

## REMOÇÃO DE MICROCISTINA-LR E DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL POR BIOFILTROS DE CARVÃO ATIVADO

Elsa MESQUITA<sup>(1)</sup>; José MENAIA<sup>(2)</sup>; Maria João ROSA<sup>(3)</sup>

### RESUMO

Uma grande parte da população portuguesa consome água proveniente de origens superficiais com condições para o desenvolvimento de florescências de cianobactérias e, eventualmente, para a sua contaminação com cianotoxinas. As microcistinas são as cianotoxinas mais comuns nas florescências e a variante microcistina-LR (MC-LR) é uma das mais frequentes e mais tóxicas para o homem, pelo que a Organização Mundial de Saúde propôs um valor-guia provisório de 1 µg/L em água para consumo humano, adotado em vários países do mundo, incluindo Portugal. O problema da contaminação das águas superficiais com cianotoxinas é acentuado pela eficácia limitada do tratamento convencional da água para consumo humano na eliminação deste microcontaminante. Os biofiltros de carvão ativado (filtros BAC) são uma alternativa promissora, mas a sinergia entre os fenómenos de adsorção e de biodegradação é ainda insuficientemente conhecida. Nesta comunicação apresenta-se a tecnologia BAC e as principais conclusões de um estudo recente sobre a remoção de MC-LR por BAC com enfoque nos efeitos da qualidade da água a tratar e do tempo de contacto na eficiência do processo.

**Palavras chave:** biodegradação, biofiltros de carvão ativado, cianotoxinas, matéria orgânica natural, microcistina-LR, tratamento de água para consumo humano.

---

<sup>(1)</sup> Doutorada em Ciências do Mar, da Terra e do Ambiente, Pós-Doc, [emesquita@lnec.pt](mailto:emesquita@lnec.pt)

<sup>(2)</sup> Doutorado em Ciências e Engenharia do Ambiente, Investigador Principal, [jmenaia@lnec.pt](mailto:jmenaia@lnec.pt)

<sup>(3)</sup> Doutorada em Engenharia Química, Investigadora Principal [mjrosa@lnec.pt](mailto:mjrosa@lnec.pt)

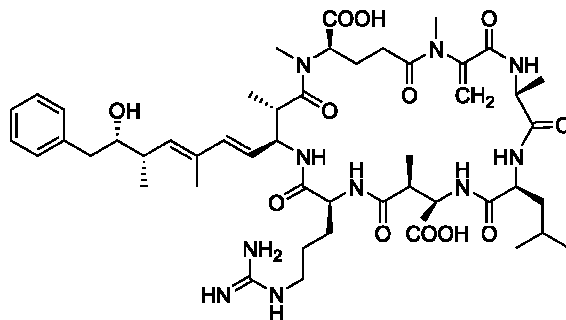
## 1 INTRODUÇÃO

Uma grande parte da população portuguesa consome água proveniente de origens superficiais com condições para a ocorrência de florescências de cianobactérias (Figura 1) e, conseqüentemente, para a sua contaminação com cianotoxinas. As cianotoxinas são metabolitos secundários sintetizados por cianobactérias sob determinadas condições ambientais e compreendem compostos quimicamente diversos e com diferentes mecanismos de toxicidade (Codd *et al.*, 2005).



**Figura 1.** Florescência de cianobactérias (a); cianobactérias filamentosas (b) e unicelulares (c) (fonte: <http://www.futurity.org/tag/cyanobacteria/>; <http://flickrhivemind.net/Tags/nostoc/Interesting>; <http://www-cyanosite.bio.purdue.edu/images/images.html>)

As microcistinas são as cianotoxinas mais frequentemente detetadas nas florescências (WHO, 2003) e, à semelhança de outras toxinas, são produzidas por vários géneros de cianobactérias incluindo *Microcystis*, *Anabaena*, *Planktothrix*, *Aphanizomenon*. Trata-se de péptidos com uma estrutura cíclica, formada por 7 resíduos de aminoácidos, que lhes confere grande estabilidade química podendo permanecer na água durante semanas. Das cerca de 80 variantes de microcistinas conhecidas, destaca-se a microcistina-LR (MC-LR) (Figura 1) por ser uma das mais frequentes e mais tóxicas para o homem, estando associada a doenças hepáticas agudas e crónicas, e para a qual a Organização Mundial de Saúde estabeleceu o valor-guia provisório de 1 µg/L em água para consumo humano. Este valor-guia foi adotado em vários países do mundo (Burch, 2008), incluindo Portugal (DL 306/2007 de 27 de agosto).



