

I-332 - POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS PARA DIFERENTES GÊNEROS DE MICROALGAS

Vilson Gomes da Assunção Júnior⁽¹⁾

Engenheiro civil (2013) e Mestrando em Engenharia de Edificações e Saneamento – Universidade Estadual de Londrina - UEL. Engenheiro Civil da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR.

Amanda Alcaide Francisco Fukumoto

Engenheira Ambiental (2013) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, Mestra em Engenharia de Edificações e Saneamento (2016) e Doutoranda em Engenharia civil na Universidade Estadual de Londrina - UEL.

Letícia Ayumi Furuta

Graduanda em Engenharia Civil – Universidade Estadual de Londrina - UEL.

Thaís Borini de Melo

Engenheira Ambiental (2014) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR, Mestranda em Engenharia de Edificações e Saneamento - UEL.

Emília Kiyomi Kuroda

Engenheira Civil (1999), Mestra (2002) e Doutora (2006) em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos – EESC. Professora adjunta no Departamento de Construção Civil do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Construção Civil - Rod. Celso Garcia Cid PR445 Km380 Campus Universitário Cx Postal 10.011 - Bairro Perobal – Londrina – PR - CEP 86057-970 – Brasil - Tel: (43) 3371-5826 – e-mail: vilsonga@sanepar.com.br

RESUMO

A presença de microrganismos fitoplancônicos em mananciais tem implicações negativas nos sistemas de abastecimento de água, motivando muitas vezes a utilização da pré-cloração para o controle parcial de suas consequências. Além disso, estes microrganismos apresentam grande parcela de matéria orgânica hidrofílica e recalcitrante que não é completamente removida no tratamento convencional de água para abastecimento, sendo oxidada na desinfecção. A oxidação de microalgas e seus metabólitos tanto na pré quanto na pós-oxidação (desinfecção) com cloro favorecem a formação de subprodutos da oxidação indesejáveis considerados potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a contribuição de diferentes gêneros de microalgas para o potencial de formação de Trialometanos-TAMs. Neste estudo foram preparadas águas de estudo com adição das microalgas *Microcystis*, *Anabaena* e *Synechocystis* (Cyanophyta) e a *Pseudokirchneriella subcapitata* (Chlorophyta) resultando em densidade celular da ordem de 10^5 cél mL⁻¹. O ensaio de potencial de formação de TAMs foi realizado após 3 e 7 dias de contato com excesso de cloro, e a quantificação dos subprodutos foi realizada conforme o método 551.1 da EPA por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons – GC-ECD. Para as condições experimentais testadas, as concentrações de triclorometano formadas apresentaram, de forma geral, valor médio e mediana de 52,5 e 48,9 µg L⁻¹, respectivamente, aos 3 dias de reação e de 102,5 e 107,0 µg L⁻¹, aos 7 dias de reação. Foi encontrada boa relação entre o potencial de formação de triclorometano e a concentração de clorofila-a na amostra. A presença de microalgas com densidade celular da ordem de 10^5 cel mL⁻¹ e de clorofila-a na concentração de 50 µg L⁻¹ pode resultar em formação considerável de TAMs, considerando o limite estabelecido pela Portaria MS 2914/2011.

PALAVRAS-CHAVE: Cianobactérias, oxidação, cloração, hipoclorito de cálcio, cromatografia gasosa.

INTRODUÇÃO

A eutrofização dos ecossistemas aquáticos é causada pelo aumento excessivo da concentração de nutrientes, provenientes de fontes como lançamento de efluentes domésticos, industriais, agropastoris, o lançamento concentrado de águas pluviais, entre outros, sendo uma das principais formas de deterioração da qualidade das águas superficiais. O aumento da fertilidade desses ambientes, sob certas condições ambientais de temperatura, incidência de luz e velocidade de ventos, pode conduzir à quebra do equilíbrio biológico do meio aquático e favorecer o aparecimento de florações ou “*blooms*” de determinadas espécies de microalgas, em especial as cianobactérias.

