

# FLOTAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO NA REMOÇÃO DE CIANOACTÉRIAS E CIANOTOXINAS DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

Margarida RIBAU TEIXEIRA<sup>(1)</sup>; Maria João ROSA<sup>(2)</sup>

## Resumo

O risco potencial para a saúde pública devido à presença de cianobactérias em água para consumo humano só tem sido avaliado recentemente. Este risco está associado à produção potencial, por parte das cianobactérias, de compostos de sabor e odor que reduzem significativamente a qualidade da água e de toxinas que podem provocar lesões hepáticas, neuromusculares e tumores, entre outros efeitos. Desta forma, o crescimento das cianobactérias em reservatórios naturais de águas que servem para abastecimento público é um problema com que as estações de tratamento de água têm de lidar e que resulta na necessidade de actualizar os sistemas de tratamento da água.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objectivo efectuar uma revisão bibliográfica de duas tecnologias – flotação e nanofiltração – para remoção de cianobactérias e cianotoxinas. Pretende-se dotar as entidades gestoras da água de conhecimentos e opções técnicas que levem a uma actualização tecnológica dos seus sistemas de tratamento, face a este crescente problema.

Com a flotação pretende-se tirar partido e estimular a capacidade de flutuação das cianobactérias, removendo-as sem provocar a sua lise e conseqüente libertação de cianotoxinas para a água. Com a nanofiltração pretende-se remover as cianotoxinas presentes na água.

**Palavras-chave:** cianobactérias, cianotoxinas, flotação, nanofiltração

---

<sup>1</sup> Eng<sup>a</sup> do Ambiente, Mestre em Engenharia Sanitária, Assistente da Universidade do Algarve, Centro de Investigação Marinha e Ambiental, Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente, *Campus* de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal – Tel.: (+351)289800900, ext. 7462, e-mail: mribau@ualg.pt.

<sup>2</sup> Eng<sup>a</sup> Química, Doutorada em Engenharia Química, Professora Auxiliar da Universidade do Algarve, Centro de Investigação Marinha e Ambiental, Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente, Faro, Portugal.

## 1. Introdução

As cianobactérias, também conhecidas como algas verdes-azuis devido à combinação de características comuns às bactérias e às algas, são procariontes fotossintéticos uni- e multicelulares que possuem clorofila *a*. A morfologia básica das cianobactérias compreende formas unicelulares, coloniais e multicelulares filamentosas, podendo estas ser ou não ramificadas e portadoras ou não de células especializadas, os heterocistos. Muitas espécies de cianobactérias possuem vesículas de gás que são inclusões citoplasmáticas capazes de proporcionar regulação na flutuação. A sua função é dar às espécies planctónicas um importante mecanismo ecológico de serem capazes de ajustar a sua posição vertical na coluna de água. Para otimizar a sua posição e portanto encontrar um local adequado para a sua sobrevivência e crescimento, as cianobactérias usam diferentes estímulos ambientais (e.g. fótico, gravítico, químico, térmico) (MUR *et al.* (1999)).

As cianobactérias produzem uma variedade de metabolitos, tanto tóxicos como não tóxicos, e cuja função não é conhecida. Estudos laboratoriais revelaram que as cianotoxinas estão retidas dentro das células (são intracelulares) quando as condições de crescimento do organismo são favoráveis. A quantidade de toxina numa cultura aumenta durante a fase exponencial de crescimento, sendo mais elevada na fase exponencial tardia. Mesmo nesta fase de crescimento das células, uma pequena percentagem de células de determinada população pode morrer e entrar em lise (libertando toxinas intracelulares), apesar de se verificar um crescimento geral positivo da população. A libertação para a água, para formar toxinas dissolvidas (extracelulares), parece ocorrer mais, se não exclusivamente, durante a velhice, morte ou lise das células, do que por excreção contínua. Até à senescência de um *bloom* a maioria das toxinas mantém-se dentro das células (SIVONNEN e JONES (1999)).

Numa massa de água, os *blooms* de populações saudáveis produzem pouca quantidade de toxinas extracelulares. O intervalo de concentração medido de cianotoxinas dissolvidas, excepto em casos de senescência de *blooms*, é de 0,1-10 µg/L (JONES e ORR (1994)). Em lagos e rios, as toxinas são libertadas das células e são rapidamente diluídas na massa de água, especialmente por acção do vento e da corrente forte (JONES e ORR (1994)).

As cianotoxinas hepatotóxicas microcistinas e nodularinas são, globalmente, as toxinas mais frequentemente encontradas em *blooms* de água doce (SIVONNEN e JONES (1999)). São estruturas peptídicas cíclicas de peso molecular de 800 a 1100 g/mol (994 g/mol para a mais conhecida e estudada, a microcistina-LR (MC-LR)) e provocam a destruição da estrutura e função do fígado por hemorragia interna no fígado, podendo também provocar a morte. São conhecidas, pelo menos, 65 variantes de microcistinas e 6 variantes de nodularinas. As cianotoxinas neurotóxicas, e.g. anatoxina-a alcalóide de peso molecular de 165 g/mol, interferem com o funcionamento do sistema nervoso e causam frequentemente morte em poucos minutos devido à paralisia dos músculos respiratórios (CARMICHAEL (1994)).