**Figura 2.** Estrutura química da microcistina-LR

A contaminação das águas superficiais com cianotoxinas é um problema em Portugal e no mundo, com frequência crescente em consequência das alterações climáticas (Codd *et al.*, 2005; Paerl e Paul, 2012), que é agravado pela eficácia limitada do tratamento convencional da água para consumo humano (*e.g.*, pré-oxidação, coagulação/floculação/decantação, filtração, desinfecção) na eliminação destes microcontaminantes. A remoção de cianotoxinas representa hoje um desafio para o tratamento de água para consumo humano, já que envolve a remoção de material em suspensão (cianotoxina intracelular) e de material orgânico em solução (cianotoxinas dissolvidas ou extracelulares), difícil de eliminar pelos processos convencionais. Embora a maioria das cianotoxinas (*e.g.*, microcistinas, nodularinas e anatoxinas) se encontrem no interior das células de cianobactérias saudáveis, elas são libertadas para a água aquando da senescência e morte celular, podendo o mesmo acontecer como resultado do *stress* químico e mecânico introduzido pelo tratamento da água (Mesquita, 2012), o que torna inevitável a remoção das toxinas em solução.

A nanofiltração e os processos híbridos de adsorção/membrana, *e.g.* adsorção a carvão ativado (PAC)/ultra- ou microfiltração, garantem a remoção de cianotoxinas intra- e extracelulares (Svreck e Smith, 2004; Ribau Teixeira e Rosa, 2006; Costa, 2010; Campinas e Rosa, 2010). Os biofiltros de carvão ativado (filtros BAC) são outra alternativa promissora, mas a sinergia entre os fenómenos de adsorção e de biodegradação é ainda insuficientemente conhecida.

Existem vários estudos sobre a remoção de microcistinas por carvão ativado granulado (GAC) que atestam a sua eficácia na remoção deste tipo de contaminantes, desde que a sua capacidade de adsorção não seja comprometida por outros compostos presentes na água a ser tratada, designadamente matéria orgânica natural (NOM), que concorra com as toxinas para os locais de adsorção. A presença de NOM em excesso conduz a uma diminuição da capacidade de adsorção das microcistinas pelos filtros de carvão ativado e reduz, conseqüentemente, o tempo de vida destes. Considerando que em situações de florescências o carbono orgânico dissolvido (DOC) da água bruta aumenta consideravelmente e que a razão DOC:toxina é da ordem de 100:1, este é um aspeto importante a ser considerado.

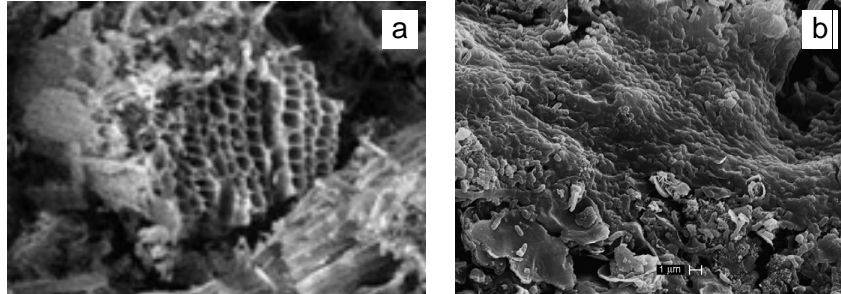
Nesta comunicação apresenta-se a tecnologia BAC e as principais conclusões de um estudo recente sobre a remoção de MC-LR por BAC, com enfoque nos efeitos da qualidade da água a tratar e do tempo de contacto na eficiência do processo.