Tundisi e Tundisi (2008) listaram as florações de cianobactérias ocorridas em corpos hídricos brasileiros até 2001. Na listagem das cianobactérias predominantes, constam os gêneros *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Planktothrix*, *Pseudo Anabaena*, *Radiocystis*, e *Synechocystis*, sendo que o gênero *Microcystis* predominava em quase 50% das florações, seguida pela *Cylindrospermopsis* em quase 35% e *Anabaena* em 20%.

A presença de microrganismos fitoplanctônicos em manancias tem implicações negativas nos sistemas de abastecimento de água, em especial o aumento da dosagem de produtos químicos na coagulação, aumento da turbidez, colmatação rápida dos filtros, diminuição da eficiência da desinfecção, ocorrência de gosto e odor, entre outros. Visando o controle de suas consequências, a ocorrência de microrganismos fitoplanctônicos têm motivado o uso da pré-cloração, que quando realizado em mananciais com elevadas concentrações de cianobactérias, pode promover a lise celular com consequente liberação de metabólitos secundários, cuja remoção é limitada no tratamento por ciclo completo, ou ainda, favorecer a formação de subprodutos da oxidação indesejáveis considerados potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos.

A pré-oxidação de cianobactérias degrada a membrana celular provocando a liberação de substâncias intracelulares como toxinas, MIB, geosmina, potássio e clorofila-a, sendo a matéria orgânica intracelular considerada maior precursora de subprodutos em relação à matéria orgânica extracelular (GRAHAM et al., 1998, ZAMYADI et al. 2013, WERT et al. 2014). Do ponto de vista operacional, a pré-oxidação deve ser evitada durante florações de cianobactérias a menos que adequados valores de concentração de cloro x tempo de contato - CT possam ser garantidos para assegurar a oxidação eficiente das toxinas liberadas. No entanto, uma barreira adicional ao tratamento deve ser implementada para remover compostos causadores de gosto e odor (ZAMYADI et al. 2012, WERT et al. 2014).

Além disso, os microrganismos fitoplanctônicos, em especial as microalgas, apresentam grande parcela de matéria orgânica hidrofílica e recalcitrante (TOMLINSON et al., 2016), que não é completamente removida no tratamento convencional de água para abastecimento - coagulação-floculação-sedimentação e filtração. A fração recalcitrante é oxidada na desinfecção promovendo a formação de subprodutos. No caso da desinfecção com cloro, há a formação de subprodutos organohalogenados com destaque aos trihalometanos - TAMs e ácidos haloacéticos - AHAs.

Os subprodutos orgânicos halogenados formados na pré e pós-oxidação ou desinfecção das águas para abastecimento contendo cianotoxinas tem despertado interesse, principalmente por alguns destes compostos terem sido classificados pelo *International Agency for Research on Cancer* - IARC a partir de 1999 como possivelmente carcinogênico para humanos (Classe 2B). Dessa forma, é importante avaliar o potencial de formação de subprodutos da oxidação em águas contendo diferentes microrganismos fitoplanctônicos, principalmente em relação à composição e as espécies dos subprodutos formados, como forma de avaliar o risco de exposição.

A Portaria MS 2.914/2011 estabelece em seu padrão de potabilidade, para substâncias químicas que representam risco à saúde, o valor máximo permitido de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Trihalometanos Total (soma de triclorometano, bromodiclorometano, dibromoclorometano e tribromometano) e de 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ácidos Haloacéticos Total (soma dos ácidos monocloraacético, monobromoacético, dicloroacético, tricloroacético, bromocloroacético, dibromoacético e bromodicloroacético).

OBJETIVO DO TRABALHO

Avaliar a contribuição de diferentes gêneros de microalgas para o potencial de formação de Trialometanos-TAMs.

