



SOLUÇÕES DE TRATAMENTO AVANÇADO PARA CONTROLO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

Elsa, MESQUITA¹; Margarida, CAMPINAS²; Maria João, ROSA³

1 - Investigadora de Pós-Doutoramento no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Departamento de Hidráulica e Ambiente (DHA), Núcleo de Engenharia Sanitária (NES), Unidade de Qualidade e Tratamento de Água (UQTA), Av. do Brasil 101 1700-066 Lisboa, e.mesquita@lnec.pt

2 - Investigadora de Pós-Doutoramento no LNEC, DHA/NES/UQTA, Av. do Brasil 101 1700-066 Lisboa, mcampinas@lnec.pt,

3 - Investigadora Principal no LNEC, DHA/NES/UQTA, Av. do Brasil 101 1700-066 Lisboa, mjrosa@lnec.pt

Resumo

O desenvolvimento de florescências de cianobactérias nas massas de água superficiais que servem para abastecimento público tem vindo a crescer em consequência das alterações climáticas e é objeto de preocupação à escala mundial, e também em Portugal, em particular devido à produção e libertação para a água de cianotoxinas. Por se tratar de um dos metabolitos mais tóxicos e mais frequentemente detetados, a Organização Mundial de Saúde propôs o valor guia de 1,0 µg/L para a microcistina–LR em água para consumo humano, valor adotado em Portugal através do DL 306/2007, de 27 de agosto.

A minimização do risco potencial para a saúde, associado à presença de cianotoxinas na água produzida, e a capacidade de lidar de forma eficaz, eficiente e segura com as variações bruscas de qualidade da água a tratar, associadas às florescências de cianobactérias, constituem atualmente grandes desafios para o tratamento de água.

Nesta comunicação apresentam-se os principais fatores desencadeadores de florescências de cianobactérias e os perigos associados a esses fenómenos, no contexto da água para consumo humano, e estratégias de controlo de cianobactérias e cianotoxinas utilizando processos avançados de tratamento de água. É dado um enfoque especial às tecnologias essencialmente baseadas em separações físicas e/ou biodegradação, ou seja, com menores consumos de reagentes e formação de subprodutos face a outras opções tecnológicas. São apresentados resultados de estudos desenvolvidos na UQTA, LNEC, envolvendo biofiltração com carvão ativado (filtros BAC), tecnologia de membranas e processos híbridos de adsorção a carvão ativado em pó/membrana de baixa pressão (PAC/ultrafiltração).

Palavras-chave: Água para consumo humano, Cianotoxinas, Microcistina-LR, Biofiltração, tecnologia de membranas, PAC/UF

Tema: 6) Dimensionamento, beneficiação e operação de sistemas de abastecimento, drenagem e tratamento de águas.

1. CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS NA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO – O PROBLEMA

O desenvolvimento de florescências de cianobactérias em massas de água superficiais que servem para abastecimento público é objeto de preocupação à escala mundial e em Portugal, em particular devido à produção e libertação para a água de cianotoxinas potencialmente nocivas para os animais e para o homem (Codd et al., 2005).

As cianobactérias são microrganismos fotossintéticos, morfologicamente diversos (Figura 1), que existem naturalmente em águas superficiais, em equilíbrio com a restante comunidade fitoplanctónica. Contudo, a combinação de um conjunto de fatores ambientais, pode desencadear, de forma inesperada, a proliferação massiva de cianobactérias num curto espaço de tempo (floreascências), resultando num aumento acentuado de biomassa visível a olho nu (Figura 2). Este fenómeno resulta da versatilidade metabólica e fisiológica das cianobactérias, que lhes confere elevada capacidade de adaptação ao meio ambiente e, portanto, vantagem competitiva sobre o restante fitoplâncton.

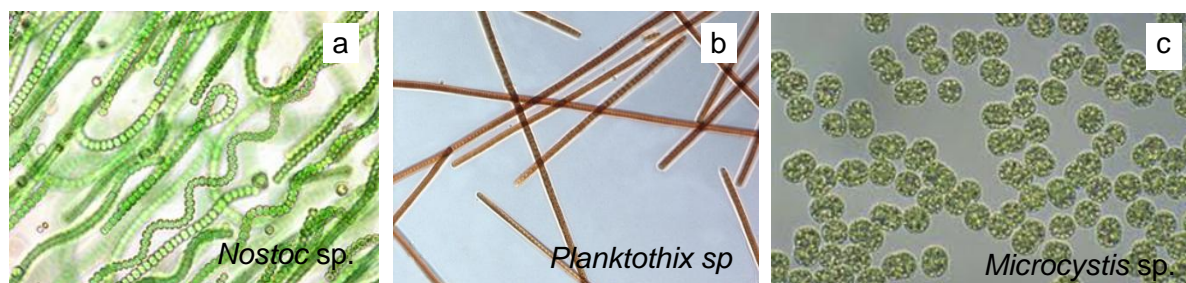


Figura 1. Exemplos de cianobactérias filamentosas (a, b) e coloniais (c).

