: characterisation and future implications in the use of copper sulphate as algacide. **Water Res.**, v. 38, n, 8, pp. 2207–2213, 2004.

GASSENSCHMIDT, U.; JANY, K.D.; TANSCHER, B.; NIEBERGALL, H. Isolation and characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. **Biochim. Biophys. Acta**, v. 1243, n. 3, pp. 477-481, 1995.

GHEBREMICHAEL, K.A.; GUNARUTNA, K.R.; HENRIKSON, H.; BRUMER, H.; DALHAMMOR, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. **Water Res.**, v. 39, pp. 2338-2344, 2005.

GRAHAM, M.R.; SUMMERS, R.S.; SIMPSON, M.R.; MACLEOD, B.W. Modeling equilibrium adsorption of 2-methylisoborneol and geosmin in natural waters. **Water Res.**, v. 34, n. 8, pp. 2291–2300, 2000.

GREENWALD, M.J.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S. A rapid kinetic dye test to predict the adsorption of 2-methylisoborneol onto granular activated carbons and to identify the influence of pore volume distributions. **Water Res.**, v. 68, pp. 784-792, 2015.

GUSMÃO, P.T.R. **Utilização de filtração direta ascendente como pré-tratamento à filtração rápida descendente para tratamento de água para abastecimento**. 2001. 335 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo. São Carlos. 2001.

HAARHOFF, J., CLEASBY, J.L. Direct filtration of *Chlorella* with cationic polymer. **J. Env. Eng.**, v. 115, n. 2, pp. 348-366, 1989.

HAMID, S.H.A.; LANANAN, F.; DIN, W.N.S.; LAM, SS.; KHATOON, H.; ENDUT, A.; JUSOH, A. Harvesting microalgae, *Chlorella* sp. by bio-flocculation of *Moringa oleifera* seed derivatives from aquaculture wastewater phytoremediation. **Int. Biodeter. Biodegr.**, v. 95, pp. 270-275, 2014.

HANKINS, N.P.; LU, N.; HILAL, N. Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. **Sep. Purif. Technol.**, v. 51, pp. 48–56, 2006.

HENDERSON, R., CHIPS, M., CORNWELL, N., HITCHINS, P., HOLDEN, B., HURLEY, S., PARSONS, S.A., WETHERILL, A., JEFFERSON, B. Experiences of algae in UK waters: a treatment perspective. **Water Envir. J.**, v. 22, n. 3, pp. 184-192, 2008b.

HENDERSON, R.K.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. Successful removal of algae through the control of zeta potential. **Sep. Sci. Technol.**, v. 43, pp. 1653-1666, 2008a.

HIMBERG, K., KEIJOLA, A-M., HIISVIRTA, L., PYYSALO, H., SIVONEN, K. The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. **Water Res.**, v. 23, pp. 979–984, 1989.

HO, L.; LAMBLING, P., BUSTAMANTE, H., DUKER, P., NEWCOMBE, G. Application of powdered activated carbon for the adsorption of cylindrospermopsin and microcystin toxins from drinking water supplies. **Water Res.**, v. 45, pp. 2954-2964, 2011.

HO, L.; SLYMAN, N.; KAEDING, U.; NEWCOMBE, G. Optimising PAC and chlorination practices for the cylindrospermopsin removal. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 100, n. 11, pp. 88–96, 2008.

HOEGER, S.; HITZFELD, B.C.; DIETRICH, D.R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plants. **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, v. 203, pp. 231-242, 2005.

HOEGER, S.J., SHAW, G., HITZFELD, B.C., DIETRICH, D.R. Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. **Toxicol.**, v. 43, pp. 639–649, 2004.

HOFFMANN, J.R.H. Removal of Microcystis toxins in water purification processes. **Water SA**, v. 2, pp. 58–60, 1976.

HU, J.; MARTIN, A.; SHANG, R.; SIEGERS, W.; CORNELISSEN, E.; HEIJMAN, B.; RIETVELD, L. Anionic exchange for NOM removal and the effects on micropollutant adsorption competition on activated carbon. **Sep. Purif. Technol.**, v. 129, pp. 25-31, 2014.

HUMPAGE, A. Toxin types, toxicokinetics and toxicodynamics. In: HUDNELL, H. K. (Ed.). **Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs**. New York: Springer Science, p. 383-416, 2008.