METODOLOGIA UTILIZADA

Para realização dos experimentos foram utilizados um controle e oito cepas de microalgas pertencentes a diferentes gêneros, origem e potencial toxigênico (Tabela 1). As microalgas *Microcystis*, *Anabaena* e *Synechocystis*, pertencem ao filo *Cyanophyta* (algas azuis) e a *Pseudokirchneriella subcapitata* pertence ao filo *Chlorophyta* (algas verdes).

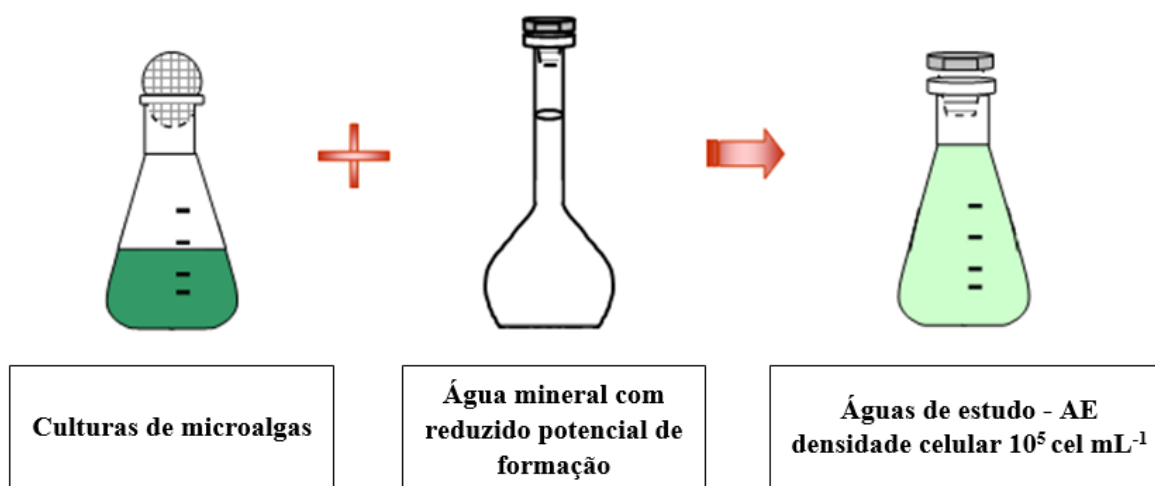
Tabela 1: Águas de estudo e microalgas inoculadas para os ensaios.

Água de estudo	Cepas	Denominação	Origem
AE0	-	-	-
AE1	TAC95	<i>Microcystis</i> sp.	Japão
AE2	NIES 102	<i>Microcystis</i> sp.	Japão
AE3	NPLJ 4	<i>Microcystis</i> sp.	Brasil
AE4	NPDC	<i>Microcystis</i> sp.	Brasil
AE5	NIES 825	<i>Anabaena</i> sp.	Japão
AE6	AU 02G	<i>Anabaena</i> sp.	Japão
AE7	PCC 6803	<i>Synechocystis</i> sp.	Japão
AE8	PKS	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Brasil

As culturas foram mantidas por meio de inoculações quinzenais em meio ASM-1 (GORHAM, 1964), estéril (autoclavado a 121°C durante 20 min) a 10% (v v⁻¹), em triplicata, em tubos de ensaio de 22 mL (com 10 mL de meio) e, em duplicata, em *Erlenmeyers* de 125 mL (com 20 mL de meio). Para o desenvolvimento das culturas, as cepas foram mantidas à temperatura de 25°C e iluminação de 35 µε m⁻² s⁻¹, com fotoperíodo de 12 h d⁻¹ e agitação manual diária.

Para avaliar o potencial de formação de Trialometanos - TAMs em águas contendo microalgas, foram utilizadas 9 águas de estudos - AEs, preparadas com a diluição de volumes de culturas das cepas de microalgas na fase final do crescimento exponencial, com densidades previamente conhecidas, em água mineral com reduzido potencial de formação (marca Evian), de forma a resultar em densidades da ordem de 10⁵ cel mL⁻¹, conforme Figura 1. Para a água de estudo controle negativo denominada AE0, não foi inoculada nenhuma cultura de microalga.