A presença de cianobactérias em água para abastecimento humano é um risco potencial para a saúde. Este risco está associado à produção potencial, por parte das cianobactérias, de compostos de sabor e odor que reduzem significativamente a qualidade da água e de toxinas que podem provocar lesões hepáticas, neuromusculares e tumores, entre outros efeitos. Assim, o crescimento das

cianobactérias em reservatórios naturais de águas que servem para abastecimento público é um problema com que as entidades gestoras da água e Estações de Tratamento de Água (ETA) têm de lidar e que resulta, em última análise, na necessidade de actualizar os sistemas de tratamento da água.

Desta forma, a gestão e controlo de reservatórios naturais de águas que servem para abastecimento público com episódios de cianobactérias e cianotoxinas tem de ser efectuado, podendo intervir-se em determinados pontos ou níveis de hierarquia no sistema total de abastecimento. O primeiro nível de controlo será a avaliação do reservatório de água face ao potencial impacte de *blooms* e de cianotoxinas na qualidade de água e seus efeitos na saúde pública. O nível seguinte de gestão está relacionado com técnicas de engenharia sobre a massa de água ou reservatório que permitam alterar as condições hidrofísicas da massa de água e com isto reduzir o crescimento de cianobactérias. Estas técnicas relacionam-se, por exemplo, com a prevenção da eutrofização, alteração da zona de captação ou a utilização de barreiras para restringir o movimento das escumas. Outra forma de intervenção de emergência relaciona-se com o tratamento químico por algicidas, medida bastante controversa na comunidade científica devido os efeitos ambientais, incluindo a libertação para a água das toxinas intracelulares o que dificulta a sua remoção posterior. A última opção de gestão do problema de cianobactérias e cianotoxinas em reservatórios de água para consumo humano relaciona-se com os sistemas de tratamento, com a sua remoção através de tecnologias de tratamento de água (CHORUS e BARTRAM (1999)), tendo como primeira prioridade a remoção de células intactas e assegurando-se, posteriormente, a remoção de toxinas dissolvidas na água (afluentes na água de origem ou libertada no tratamento).

É neste contexto, ou seja, nesta última fase de gestão que se insere o presente trabalho. Pretende-se estudar novas tecnologias de tratamento de água que permitam fazer face a este crescente problema, dotando as entidades gestoras da água de conhecimentos e opções técnicas que levem a uma actualização tecnológica dos seus sistemas de tratamento, caso as outras opções de gestão não tenham tido sucesso. As tecnologias a estudar são a flotação por ar dissolvido e a nanofiltração.

O objectivo deste trabalho é efectuar um levantamento bibliográfico das tecnologias de flotação e nanofiltração na remoção de cianobactérias e cianotoxinas. Com a flotação pretende-se tirar partido e estimular a capacidade de flutuação das cianobactérias, removendo-as sem provocar a sua lise e conseqüente libertação de cianotoxinas para a água. Com a NF pretende-se remover as cianotoxinas presentes na água. As tecnologias optimizadas serão integradas por forma a permitir a actualização tecnológica de uma ETA.

## **2. Flotação por Gás Dissolvido**

### **2.1. Descrição genérica do processo**

A flotação é uma operação unitária de separação líquido-líquido (flotação natural ou por dispersão de ar) ou separação sólido-líquido (flotação por gás dissolvido, normalmente ar) de pequenas partículas leves da fase líquida. Quando as partículas a remover têm carácter floculante e/ou são susceptíveis de destruição (como é o caso dos flocos de cianobactérias) deve evitar-se submetê-las a tensões

de corte associadas à pressurização, devendo, neste caso, usar-se a flotação por ar dissolvido (DAF) com recirculação.

Na DAF com recirculação a água saturada com ar sob pressão é recirculada e introduzida num tanque de pressurização durante alguns minutos de forma a permitir que o ar se dissolva totalmente. O ar é libertado formando pequenas bolhas que se agarram às partículas trazendo-as para a superfície. O sobrenadante é então removido. A flotação é normalmente precedida de coagulação/floculação que, pela adição de reagentes que actuam sobre as interfaces água-partícula-ar, melhoram significativamente a eficiência de separação sólido-líquido. Na Figura 1 apresenta-se um esquema do processo coagulação /floculação /DAF com recirculação.

