



ISSN: 1984-3151

REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PELA ASSOCIAÇÃO DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO E NANOFILTRAÇÃO

REMOVAL OF CYANOBACTERIA AND CYANOTOXINS IN DRINKING WATER BY ASSOCIATION DISSOLVED AIR FLOTATION AND NANOFILTRATION

**Franciele Pereira Camacho¹; Ana Paula Stroher²; Livia Moreti³; Fernando Alves da Silva⁴;
Gleicielle Tozzi Wurzler⁵, Leticia Nishi⁶; Rosangela Bergamasco⁷;**

- 1 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2012. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR.franciele_camacho@hotmail.com.
- 2 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2010. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. ana_stroher@hotmail.com.
- 3 Graduação em Ciências Biológicas. Universidade Estadual de Maringá, 2012. li.moreti@hotmail.com.
- 4 Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2012. fernando.aseq@hotmail.com.
- 5 Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2012. gleicytw@hotmail.com.
- 6 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2011.leticianishi@hotmail.com.
- 7 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 1984. Professora da Universidade Estadual de Maringá, PR. rosangela@deq.uem.br.

Recebido em: 20/10/2012 - Aprovado em: 13/11/2012 - Disponibilizado em: 30/11/2011

RESUMO: O aumento nas ocorrências e a preocupação com a potencialidade das toxinas produzidas pelas cianobactérias remetem a estudos que sejam eficazes na remoção destes compostos no tratamento de água. Neste sentido, a flotação por ar dissolvido se destaca como um processo eficiente na remoção de células intactas de cianobactérias, de forma a reduzir a potencialidade de liberação de toxinas para a água tratada. A nanofiltração se apresenta como tecnologia eficaz na remoção de cianotoxinas e, por este motivo, a associação destes processos com coagulantes naturais, como a *Moringa oleifera* Lam, foi adotada como objetivo do estudo. Para os ensaios, foi preparada uma "água sintética", utilizando-se água deionizada e posterior contaminação com culturas de células do gênero *Microcystis* sp para obter turbidez na faixa de 50 - 450 NTU. O processo de coagulação/floculação foi realizado com a extração do coagulante natural *Moringa oleifera* Lam em solução salina NaCl (1M) com posterior flotação no equipamento "Floteste". A partir desta etapa, procurou-se avaliar a remoção da microcistina, utilizando as membranas NF-90 e NF-270. O desempenho do sistema de tratamento como um todo foi avaliado a partir dos parâmetros físico-químicos (cor, turbidez e pH) e microbiológicos (cianobactérias e cianotoxinas).

PALAVRAS-CHAVE: *Moringa oleifera* Lam. Nanofiltração. Cianobactéria.

ABSTRACT: The increase in concern over the occurrence and potential of toxins produced by cyanobacteria refer to studies which are effective in removing these compounds in water treatment. In this regard, dissolved air flotation stands as an efficient process for the removal of intact cells of cyanobacteria, in order to reduce the potential for release of toxins into the water treated. The nanofiltration technology appears as effective in removing cyanotoxins and, therefore, the association of coagulants with natural processes, such as *Moringa oleifera* Lam, having been

adopted as the objective of the study. For the tests was prepared a "synthetic water", using deionized water and subsequent contamination of the cell culture for gender *Microcystis* sp turbidity ranging from 50 to 450 NTU. The process of coagulation / flocculation was carried out with the extraction of natural coagulant *Moringa oleifera* Lam in saline solution (1M) with the subsequent flotation device "Floteste." From this step, we sought to evaluate the removal of microcystins using membranes NF-90 and NF-270. The performance of the treatment system as a whole was evaluated from the physico-chemical parameters (color, turbidity and pH) and microbiological (cyanobacteria and cyanotoxins).

KEYWORDS: *Moringa oleifera* Lam Coagulation. Nanofiltration. *Cyanobacterium*.

1 INTRODUÇÃO

As florações de cianobactérias têm sido relatadas em todo mundo, inclusive no Brasil, onde a presença destes organismos em ambientes aquáticos tem se intensificado. Além de proporcionar sabor e odor indesejáveis à água, a elevada presença de cianobactérias induz a problemas operacionais nos sistemas de tratamento de água, devido às características de fluuabilidade desses organismos, que são carregados para os filtros, obstruindo-os e reduzindo a eficiência do sistema. Entretanto, a principal preocupação em relação ao aumento da ocorrência de florações de cianobactérias está relacionada à capacidade de algumas espécies em produzir e liberar para o meio cianotoxinas, que podem afetar a saúde humana e de animais, repercutindo em um grave problema de saúde pública.

De acordo com Zagatto (1997), espécies do gênero *Microcystis* têm sido responsáveis por mais de 65% dos casos de intoxicação de seres humanos e de animais. Esse gênero de cianobactéria é capaz de produzir a cianotoxina microcistina, que tem ação hepatotóxica. No Brasil, as espécies *Microcystis aeruginosa*, *Microcystis panniformis* e *Microcystis protocystis* são bastante comuns e estão associadas às mais frequentes florações.