## 2 OS FILTROS BAC NO TRATAMENTO DE ÁGUA

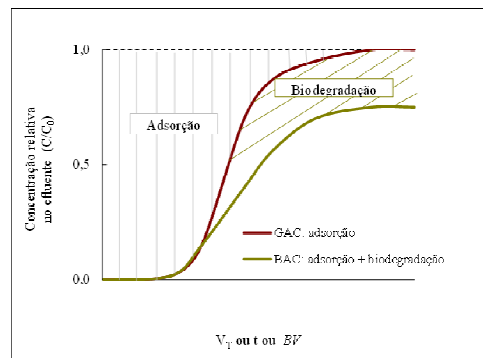
A eficiência dos filtros GAC depende da qualidade da água a tratar (*e.g.*, concentração e tipo de NOM, pH, força iónica), das condições de operação (*e.g.*, tempo de contacto, velocidade de filtração, frequência de lavagens) e das características estruturais (em termos de porosidade e de química de superfície) do carvão ativado utilizado.

O carvão ativado granulado, além de ser um excelente adsorvente, mercê da elevada área superficial conferida pela sua estrutura porosa (Figura 3a), é um bom suporte para o desenvolvimento de microrganismos (Figura 3b). Estes tiram partido da acumulação de nutrientes na superfície do carvão e da rugosidade dos grânulos de carvão que os protege das tensões de corte. O GAC é colonizado por microrganismos que poderão biodegradar os

compostos nele adsorvidos, (bio)regenerando-o e prolongando o tempo de vida dos filtros (Figura 4). Esses filtros são normalmente designados por filtros de carvão ativado com atividade biológica, *i.e.* BAC – *biologically active carbon*.



**Figura 3.** Superfície de carvão ativado virgem (a) e com atividade biológica (b) observada por microscopia eletrônica de varrimento (adaptado de <http://www.freshhanger.com/research.html> e Simpson. 2008).



**Figura 4.** Curvas conceituais de *breakthrough* em filtros de carvão ativado com (linha verde) e sem (linha vermelho) atividade biológica ( $V_T$  - volume de água tratada,  $t$  - tempo de funcionamento,  $BV$  - *bed volumes*)

Nos anos 1970 foi reconhecido que os microrganismos que colonizavam o GAC poderiam ser responsáveis por uma parte da remoção dos compostos orgânicos nos filtros (Sontheimer *et al.*, 1978), justificando assim a capacidade destes removerem matéria orgânica além do expectável considerando apenas os processos de adsorção (Bankroft *et al.*, 1983). A partir de 1980, muitas estações de tratamento de água (ETA) europeias de grande dimensão implementaram sistemas BAC, em consequência da fraca qualidade das águas superficiais e como forma de minimizar a formação de subprodutos nocivos de desinfecção e melhorar a estabilidade biológica da água no sistema de distribuição (Dussert e Tramposh, 1997). Alguns exemplos incluem a ETA de Choisy-le-Roi (Paris, França), a ETA de Mulheim (Mulheim, Alemanha) e a ETA de Leiduin (Amesterdão, Holanda) (Servais *et al.*, 1991; Bonn  *et al.*, 2002).

Os sistemas BAC têm sido utilizados com sucesso na remo o de compostos orgânicos biodegradáveis que comprometem a estabilidade biológica da  gua. Estes sistemas podem

remover compostos orgânicos precursores de subprodutos de desinfecção, bem como alguns subprodutos da desinfecção e da oxidação com ozono, reconhecidamente nocivos para a saúde. Tem sido igualmente descrita a remoção de cianotoxinas (Wang *et al.*, 2007) e de outros metabolitos de cianobactérias que conferem cheiro e sabor (*e.g.*, geosmina e 2-metilsoborneol), de pesticidas e de desreguladores endócrinos, sendo a biodegradação, em acréscimo à adsorção, um mecanismo importante para a remoção deste tipo de contaminantes.