JACANGELO, J.G.; DEMARCO, J.; OWEN, D.M.; RANDTKE, S.J. Selected processes for removing NOM: an overview. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 87, pp. 64 – 77, 1995.

JAHN, S.A.A. Monitored water coagulation with Moringa seeds in village households. **GTZ: Gate**, pp. 40-41, 1989.

JAHN, S.A.; MUSNAD, H.A.; BURGSTALLE, H. The tree that purifies water: cultivating multipurpose moringaceae in Sudan. **UNASYLVA**, v. 38, n. 152, pp. 23-28, 1986.

JERRI, H.A.; ADOLFSSEN, K.J.; MCCULLOUGH, L.R.; VELEGOL, D.; VELEGOL, S.B. Antimicrobial sand via adsorption of cationic Moringa oleifera protein. **Langmuir**, v. 28, pp. 2262–2268, 2012.

JIANG, C.; WANG, R.; MA, W. The effect of magnetic nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* removal by a composite coagulant. **Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects**, v. 369, pp. 260–267, 2010.

JIANG, J., GRAHAM, N.J.D., HARWARD, C. Comparison of polyferric sulphate with other coagulants for the removal of algae-derived organic matter. **Water Sci. Technol.**, v. 27, n. 11, pp. 221-230, 1993.

JIANG, J.Q., GRAHAM, N.J.D. Enhanced coagulation using Al/Fe (III) coagulants: effect of coagulant chemistry on the removal of colour-causing NOM. **Env. Tech.**, v. 17, pp. 937-950, 1996.

JIANG, J.Q.; GRAHAM, N.J.D. Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorus removal by coagulation - a review. **Water SA**, v. 24, n. 3, pp. 237-244, 1998.

JÜTTNER, F.; WATSON, S.B. Biochemical and Ecological Control of Geosmin and 2-Methylisoborneol in Source Waters. **App. Environ. Microb.**, v. 73, n. 14, pp. 4395–4406. 2007.

KAWAMURA, S. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. **J. Am. Water Works Assoc.**, v. 83, n. 10, pp. 88-91, 1991.

KENNEDY, A.M.; REINERT, A.M.; KNAPPE, D.R.U.; FERRER, I.; SUMMERS, R.S. Full- and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants **Water Res.**, v. 68, pp. 238-248, 2015.

KOPECKA, I.; PIVOKONSKY, M.; PIVOKONSKA, L.; HNATUKOVA, P.; SAFARIKOVA, J. Adsorption of peptides produced by cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* onto granular activated carbon. **Carbon**, v. 69, pp. 595–608, 2014.

KUMARI, P.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, M. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system. **Int. J. Mineral Proces.**, v. 78, n. 3, pp. 131-139, 2006.

KWAAMBWA, H.M.; HELLSING, M.; RENNIE, A.R. Adsorption of a water treatment protein from *Moringa oleifera* seeds to a silicon oxide surface studied by neutron reflection. **Langmuir**, v. 26, n. 6, pp. 3902–3910, 2010.

LAGOS, P.E.D. **Fitoplâncton no reservatório Iraí-PR com ênfase em cianobactérias: variação sazonal em relação às variáveis ambientais**. 2009. 104

p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2009.

LEE, J.; WALKER, H. Effect of process variables and natural organic matter on removal of microcystin-LR by PAC-UF. **Envir. Sci. Tech.**, v. 40, n. 23, pp. 7336-7342, 2006.

LEHMAN, P.W.; TEH, S.J.; BOYER, G. L.; NOBRIGA, M. L.; BASS, E.; HOGLE, C. Initial impacts of *Microcystis aeruginosa* blooms on the aquatic food web in the San Francisco Estuary. **Hydrobiol. Int. J. Aquatic Sci.**, v. 637 n. 1, pp. 229-248. 2010.

LENZ, G.F.; PERUÇO, J.D.T.; THOMAZINI, M.H.; ROCHA, E.M.S.; MOTTA, C.V.; ZARA, R.F. Ação de polímero natural, extraído do cacto mandacaru (*Cereus jamacaru*), no tratamento de água. III Encontro de Divulgação Científica e Tecnológica, **Anais**, 2011.