Estudos mostram que o principal alvo desta toxina é o fígado, mas outros órgãos, como o timo, rins e coração também são afetados. Adicionalmente, foi demonstrado que elas produzem efeitos genotóxicos,

induzindo à quebra da fita de DNA e outros danos nos cromossomos (FALCONER, 1996).

Os dois casos conhecidos de intoxicação por microcistinas que causaram mortes humanas ocorreram no Brasil. Uma floração de *Anabaena* e *Microcystis* na represa de Itaparica (Bahia) foi a provável responsável por 2000 casos de gastroenterite, resultando em 88 mortes, a maioria crianças (TEIXEIRA; ROSA, 1993). Outro caso trágico ocorreu em fevereiro de 1996, quando 52 pacientes de uma clínica de hemodiálise em Caruaru (Pernambuco - Brasil) morreram com sintomas de hepatotoxicose após receberem água contaminada com microcistina durante tratamento rotineiro de hemodiálise (JOCHIMSEN *et al.*, 1998; AZEVEDO *et al.*, 2002). Esses incidentes serviram como um alerta para a comunidade científica e autoridades de saúde e contribuiu para a inclusão das cianotoxinas no padrão de potabilidade brasileira.

O tratamento de água convencional é predominante no Brasil tanto em relação ao número de unidades de tratamento, quanto ao volume de água tratada. Segundo a literatura, esse tratamento não é eficiente para remover cianotoxinas, podendo resultar em um agravamento do risco à saúde em função da ação do coagulante químico sobre a célula, que pode provocar lise celular, e, portanto, a liberação de toxinas. Assim, a necessidade de processos avançados que permitam a remoção dos referidos organismos e, conseqüentemente, das cianotoxinas por estes produzidos, é evidente.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de remoção de células de *M. protocystis* por meio de em prego da sedimentação e da flotação por ar dissolvido, utilizando a *Moringa oleifera* como coagulante natural, seguido de nanofiltração para remoção de células de cianobactérias e cianotoxinas, visando obter água dentro do limite da legislação.

2 METODOLOGIA

Para a realização dos ensaios, foi utilizada uma água sintética (água deionizada com inóculo de células do gênero *Microcystis* sp) para obter turbidez na faixa de 50 – 450 NTU.

Cultivo: a espécie *Microcystis protocystis* (HBRF01) foi fornecida pelo laboratório de hidrobiologia da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA/MG), a partir de isolamento de cepas da represa de Furnas- MG. O meio de cultivo utilizado para o crescimento da *M. protocystis* foi o ASM-1, que é um meio composto por apenas substâncias inorgânicas (GIBSON; SMITH, 1982). As salas de cultivos das células de *Microcystis protocystis* foram mantidas sob condições de máxima assepsia, temperatura controlada em torno de 24°C sob lâmpadas fluorescentes (Philips TLT 20 W/75 S cool) com foto-período de 12 horas.

Foram produzidos mais de 30 litros de cultivo para cada ensaio. No intuito de aumentar o volume do cultivo, fez-se a repicagem do cultivo a cada 15 dias, pois é quando atinge a fase de crescimento exponencial desta espécie. A proporção utilizada na repicagem é de uma parte de célula para nove partes de meio de cultura novo.

Devido ao grande volume de cultivo, a aeração passou a ser contínua, no intuito de conservar as células em suspensão e fornecer oxigênio em quantidade suficiente para mantê-las sadias.

A concentração de 10^6 cel/mL foi escolhida, baseando-se no fato desse valor ser representativo de uma floração e ser comumente empregado em trabalhos que visam avaliar a remoção de células de cianobactérias (CHOW *et al.*, 1999).

O aumento da biomassa celular foi monitorado pela densidade óptica a 750 nm em espectrofotômetro e, para a análise quantitativa, foi empregado o método de Utermöhl, desenvolvido em 1958, segundo a metodologia previamente descrita por Lund e Kipling (1958), que envolve a contagem de organismos sedimentados em uma câmara especial, por meio de microscópio invertido.

Obtenção de cianotoxinas: a partir da cultura de células de *M. protocystis*, realizada como descrito acima, foi determinada a concentração de cianotoxina (microcistina). Para obtê-la, a cultura foi liofilizada até obter pelo menos 0,5 gramas de peso seco. Depois foi realizada uma extração com metanol 75%. Posteriormente, realizou-se a filtração em um filtro seringa (0,45 micra) e, então a microcistina foi quantificada por kit de imunoenensaio ELISA (*Enzyme linked immunosorbent assay*), que compreende um kit de tubos para a análise quantitativa de microcistina na água. Neste ensaio, os anticorpos policlonais ligam-se às microcistinas e ao conjugado microcistina-enzima. As microcistinas na amostragem competem com o conjugado pelos mesmos anticorpos de ligação. Desta forma, pretende-se atingir uma faixa ampla de detecção destes compostos.

Parâmetros físico-químicos: além da concentração de células e de microcistina, foram analisados alguns parâmetros físico-químicos, como cor, turbidez e pH.

A cor foi medida em espectrofotômetro HACH DR/2010, por método de comparação visual com padrão de cobalto-platina, segundo procedimento recomendado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

A turbidez foi determinada em Turbidímetro (HACH, 2100P), segundo procedimento recomendado pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

O pH foi determinado utilizando um pH-metro Digimed DM-2, conforme metodologia descrita no manual do aparelho.