<http://flickrhivemind.net/Tags/nostoc/Interesting>; <http://media.nordicmicroalgae.org/large/Planktothrix%20agardhii1.jpg>;
<http://www.cyanosite.bio.purdue.edu/images/images.html>



Figura 2. Florescências de cianobactérias com predominância de *Microcystis* (à esquerda) e *Planktothrix* (à direita)

(<http://www.futurity.org/tag/cyanobacteria/>; <http://www.actaplantarum.org/floraitaliae/download/file.php?id=67955>)

As florescências de cianobactérias estão normalmente associadas à eutrofização das massas de água; contudo, a disponibilidade de nutrientes (fósforo e azoto) não justifica totalmente estas ocorrências. A combinação de um conjunto de fatores climáticos e hidráulicos, como a intensidade e duração da insolação, a temperatura (> 15 °C), as condições de estagnação e estratificação térmica da água, e ainda a disponibilidade de micronutrientes (e.g.e.g., Fe, Mo, Mn, B, Co e Zn) e pH da água podem ser determinantes para o aparecimento de florescências cianobacterianas (Mesquita, 2012).

13.º Congresso da Água

A época e a duração destas florescências são muito variáveis. Em Portugal, e nas regiões mediterrânicas em geral, são mais frequentes no início do verão e podem prolongar-se por 4 a 6 meses (Sivonen e Jones, 1999; Mesquita, 2012). Embora as florescências nem sempre desencadeiem a produção de toxinas, pode-se considerar que 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.*, coagulação / floculação / decantação, filtração e desinfecção) na eliminação destes microcontaminantes.

As cianotoxinas são metabolitos secundários, quimicamente diversos (em massa molar, hidrofobia, carga elétrica), sintetizados por algumas estirpes de cianobactérias, em determinadas condições ambientais, com diferentes características toxicológicas (Quadro 1).

Quadro 1. Cianotoxinas mais frequentes em florescências: classes, toxicidade e principais géneros de cianobactérias produtoras (adaptado de Mesquita, 2012 e Rosa *et al.*, 2009).

Cianotoxina	Classe	Órgão afetado	DL ₅₀ i.p. murganho (µg/kg p.c.)	Género de cianobactéria
Microcistinas (80 variantes)	Hepatotoxinas (Péptidos cíclicos)	Fígado	50 a 1200	<i>Microcystis</i> , <i>Planktothrix</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Nostoc</i> , <i>Anabaenopsis</i> , <i>Hapalosiphon</i> , <i>Synechocystis</i> , <i>Cyanobium</i> , <i>Arthrospira</i> , <i>Limnothrix</i> , <i>Phormidium</i> .
Anatoxina-a	Neurotoxinas (Alcalóides)	Sistema nervoso	250	<i>Anabaena</i> , <i>Microcystis</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Cylindrospermum</i> , <i>Planktothrix</i> , <i>Raphidiopsis</i>
Saxitoxinas (20 variantes)	Neurotoxinas (Alcalóides)	Sistema nervoso	10-20	<i>Aphanizomenon</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Cylindrospermopsis</i>
Cilindrospermopsina	Citotoxinas (Alcalóides)	Vários	200-2100	<i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Umezakia</i> , <i>Aphanizomenon</i> , <i>Raphidiopsis</i> , <i>Anabaena</i>

LD₅₀ i.p. rato (µg/kg p.c.) – dose letal para 50% dos animais expostos (ratinho) por injeção intraperitoneal. Expressa a toxicidade aguda dum composto. Quanto menor o valor, maior a toxicidade.

As cianotoxinas que aparecem com maior frequência e em maior concentração nos episódios de florescências são as microcistinas (MC) e, em menor número de casos, a cilindrospermopsina (CIN), enquanto as neurotoxinas como a anatoxina-a (ANTX-a), e saxitoxina (STX) só ocasionalmente surgem em elevadas concentrações (WHO, 2006).