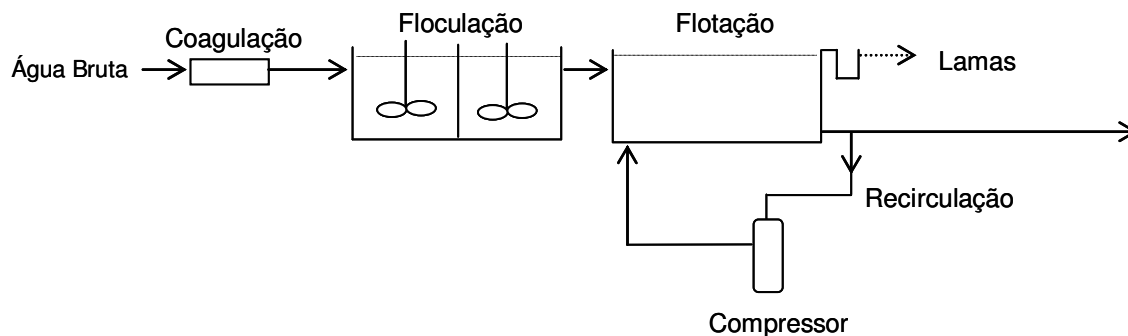


Figura 1 – Esquema do processo coagulação /floculação /DAF com recirculação

A flotação é uma tecnologia já existente em algumas ETAs para remoção de algas ou cor natural. É também efectiva na remoção de sólidos suspensos como as argilas. As vantagens da flotação são: i) necessidade de tanques de sedimentação mais pequenos (velocidades > 10m/h), originando menores custos; ii) robustez face a variações da qualidade da água bruta; iii) menores doses de coagulante e floculante e iv) melhores remoções de partículas de baixa densidade e de algas, resultando numa diminuição dos tempos de filtração. As desvantagens são: i) maiores custos de electricidade resultantes da bombagem do recirculado (estes custos de operação podem ser compensados em resultado da necessidade de menores dosagens de coagulante/floculante); ii) tratamento de lamas e de deposição das lamas e iii) necessidade de pessoal especializado (EDZWALD *et al.* (1992), MOUCHET e BONNÉLYE (1998)). No entanto, MOUCHET e BONNÉLYE (1998) referem reduções de custos da ordem de 10-15% da DAF comparada com a sedimentação quando contabilizado o tratamento das lamas, isto porque a concentração das lamas aumentou 10 vezes no processo DAF e a dose de coagulante foi reduzida em 20-40%.

A flotação por ar dissolvido com recirculação é mais eficiente na remoção de células intactas do que a sedimentação, devido aos flocos resultantes serem muito leves e portanto flutuarem facilmente. No entanto, é pouco eficiente na remoção de toxina extracelular (CHORUS e BARTRAM (1999)).

## 2.2. Optimização das condições operatórias

Existe uma série de estudos de DAF, tanto relativos à optimização laboratorial das condições operatórias do processo em si e comparação com a tecnologia convencional de separação sólido-líquido, a sedimentação, como estudos de sistemas de flotação já instalados em ETAs.

De uma maneira geral, todos estes estudos são consonantes relativamente à importância do pré-tratamento coagulação/floculação na eficiência do processo DAF. Isto porque a flotação é muito dependente da carga das partículas e das bolhas, tendo-se verificado que a flotação requer as partículas destabilizadas, i.e. o potencial zeta das partículas deve ser nulo ou praticamente nulo (EDZWALD *et al.* (1992)).

Entre as condições operatórias a otimizar na coagulação/floculação como pré-tratamento à DAF, tem-se o tempo de floculação, o tamanho ideal de floco para flutuar, os gradientes de velocidade G da coagulação e de floculação, e claro o tipo e dosagem de coagulante. Na optimização das condições operatórias da DAF, considera-se normalmente a concentração de bolhas e, portanto, a razão de recirculação e a pressão de saturação do ar. Outros aspectos, como o tipo de válvula de libertação do ar, também têm sido referidos.

EDZWALD *et al.* (1992), por exemplo, estudaram o efeito do tempo de floculação e o tamanho dos flocos no desempenho da DAF, às escalas laboratorial e piloto, e as necessidades de ar em três tipos de água. Estes autores concluíram que não são necessários longos tempos de floculação quando esta precede a DAF, o tamanho ideal do floco para a DAF é de 10-30  $\mu\text{m}$  e uma concentração de bolhas de 1000-10000 mg/L garante boas oportunidades de colisão entre os flocos e as bolhas de ar. Foram encontradas boas remoções com 4600 mg/L de concentração de bolhas (razão de recirculação 8%) em águas com 2-15 mg/L de carbono orgânico dissolvido, 20-100 mg/L de argilas e  $2 \times 10^4$ - $5 \times 10^5$  células de algas /ml.

Relativamente ao tempo de floculação, há relativo consenso por parte dos autores quanto à sua redução, de 20-30 minutos em sistemas de floculação convencionais para 5-10 minutos (FUKUSHI *et al.* (1995), VLASKI *et al.* (1996)). No entanto, no tamanho dos flocos as opiniões já são divergentes. VALADE *et al.* (1996) concordam que não são necessários grandes flocos, enquanto que FUKUSHI *et al.* (1995) têm outra opinião e demonstram que flocos maiores têm maior eficiência de colisão.