Ensaio de Coagulação e Floculação: a solução de coagulante foi preparada utilizando-se 1g das sementes de moringa (MO) descascadas e trituradas no liquidificador em 100 mL de solução salina de NaCl a 1M. Após trituração, a solução foi agitada por 30 min e filtrada a vácuo. A partir dessa solução foram usados 12 níveis de concentração com variação de: 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, 150 mg/L, 175 mg/L, 200 mg/L, 225 mg/L, 250 mg/L, 275 mg/L e 300 mg/L.

Na obtenção da concentração ótima do coagulante, os testes de coagulação/floculação foram conduzidos em um equipamento Jar-Test simple, Nova Ética – modelo 218 LDB de seis provas, com regulador de rotação das hastas misturadoras. As condições experimentais para o processo de coagulação/floculação foram: gradiente de mistura rápida (100 rpm), tempo de mistura rápida (3 min), gradiente de mistura lenta (10 rpm), tempo de mistura lenta (15 min) (MADRONA *et al.*, 2010).

Flotação por ar dissolvido: depois de determinada a concentração ótima de coagulante, os ensaios de coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido foram realizados em um equipamento chamado “Floteste” (Nova Ética – modelo 218/3), constituído por uma câmara de pressurização e três jarros em acrílico. A base de cada jarro é composta por duas placas em acrílico, espaçadas em 5 cm, tendo-se na placa inferior canais que permitem a condução e distribuição da água previamente saturada com maior rapidez, preenchendo o espaço abaixo da placa superior que contém cerca de 121 orifícios de 2 mm

de diâmetro cada, espaçados em 10 mm, e que proporcionam perda de carga suficiente para que ocorra a distribuição da água saturada. O ponto de coleta da amostra situa-se a 12 cm de altura acima da base do jarro. A câmara de pressurização apresenta capacidade útil para 2 litros de água, sendo a saturação da mesma resultante da inserção de ar proveniente de um compressor de ar externo ao laboratório. A parte superior da câmara é dotada de válvula reguladora de pressão com filtro, registros de agulha para ajuste fino da pressão na câmara e manômetro, dentre outros itens. A base da câmara possui três registros de esfera com funções específicas: regular a entrada de água clarificada na câmara, a entrada de ar e a saída da água saturada para os jarros. Os parâmetros operacionais utilizados foram tempo de saturação ($T_{sat} = 8$ min), pressão de saturação ($P_{sat} = 5$ bar), taxa de recirculação $R = 8\%$. (RIBAU TEIXEIRA; ROSA, 2006).

Nanofiltração: após a otimização dos processos de coagulação/floculação/flotação por ar dissolvido, foi utilizada a nanofiltração com membranas planas de poliamida, NF-270 e NF-90, com porosidades médias de 0,001 e 0,01 μm , na pressão 10 Bar.

O módulo de filtração apresenta as seguintes características: aço inoxidável, com capacidade volumétrica igual a 5 L, operando em fluxo perpendicular e sobre diferentes pressões. No equipamento a membrana foi disposta entre duas telas metálicas e comprimida. A tela superior encontra-se na parte interna do corpo do dispositivo e serve como suporte para a barra metálica, que tem como função evitar a deposição de materiais suspensos sobre a membrana, o que pode reduzir o fluxo permeado e o tempo de vida útil da membrana. A área de filtração da membrana é calculada em função do número de orifícios existentes na tela metálica inferior e da área individual de cada orifício.

Análise estatística: para avaliar a dosagem ótima de coagulante, os resultados obtidos nos ensaios de coagulação/floculação foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) através do programa STATISTICA versão 6.0/2000, utilizando o teste F. A influência das variáveis sobre as respostas desejadas, ou seja, a possível interação estatística entre a densidade celular e a dosagem do coagulante moringa com os parâmetros medidos (cor, turbidez, células de cianobactérias e pH) foi avaliada e as dosagens ótimas dos coagulantes foram determinadas. Para esta análise estatística, valores com 95% de confiança foram considerados significativos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a 3 apresentam a porcentagem de remoção de cianobactéria, cor e turbidez, respectivamente, para as diferentes concentrações de solução coagulante moringa (MO), utilizadas no processo de coagulação/floculação para as diferentes condições de turbidez inicial.

De acordo com os resultados obtidos, pôde-se observar que a remoção de células de cianobactéria (Figura 1) foi maior na concentração de 175 mg/L, em turbidez mais baixas (50, 150 e 250 NTU), com uma média de remoção de 92%, 95,6% e 65,7%, respectivamente. Para turbidez inicial de 350 e 450 NTU, as melhores remoções de cianobactéria foram para concentração de 50 mg/L, com uma média de remoção de 57,3% e 77%, respectivamente.

A eficiência da coagulação na remoção de cianobactéria pode ser influenciada por diversos fatores, como o tamanho e a forma da cianobactéria, a composição da parede celular e a presença ou ausência de bainha de mucilagem, entre outros. Conforme Benhardt e Clasen (1991), a remoção de cianobactérias por coagulação/floculação é governada

pelos mesmos princípios aplicados à remoção de partículas coloidais e em suspensão.