LI, Q.; SNOEYINK, V.; MARINAS, B., CAMPOS, C. Elucidating competitive adsorption mechanism of atrazine and NOM using model compounds. **Water Res.**, v. 37, n. 4, pp. 773-784, 2003.

LILLIEHÖÖK, H. **Use of sand filtration on river water flocculated with *Moringa oleifera***. 2005. 27 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Luleå University of Technology. Luleå, Suécia. 2005.

LIM, S., JEON, W., LEE, J., LEE, K., KIM, N. Engineering properties of water/wastewater-treatment sludge modified by hydrated lime, fly ash and loess. **Water Res.**, v. 36, pp. 4177–4184, 2002.

LIN, T., CHENA, W., WANG, L. Particle properties in granular activated carbon filter during drinking water treatment. **J. Environ. Sci.**, v. 22, n. 5, pp. 681–688, 2010.

LO MONACO, P.A.V., MATOS, A.T., RIBEIRO, I.C.A., NASCIMENTO, F.S., SARMENTO, A.P. Utilização de extratos de sementes de moringa como agente coagulante no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias. **Ambi-Água**, v. 5, n. 3, pp. 222-231, 2010.

LOO, S-L.; FANE, A.G.; KRANTZ, W.B.; LIM, T-T. Emergency water supply: A review of potential technologies and selection criteria. **Water Res.**, v. 46, pp. 3125-3151, 2012.

LÜRLING, M.; BEEKMAN, W. Anti-cyanobacterial activity of *Moringa oleifera* seeds. **J. Appl. Phycol.**, v. 22. pp. 503–510, 2010.

LUZ, L.A.; SILVA, M.C.C.; FERREIRA, R.S.; SANTANA, L.A.; SILVA-LUCCA, R.A.; MENTELED, R.; OLIVA, M.L.V.; PAIVA, P.M.G.; COELHO, L.C.B.B. Structural characterization of coagulant *Moringa oleifera* Lectin and its effect on hemostatic parameters. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 58, pp. 31– 36, 2013.

MA, X.; GAO, N.; CHEN, B.; LI, Q.; ZHANG, Q.; GU, G. Detection of geosmin and 2-methylisoborneol by liquid-liquid extraction-gas chromatograph mass spectrum (LLEGCMS) and solid phase extraction-gas chromatograph mass spectrum (SPEGCMS). **Front. Environ. Sci. Eng. in China**, v. 1, n. 3, pp. 286-291, 2007.

MADRONA, G.S., SERPELLONI, G.B., VIEIRA, A.M.S., NISHI, L., CARDOSO, K.C., BERGAMASCO, R. Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. **Water, Air & Soil Pol.**, v. 211, n. 4, pp. 409-415, 2010.

MARTYN C.N., COGGON, D.N., INSKIP, H., LACEY, R.F., YOUNG, W.F. Aluminum concentrations in drinking water and risk of Alzheimer's disease. **Epidem.**, v. 8, pp. 281–286, 1997.

MATILAINEN, A.; VIENO, N.; TUHKANEN, T. Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal. **Envir. Int.**, v. 32, pp. 324 – 331, 2006.

MATSUI, Y.; YOSHIDA, T.; NAKAO, S.; KNAPPE, D.R.U.; MATSUSHITA, T. Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. **Water Res.**, v. 46, pp. 4741-4789, 2012.

MCQUAID, N.; ZAMYADI, A.; PRÉVOST, M.; BIRD, D.F.; DORNER, S. Use of in vivo phycocyanin fluorescence to monitor potential microcystin-producing cyanobacterial biovolume in a drinking water source. **J. Environ. Monit.**, v. 13, n. 2, pp. 455-463, 2011.

MIAO, H.F.; TAO, W.Y. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. **Sep. Purif. Technol.**, v. 66, pp. 187-193, 2009.

MOISANDER P.H.; OCHIAI M.; LINCOFF A. Nutrient limitation of *Microcystis aeruginosa* in northern California Klamath River reservoirs. **Harmful Algae**, v. 8, pp. 889-897. 2009.