Figura 1: Preparação das águas de estudo – AEs.



Após preparação, as águas de estudo foram caracterizadas em relação aos parâmetros densidade celular em câmara de *Utermöhl* e *Neubauer*, conforme o método SM 10.200 F, e clorofila-a com extração em acetona 90%, conforme o método SM 10.200H (APHA, AWWA, WEF, 2012).

O Potencial de Formação de Trialometanos – TAMs foi realizado conforme o método SM 5.710C (APHA, AWWA, WEF, 2012). Neste método, a amostra é submetida à cloração com excesso de cloro, com pH e temperatura controlados e tempos de reação pré-fixados.

Para realização deste ensaio as águas de estudo foram submetidas a várias dosagens de cloro (hipoclorito de cálcio) em pH 7,0 (adição de tampão fosfato a 2% % v v⁻¹) e transferidas imediatamente para frasco âmbar com batoque, mantido ao abrigo da luz, em temperatura controlada de 25°C por 3 e 7 dias, a fim de possibilitar a obtenção das condições máximas de formação de TAMs. Foram selecionadas as amostras que apresentaram concentrações de cloro residual livre entre 3,0 e 5,0 mg L⁻¹ nos tempos de três e sete dias de formação, conforme Figura 2. As condições experimentais utilizadas são apresentadas na Tabela 2.

Figura 2: Procedimento do ensaio para determinação do potencial de formação de trialometanos

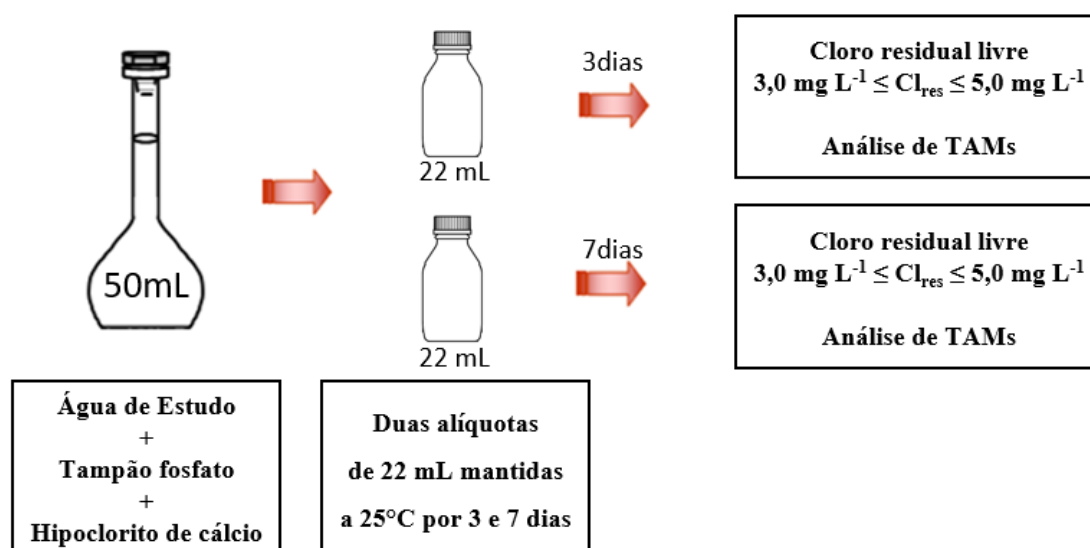


Tabela 2: Condições experimentais empregadas para determinação do potencial de formação de trialometanos

Água de Estudo	AE0	AE1, AE2, AE3, AE4, AE5, AE6, AE7 e AE8
Dosagem de cloro (hipoclorito de cálcio) (mg L ⁻¹)	5,0 e 7,0	5,0; 7,0; 9,0; 11; 13; 15; 17; 19; 21; 23 e 25
Volume de amostra (mL)	50,0	
Temperatura (°C)	25 ± 2	
Volume de tampão pH 7,0 (mL)	1,0	
Tempo de contato (dia)	3 e 7	
Desclorante	tiosulfato de sódio 5%	