Das mais de 80 variantes conhecidas de microcistina, apenas algumas ocorrem frequentemente e em concentrações elevadas; a MC-LR é uma delas, sendo igualmente uma das mais tóxicas, a par da MC-LA e MC-YR; menos tóxica mas frequentemente detetada tem-se a MC-RR (WHO, 2003; Sivonen e Jones, 1999). Por este motivo a Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu o valor guia de 1 µg/L para a MC-LR, em água para consumo humano, adotado em vários países do mundo (WHO, 2003), incluindo Portugal (valor paramétrico estabelecido no Decreto-Lei 306/2007 de 27 Agosto).

A remoção de cianotoxinas representa hoje um desafio para o tratamento de água para consumo humano, já que envolve a remoção de material orgânico em solução (cianotoxinas

dissolvidas ou extracelulares) e de material em suspensão (cianotoxina intracelular). Na água bruta elas podem encontrar-se maioritariamente no interior das células de cianobactérias saudáveis (Hall *et al.*, 2005). Por excreção natural no caso da cilindrospermopsina, ou na senescência das florescências uma proporção substancial de cianotoxinas é libertada para a água, tornando-se inevitável a remoção das toxinas em solução. Além da lise celular por envelhecimento, as cianotoxinas podem ser libertadas durante os processos de tratamento em resultado de *stress* químico e mecânico (Schmidt *et al.*, 2002).

Além dos problemas associados às toxinas, a biomassa resultante das florescências de cianobactérias contribui para a alteração do tipo e teor de matéria orgânica natural (NOM) nas massas de água, que se pode traduzir num aumento de carbono orgânico total (COT) e dissolvido (COD), alterações na absorvência específica a 254nm (SUVA) e na presença de compostos solúveis que conferem sabor e cheiro à água (*e.g.*, geosmina e 2-metilsoborneol – MIB). Estes fenómenos impõem assim requisitos adicionais no tratamento de água para consumo humano (Rosa *et al.*, 2009; Smeets *et al.*, 2015).

2. ESTRATÉGIAS DE CONTROLO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS UTILIZANDO PROCESSOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Numa estação de tratamento de água (ETA), uma das melhores estratégias para o controlo de cianotoxinas consiste na remoção das células de cianobactérias intactas (cianotoxina intracelular) a montante de qualquer etapa da linha de tratamento que possa provocar a rotura das células. O controlo das cianotoxinas dissolvidas poderá passar pela utilização de processos avançados de tratamento de água, considerando as características dos contaminantes-alvo determinantes da sua remoção no tratamento (Quadro 2).

Quadro 2. Principais características das cianotoxinas relevantes para a sua remoção no tratamento de água (adaptado de Rosa *et al.*, 2009; Ho *et al.*, 2012).

	MC-LR	MC-LA	MC-LW	MC-RR	CIL	ANTX-a	SXT
Hidrofobia	HL	HB	HB	HL	HL	HL	HL
Carga elétrica a pH 6-9	neg	neg	neg	neu-neg	neu	pos	neu-pos
Peso molecular (g/mol)	995	910	1024	1038	415	165	256-491
Resistência à oxidação química	-	-	-	-	-	-	-
Biodegradabilidade	+	+	+	+	+	+	+/-

HB: hidrófobo; HL: hidrófilo; neg: negativa; neu: neutra; - não possui essa característica; + possui essa característica

Embora as cianotoxinas dissolvidas sejam sensíveis, em maior ou menor extensão (microcistinas > microcistina LA > cilindrospermopsina > saxitoxinas e anatoxina-a), aos oxidantes habitualmente usados nas ETA (em regra ozono>cloro>permanganato, dióxido de cloro e monoclóramina não são eficazes), a eficácia da oxidação é afetada pelas características da água a tratar (*e.g.*, teor e concentração de NOM, alcalinidade, pH) e requer doses de oxidante e valores de pH ajustados para esse efeito, implicando muitas vezes o aumento das doses de oxidante com o conseqüente aumento de subprodutos

indesejados da oxidação (e.g., tri-halometanos, ácidos haloacéticos, carbono orgânico assimilável).

As tecnologias de tratamento essencialmente baseadas em separações físicas e/ou biodegradação, envolvendo biofiltração com carvão ativado (filtros BAC – *biologically active activated carbon*), tecnologia de membranas e processos híbridos de adsorção a carvão ativado em pó/membrana de baixa pressão (PAC/microfiltração e PAC/ultrafiltração), são cada vez mais consideradas por estarem associadas a menores consumos de reagentes e formação de subprodutos face a outras opções tecnológicas. Essas tecnologias são a seguir apresentadas com resultados de estudos desenvolvidos na UQTA, LNEC.