Relativamente ao gradiente de velocidade da floculação, têm sido propostos valores entre 30-80  $\text{s}^{-1}$ . VALADE *et al.* (1996) estudaram G de 30  $\text{s}^{-1}$  e 70  $\text{s}^{-1}$ . Os resultados obtidos em termos de turvação e contagem de partículas foram melhores para o maior valor de G e 5 minutos de tempo de floculação. No entanto, a variação de G teve mais efeito quando se utilizou o sulfato férrico com o coagulante do que com sulfato de alumínio. VLASKI *et al.* (1996) concluem que G mais baixos (10  $\text{s}^{-1}$ ) produzem um volume de floco que aumenta a eficiência da DAF, apesar de estes serem mais fracos. Estes autores efectuaram ensaios laboratoriais com G de 10  $\text{s}^{-1}$ , 23  $\text{s}^{-1}$  e 70  $\text{s}^{-1}$ , sendo as remoções de algas com 10  $\text{s}^{-1}$  semelhantes ou melhores do que 70  $\text{s}^{-1}$ . Num outro estudo, mas em ensaios piloto, os mesmos autores obtiveram melhores resultados em termos de remoção de turvação com 50  $\text{s}^{-1}$ . Isto foi atribuído ao aumento das oportunidades de contacto criadas entre a matéria particulada e os coloides para formar flocos maiores. ZABEL (1985) apresenta valores entre 70-80  $\text{s}^{-1}$ .

A recirculação tem sido crucial no sucesso e economia do processo DAF. EDZWALD *et al.* (1992) estudaram diferentes razões de recirculação, entre 3 e 10 %, tendo verificado que 8 % de razão de recirculação é o valor ideal em termos de remoção de argilas, ácidos fúlvicos e algas, apesar de existir um mínimo de recirculação (ou volume de bolhas) que aumenta com o aumento da concentração na água bruta ou com a turvação depois da etapa de floculação. KEMPENEERS *et al.* (2001) realizaram ensaios com 6% de razão de recirculação e VLASKI *et al.*

(1996) com 8%. Um aumento na razão de recirculação e na pressão de saturação origina um aumento do tamanho médio das bolhas para tamanhos menos eficientes (VLASKI *et al.* (1996)).

### 2.3. Aplicações em águas para consumo humano

Existem alguns estudos relativos à utilização de DAF no tratamento de água para consumo humano, designadamente na remoção de algas. HARGESHEIMER e WATSON (1996) obtiveram remoções da ordem de 73% de remoção de clorofila *a* no processo DAF, enquanto que a sedimentação removeu 57%. Resultados semelhantes foram obtidos por CHUNG *et al.* (2000), tanto em ensaios à escala piloto como à escala real. Os resultados em termos de remoção de biomassa fitoplanctónica confirmam a maior eficiência da DAF relativamente à sedimentação. Para além disto, a eficiência de ambos os processos aumenta com o aumento do fitoplâncton na água. MOUCHET e BONNÉLYE (1998) referem que é possível atingir remoções de 90-99% com DAF, depois da pré-oxidação e com a dose de coagulante optimizada.

Estudos de DAF utilizando culturas de cianobactérias são escassos. VLASKI *et al.* (1996) utilizaram uma cultura de *Microcystis aeruginosa* nos seus ensaios, tendo obtido eficiências de remoção, em termos de contagem de partículas (algas), de 87% para a sedimentação e de 71% para a DAF, mas em condições diferentes de dose de coagulante (1,0 mg/L de Superfloc para a sedimentação e 0,5 mg/L para a DAF). No entanto, estes resultados são contrários aos restantes estudos. JANSSENS (1996) refere remoções de 65-92% de *M. aeruginosa* por DAF e menores eficiências para a *M. pulvera* (tamanho de 2-3,4 µm e sem vacúolos). ZABEL (1985), em estudos piloto e à escala real, refere remoções de *Aphanizomenon* (género filamentosos) de 87% para a sedimentação e de 98% para a flotação, utilizando sulfato de ferro, e remoções de *Microcystis* de 76% na sedimentação e de 98% na flotação, utilizando sulfato de alumínio. YAN e JAMESON (2003) obtiveram eficiências de remoção de 98% para a *M. aeruginosa* e *Anabaena circinalis*, numa célula laboratorial de flotação.

Na utilização da flotação na remoção de cianobactérias é necessário ter em conta que as espécies de cianobactérias são removidas com eficiências diferentes consoante as suas propriedades físicas. Por exemplo, na Bélgica uma estação com DAF removeu 40-80% de *Microcystis* (género formador de colónias), 90-100% de *Anabaena* (género filamentosos), mas apenas 30% de *Planktothrix* (género filamentosos) (CHORUS e BARTRAM (1999)).

Em Portugal a ETA de Lever, integrada no Sistema Multimunicipal de Abastecimento de Água à área sul do Grande Porto, possui a etapa de flotação no seu diagrama de processo pré-ozonização, floculação, doseamento com carvão activado em pó, CoCoDAFF e desinfecção final. O processo CoCoDAFF (*Counter Current Dissolved Air Flotation and Filtration*) conjuga numa só unidade duas etapas de tratamento: flotação e filtração para remoção eficaz de substâncias pouco densas, nomeadamente algas (ÁGUAS DO DOURO E PAIVA, 2004).

## 3. Nanofiltração

### 3.1. Descrição genérica do processo

A nanofiltração (NF) é uma tecnologia de membranas em que a força motriz é a pressão e cujas características de separação se situam entre a ultrafiltração (UF) e a

osmose inversa (OI). A nanofiltração é utilizada quando se pretende remover solutos de baixo peso molecular. Comparada com a UF, as membranas de NF têm um poro mais pequeno,  $< 2$  nm, portanto retêm moléculas orgânicas de baixo peso molecular ( $> 200$  g/mol) (MULDER (1997)). Comparada com a OI, na NF a retenção de iões monovalentes é menor, o que permite trabalhar a menores pressões uma vez que minimiza os gradientes de pressão osmótica que contrariam o fluxo de permeação da água. A NF é utilizada na produção de água para consumo humano, assim como em processos de tratamento de águas residuais e em processos industriais (biotecnológicos, farmacêuticos, químicos, têxteis, entre outros) (RIBAU TEIXEIRA e ROSA (2003)).