Cianobactérias que apresentam estruturas mais ou menos esféricas e com superfície suave podem ser desestabilizadas pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas (HENDERSON; PARSONS; JEFFERSON, 2010), como é o caso das cianobactérias tratadas neste estudo.

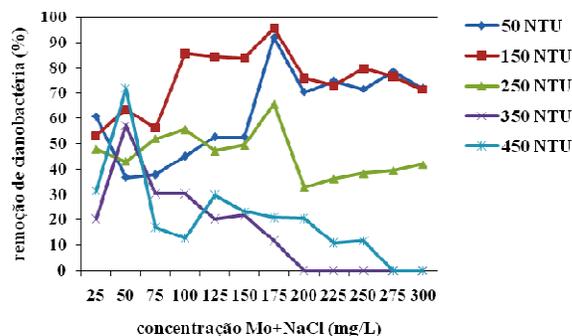


Figura 1 - Porcentagem de remoção de células de cianobactérias para as diferentes concentrações de solução coagulante, utilizando extração com NaCl 1M para os diferentes valores de turbidez inicial avaliados.

A Figura 2 apresenta as melhores remoções de turbidez para as diferentes concentrações de solução coagulante, utilizadas no processo de coagulação/floculação para os variados valores de turbidez inicial. Observa-se, que os valores obtidos da remoção da turbidez ficaram próximos dos encontrados para a remoção de cianobactéria (Figura 1). As melhores concentrações de coagulante encontradas foram 77,3% (50 NTU), 94% (150 NTU) e 66% (250 NTU) e menores remoções para as águas com alta turbidez encontraram-se na faixa de 35 a 39%. O comportamento para remoção da cor (Figura 3) foi semelhante ao da remoção da turbidez, com valores de 80% (50 NTU), 91% (150 NTU) e 63% (250 NTU). E para 350 e 450 NTU >27%.

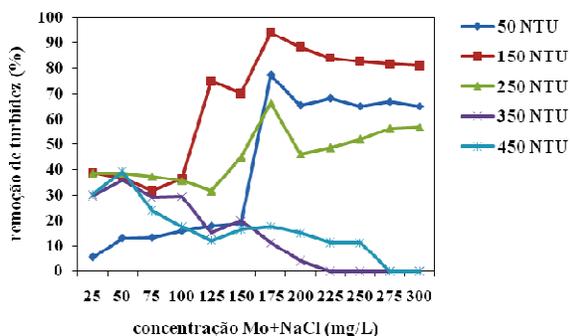


Figura 2 - Porcentagem de remoção de turbidez para as diferentes concentrações de solução coagulante, utilizando extração com NaCl 1 M para os diferentes valores de turbidez inicial avaliados.

Um fator ambiental que coordena o desenvolvimento das cianobactérias é o pH. Seu crescimento máximo ocorre em habitats com pH variando de 7,5 a 10 (GIRALDEZ-RUIZ; BONILLA; FERNANDEZ-PIÑAS, 1999), sendo inibido em valores de pH abaixo de 5 (BROCK, 1973).

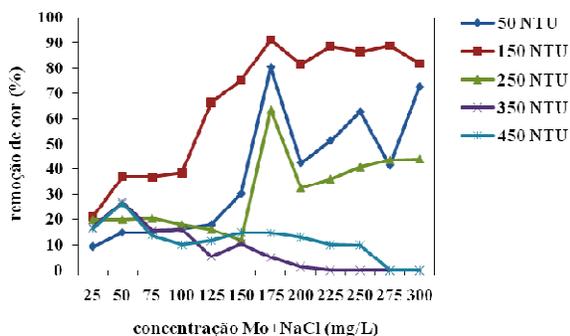


Figura 3 - Porcentagem de remoção de cor para as diferentes concentrações de solução coagulante, utilizando extração com NaCl 1 M para os diferentes valores de turbidez inicial avaliados.

A Figura 4, apresenta os valores médios de pH. Observa-se que a adição do coagulante não influencia o pH do meio que se manteve estável em todas as concentrações, com valores neutros, sendo concordante com estudos anteriores (NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995).

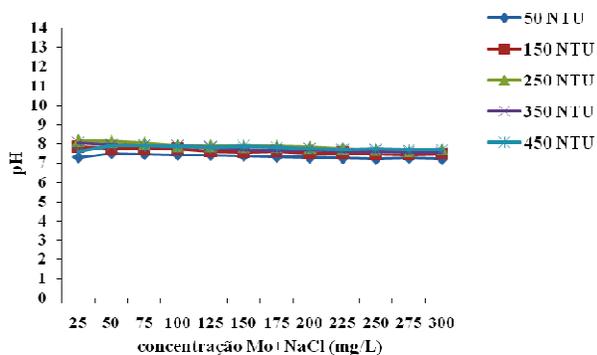


Figura 4 - Os valores médios de pH para as diferentes concentrações de solução coagulante, utilizando extração com NaCl 1 M para os diferentes valores de turbidez inicial avaliados.