2.1 Biofiltração com carvão ativado granulado – filtros BAC

Os filtros BAC têm sido utilizados com sucesso em algumas ETA europeias (ETA de Choisy-le-Roi em Paris), ETA de Mulheim na Alemanha, ETA de Leiduin em Amesterdão), para remoção de matéria orgânica precursora 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 por estes sistemas 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.

O carvão ativado granulado, além de ser um excelente adsorvente, mercê da elevada área superficial conferida pela sua estrutura porosa, é um bom suporte para o desenvolvimento de microrganismos. 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. Os microrganismos aí estabelecidos poderão biodegradar os compostos adsorvidos, designadamente cianotoxinas e outros compostos biodegradáveis. Assim, a eficácia destes sistemas passa pela sinergia dos processos de adsorção, redução química, filtração e biodegradação que permitem remover cianotoxinas, mas também outros microcontaminantes emergentes e matéria orgânica natural (NOM). A biodegradação promove igualmente a biorregeneração contínua do carvão e aumenta conseqüentemente o tempo de vida dos filtros. Além disso, permite remover o carbono orgânico assimilável e, portanto, controlar o desenvolvimento de biofilmes nas redes de abastecimento de água (Mesquita, 2012). O desempenho dos filtros BAC depende da qualidade da água a tratar (e.g., concentração e tipo de NOM, pH, temperatura, força iónica), das condições de operação (e.g., tempo de contacto, velocidade de filtração, frequência de lavagens), das características do carvão ativado utilizado (em termos de porosidade e de química de superfície) e da composição e densidade da comunidade microbiana instalada. Quando operado em condições ótimas, pode ser eficaz na remoção de contaminantes biodegradáveis como é o caso das cianotoxinas.

Um estudo efetuado na UQTA, LNEC, à escala laboratorial, em colunas com carvão F400 Chemviron (Figura 3), com uma água modelo (5 mg C/L) suplementada com extratos de *Microcystis aeruginosa* (50 µg/L MC-LR), permitiu tirar as seguintes conclusões (Mesquita, 2012):



Figura 3. *Apparatus* experimental dos ensaios em coluna

- é inevitável o estabelecimento de atividade biológica em filtros de carvão ativado utilizados no tratamento de água para consumo humano e esta minimiza perdas de eficiência de remoção de matéria orgânica 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 matéria orgânica nos filtros, pelo que a aplicação de tempos de contacto relativamente curtos (10 min.) favorece a atividade biológica dos BAC em comparação com tempos 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.

2.2 Adsorção em carvão ativado em pó (PAC)

Para contaminantes de massa molar baixa (< 300 Da) a intermédia (300-1000 Da), como são as cianotoxinas, a adsorção a carvão ativado é o elemento-chave tanto dos processos híbridos de adsorção/membranas como dos processos de separação convencionais (CFS-coagulação/floculação/sedimentação).

O carvão em pó apresenta as vantagens de necessitar de um custo de capital mínimo e a sua utilização é bastante flexível, podendo ser aplicado intermitentemente e a doses variáveis, adaptando-se facilmente a variações sazonais da qualidade da água como as que ocorrem durante as florescências de cianobactérias.

13.º Congresso da Água

Numa ETA convencional, a adição de PAC é efetuada frequentemente na etapa de mistura rápida (coagulação) para possibilitar a sua remoção durante as etapas de sedimentação e/ou filtração. Dois aspetos bastante importantes são:

- Assegurar um adequado tempo de contacto efetivo entre as cianotoxinas e o carvão;
- Selecionar um carvão adequado à remoção das cianotoxinas.

As desvantagens da aplicação convencional de carvão estão frequentemente relacionadas com a utilização de carvões com propriedades texturais desadequadas ao contaminante a remover ou um tempo de contacto insuficiente, agravado pela incorporação do carvão nos flocos, diminuindo assim a sua capacidade de adsorção (Campinas e Rosa, 2010a).

A adsorção a carvão ativado em pó tem demonstrado uma eficaz remoção de microcistinas com o carvão adequado e a dose correta. No entanto, as especificações técnicas fornecidas para os carvões ativados são frequentemente insuficientes para uma correta avaliação da sua capacidade e a sua seleção, se baseada meramente em critérios económicos, resulta frequentemente na utilização de carvões com desempenhos muito aquém do esperado, particularmente em aplicações convencionais.