As membranas devem combinar elevada permeabilidade e elevada selectividade com suficiente estabilidade mecânica. As membranas de NF podem ser feitas de poliamidas aromáticas, polissulfona (sulfonada), polietersulfona, acetato de celulose ou polipiperazina. A maioria é assimétrica, i.e. têm uma fina camada (0,1 a 1  $\mu$ m) responsável pela separação suportada por uma ou mais camadas com poros maiores do mesmo material (membranas integrais) ou de materiais diferentes (membranas compósitas). A(s) camada(s) de suporte não introduz(em) significativa resistência hidráulica, sendo a permeabilidade e a selectividade das membranas determinadas pela camada fina e por isso denominada activa. As membranas assimétricas tiveram um grande desenvolvimento industrial porque, combinando elevados fluxos e grande selectividade com suficiente resistência mecânica, aumentaram a competitividade económica desta tecnologia de separação.

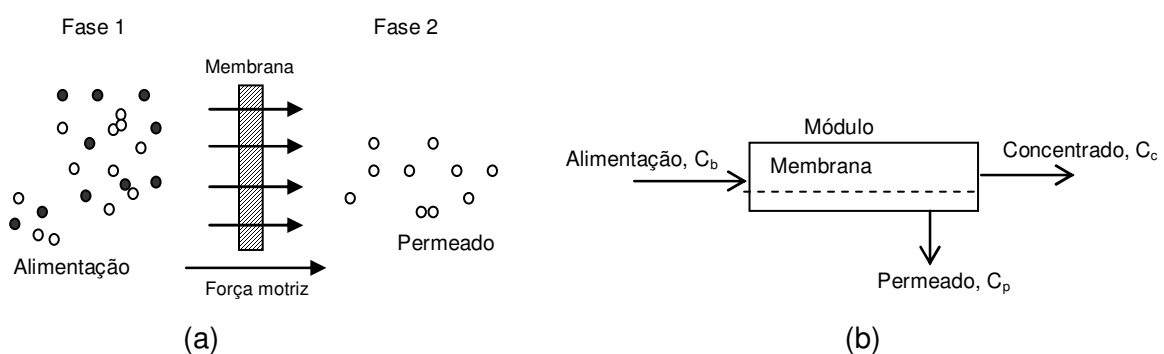


Figura 2 – a) Representação esquemática do processo de separação por membranas em que a força motriz é a pressão (Adaptado de MULDER (1997)); b) Correntes no processo de separação por membranas.

A membrana é permeável ao solvente (água), mas é menos permeável ou impermeável ao soluto (sal) (Figura 2 a). De forma a permitir a passagem da água através da membrana, nos processos de membranas em que a força motriz é a pressão, a pressão aplicada deve ser maior que a pressão osmótica para que a água passe da solução concentrada para a solução diluída. Nestes processos é produzida uma corrente de concentrado que representa ca. 10-20 % da corrente de alimentação. As concentrações daquela corrente são 5 a 10 vezes maiores do que a concentração da corrente de alimentação, dando origem a um grande caudal de água tratada (permeado) e a um pequeno caudal de efluente contaminado (Figura 2 b).

O mecanismo de separação é normalmente explicado em termos de efeitos de carga e/ou tamanho. O transporte de solutos não carregados ocorre por convecção, devido à diferença de pressão, e por difusão, devido ao gradiente de concentração através da membrana. O mecanismo de peneiro (Figura 3 a) é responsável pela retenção de solutos não carregados que se acumulam à superfície da membrana, constituindo-se a camada de polarização da concentração (Figura 3 b) caso as condições hidrodinâmicas não permitam devolver ao seio da solução (por difusão) o material “empurrado” (por convecção) para superfície da membrana e que não consegue atravessar. Para solutos carregados, há uma interacção electrostática entre o soluto e a membrana, uma vez que as membranas de NF estão normalmente carregadas (negativamente) (Figura 3 c). O efeito da carga da membrana no transporte de componentes carregados foi descrito por Donnan no início deste século (MULDER (1997)). Desta forma, estabelece-se um equilíbrio entre a membrana carregada e a solução de alimentação que é caracterizado por um potencial eléctrico, o potencial de Donnan, e que retém as espécies iónicas. Este mecanismo (de exclusão de Donnan) permite a remoção de iões com tamanhos mais pequenos que o poro da membrana.