Para comprovar a concentração ótima de coagulante, estes resultados foram avaliados pela análise de variância (ANOVA) através do programa STATISTICA versão 6.0/2000, utilizando o teste F, para avaliar a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, ou seja, a possível interação estatística da turbidez inicial e da concentração do coagulante moringa com os parâmetros medidos (turbidez, cor, células de cianobactérias e pH). Para esta análise estatística, valores com 95% de confiança foram considerados significativos. Estes resultados estão apresentados na Tabela 1.

Segundo a análise estatística, a associação entre a *M. protocystis* com a solução salina NaCl (1M) para diferentes valores de turbidez inicial resultou uma relação linear, com valores de $R^2 = 0,999830$. A influência da turbidez inicial e da concentração de moringa (MO) sobre a remoção de cianobactéria foi significativa ($p < 0,05$).

Desta forma, a eficiência do processo irá depender de alguns fatores como a qualidade da água utilizada, a espécie de cianobactéria e de suas características morfológicas e fisiológicas, do tipo de coagulante e da dosagem utilizada, do pH de coagulação, do tempo e velocidade de gradiente de floculação adotados, entre outros.

Tabela 1 – Concentrações ótimas de coagulantes utilizando solução salina NaCl (1M)

| Turbidez inicial | Faixa de concentração (mg/L) | Concentração ótima (mg/L) |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 50 | 175-300 | 175 |
| 150 | 175-275 | 175 |
| 250 | 175-300 | 175 |
| 350 | 50-100 | 50 |
| 450 | 25-75 | 50 |

Poucos trabalhos são encontrados na literatura utilizando *M. oleifera* para a remoção de cianobactérias. Nishi *et al.* (2010), utilizando extração aquosa com semente de *M. oleifera* no processo de coagulação/floculação, foram obtidos, nesta pesquisa, resultados satisfatórios na redução de *M. protocystis*, cor e turbidez, com valores de remoção em torno de 91%, 97,4% e 99,2%, respectivamente. Os autores observaram também que os melhores resultados obtidos foram para a turbidez inicial alta (350 e 450 NTU) e com elevada concentração do coagulante (200 mg/L). Em contrapartida, os resultados obtidos no presente estudo para turbidez inicial alta e com a utilização da solução salina NaCl (1M) apresentou valores baixos de concentração do coagulante, o que sugere uma menor dosagem a ser utilizada no processo de coagulação/floculação.

Resultados para Flotação por ar dissolvido (FAD) com a concentração ótima de NaCl (1M)

A Figura 5 apresenta a porcentagem de remoção de células de cianobactéria para a concentração ótima de solução coagulante, utilizando extração com NaCl (1M), obtida no processo de coagulação/floculação para diferentes valores de turbidez inicial.

Os resultados obtidos nos experimentos de flotação sugerem que a FAD com emprego de condições ótimas de coagulação pode atingir eficiência de

remoção de células do gênero *Microcystis* entre 90 a 95%.

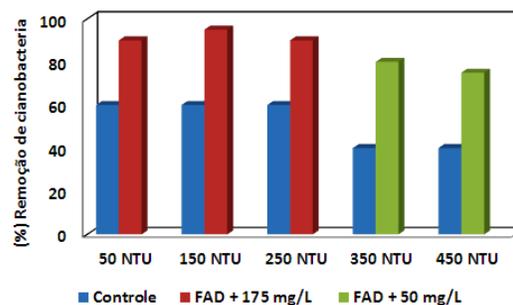


Figura 5 - Porcentagem de remoção de células de cianobactéria para a concentração ótima de solução coagulante, utilizando extração com NaCl 1M para os diferentes valores de turbidez inicial avaliados.

O comportamento observado é compatível com os resultados de outros estudos, que mostram a eficiência da FAD na remoção de células de cianobactérias. Drikas *et al.* (2001) obteve remoções entre 40 e 80% para o gênero *Microcystis*, entre 90 e 100% para *Anabaena* e somente 30% para *Oscillatoria*, demonstrando a importância das características dos organismos presentes na água para a eficiência do processo. Teixeira e Rosa (2006), usando apenas os resultados da FAD, obtiveram as melhores eficiências de remoção de turbidez (80%), de clorofila-a (90%) e a microcistina (85%) foi conseguida com o aumento da dosagem de policloreto de alumínio (7 mg/L) em pH 7,7. E quando associado à FAD com membranas de nanofiltração, como uma sequência de tratamento, a remoção é 100%. Assis (2006), em estudo visando a remoção de *M. aeruginosa* e microcistina por FAD, obteve valores de remoção de toxinas extracelular relativamente baixos, entre 30 e 50%, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante e remoção praticamente desprezível quando da utilização de cloreto férrico.

O ideal é remover as células de cianobactérias intactas, pois espera-se que retenham os metabólitos (cianotoxinas) dentro da célula. Desta forma, assim

como para a etapa de coagulação/floculação, parâmetros operacionais de flotação podem determinar um nível de maior ou menor eficiência do processo. A Tabela 2 mostra os parâmetros de cor e turbidez da água tratada com FAD dentro dos limites estabelecidos na Portaria 518/2004, independente da turbidez inicial da água bruta. O pH da água tratada foi praticamente constante e também dentro dos limites estabelecidos. Embora os resultados da FAD tenham sido satisfatórios na remoção de células de cianobactérias, na cor e turbidez, este processo não foi eficiente na remoção da microcistina na água após o pré-tratamento.