MORAES, L.C.K. **Estudo da coagulação-ultrafiltração com o biopolímero quitosana para a produção de água potável.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

MURPHY, C.; STACK, E.; KRIVELLO, S.; MCPARTLIN, D.A.; BYRNE, B.; GREEF, C.; LOCHHEAD, M.J.; HUSAR, G.; DEVLIN, S.; ELLIOTT, C.T.; O'KENNEDY, R.J. Detection of the cyanobacterial toxin, microcystin-LR, using a novel recombinant antibody-based optical-planar waveguide platform. **Biosen. Bioelec.**, v. 67, pp. 708-714, 2015.

MUYIBI, S.; EVISON, L.M. Optimizing physical parameters affecting coagulation of turbid water with *Moringa oleifera* seeds. **Water Res.**, v. 29, n. 12, pp. 2689-2695, 1995.

NDABIGENGESERE A., NASARASIAH K.S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Res.**, v. 32, pp. 781-91, 1998.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.S.; TALBOT, B.G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid water using *Moringa oleifera*. **Water Res.**, v. 29, pp. 703-710, 1995.

NEWCOMBE, G. Charge vs porosity—some influences on the adsorption of natural organic matter (NOM) by activated carbon. **Water Sci. Technol.**, v. 40, pp. 191-198, 1999.

NEWCOMBE, G., MORRISON, J., HEPPLWHITE, C., KNAPPE, D.R.U. In the (adsorption) competition between NOM and MIB, who is the winner, and why? **Water Sci. Technol. Water Supply**, v. 2, pp. 59-67, 2002.

NEWCOMBE, G.; DIXON, D. (eds.) **Interface Science in Drinking Water Treatment: Theory and Applications**. Amsterdam: Elsevier Ltd., 365p., 2006.

NEWCOMBE, G.; MORRISON, J.; HEPPLWHITE, C. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterization of the system and NOM adsorption. **Carbon**, v. 40, pp. 2135-2146, 2002.

NISHI, L.; MADRONA, G.S.; FALAVIGNA-GUILHERME A.L.; VIEIRA, A.M.S.; ARAUJO, A.A.; AMBROSIO-UGRI, M.; BERGAMASCO, R. Cyanobacteria removal by coagulation/flocculation with seeds of the natural coagulant *Moringa oleifera* Lam. **Chem. Eng. Trans.**, v. 24, pp. 1129-1134. 2011.

OKUDA, T., BAES, A.U., NISHIJIMA, W., OKADA, M. Coagulation mechanism of salt solution - extracted active component in *Moringa oleifera* seeds. **Water Res.**, v. 35, n. 3, pp. 830-834, 2001.

OKUDA, T., BAES, A.U., NISHIJIMA, W., OKADA, M. Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. **Water Res.**, v. 33, n. 15, pp. 3373-3378, 1999.

OLIVEIRA, J.M.B. **Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e flotação: avaliação em escala de bancada**. 2005. 141 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília, Brasília. 2005.

OMETTO, F.; POZZA, C.; WHITTON, R.; SMYTH, B.; TORRES, A.G.; HENDERSON, R.K.; JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; VILLA, R. The impacts of replacing air bubbles with microspheres for the clarification of algae from low cell-density culture. **Water Res.**, v. 53, pp. 168-179, 2014.

PACKHAM, R.F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 20, pp. 81-92, 1965.

PAGE, T.G.; COLLINS, M.R.; BAUER, M.J.; RACHWAL, A.J. **NOM removals by “GAC sandwich” modification to slow sand filtration**. In: GRAHAM, N.; COLLINS, R. Advances in slow sand an alternative biological filtration. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 223-232, 1996.

PAIVA, P.M.G., COELHO, L.C.B.B. **Lectinas e antioxidante de sementes de *Moringa oleifera***. In: Potencialidades da *Moringa oleifera* Lam. São Cristóvão, v. 1, pp. 83-97, 2011.

PANTELIC, D.; SVIRCEV, Z.; SIMEUNOVIC, J.; VIDOVIC, M.; TRAJKOVIC, I. Cyanotoxins: Characteristics, production and degradation routes in drinking water treatment with reference to the situation in Serbia. **Chem.**, v. 91, pp. 421–441, 2013.

PARANÁ. IAP – INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ. **Monitoramento da qualidade das águas dos reservatórios do estado do Paraná, no período de 2005 a 2008**. Curitiba. 2009.