Os sistemas BAC apresentam, também, potencialidades na remoção de amónia, através da atividade de microrganismos nitrificantes, facto que, aliado à remoção de matéria orgânica dissolvida, reduz significativamente a carência de cloro da água tratada (Scholz e Martin, 1997). A nitrificação nos filtros BAC pode ainda conduzir à diminuição de nitritos e de substâncias organolépticas indesejáveis e contribuir para a estabilidade biológica da água durante a distribuição (Andersson *et al.*, 2001). Outros compostos inorgânicos nocivos, como o bromato (um dos subprodutos da oxidação com ozono de água contendo brometo) podem ser removidos em sistemas BAC (Kirisits *et al.*, 2001).

O aproveitamento da atividade biológica nos filtros GAC traduz-se assim em vários benefícios para a qualidade da água de uma forma “amiga do ambiente” comparativamente aos processos tradicionais que assentam essencialmente na oxidação química (Simpson, 2008).

Considerando que a MC-LR é um composto biodegradável, os processos biológicos poderão concorrer para a sua remoção em filtros BAC. Estes sistemas são assim uma alternativa promissora (Newcombe e Nicholson, 2004) se, além da adsorção, for favorecida a biodegradação destes microcontaminantes, e se se tirar partido da, ainda insuficientemente conhecida, sinergia entre estes dois fenómenos.

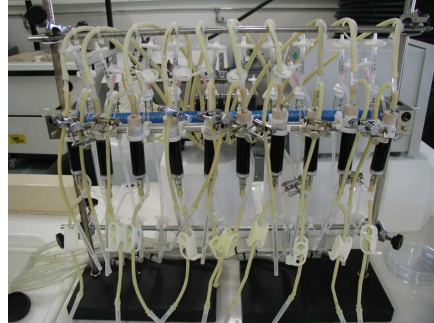
Foi esse o objetivo de uma tese de doutoramento recentemente concluída (Mesquita, 2012), da qual se apresentam nesta comunicação as principais conclusões do estudo do efeito da NOM de diferente adsorbabilidade e biodegradabilidade e do tempo de contacto ( $EBCT = V_{leito}/caudal$ ) na eficiência dos BAC. A contribuição relativa da biodegradação na remoção de MC-LR foi avaliada através de ensaios laboratoriais em micro-coluna e a capacidade do microbiota para biodegradar MC-LR foi confirmada em ensaios *batch* (Mesquita, 2012).

### 3 METODOLOGIA

O estudo foi efetuado à escala laboratorial em colunas com enchimento de carvão F400 Chemviron. O *apparatus* experimental está ilustrado na Figura 5 e utilizou mini-colunas com *ca.* 7,5 cm<sup>3</sup> de carvão e dimensões que permitem o *scale-up* dos resultados e que facilitam o trabalho de laboratório (Mesquita, 2012).

A água em estudo consistiu numa solução de composição (orgânica e inorgânica) controlada (Mesquita, 2012), que se designou por água-modelo, com 5 mg C/L em DOC (carbono orgânico dissolvido), pH 7,2±0,3, condutividade 280 µS/cm, pretendendo simular uma água superficial macia pré-oxidada. Para o efeito, utilizou-se como compostos modelo da NOM acetato (facilmente biodegradável e com fraca adsorbabilidade), benzaldeído (facilmente biodegradável e com elevada adsorbabilidade) e ácido tânico (pouco biodegradável e adsorbabilidade

intermédia), que podem competir entre si e com a microcistina pelos locais de adsorção. A cianotoxina foi adicionada à solução de alimentação na forma de extrato de *Microcystis aeruginosa* de modo a ter-se ca. 50 µg/L MC- LR na água a tratar.