Tabela 2 - Parâmetros físicos (cor, turbidez) e eficiência de remoção dos processos pela FAD

| Turbidez (NTU) | Parâmetro | AS | E(%) NaCl |
|----------------|-------------------|------|-----------|
| 50 | Cor Aparente (uH) | 754 | 96,9 |
| | Turbidez (UNT) | 50 | 97,1 |
| | pH | 7,53 | - |
| 150 | Cor Aparente (uH) | 1251 | 98,6 |
| | Turbidez (UNT) | 250 | 99,2 |
| | pH | 7,70 | - |
| 250 | Cor Aparente (uH) | 1709 | 98,7 |
| | Turbidez (UNT) | 350 | 99,5 |
| | pH | 7,55 | - |
| 350 | Cor Aparente (uH) | 2351 | 99,3 |
| | Turbidez (UNT) | 450 | 99,5 |
| | pH | 7,55 | - |
| 450 | Cor Aparente (uH) | 2892 | 99,0 |
| | Turbidez (UNT) | 450 | 99,7 |
| | pH | 7,55 | - |

AS: água sintética sem tratamento; E(%) NaCl: eficiência de remoção dos parâmetros pela FAD

Quando o processo de FAD foi aplicado, usando a concentração ótima de moringa com NaCl, a eficiência de remoção de microcistina foi < 50%.

Desta forma, para melhorar o desempenho do presente estudo, a literatura menciona que os processos de separação com membranas dependem de uma tecnologia promissora na obtenção de elevadas eficiências de remoção de cianotoxinas (CHORUS; BARTRAM, 1999; HITZFELD; HOGGER; DIETRICH, 2000; TEIXEIRA; ROSA, 2006), sendo a nanofiltração escolhida de acordo com a necessidade e o objetivo do tratamento.

Resultados para Nanofiltração com a concentração ótima de NaCl (1M)

Nesta etapa, as membranas NF-270 e NF-90 (Dow Chemical) foram avaliadas quanto a sua eficiência na remoção de cianotoxinas. As membranas apresentam as mesmas configurações básicas, sendo diferenciadas basicamente pelo peso molecular de corte e fluxo de permeado. López-Muñoz, Arsuaga e Van Der (2008) em seus estudos, estimaram o raio médio de poro igual a 0,44 nm para a membrana NF-270 e 0,38 nm para a membrana NF-90, de acordo com sua respectiva habilidade de retenção de compostos orgânicos neutros. Considerando-se esses resultados, os autores concluíram que a membrana NF-90 é mais “fechada” que a membrana NF-270.

Para todos os ensaios, realizou-se inicialmente a compactação da membrana com água ultra-pura e, posteriormente, a filtração da água “sintética” com cianotoxinas (microcistina), com o intuito de verificar a possível ocorrência de *fouling* na membrana.

Considerando-se o fluxo permeado no início e ao final do tempo de filtração para as membranas NF-90 e NF-270, verificou-se redução do fluxo para a pressão de 10 Bar (Tabela 3). A redução de fluxo durante a filtração pode estar associada à deposição de material sobre a superfície das membranas ou no interior dos poros, caracterizando fenômenos como a polarização por concentração e o *fouling*. Conforme descrito por Eagles e Wakeman (2002), partículas menores do que

os poros tendem a se depositar nas paredes do poro, ocasionando uma redução efetiva no diâmetro deste, reduzindo, dessa forma, o fluxo permeado. Quanto maior o diâmetro da partícula depositada na superfície da membrana, mais drástica tende a ser a redução do fluxo.

Tabela 3 - Porcentagem de *fouling* da membrana NF-90 (%) e NF-270 (%)

| Turbidez inicial | (% de <i>fouling</i>) | |
|------------------|------------------------|--------|
| | NF-90 | NF-270 |
| 50 NTU | 48,1 | 53,6 |
| 150 NTU | 35,2 | 50,2 |
| 250 NTU | 42,2 | 58,9 |
| 350 NTU | 48,9 | 63,8 |
| 450 NTU | 40,7 | 52,4 |

O estado de equilíbrio no fluxo permeado, observado para a pressão de 10 Bar, reflete os dois estágios de *fouling*, como descrito por Nghiem e Hawkes (2009), em que se tem inicialmente um bloqueio dos poros da membrana, com redução brusca do fluxo permeado, e em seguida uma compactação e espessamento da camada de torta. A pressão aplicada no estudo pode ter acentuado o bloqueio dos poros e reduzida a velocidade de formação da torta, o que repercute na estabilidade do fluxo permeado. Considerando que a formação da torta sobre a membrana resultaria em um maior impedimento da passagem da água pela estrutura da membrana, esperava-se que a toxina (microcistina) tivesse sua remoção elevada com a variação do tempo, o que foi verificado.