PETERSON, H.G.; HRUDEY, S.E.; CANTIN, I.A.; PERLEY, T.R.; KENEFICK, S.L. Physiological toxicity, cell membrane damage and the release of dissolved organic carbon and geosmin by *Aphanizomenon flos-aquae* after exposure to water treatment chemicals. **Water Res.**, v. 29, n. 6, pp. 1515-1523, 1995.

PIETSCH, J.; BORNMANN, K.; SCHMIDT, W. Relevance of intra and extracellular cyanotoxins for water treatment. **Acta Hydrochim. Hydrobiol.**, v. 30, pp. 7-15, 2002.

POUMAYE, N., MABINGUIA, J., LUTGEN, P., BIGAN, M. Contribution to the clarification of surface water from the *Moringa oleifera*: Case M'Poko River to Bangui, Central African Republic. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 90, pp. 2346–2352, 2012.

PRASAD, R.K. Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: Use of optimum response surface methodology. **J. Haz. Mat.**, v. 165, pp. 804–811, 2009.

PRITCHARD, M., CRAVEN, T., MKANDAWIRE, T., EDMONDSON, A.S., O'NEILL, J.G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. **Phys. Chem. Earth**, v. 35, pp. 798–805, 2010.

RAJALA, R.L.; PULKKANEN, M.; PESSI, M.; HEINONEN-TANSKI, H. Removal of microbes from municipal wastewater effluent by rapid sand filtration and subsequent UV irradiation. **Water Sci. Technol.**, v. 47, n. 3, pp. 157–162, 2003.

RAMOS, R.O. **Clarificação de água com turbidez baixa e cor moderada utilizando sementes de *Moringa oleifera***. 2005. 276 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

RICHTER, C.A. **Água: métodos e tecnologia de tratamento**. São Paulo, Blucher, 340 p., 2009.

RITTMANN, B., GANTZER, C.J., MONTIEL, A. **Biological treatment to control taste and odor compounds in drinking water treatment**. In: SUFFET, I.; MALLEVIALLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (Eds.), *Advances in Taste and Odor Treatment and Control*. AWWA Research Foundation, Denver, pp. 209–246, 1995.

RITTMANN, B.E.; TANG, Y.; MEYER, K.; BELLAMY, W.D.; NERENBERG, R. **Biological processes**. In: RANDTKE, S.J.; HORSELY, M.B.(ed.). *Water Treatment Plant Design*. 5 ed., AWWA, Denver, 2012.

RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.; CARVALHO, F.; ACEDO, B.; GIMENO, O. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. **J. Haz. Mat.**, v. B116, pp. 95-102. 2004.

ROBSON, B.J.; HAMILTON, D.P. Summer flow event induces a cyanobacterial bloom in a seasonal Western Australia estuary. **Mar. Fresh. Res.**, v. 54, pp. 139-151. 2004.

ROZAINYA, M.R.; HASIFA, M.; SYAFALNYB, P.; PUGANESHWARYA, A.A. Combination of Chitosan and Bentonite as Coagulant Agents in Dissolved Air Flotation. **APCBEE Proc.**, v. 10, pp. 229–234, 2014.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., BELTRÁN-HEREDIA, J., PERES, J. A. Improvement of the flocculation process in water treatment by using *Moringa oleifera* seeds extract. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 29, n. 03, pp. 495-501, 2012.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J., GHEBREMICHAEL, K.A., BELTRÁN-HEREDIA, J. Comparison of single step and two step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Biores. Techn.**, v. 101, n. 15, pp. 6259–6261, 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Acacia mearnsii de wild tannin-based flocculant in surface water treatment. **J. Wood Chem. Tech.**, v. 29, n. 2, pp. 119–135, 2009.

SANT'ANNA, C.L.; AZEVEDO, M.T. Contribution to the knowledge of potentially toxic Cyanobacteria from Brazil. **Nova Hedwigia**, v. 71, p. 359-385. 2000.

SANTIAGO, L.M. **Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada.** 2008. 183 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2008.

SANTOS, A.F.S.; LUZ, L.A.; ARGOLO, A.C.C.; TEIXEIRA, J.A.; PAIVA, P.M.G.; COELHO, L.C.B.B. Isolation of a seed coagulant *Moringa oleifera* lectin. **Proc. Biochem.**, v. 44, pp. 504–508, 2009.