**Figura 5.** Apparatus experimental dos ensaios em coluna

Nos ensaios de remoção de MC-LR e NOM em coluna utilizaram-se filtros BAC com um histórico de ca. 10500 BV (*i.e.*, com um volume de água percolada correspondente a 10500 vezes o volume do leito), inoculados com uma suspensão de microrganismos provenientes de um filtro BAC-piloto colonizado com água de processo, na ETA de Alcantarilha. Utilizaram-se ainda filtros com carvão virgem (GAC-v) e com carvão carregado (*preloaded*) com matéria orgânica (GAC-p), com quantidades de ácido tânico, acetato e benzaldeído próximas das acumuladas nos BAC durante o seu historial de funcionamento.

No estudo do efeito do tempo de contacto (EBCT) na atividade biológica utilizaram-se 10 filtros BAC com o mesmo histórico e testaram-se três tempos de contacto: 10-11 min., 14-17 min., 19-22 min..

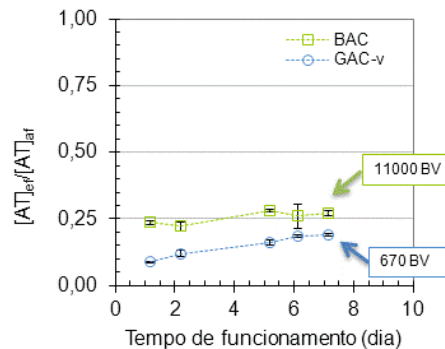
A atividade biológica dos filtros foi monitorizada por medição de taxas de consumo de oxigénio. Analisou-se MC-LR, NOM, pH e condutividade em amostras de água colhidas à entrada e saída dos filtros. A microcistina foi quantificada por HPLC com deteção por UV (varrimento por fotodíodos), após extração em fase sólida. A matéria orgânica foi quantificada em termos de DOC, recorrendo a um analisador de carbono orgânico total, por oxidação do carbono orgânico com persulfato de sódio na presença de radiação UV, e com deteção de CO<sub>2</sub> por infravermelho não dispersivo. O ácido tânico e o benzaldeído foram quantificados por espectrofotometria no ultravioleta (Mesquita, 2012).

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os filtros começaram a ser operados com água-modelo sem MC-LR. A monitorização do O<sub>2</sub> à entrada e saída destes filtros (Mesquita, 2012) mostrou que, embora tivessem sido tomadas todas as medidas possíveis para manter a assepsia, GAC-p e GAC-v adquiriram atividade biológica em menos de oito dias de funcionamento. Esta desenvolveu-se mais rapidamente em

GAC-p que em GAC-v indicando que a existência e biodisponibilidade de compostos adsorvidos ao leito promoveram o estabelecimento de atividade biológica neste tipo de sistemas. Estes resultados evidenciam que é inevitável a colonização do leito dos filtros de carvão ativado ao fim de poucos dias de operação, desde que a água a tratar tenha NOM biodegradável e nutrientes (e.g., fontes de N, P).

O desempenho dos filtros relativamente à eliminação de NOM foi também surpreendente. Ao fim de 7 dias de ensaio, os filtros GAC-v, ainda sem atividade biológica, apresentaram concentrações em ácido tânico no efluente próximas das observadas à saída dos BAC. Atendendo a que estes estiveram em funcionamento durante ca. 145 dias (ca. 11000 BV), pode-se inferir que a eficiência de remoção de ácido tânico pelos BAC com 4 meses de funcionamento foi equiparável (75% vs. 80%) à de um filtro GAC com 7 dias de operação (672 BV) – Figura 6.



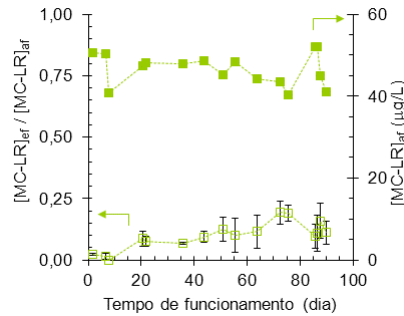
**Figura 6** Breakthrough de ácido tânico em BAC e GAC-v

Relativamente aos ensaios realizados a EBCT 10-11 min., 14-17 min. e 19-22 min., os resultados obtidos (Mesquita, 2012) mostraram que as taxas de consumo de oxigénio e de consumo de ácido tânico (composto moderadamente biodegradável) diminuíram com o aumento do tempo de contacto.