Em seguida, as amostras foram descloradas com tiosulfato de sódio e submetidas à concentração/extração líquido-líquido – LLE. Para concentração/extração, foram adicionados a um frasco de 20 mL 3,00 g de sulfato de sódio, 1,00 g de sulfato de cobre, 10 mL da amostra desclorada, 10 µL de solução de diclorometano 10 g.L⁻¹ em MTBE e 1,0 mL de éter terc-metil butílico – MTBE grau HPLC da marca Panreac, vedado e agitado manualmente e vigorosamente por 3,0 minutos. Após esse tempo, a amostra foi acondicionada no freezer (-22°C) para o congelamento da fase inorgânica, remanescendo a fase orgânica líquida sobrenadante, válido por até 14 dias após a extração.

As análises quali-quantitativas dos trialometanos formados foram realizadas conforme o método 551.1 EPA (1995), por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons – GC-ECD, da marca Agilent Technologies modelo 7820A, com injeção manual. A coluna cromatográfica foi a J&W DB-1, 30m x 0,32 mm ID, 0,25 µm de filme, o gás de arraste foi o nitrogênio 5.0 ECD com fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e 10 mL min⁻¹ de *make up*, a temperatura do injetor foi de 160°C, temperatura do detector foi de 290°C, com taxa de repartição de amostra (*split*) de 1:1 e volume de injeção de 1,0 µL. A configuração de forno foi: 35°C por 22 min; aumento para 145°C a 10°C min⁻¹; manutenção por 2 min, aumento para 225°C a 20° C min⁻¹ e manutenção por 15 min; resultando em aproximadamente 50 min de corrida.

Para a construção da curva de calibração foi utilizado o padrão misto de Trialometanos da marca Supelco (48140-U).

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE ESTUDO

As culturas de microalgas com densidade celular da ordem de E+07 foram diluídas em água da marca Evian, dando origem as águas de estudo AE1, AE2, AE3, AE4, AE5, AE6, AE7 e AE8, sendo a AE0 o controle sem adição de microalgas. As águas de estudo foram caracterizadas em relação aos parâmetros densidade celular e clorofila-a, e o resultado é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Caracterização das águas de estudo

Água de estudo	Cepas	Denominação	Densidade celular (cél mL ⁻¹)	Clorofila-a (µg L ⁻¹)
AE0	-	-	-	-
AE1	H	<i>Microcystis</i> sp.	7,5 E+05	47,5
AE2	NIES 102	<i>Microcystis</i> sp.	5,0 E+05	60,2
AE3	NPLJ 4	<i>Microcystis</i> sp.	6,0 E+05	61,9
AE4	NPDC	<i>Microcystis</i> sp.	5,5 E+05	64,9
AE5	NIES 825	<i>Anabaena</i> sp.	3,5 E+05	97,6
AE6	AU 02G	<i>Anabaena</i> sp.	5,0 E+05	25,1
AE7	PCC 6803	<i>Synechocystis</i> sp.	4,0 E+05	60,6
AE8	PKS	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	3,0 E+05	9,1

POTENCIAL DE FORMAÇÃO DE TRIALOMETANOS – PFTAMS

A Tabela 4 apresenta o resultado do potencial de formação de trialometanos de cada amostra em 3 e 7 dias. Verifica-se que para as condições experimentais avaliadas, isto é, pH 7,0, tempo de reação de 3 e 7 dias, temperatura de 25°C e cloro em excesso (residual entre 3 e 5 mg L⁻¹), apenas o triclorometano (clorofórmio) – TCM foi formado acima do limite de detecção. Outros trialometanos não foram formados. A ausência de outros trialometanos deve-se possivelmente, à ausência de bromo na amostra.