SCHMIDT, W., WILLMITZER, H., BORNMANN, K., PIETSCH, J. Production of drinking water from raw water containing cyanobacteria-pilot plant studies for assessing the risk of microcystin breakthrough. **Environ. Toxicol.**, v. 17, n. 4, pp. 375-85, 2002.

SCHMIDT, W.; HAMBSCH, B.; PETZOLDT, H. Classification of algogenic organic matter concerning its contribution to the bacterial regrowth potential and by-products formation, **Water Sci. Technol.**, v. 37, n. 2, pp. 91–96, 1998.

SCHOENHALS, M. **Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola.** 2006. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina. 2006.

SCHOLZ, M.; HOSHINO, T.; JOHNSON, D.; RILEY, M.R.; CUELLO, J. Flocculation of wall-deficient cells of *Chlamydomonas reinhardtii* mutant cw15 by calcium and methanol. **Biom. Bioen.**, v. 35, 2011.

SELLNER, K.G., LACOUTURE, R.V., PARLISH, K.G. Effect of increasing salinity on a cyanobacteria bloom in Potomac River Estuary. **J. Plank. Res.**, v. 10, pp. 49-61, 1988.

SHARMA, V.K.; TRIANTIS, T.M.; ANTONIOU, M.G.; HE, X.; PELAEZ, M.; HAN, C.; SONG, W.; O'SHEA, K.E.; LA CRUZ, A.A.; KALOUDIS, T. HISKIA, A.; DIONYSIOU, D.D. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review. **Sep. Purif. Techn.**, v. 91, pp. 3–17, 2012.

SHEN, Q.; ZHU, J.; CHENG, L.; ZHANG, J.; ZHANG, Z.; XU, X. Enhanced algae removal by drinking water treatment of chlorination coupled with coagulation. **Desal.**, v. 271, n. 1–3, pp. 236-240, 2011

SILVA, D. **Dinâmica de populações de Microcystis (Cyanobacteria) em pesqueiros da Região Metropolitana de São Paulo, SP, Brasil.** 2005. 146 p. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente) – Instituto de Botânica de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, São Paulo. 2005.

SILVA, M.E.R.; AQUINO, M.D.; SANTOS, A.B. Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não-naturais. **Rev. Tecnol. Fort.**, v. 28, n. 2, pp. 178-190. 2007.

SIVONEN, K.; NIEMALÄ, S.I.; NIEMI, R.M.; LEPISTÖ, L.; LUOMA, T.H.; RÄSÄNEN, L.A. Toxic cyanobacteria (blue green algae) in Finnish fresh and coastal waters. **Hydrobiol.**, v. 190, pp. 267–275, 1990.

SNOEYINK, V.L., KIRISITS, M.J., PELEKANI, C. Adsorption of disinfection by-product precursors. In: Singer, P.C. (Ed.), **Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water.** Denver: AWWA, pp. 259–284, 1999.

SNYDER, S.A.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SEDLAK, D.L. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. **Environ. Eng. Sci.**, v. 20, pp. 449–469, 2003.

SUMMERS, R.S., KIM, S.M., SHIMABUKU, K., CHAE, S.-H., CORWIN, C.J. Granular activated carbon adsorption of MIB in the presence of dissolved organic matter. **Water Res.**, v. 47, n. 10, pp. 3507-3513, 2013.

TAKAARA, T.; SANO, D.; KONNO, H.; OMURA, T. Cellular proteins of *Microcystis aeruginosa* inhibiting coagulation with polyaluminum chloride. **Water Res.**, v. 41, pp. 1653– 1658, 2007.

TEIXEIRA, M.R., ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part II: The effect of water background organics. **Sep. Purif. Technol.**, v. 53, pp. 126–134, 2007.

TEIXEIRA, M.R.; ROSA, M.J. Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal. **Water Res.**, v. 40, pp. 3612-3620, 2006a.

TEIXEIRA, M.R.; ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part I: The key operating conditions. **Sep. Purif. Technol.**, v. 52, pp. 84–94, 2006b.

TEIXEIRA, M.R.; CAMPINAS, M.; ROSA, M.J. Membrane technology for controlling cyanobacterial toxins in drinking water. Water Treatment and Reuse II, Engineering Conferences International. **Anais**. Tomar. 2007.