A remoção de MC-LR foi avaliada em filtros BAC com um histórico de ca. 10500 BV sem MC-LR. Estes filtros foram alimentados com a água-modelo contendo 50 µg/L MC-LR durante ca. 3 meses e utilizou-se o EBCT mais favorável à atividade biológica dos filtros, i.e., ~ 10 min..

Embora carregados com matéria orgânica, os filtros BAC removeram totalmente a MC-LR afluente (50 µg/L) durante, pelo menos, os primeiros oito dias de ensaio (Figura 7). O breakthrough de MC-LR terá ocorrido entre o 8.º e o 21.º dia, altura em que a sua concentração relativa no efluente ( $[MC-LR]_{ef}/[MC-LR]_{af}$ ) atingiu 0,1. Durante o restante período experimental,  $[MC-LR]_{ef}/[MC-LR]_{af}$  manteve-se entre 0,1 e 0,2, não se observando uma tendência de aumento sistemático para 1 como aconteceria se a remoção de MC-LR ocorresse exclusivamente por adsorção. A existência de atividade biológica nos filtros BAC foi evidenciada pelo consumo

significativo de oxigénio nos filtros. A capacidade do microbiota para biodegradar MC-LR, na presença de outros compostos orgânicos, foi posteriormente confirmada em ensaios *batch* (Mesquita, 2012).



**Figura 7.** Curvas de *breakthrough* de MC-LR

A atividade biológica deverá, portanto, contribuir de forma relevante para a remoção de MC-LR em BAC, desde que existam outros compostos (NOM) facilmente biodegradáveis, o que deverá acontecer se os filtros BAC estiverem a jusante da pré-oxidação. Porém, se estes estiverem pontualmente ausentes na água a tratar, a fração adsorvida poderá sustentar a atividade biológica e a biodegradação de MC-LR. Os resultados de Mesquita (2012) sugerem ainda que o biofilme previne a desorção de ácido tânico e possivelmente de MC-LR. Este efeito e a capacidade de biodegradação e biorregeneração traduzem-se numa dupla barreira contra a libertação de MC-LR e de outros contaminantes para a água.

## 5 CONCLUSÕES

Na presente comunicação apresentou-se a tecnologia BAC e as principais conclusões de um estudo recente sobre a remoção de MC-LR por BAC, em particular sobre os efeitos da qualidade da água a tratar e do tempo de contacto na eficiência do processo.

Este estudo laboratorial foi realizado com protótipos especialmente desenvolvidos para o efeito e permitiu retirar conclusões de cariz científico e com implicações práticas no tratamento de água.

Designadamente, o estudo mostrou que é inevitável o estabelecimento de atividade biológica em filtros de carvão ativado utilizados no tratamento de água para consumo humano e que esta minimiza perdas de eficiência de remoção de NOM no tempo. Filtros BAC com 3-4 meses de funcionamento apresentaram eficiência equiparável a filtros sem atividade biológica com 7-8 dias de operação.

A atividade biológica que se estabelece nos filtros pode contribuir para a remoção de MC-LR e eventualmente de outras cianotoxinas e microcontaminantes biodegradáveis. Para tal, é necessária a existência de outros compostos facilmente biodegradáveis (o que deverá



acontecer se os filtros BAC estiverem a jusante da pré-oxidação) mas, na sua ausência pontual, a fração adsorvida pode sustentar a atividade biológica e a biodegradação de MC-LR.

A taxa de fornecimento de oxigénio e de compostos biodegradáveis aumenta a taxa de consumo de oxigénio e de remoção de NOM nos filtros, pelo que a aplicação de EBCT relativamente curtos (10 min.) favorece a atividade biológica dos BAC em comparação com EBCT mais longos (15 ou 20 min.).