Tabela 4: PFTAMs com 3 e 7 dias em águas de estudo contendo diferentes gêneros de microalgas

Amostra	Tempo de contato	Potencial de formação de TAMs ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
		TCM	BDCM	DBCM	TBM
AE0	3 d	9	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	23	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE1	3 d	47	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	127	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE2	3 d	21	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	87	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE3	3 d	59	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	124	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE4	3 d	21	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	104	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE5	3 d	81	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	159	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE6	3 d	43	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	101	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE7	3 d	58	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	85	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
AE8	3 d	61	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹
	7 d	69	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹	< 1,0 ¹

⁽¹⁾ Resultado inferior ao limite de detecção do método igual a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$

Comparando-se os resultados de formação de TAMs ou mais especificamente de TCM, pode-se observar que para as AEs utilizadas, as concentrações de TCM formados apresentaram de forma geral, valor médio e mediana de 52,5 e 48,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, até 3 dias de reação e de 102,5 e 107,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, até 7 dias de reação, correspondendo ao aumento de 54,9 e 52,6% em relação às concentrações obtidas até 3 dias de reação.

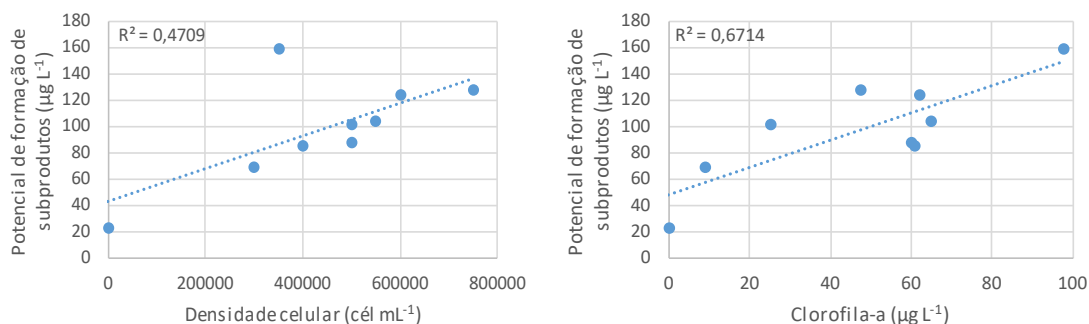
Para as AEs preparadas com cepas do gênero *Microcystis*, com densidades entre 5,0 e 7,5 $\times 10^5$ cel mL⁻¹ e clorofila-a entre 47,5 e 64,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, as concentrações de TAM ou TCM formados apresentaram de forma geral, valor médio e mediana de 34,0 e 37,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, até 3 dias de reação e de 114,0 e 110,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, até 7 dias de reação, correspondendo ao aumento de 70,2 e 67,8% em relação às concentrações obtidas até 3 dias de reação.

Resultados da mesma ordem de grandeza foram observados por Kuroda *et al.* (2007) que avaliou o PFTAMs após 3 e 7 dias, para a água de estudo com 5,5 $\times 10^5$ cel mL⁻¹ de *Microcystis* spp. e obteve concentrações de 129 e 183 $\mu\text{g L}^{-1}$ de TAM, respectivamente, correspondendo ao aumento de 41,9% em relação à concentração obtida até 3 dias de reação. Para o tempo de reação de 7 dias, houve ainda formação de haloacetnitrila com 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ e halocetonas com 6 $\mu\text{g L}^{-1}$, mas em pequenas concentrações.

Vale ressaltar que em relação às substâncias químicas que representam risco à saúde a Portaria MS 2914/2011 estabelece para os produtos secundários da desinfecção, valores limites de 100 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ para trialometanos total e ácidos haloacéticos total, respectivamente. Assim, pode-se inferir, com os resultados apresentados, que densidades da ordem de 5 $\times 10^5$ cel mL⁻¹ podem implicar na formação de TAMs após 3 dias em concentrações limiars às estabelecidas pela Portaria MS 2914/2011.