TEIXEIRA, M.R.; SOUSA, V.; ROSA, M.J. Investigating dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments. **Water Res.**, v. 44, pp. 3337-3344, 2010.

THOMPSON, T.; FAWELL, J.; KUNIKANE, S.; JACKSON, D.; APLEYARD, S.; CALLAN, P.; BARTRAM, J.; KINGSTON, P. **Chemical Safety of Drinking Water: Assessing Priorities for Risk Management**. Geneva: World Health Organization. 160 p. 2007

TUNG, S.C.; LIN, T.F.; YANG, F.C.; LIU, C.L. Seasonal change and correlation with environmental parameters for 2-MIB in Feng-Shen Reservoir, Taiwan, **Environ. Monit. Assess.**, v. 145, n. 1–3, pp. 407–416, 2008.

UENO, Y.; NAGATA, S.; TSUTSUMI, T.; HASEGAWA, A.; WATANABE, M.F.; PARK, H.D.; CHEN, G.C.; CHEN, G.; YU, S.Z. Detection of microcystins, a blue-green algal hepatotoxin, in drinking water sampled in Haimen and Fusui, endemic areas of primary liver cancer in China, by highly sensitive immunoassay. **J. Carcinog.**, v. 17, pp. 1317–1321, 1996.

VAN CRAENENBROECK, W.; VAN DEN BOGAERT, J.; CEULEMANS, J. The use of dissolved air flotation for the removal of algae-the Antwerp experience. **Water Supp.**, v. 11, pp. 123-134, 1993.

VASCONCELOS, V.M.; SIVONEN, K.; EVANS, W.R.; CARMICHAEL, W.W.; NAMIKOSHI, M. Hepatotoxic microcystin diversity in cyanobacterial blooms collected in Portuguese freshwaters. **Water Res.**, v. 30, pp. 2377-2384, 1996.

VAZ, L.G.L.; KLEN, M.R.F.; VEIT, M.T.; SILVA, E.A.; BARBIERO, T.A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Ecl. Quím.**, v. 35, n. 4, pp. 45-54, 2010.

VELTEN, S.; HAMMES, F.; BOLLER, M.; EGLI, T. Rapid and direct estimation of active biomass on granular activate carbon through adenosine tri-phosphate (ATP) determination. **Water Res.**, v. 41, n. 9, pp. 1973-1983, 2007.

VERSPAGEN, J.M.H.; SNELDER, E.O.F.M.; VISSER, P.M.; JÖHNK, K.D.; IBELINGS, B.W.; MUR, L.R.; HUISMAN, J. Benthic–pelagic coupling in the population dynamics of the harmful cyanobacterium *Microcystis*. **Freshwat. Biol.**, v. 50, pp. 854-867, 2005.

VITOLA, C.R.R.; YUNES, J.S.; FARIA, S.M.S.; MARQUES, G.S.; PIERIN, C.E. Estudo da migração vertical diária das Cianobactérias na represa do Iraí e avaliação das Cianotoxinas. IV Seminário do Projeto Interdisciplinar sobre Eutrofização de Águas de Abastecimento Público na Bacia do Altíssimo Iguaçu. **Anais**. Curitiba. 2003.

VLASKI, A., VAN BREEMEN, A.N., ALAERTS, G.J. Optimisation of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation. **J. Water Supply: Res. Techn. AQUA**, v. 45, n. 5, pp. 253-261, 1996.

VON SPERLING, E.; FERREIRA, A.C.S.; GOMES, L.N.L. Comparative eutrophication development in two Brazilian water supply reservoirs with respect to nutrient concentrations and bacteria growth. **Desal.**, v. 226, pp. 169–174, 2008.

WANG, H., HO, L., LEWIS, D.M., BROOKES, J.D., NEWCOMBE, G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Res.**, v. 41, n. 18, pp. 4262–4270, 2007.

WATSON, S.B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or byproducts? A review of their biological activity. **Phycol.**, v. 42, n. 4, pp. 332–350, 2003.

WU, C.D.; XU, X.J.; LIANG, J.L.; WANG, Q.; DONG, Q.; LIANG, W.L. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite. **Desal.**, v. 279, pp. 140–145. 2011.