Salienta-se portanto a importância de selecionar carvões “à medida” da aplicação, do contaminante que se pretende remover e das características da água a tratar.

O mecanismo e extensão da adsorção de um contaminante por carvão ativado depende do: i) adsorbato (tamanho, carga, polaridade, grupos funcionais); ii) carvão (distribuição do volume de poros, carga superficial e hidrofobia); iii) solução (pH, força iónica, temperatura), concentração de adsorbato e presença de compostos competidores (Campinas et al., 2015).

Como refletido no Quadro 2, as cianotoxinas são um grupo de compostos com uma diversidade de propriedades químicas que podem afetar a sua remoção por carvão ativado:

- Tamanho (e.g., anatoxina-a com 165 Da, cilindrospermopsina com 415 Da e microcistinas com 900-1100 Da);
- Carga (e.g., +1 para a anatoxina-a, 0 para a cilindrospermopsina e variável entre 0 e -2 para as microcistinas, dependendo dos 2 aminoácidos de cada variante. Por exemplo a arginina tem carga positiva e a alanina e tirosina têm carga nula);
- Hidrofobia (e.g., anatoxina é hidrófila, cilindrospermopsina é muito hidrófila e as microcistinas podem ser hidrófobas ou hidrófilas consoante a variante. Por exemplo, MC-RR e MC-LR são hidrófilas e as variantes -LW, -LF e -LA são mais hidrófobas).

Para selecionar o(s) carvão(ões) mais adequado(s) é assim importante implementar um plano de monitorização que permita analisar e conhecer as espécies predominantes de cianobactérias numa massa de água, bem como as principais cianotoxinas que poderão ser produzidas por essas espécies.

Para a seleção dos carvões é importante utilizar uma metodologia assente em critérios como (Campinas et al., 2015):

- Diâmetro de partícula: condiciona a velocidade de adsorção das cianotoxinas e depende da capacidade existente para remoção das partículas de PAC;
- Carga superficial: condiciona as interações eletrostáticas dominantes entre o carvão e as cianotoxinas a remover;
- Porosidade: a área superficial, volume de poros e a distribuição do volume de poros do carvão determinam a fração do volume total de poros disponível para a adsorção das cianotoxinas, a intensidade de adsorção e os adequados canais de transporte.

Para ilustrar a importância da seleção do carvão apresenta-se na Figura 4 os resultados de ensaios de cinéticas de adsorção para as microcistina-LR e -LW com seis carvões (16 mg/L PAC) de diferentes características em água ultrapura.

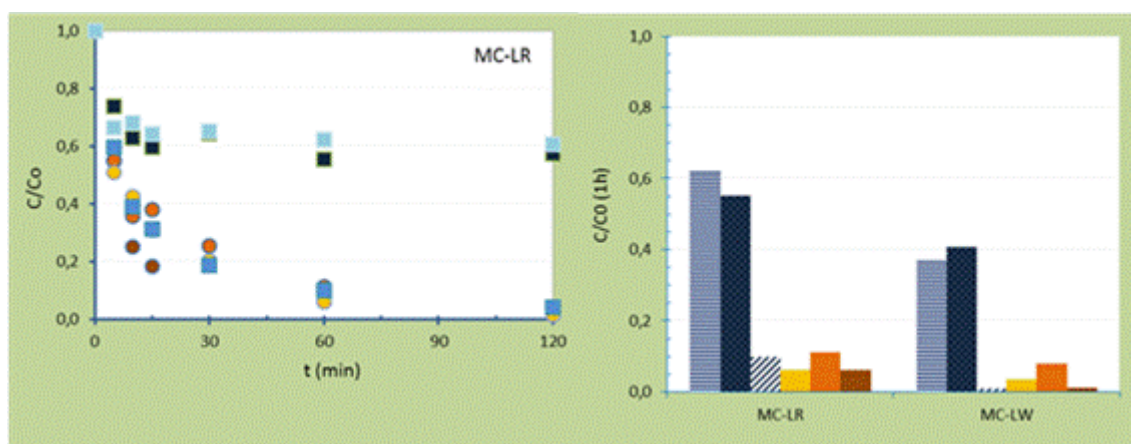


Figura 4. Concentrações residuais de MC-LR ao longo de 2h de contacto com seis PAC (esq.) e de MC-LR e MC-LW para 1h contacto (dir.)