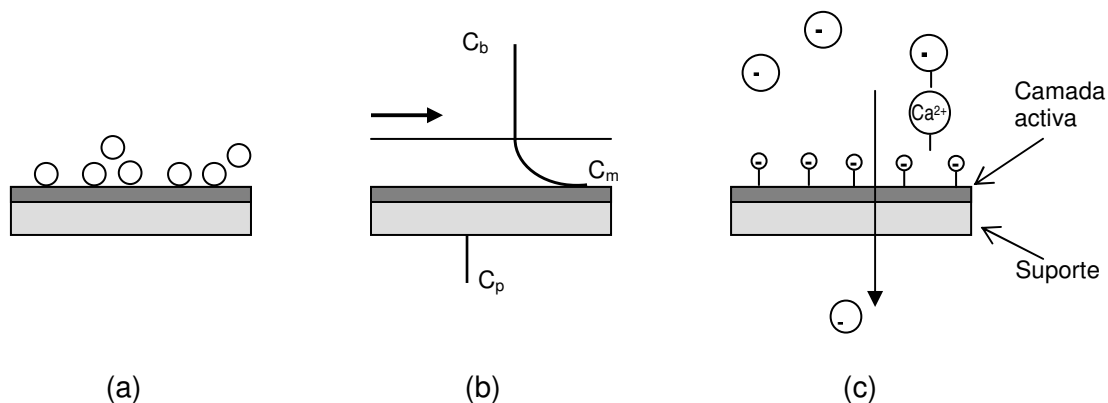


Figura 3 – Transporte em NF: a) mecanismo de peneiro, b) polarização de concentração e c) efeitos de carga (Adaptado de SCHÄFER (2001)).

Existe uma série de modelos que pretendem explicar o transporte através de membranas de NF. Muitos deles baseiam-se na equação de Nernst-Planck estendida, que contabiliza o transporte por difusão, o gradiente eléctrico e a convecção (DEEN *et al.* (1980)). Assume-se que a membrana é porosa e que os efeitos de tamanho estão considerados através dos factores de impedimento estereoquímico. Contabilizam-se os factores de impedimento da difusão e convecção dos iões dentro da membrana em função da razão entre o raio do soluto e o raio poro. Para solutos não carregados, o termo da electromigração da equação pode ser eliminado e apenas os efeitos de difusão e convecção afectam o transporte dos solutos dentro da membrana.

Os resultados obtidos em termos de modelação do transporte de solutos em soluções simples de electrólitos já deram bons resultados. No entanto, a sua aplicabilidade na presença de orgânicos tem sido questionada. WANG *et al.* (1997) desenvolveram um modelo que inclui no transporte electrólitos orgânicos, combinando efeitos electrostáticos e de impedimento estereoquímico. Outros modelos como o *Steric Hindrance Pore Model* têm sido muito utilizados para determinar o raio de poro efectivo e a razão da porosidade da membrana com a sua

espessura (WANG *et al.* (1995)). De facto, a maioria dos modelos desenvolvidos são utilizados para calcular o tamanho do poro, e a espessura e carga da membrana, uma vez que os poros das membranas de NF são tão pequenos que não se conseguem medir directamente.

### 3.2. Rejeição e colmatação

O *cut-off* molecular (MWCO) das membranas de NF situa-se entre os 100 e 1000 Da com poros inferiores a 2 nm (MULDER (1997)). Espera-se então que a rejeição de orgânicos seja elevada, enquanto que a rejeição de sais está dependente da carga e valência dos iões e carga da membrana.

Desta forma, existem inúmeros estudos relativos à determinação da carga da membrana e sua relação com a rejeição de sais: maior carga, maior rejeição (PEETERS *et al.* (1999), CHILDRESS e ELIMELECH (2000)), sendo a carga da membrana dependente do pH da solução (CHILDRESS e ELIMELECH (1996), SCHAEF e VANDECASTEELE (2001)). Para membranas negativas, os aniões são os responsáveis pela rejeição, enquanto que para membranas positivas são os cations multivalentes. Em membranas neutras os efeitos estereoquímicos são os dominantes. Há ainda estudos que observaram rejeições negativas em resultado do aumento da concentração no permeado de um ião (frequentemente de H<sup>+</sup>), devido à sua permeação mais rápida relativamente aos restantes (CHILDRESS e ELIMELECH (2000)).

Em termos de compostos orgânicos macromoleculares ou dissolvidos também tem sido desenvolvido muito trabalho. Estes compostos são responsáveis pela colmatação das membranas em virtude da sua acumulação na superfície ou dentro dos poros das membranas, resultando na diminuição do desempenho e do tempo de vida das membranas. As substâncias orgânicas dissolvidas naturais têm sido referidas como principais responsáveis pela colmatação na filtração por membranas de águas naturais (HONG e ELIMELECH (1997)). Nestas substâncias incluem-se as substâncias húmicas e fúlvicas que representam a maior fracção da matéria orgânica natural (NOM), com baixo a moderado peso molecular.