As figuras 6 e 7 apresentam os gráficos do fluxo permeado referente aos ensaios com membrana NF-

90 para turbidez inicial 50 e 450 NTU, na pressão 10 Bar.

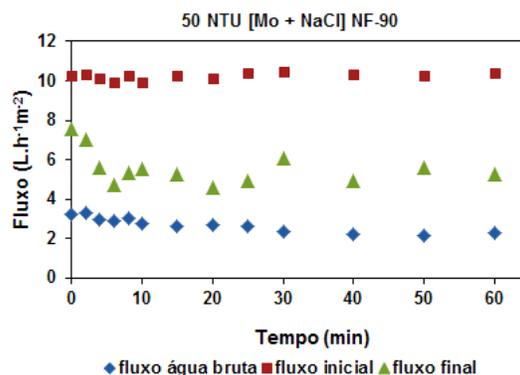


Figura 6 – Fluxo permeado referente aos ensaios com a membrana NF-90, na pressão 10 Bar com turbidez inicial 50 NTU + 175 mg/L Mo + NaCl.

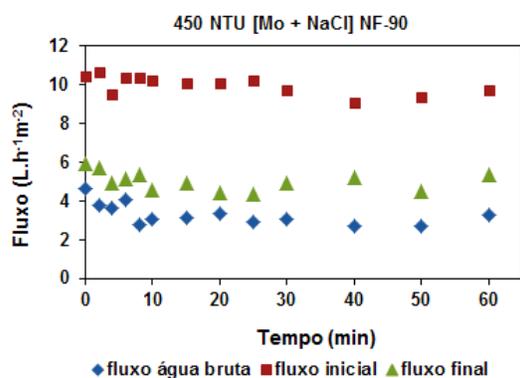


Figura 7 – Fluxo permeado referente aos ensaios com a membrana NF-90, na pressão de 10 Bar com turbidez inicial 450 NTU + 50 mg/L Mo + NaCl.

As Figuras 8 e 9 apresentam os gráficos do fluxo permeado referente aos ensaios com membrana NF-270 para turbidez inicial 50 e 450 NTU, na pressão de 10 Bar.

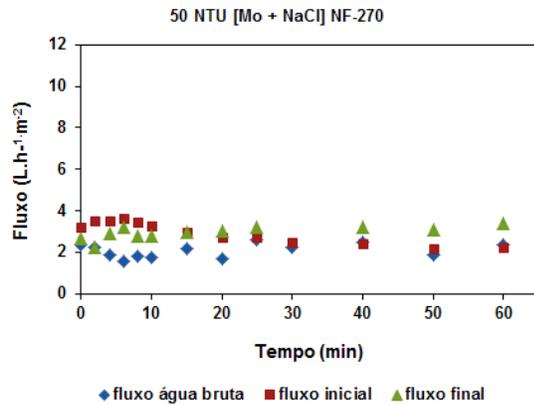


Figura 8 – Fluxo permeado referente aos ensaios com a membrana NF-270, na pressão 10 Bar com turbidez inicial 50 NTU + 175 mg/L Mo + NaCl.

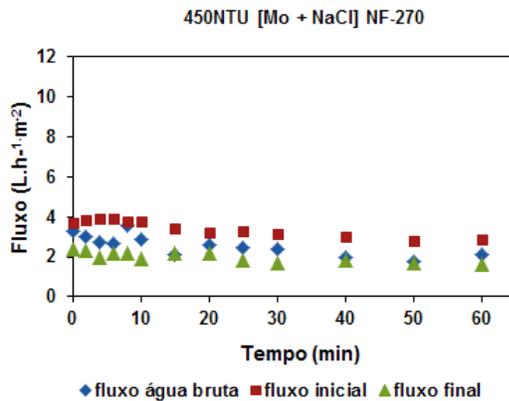


Figura 9 – Fluxo permeado referente aos ensaios com a membrana NF-270, na pressão 10 Bar com turbidez inicial 450 NTU + 50 mg/L Mo + NaCl.

4 CONCLUSÕES

A FAD com emprego de condições ótimas de moringa com extração salina NaCl (1M) pode atingir eficiência de remoção de células do gênero *Microcystis* acima 80%.

Em relação aos valores de pH das amostras após o processo de coagulação/floculação, observou-se pouca variação entre as amostras independente da quantidade adicionada da solução moringa com NaCl, o que consiste em umas das vantagens da moringa como agente coagulante.

A associação dos processos de FAD e nanofiltração permitiu a obtenção de resultados bastante satisfatórios, tendo-se verificado remoções totais ou praticamente totais para todos os parâmetros analíticos avaliados após a etapa de nanofiltração.

Assim, a associação dos processos de flotação por ar dissolvido e nanofiltração, considerando-se a utilização da membrana NF-90 e NF-270, mostrou-se uma alternativa viável ao tratamento de água, apresentando como característica a presença de cianobactérias e cianotoxinas. A determinação dos melhores parâmetros do processo da FAD e a escolha das melhores condições operacionais, assim como da membrana utilizada para a nanofiltração podem permitir a obtenção de resultados satisfatórios do ponto de vista de qualidade da água destinada ao abastecimento público. Neste sentido, conclui-se que o presente estudo atingiu os objetivos propostos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Fernando Jardim da COPASA-MG por ceder as cepas de *Microcystis protocystis* (HBRF01), tornando possível a realização deste estudo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro e incentivo à pesquisa.