O pior desempenho (concentrações residuais C/C_0 mais elevadas) foi observado para os carvões de maior diâmetro de partícula e com menor volume de mesoporos (2-50 nm), o que é justificado pelas dimensões da MC-LR (1,2-2,6 nm) e pela sua adsorção preferencial a mesoporos pequenos e microporos secundários (Zhang et al., 2011; Campinas et al., 2015).

A adsorção de cianotoxinas a carvão ativado também depende fortemente da sua competição com a NOM para os locais de adsorção, um fenómeno que pode afetar bastante a cinética de adsorção e que depende do tamanho e natureza da NOM e da sua interação com a matriz inorgânica da água (Campinas et al., 2006, 2013). A fração mais pequena da NOM consegue aceder aos mesmos poros onde as microcistinas adsorvem, limitando assim o volume disponível de microporos secundários e de mesoporos. Assim, dependendo das características da água a tratar, é exetável que a massa de competidores possa variar e que as doses de carvão tenham que ser ajustadas.

Para a seleção dos carvões interessa assim caracterizar as suas propriedades (tamanho de partícula, carga e porosidade), mas também caracterizar a NOM da água a tratar (em concentração, tamanho e natureza) e realizar ensaios de adsorção em laboratório que permitam, através de modelos de competição preditivos (Campinas et al., 2013), otimizar as dosagens a utilizar.

2.3 Processos híbridos de adsorção a carvão ativado em pó/membranas de baixa pressão

Os processos híbridos que combinam a adsorção a carvão ativado em pó (PAC) com membranas de baixa pressão (MF-microfiltração ou UF-ultrafiltração) têm-se revelado bastante promissores para controlar as cianotoxinas dissolvidas, por adsorção ao carvão, e as cianotoxinas intracelulares, por retenção das células de cianobactérias pela membrana.

13.º Congresso da Água

A tecnologia PAC/MF ou PAC/UF combina assim as vantagens do carvão e das membranas e tenta minimizar algumas das suas desvantagens: i) utiliza membranas de baixa pressão (< 1 bar) para remover contaminantes dissolvidos; ii) é bastante flexível, uma vez que o tipo e dose de carvão podem ser facilmente ajustáveis, podendo operar sem PAC quando não existem episódios de florescências de cianobactérias; iii) constitui uma barreira segura contra (oo)cistos e bactérias; iv) permite usar PAC muito fino (6-20 µm de diâmetro de partícula), mais do que o convencional (que tem de ser sedimentável), com as vantagens associadas a cinéticas de adsorção mais rápidas (Campinas e Rosa, 2010b; Stoquart et al., 2012).

Em vários ensaios de laboratório com PAC/UF foi demonstrado que a UF é uma barreira segura contra células de *Microcystis aeruginosa*, mesmo com concentrações de clorofila-a de 60 µg/L, produzindo uma água livre de células unitárias, as mais difíceis de remover e prováveis de escapar num processo de separação convencional, e com uma turvação inferior a 0,1 NTU (Lee e Walker, 2006; Campinas e Rosa, 2010c).

Foi ainda verificado que é possível obter um permeado com concentração em MC-LR inferior a 1 µg/L a partir de águas (modelo e naturais) com concentrações de MC-LR até 20 µg/L. A dosagem de carvão a utilizar deverá ser otimizada em função da concentração de cianotoxina e da natureza e concentração da NOM, podendo ser suficiente 5-10 mg/L para 1 hora de contacto ou ser necessário uma dose superior a 15 mg/L para elevada concentração de cianotoxinas e de NOM fortemente competidora (Campinas e Rosa, 2010a,b).

A título ilustrativo, apresenta-se na Figura 5 a concentração de microcistinas numa água ozonizada (fortificada com 5-7 µg/L MC-LR_{eq}) tratada por PAC/CFS e PAC/UF.