Os factores que afectam a colmatação das membranas por NOM podem ser: i) características da NOM e das membranas, ii) condições hidrodinâmicas e iii) composição química da alimentação (HONG e ELIMELECH (1997)). Diversos autores associaram a colmatação por NOM com a hidrofobicidade da membrana e da NOM. JUCKER e CLARK (1994) demonstraram que as substâncias húmicas adsorvem mais a membranas hidrofóbicas. NILSON e DIGIANO (1996) mostraram que a fracção hidrofóbica da NOM é mais responsável pelo declínio do fluxo, enquanto que a fracção hidrofílica causa menos colmatação. As condições hidrodinâmicas foram avaliadas por BRAGHETTA (1995) que refere um aumento do fluxo de permeado com o aumento da velocidade de circulação em resultado da destruição da camada de colmatação de NOM. Dentro da composição química da água destaca-se a influência do pH, força iónica e presença de cations multivalentes na adsorção de NOM. HONG e ELIMELECH (1997) verificaram um decréscimo do fluxo com a diminuição do pH, enquanto que CHILDRESS e ELIMELECH (1996) e HONG e ELIMELECH (1997) observaram uma diminuição do fluxo e um aumento da rejeição com o pH. Relativamente à força iónica, há uma diminuição do fluxo com o aumento desta e há um claro aumento da colmatação na presença de cations divalentes (Figura 3 c) (HER *et al.* (2000)).

Relativamente ao pequeno caudal produzido de efluente contaminado, o seu tratamento depende claramente da composição da alimentação. No tratamento de água para consumo humano, este efluente é normalmente não tóxico (contém dureza e sólidos suspensos) ou tóxico mas em baixas concentrações (microcontaminantes, como por exemplo, herbicidas, pesticidas ou cianotoxinas). O tratamento desta corrente é um custo que deve ser contabilizado nos custos de tratamento desta tecnologia. Os métodos de tratamento deste efluente (o concentrado), em situações em que não estão presentes compostos tóxicos, podem incluir a descarga em massas de água salinas ou águas superficiais, a descarga em águas superficiais depois de um tratamento por UF e a rega de áreas áridas. Se o concentrado incluir compostos orgânicos, então pode optar-se por um tratamento biológico, se esses compostos forem biodegradáveis, ou uma ozonização, se forem recalcitrantes. Outras técnicas que têm sido referidas recentemente são a electro-oxidação, onde os compostos orgânicos recalcitrantes podem ser removidos por oxidação anódica. Quando no concentrado contem uma grande quantidade de material orgânico e/ou elevadas concentrações de compostos tóxicos, o tratamento pode passar por secagem e deposição em aterro sanitário ou incineração com aproveitamento de energia.

### 3.3. Aplicações a águas para consumo humano

A utilização de tecnologia de membranas, particularmente a microfiltração (MF) e UF, para tratamento de água para consumo humano tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, uma vez que estes processos estão a tornar-se alternativas economicamente viáveis ao tratamento convencional, tanto em pequenas como em grandes comunidades (RIBAU TEIXEIRA e ROSA (2004)). Apesar das membranas de UF terem um MWCO maior relativamente a outros processos de separação por membranas, como a NF ou OI, e desta forma menos eficientes na remoção de moléculas dissolvidas de pequenas dimensões, a UF pode ser efectiva na remoção de partículas (bactérias, vírus e colóides) e de macromoléculas, responsáveis pela cor e turvação da água e precursores de compostos organoclorados.

Por exemplo, JACANGELO *et al.* (1991) em ensaios com *Giardia* (7-14  $\mu\text{m}$ ), PANGLISCH *et al.* (1998) com *E. coli* (0,5-1,5  $\mu\text{m}$ ), *B. subtilis* (cerca de 0,3  $\mu\text{m}$ ) e colifagos MS2 (dimensões semelhantes aos vírus), HILLIS (1997) com *Cryptosporidium* (4-6  $\mu\text{m}$ ) obteve boas remoções com MF e UF. Estudos como os de BOTES *et al.* (1998) revelaram a inexistência, ou existência mas abaixo das normas regulamentares, de microrganismos como coliformes totais e *E. coli* no permeado de UF.

No entanto, estes processos apresentam algumas limitações na remoção de matéria orgânica natural (ERICSSON e TRAGARDH (1996), RIBAU TEIXEIRA *et al.* (2000)) com consequentes problemas na qualidade da água final, devido à relação entre a NOM e a formação de sub-produtos da desinfecção. Desta forma, os processos de tratamento NF e OI têm adquirido, nos últimos anos, particular relevância.

Na ETA de Méry-sur-Oise, a nordeste de Paris, está em funcionamento desde 2000 a nanofiltração, com os objectivos de redução da matéria orgânica biodegradável da água a distribuir, da dosagem e do residual de cloro activo, e do

teor em trihalometanos, com aumento da qualidade microbiológica e organoléptica (sabor e odor) da água (PELTIER *et al.* (2000)).