REFERÊNCIA

APHA AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, **STANDARD Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st, Centennial Edition, Washington, 2005.

ASSIS, R. S. S. **Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas por flotação por ar dissolvido – estudo em escala de bancada utilizando sulfato de alumínio e cloreto férrico como coagulantes**. 2006. p 137. Dissertação (Mestrado)–Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília. Brasília-DF, Brasil.

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 microcystis during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil. **Toxicology**, 181 -182, 441-446, 2002.

BERNHARDT, H.; CLASEN, J. (1991). Flocculation of micro-organisms. **Aqua London** 40 (2), 76 e 87.

BROCK, T. D. Lower pH limit for the existence of blue-green algae: evolutionary and ecological implications. **Science**, 197: 480-483. 1973.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Eds.). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. London and New York: E & FN SPON. 416 p. 1999.

CHOW, C.W.K.; DRIKAS, M.; HOUSE, J.; BURCH, M.D. & VELZEBOER, R.M.A (1999). The impact of conventional water treatment processes on celes of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. **Water Research**, v. 33 n. 15, p.3253-3262.1999.

DRIKAS, M., C. W. K. CHOW, J. HOUSE, M.D. BURCH, Using coagulation, flocculation, and settling to remote toxic cyanobacteria. **American Water Works Association Journal** (93) 2 100-111. 581, 2001.

EAGLES, W. P.; WAKEMAN, R. J. Interaction between dissolved material and the fouling layer during microfiltration of a model beer solution. **Jornal of Membrane Science**. v. 206, n. 1-2, p. 253-264. 2002.

FALCONER, I. R. Potential impact on human *health* of toxic cyanobacteria. **Phycologia**, 35 (6), 6-11, 1996.

GIBSON, C.E.; SMITH, R. V. Freshwater Plankton. In: CARR, N.G.; WHITTON, B. A. (eds): **The Biology of**

Cyanobacteria, p. 463–490, Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1982.

GIRALDEZ-RUIZ, N.; BONILLA, I.; FERNANDEZ-PIÑAS, F. Role of external calcium in homeostasis of intracellular pH in the cyanobacterium *Anabaena* sp. Strain PCC7120 exposed to low pH. **New Phytologist**, v. 141, p. 225-230. 1999.

HENDERSON, R.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. **Water Research**, v. 44, p. 3617-3624. 2010.

HITZFELD, B.C.; HOGER, S.J.; DIETRICH, D.R. Cyanobacterial toxin: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. **Environmental Health Perspectives**, v. 108 (Suppl. I), p. 113-122. 2000.

JOCHIMSEN, E. M., CARMICHAEL W. W., J. S. AN, CARDO D. M., COOKSON S. T., HOLMES C. E., ANTUNES M. B., MELO FILHO D. A., LYRA T. M., BARRETO V. S., AZEVEDO S. M., JARVIS W. R. Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis 567 Center in Brazil. **The New England Journal of Medicine** 338 (13) 873-878. 568, 1998.

LÓPEZ-MUÑOZ, A. S.; ARSUAGA, J. M.; VAN DER, B. B. Influence of membrane solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes. **Separation and Purification Technology** 66 (1) 194-652 201, 2009.

LUND, J.W.G.; KIPLING, C.; Le-Cren, D. The inverted microscope method of estimating algal number and the statistical basis of estimating by counting. **Hydrobiologia**, 11, 143.1958.

MADRONA, G.S.; SERPELLONI, G.B.; VIEIRA, A.M.S.; NISHI, L.; CARDOSO, K.C.; BERGAMASCO, R. Study of the Effect os saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed’s Active Component for Water Treatment. **Water, Air, Soil Pollut.** v. 211, pp. 409-415. 2010.

NGHIEM, L. D.; HAWKES, S. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of trace organic contaminants. **Desalination**. v. 236, p. 273-281. 2009.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.S.; TALBOT, B.G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Res.** New York. v. 29, n. 2, p. 703-710.1995.

NISHI, L.; MADRONA, G. S.; GUILHERME, A. L. F.; VIEIRA, A. M. S.; ARAÚJO, A. A.; UDRI, M. C. B. A.; BERGAMASCO, R. Cyanobacteria removal by coagulation/flocculation with seeds of natural coagulant *Moringa oleifera* Lam. In: ICHEAP – 10th INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL & PROCESS ENGINEERING, 8-11 May 2011 – Florence, Italy. Webpapers: <http://www.aidic.it/icheap10/webpapers/263Nishi.pdf>.

TEIXEIRA, M.R.; ROSA, M.J. **Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa***. Part I: The Key of operating conditions. Separation and purification Technology. 2006.

RIBAU TEIXEIRA, M.; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: The key operating conditions. **Separation and Purification Technology** 52 (1) 84-94, 2006.

ZAGATTO, P. A. **Manual de orientação em casos de florações de algas tóxicas: um problema ambiental e de saúde pública**. Cetesb, São Paulo (série manual), 1997.