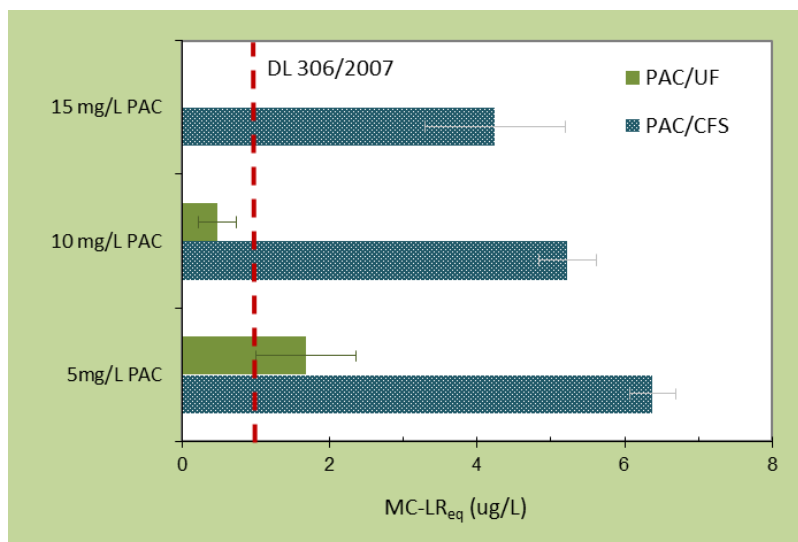


Figura 5. Concentração média de microcistinas na água tratada por PAC/CFS e PAC/UF a partir de uma água ozonizada fortificada com 5-7 µg/L MC-LR_{eq}

Os ensaios de coagulação foram realizados em *jar test* (coagulação a 104 rpm durante 3 min. com 50 mg/L de polícloro de alumínio; floculação a 20 rpm durante 20 min.; 1 h de sedimentação; 5-15 mg/L de PAC Filtracarb WP7) e os ensaios de PAC/UF foram realizados com uma instalação laboratorial de ultrafiltração (membrana hidrófila de acetato de celulose

13.º Congresso da Água

com 0,05 m²; operação em *cross-flow* a caudal de permeado constante de 3,5 L/h; ciclo de filtração de 1 hora; 5-10 mg/L de PAC Norit SA-UF) (Campinas e Rosa, 2010c).

Pode-se observar que algumas condições utilizadas em PAC/CFS (reproduzidas de uma ETA convencional) podem resultar em cinéticas de adsorção lentas, não permitindo atingir os valores limite do DL 306/2007 (1 µg/L), mesmo com dosagens de carvão de 15 mg/L. Por outro lado, 10 mg/L de PAC (1h contacto) permitiu obter um permeado com concentração inferior a 1 µg/L MC-LR_{eq} com o processo híbrido PAC/UF.

O desempenho de PAC/UF depende de várias condições de operação como a frequência de lavagem em contracorrente, tamanho e configuração do reator, modo de filtração (*dead-end* vs *cross flow*), tipo de carvão e modo de doseamento, os quais poderão ser otimizados em ensaios de laboratório e/ou piloto (Figura 6).



Figura 6. Ensaios de laboratório/piloto para otimizar condições de operação de PAC/MF

Neste momento está em curso o Projeto LIFE Hymemb que visa demonstrar a sustentabilidade do processo híbrido PAC/MF como barreira segura e resiliente contra diversos contaminantes-alvo emergentes, nos quais se incluem as cianotoxinas (Campinas et al., 2016). Para o efeito, o LNEC (UQTA) desenvolveu um protótipo, à escala piloto, que se encontra a operar na ETA de Alcantarilha (Algarve) e que alia a tecnologia de membranas de baixa pressão, a microfiltração com membranas cerâmicas, emergentes na Europa, mas ainda não utilizadas em Portugal, com adsorção com PAC, aplicado “à medida” da qualidade da água a tratar.

3. CONCLUSÃO

A minimização do risco potencial para a saúde, associado à presença de cianotoxinas na água produzida, e a capacidade de lidar de forma eficaz, eficiente e segura com as variações bruscas de qualidade da água a tratar, associadas às florescências de cianobactérias, constituem atualmente grandes desafios para o tratamento de água já que envolvem a remoção de substâncias difíceis de eliminar pelos processos convencionais, designadamente sólidos suspensos pouco sedimentáveis, incluindo cianotoxina intracelular, e material dissolvido - cianotoxinas extracelulares, metabolitos que conferem cor, cheiro e sabor à água e matéria orgânica natural precursora de subprodutos de desinfecção.

A utilização de tecnologias essencialmente baseadas em separações físicas e/ou biodegradação, ou seja, com menores consumos de reagentes e formação de subprodutos

13.º Congresso da Água

face a outras opções tecnológicas podem contribuir para o controlo de cianotoxinas e outros de contaminantes emergentes na água para consumo humano, como se ilustrou nesta comunicação para a biofiltração com carvão ativado, para a adsorção a carvão ativado em pó e para o processo hídrico PAC/MF.