Comparando-se os resultados de densidade celular e clorofila-a apresentados na Tabela 3 com os dados de potencial de formação aos 7 dias apresentados na Tabela 4, verifica-se que houve relação direta entre a densidade celular e a formação de TCM e da mesma forma, a formação de TCM foi proporcional à concentração de clorofila-a na amostra (Figura 3). Estes resultados indicam que quanto maior a concentração de células na amostra (verificado pela densidade celular ou correlacionado à concentração de clorofila-a) maior a formação de subprodutos da oxidação, como era esperado.

Figura 3: Relação entre os parâmetros densidade celular (a) e clorofila-a e (b) com o potencial de formação de subprodutos (triclorometano - TCM)



Verifica-se que a relação entre os parâmetros formação de TCM e clorofila-a com R² de 0,6714 foi melhor do que a relação entre a formação de TCM e densidade celular com R² de 0,4709, possivelmente devido à variação do tamanho das células e, conseqüentemente, do conteúdo de biomassa disponível para reação e formação de TAMs.

Pode-se constatar que as microalgas contribuíram significativamente para a formação de trialometanos, podendo-se indicar a adoção do parâmetro clorofila-a como fonte de informação sobre o potencial de formação de TAMs em águas.

CONCLUSÕES

Para as águas de estudo e os compostos analisados, pode-se concluir que:

- As microalgas contribuíram significativamente para a formação de trialometanos, com predominância de triclorometano;
- Valores de densidade celular de microalgas e clorofila-a da ordem de 10⁵ cel mL⁻¹ e 50 µg L⁻¹ podem implicar na formação de TAMs após 7 dias de reação sob condições potencializadas, em concentrações limiares às estabelecidas pela Portaria MS 2914/2011.

AGRADECIMENTOS

A Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22. ed. Washington, DC: APHA, AWWA, WPCF. 1082 p.
2. BRASIL (2011). Ministério da Saúde. Portaria n. ° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2011.
3. GRAHAM, N. J. D.; WARDLAW, V. E.; PERRY, R.; JIA-QIAN, J. The significance of algae as trihalomethane precursors. Water Science and Technology, v. 37, n. 2, p.83-89, 1998.
4. HUANG, J.; GRAHAM, N.; TEMPLETON, M. R.; ZHANG, Y.; COLLINS, C.; NIEUWENHUIJSEN, M. A comparison of the role of two blue-green algae in THM and HAA formation. Water Research, v. 43, p. 3009-3018, 2009.
5. KURODA, E. K., PASCHOALATO, C. F. P. R., DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos da oxidação em águas contendo cianobactérias In: XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007, Belo Horizonte. XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2007.
6. TOMLINSON, A.; DRIKAS, M.; BROOKES, J. D. The role of phytoplankton as pre-cursors for disinfection by-product formation upon chlorination. Water Research, v. 102, p. 229-240, 2016.
7. TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. Limnologia. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

8. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. CD-ROM Rev 1. Set.1995, Ohio, USA.
9. ZAMYADI, A.; HO, L.; NEWCOMBE, G.; BUSTAMANTE, H.; PRÉVOST, M. Fate of toxic cyanobacterial cells and disinfection by-products formation after chlorination. *Water Research*, v. 46, p. 1524-1535, 2012.
10. ZAMYADI, A.; FAN, Y.; DALY, R. I.; PRÉVOST, M. Chlorination of *Microcystis aeruginosa*: Toxin release and oxidation, cellular chlorine demand and disinfection by-products formation. *Water Research*, v. 47, p. 1080-1090, 2013.
11. WERT, E. C.; KORAK, J. A.; TRENHOLM, R. A.; ORTIZ, F. L. R. Effect of oxidant exposure on the release of intracellular microcystin, MIB, and geosmin from three cyanobacteria species. *Water Research*, v. 52, p. 251-259, 2014.