XAGORARAKI, I. Fate of pharmaceuticals during water chlorination. In: **Water Quality Technology Conference**. AWWA, Charlotte, 2007.

YAMAMURA, V.D. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Maringá. **Anais**. p. 15-17. 2009.

YAN, Q., JIANG, Z., YANG, S., DENG, W., HAN, L. Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant. **Arch. Biochem. Biophys**, v. 442, pp. 72-81, 2005.

YANG, Z.; KONG, F. Formation of large colonies: a defense mechanism of *Microcystis aeruginosa* under continuous grazing pressure by flagellate *Ochromonas* sp. **J. Limnol.**, v. 71, pp. 61-66, 2012.

YANG, Z.L.; GAO, B.Y.; CAO, B.C.; XU, W.Y.; YUE, Q.Y. Effect of OH⁻/Al³⁺ ratio on the coagulation behavior and residual aluminum speciation of polyaluminum chloride (PAC) in surface water treatment. **Sep. Purif. Technol.**, v. 80, pp. 59-66, 2011.

YE, C.; WANG, D., SHI, B. Alkalinity effect of coagulation with polyaluminum chlorides: role of electrostatic patch. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, v. 294, pp. 163-173, 2007.

YEH, H.H.; TSENG, I-C.; KAO, S.H.; LAI, W.L.; CHEN, J.J.; WANG, G.T.; LIN, S.H. Comparison of the finished water quality among an integrated membrane

process, conventional and other advanced treatment processes. **Desal.**, v. 131, pp. 237-244, 2000.

YU, J.; YANG, M.; LIN, T.-F.; GUO, Z.; ZHANG, Y.; GU, J.; ZHANG, S. Effects of surface characteristics of activated carbon on the adsorption of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin from natural water. **Sep. Purif. Technol.**, v. 56, n. 3, pp. 363-370, 2007.

YUHENG, W.; SHENGGUANG, Z.; NA, L.; YIXIN, W. Influences of various aluminum coagulants on algae floc structure, strength and flotation effect. **Proc. Envir. Sci.**, v. 8, pp. 75–80, 2011.

ZABLONSKY, J.R. **Avaliação da remoção de cianobactérias e cianotoxinas de ambientes eutrofizados por coagulação e membranas filtrantes.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2012.

ZAMYADI, A., MACLEOD, S.L., FAN, Y., MCQUAID, N., DORNER, S., SAUVÉ, S., PRÉVOST, M. Toxic cyanobacterial breakthrough and accumulation in a drinking water plant: A monitoring and treatment challenge. **Water Res.**, v. 46, pp. 1511-1523, 2012.

ZAT, M.; BENETTI, A.D. Remoção dos compostos odoríferos geosmina e 2-metilisoborneol de águas de abastecimento através de processos de aeração em cascata, dessorção por ar e nanofiltração. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.16, n.4, pp. 353-360, 2011.

ZEGURA, B.; ZAJC, I.; LAH, T.T.; FILIPIC, M. Patterns of microcystin-LR induced alteration of the expression of genes involved in response to DNA damage and apoptosis. **Toxicon**, v. 51, pp. 615–623, 2008.

ZHANG, K.; GAO, N.; DENG, Y.; SHUI, M.; TANG, Y. Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyl trisulfide and β -cyclocitral. **Desal.**, v. 266, pp. 231–237, 2011b.

ZHANG, Y.; GHADOUANI, A.; PREPAS, E.E.; PINEL-ALLOUL, B.; REEDYK, S.; CHAMBERS, P.A.; ROBARTS, R.D.; METHOT, G.; RAIK, A.; HOLST, M. Response of plankton communities to whole-lake Ca(OH)₂ and CaCO₃ additions in eutrophic hardwater lakes. **Freshwater Biol.**, v. 46, pp. 1105–1119, 2001.

ZHANG, Y.; TIAN, J.; NAN, J.; GAO, S.-S.; LIANG, H.; WANG, M.; LI, G. Effect of PAC addition on immersed ultrafiltration for the treatment of algal-rich water. **J. Hazard. Mat.**, v. 186, pp. 1415–1424, 2011a.

ZOSCHKE, K.; ENGEL, C.; BÖRNICK, H.; WORCH, E. Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: Influence of NOM and process modelling. **Water Res.**, v. 45, pp. 4544-4550, 2011.