O biofilme dos BAC diminui a capacidade de adsorção de MC-LR e de NOM do carvão, mas exerce um efeito tampão aquando das variações bruscas da composição da água ao evitar/minimizar a libertação dos compostos acumulados – mitigando os problemas associados ao fenómeno de desorção. Este efeito e a capacidade de biodegradação e biorregeneração dos BAC traduzem-se numa dupla barreira contra a libertação de MC-LR e de outros contaminantes para a água.

## AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Fundação para a Ciência e a Tecnologia o financiamento da bolsa de doutoramento de Elsa Mesquita (SFRH/BD/21941/2005) e do projeto PTDC/ECM/69610/2006 – "Remoção de cianotoxinas da água para consumo humano por filtros de carvão activado com actividade biológica" e à Águas do Algarve, S.A. a colaboração e o co-financiamento através do Projeto ETA21.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andersson A., Laurent P., Kihn A., Prevost M., Servais P. (2001). Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment. *Water Research* **35** (12), 2923–2934.
- Bancroft K., Maloney S.W., McElhaney J., Suffet I.H., Pipes W.O. (1983). Assessment of bacterial growth and total organic carbon removal on granular activated carbon contactors. *Applied and Environmental Microbiology* **46**, 683–688.
- Bonné P.A.C., Hofman J.A.M.H., van der Hoek J.P. (2002). Long term capacity of biological activated carbon filtration for organics removal. *Water Science & Technology: Water Supply* **2** (1), 139–146.
- Burch M.D. (2008). Effective doses, guidelines and regulations. *Advances in Experimental Medicine and Biology* **619**, 831-853.
- Campinas M., Rosa M.J. (2010). Removal of microcystins by PAC/UF. *Separation and Purification Technology* **71**, 114-120.
- Codd G.A., Morrison L.F., Metcalf J.S. (2005). Cyanobacterial toxins: risk management for health protection. *Toxicology and Applied Pharmacology* **203**, 264-272.
- Costa H. (2010). *Activated carbon adsorption of cyanotoxins from natural waters*. Tese de Doutoramento. Universidade do Algarve.
- Dussert B.W., Tramposch W.G. (1997). Impact of support media on the biological treatment of ozonated drinking water. *Ozone: Science & Engineering* **19** (2), 97-108.
- Kirisits M.J., Snoeyink V.L., Inan H., Chee-sanford J.C., Raskin L., Brown J.C. (2001). Water quality factors affecting bromate reduction in biologically active carbon filters. *Water Research* **35** (4), 891–900.

- Mesquita E. (2012). *Remoção de cianotoxinas da água para consumo humano em filtros de carvão activado com actividade biológica*. Tese de Doutoramento. Universidade do Algarve.
- Newcombe G., Nicholson B.C. (2004). Water treatment options for dissolved cyanotoxins. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua* **53.4**, 227-239.
- Paerl H.W., Paul V.J. (2012). Climate change: Links to global expansion of harmful cyanobacteria. *Water Research* **46** (5), 1349–1363.
- Ribau Teixeira M., Rosa M.J. (2006). Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration. *Water Research* **40**, 2837-2846.
- Scholz M., Martin R. (1997). Ecological equilibrium on biological active carbon. *Water Research* **31**, 2959–2968.
- Servais P., Billen G., Ventresque C., Bablon G.P. (1991). Microbial activity in GAC filters at Choisy-le-Roi treatment plant. *Journal of American Water Works Association* **83** (2), 62–68.
- Simpson D.R. (2008). Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Research* **42** (12), 2839–2848.
- Sontheimer H., Heilker E., Jekel M.R., Nolte H., Vollmer F.H. (1978). The Mulheim process. *Journal of American Water Works Association* **70** (7), 393–396.
- Svrcek C., Smith D.W. (2004). Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment option: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science* **3**, 155–158.
- Wang H., Ho L., Lewis D.M., Brookes, J.D., Newcombe G. (2007). Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Research* **41**, 4262–4270.
- WHO (2003). Cyanobacterial toxins: Microcystin-LR in drinking-water. *Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/57).