AGRADECIMENTOS

O projeto LIFE Hymemb foi financiado pelo programa LIFE+ da União Europeia ao abrigo do acordo LIFE12 ENV/PT/001154 (www.life-hymemb.eu).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Campinas M., Rosa M.J. (2006). The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, 520-529.
- Campinas M., Rosa M.J. (2010a). Comparing PAC/UF and conventional clarification with PAC for removing microcystins from natural waters. *Desalination and Water Treatment* 16, 120-128.
- Campinas M., Rosa M.J. (2010b). Removal of microcystins by PAC/UF. *Separation and Purification Technology* 71, 114-120.
- Campinas M., Rosa M.J. (2010c). Evaluation of cyanobacterial cells removal and lysis by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* 70, 345-353.
- Campinas M., Rosa M.J. (2011). PAC/UF for removing cyanobacterial cells and toxins from drinking water. In *Expanding Issues in Desalination*. Ed. Robert Y. Ning, 233 - 252. InTech. Rijeka, Croatia. ISBN: 978-953-307-624-9.
- Campinas M., Viegas R.M.C., Rosa M.J. (2013). Modelling and understanding the competitive adsorption of microcystins and tannic acid. *Water Research* 47, 5690-5699
- Campinas M., Mesquita E., Viegas R.M.C, Napier V., Rosa M.J. (2015). Seleção de carvão ativado em pó para tratamento de água para consumo humano: aplicação convencional e processo híbrido PAC/MF. *ENEG 2015*. Porto.
- Campinas M., Mesquita E., Viegas R.M.C, Napier V., Rosa M.J. (2016). Remoção de contaminantes emergentes em água para consumo humano por adsorção/microfiltração. *Demonstração piloto no âmbito do projeto LIFE Hymemb*. Congresso da Água 2016. Lisboa.
- Hall T., Schmidt W., Codd G.A., Von Guten U., Kasas H., Acero J., Heijman B., Meriluoto J., Rosa M.J., Manckiewicz J., et al. (2005). Best Practice Guidance for Management of Algal Toxins in Water Supplies, developed within TOXIC European project "Barriers against cyanotoxins in drinking water" (EVK1-CT00107-2002). Abo Akademi University, DHI, DVGW-TZW, EAWAG, KIWA, University of Algarve, University of Dundee, University of Extermadura, University of Lodz, WRc plc.
- Ho L., Sawadea E., Newcombe G. (2012). Biological treatment options for cyanobacteria metabolite removal – A review. *Water Research*, 46, 1536-1548.

13.º Congresso da Água

- Lee J., Walker H. (2006). Effect of process variables and natural organic matter on removal of microcystin-LR by PAC-UF. *Environmental Science and Technology* 40 (23), 7336-7342.
- 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, Faro, 385p.
- Rosa M.J., Vieira P., Menaia, J. (2009). O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem. Ed. 13. Instituto Regulador de Águas e Resíduos e Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa. ISBN: 978-989-95392-7-3.
- Schmidt W., Willmitzer, H., Bornmann, K., Pietsch, J. (2002) Production of drinking water from raw water containing cyanobacteria - Pilot plant studies for assessing the risk of microcystin breakthrough. *Environmental Toxicology*, 17 (4), 375–385.
- Sivonen K., Jones G. (1999). Cyanobacterial toxins. In: Chorus, I. e Bartram, J., (eds.), *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. WHO, Geneva.
- Smeets P., Kardinaal E., Eikebrokk B., Menaia J., Mesquita E., Rosa, M.J. (2015). 4.14 Optimised operation of drinking water systems. In *Climate Change, Water Supply and Sanitation: Risk Assessment, Management, Mitigation and Reduction*. Ed. A. Hulsmann, G. Grützmacher, G. van den Berg, W. Rauch, A.L. Jensen, V. Popovych, M.R. Mazzola, L.S. Vamvakiridou-Lyroudia, D.A. Savić. 1 - 1. IWA Publishing. London.
- Stoquart C., Servais P., Bérubé P., Barbeau B. (2012). Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water: a review. *Journal Membrane Science* 411–412, 1-12.
- WHO (2003). Cyanobacterial toxins: Microcystin-LR in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/57). Geneve.
- WHO (2006) Guidelines for Drinking-Water Quality: First Addendum to Third Edition – vol. 1, Recommendations [Publication posted on the World Wide Web] consultado em 18/09/2008.
- Zhang H., Zhu G., Jia X., Ding Y., Zhang M., Gao Q., Hu C., Xu S. (2011). Removal of microcystin-LR from drinking water using a bamboo-based charcoal adsorbent modified with chitosan. *Journal of Environmental Science* 23 (12), 1983-1988.