Em Portugal não há experiência prática da utilização da tecnologia de membranas à escala real. Foi pensada a instalação de uma ETA piloto (1200 habitantes) projectada para produzir uma água de elevada qualidade utilizando apenas processos de tratamento físicos, designadamente pré-desinfecção por ultravioleta, micro e nanofiltração e desinfecção final com dióxido de cloro (sendo o rejeitado da nanofiltração tratado por oxidação fotoquímica), junto à actual captação da EPAL no rio Tejo, em Valada do Ribatejo (HENRIQUES *et al.* (2000)). Recentemente, avaliou-se laboratorialmente o desempenho da ultrafiltração (com três membranas de polissulfona com MWCO variando entre 15 e 47 kDa) na clarificação e/ou desinfecção da água da ETA de Alcantarilha (Algarve) e estudaram-se os mecanismos envolvidos (RIBAU TEIXEIRA *et al.* (2000 e 2004)). Concluiu-se que a UF é uma barreira efectiva contra microrganismos, incluindo vírus maiores que 80 nm; águas pouco turvas (< 5,63 NTU) permitem a UF directa, enquanto que águas turvas (23,4-40,1 NTU) requerem pré-tratamento; a colmatção e a adsorção das membranas são mais importantes na UF directa do que na sequência ozonização /coagulação /floculação /sedimentação /UF (e mais importante nas membranas de maior MWCO, já que a matéria colmatante acumula-se na matriz da membrana); e a turvação final da água na UF directa é semelhante ou menor que a resultante do tratamento convencional, mas os residuais de matéria húmica e matéria orgânica total revelam a necessidade de um pré-tratamento à UF (ozonização /coagulação /floculação /sedimentação) (apesar da diminuição do MWCO melhorar a qualidade).

Ao nível da utilização da tecnologia de membranas na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, existem poucos trabalhos publicados.

Estudos laboratoriais realizados com membranas de MF e UF (respectivamente 0,3 µm e 0,01 µm de tamanho de poro) revelaram eficiências de remoção de *M. aeruginosa* superiores a 98% (CHOW *et al.* (1997)). Este estudo avaliou ainda o efeito do processo de filtração na integridade das células por microscopia de fluorescência e efectuou medidas de clorofila *a* e MC-LR no permeado. Os resultados demonstram uma pequena proporção de células com danos, mas sem aumento significativo da microcistina no permeado. Nos ensaios de UF houve uma diminuição da toxina extracelular, apesar do *cut-off* das membranas utilizadas (100 000 Da) ser maior que o peso molecular destas toxinas (~ 1000 g/mol), provavelmente devido à adsorção da microcistina pela membrana/sistema.

HART e STOTT (1993) avaliaram a remoção de microcistina por nanofiltração em águas naturais suplementadas com 5 µg/L e 30 µg/L de microcistina. Os resultados revelaram valores no permeado abaixo de 1 µg/L. Um outro estudo de nanofiltração (MUNTISOV e TRIMBOLI (1996)) também demonstrou que há remoção das toxinas em águas naturais suplementadas com 8 µg/L de MC-LR e de nodularina.

NEUMANN e WECKESSER (1998) realizaram ensaios com três membranas de osmose inversa, a 25 e 35 bar, em água da torneira e em água da torneira contendo 300 mg/L de NaCl e para avaliação do efeito do NaCl no desempenho das membranas. Estudaram a remoção de duas toxinas a MC-LR e -RR em concentrações iniciais de 70-130 µg/L. As remoções variaram entre 96,7-99,9%,

para um limite de detecção de 0,2 µg/L. Não encontraram variação estatística significativa entre as duas águas analisadas.

Há ainda um estudo de membranas cerâmicas de MF, na ETA do lago Brugneto, Itália, que avalia a eficiência da remoção de algumas algas (como por exemplo, a *Oscillatoria*). Não foram detectadas algas no permeado ou, quando detectadas, a eficiência de remoção foi de 99,2% (SUZUKI *et al.* (1998)).

Existem ainda alguns estudos relacionados com os problemas de sabor e odor que são causados por metabolitos de algas presentes em águas eutrofizadas. ERICSSON e TRAGARDH (1996) referem que, no tratamento convencional, só utilizando carvão activado é que se consegue remover o sabor e odor presente na água e apresentam a nanofiltração como um tratamento alternativo. YEH *et al.* (2000), em ensaios piloto, compararam o processo convencional com UF/NF com pré-tratamento (coagulação/ floculação/ sedimentação/ filtração) utilizando água de uma ETA localizada a sul de Taiwan. O sabor e odor são um dos maiores problemas que esta ETA enfrenta, sendo a *Microcystis* uma das espécies dominantes presente no lago. Os resultados obtidos revelam que a água sujeita à UF/NF não apresenta compostos de sabor e odor, enquanto que o processo convencional não resolve o problema.

Estão em curso na Universidade do Algarve estudos de optimização e de integração destas tecnologias nesta aplicação emergente, tendo como caso de estudo a água da barragem do Funcho, visando facilitar futuras actualizações tecnológicas da ETA de Alcantarilha (Águas do Algarve, S.A.) que eventualmente venham a ser necessárias.

#### **4. Conclusões**

Com este trabalho pretendeu-se efectuar uma revisão bibliográfica das tecnologias de tratamento flotação por ar dissolvido e nanofiltração na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, em termos de condições e parâmetros a optimizar e das suas aplicações no tratamento de água para consumo humano. Não foi objectivo fazer uma revisão exaustiva dos processos, mas sim uma revisão que permita situar as tecnologias na remoção de cianobactérias e cianotoxinas e levantar as principais questões a ter em conta na implementação do processo.

A flotação é uma tecnologia com grande potencial na remoção de algas, incluindo cianobactérias, da água para consumo humano, já que tira partido da capacidade de flutuação destes organismos e com resultados comprovados. A nanofiltração é uma tecnologia muito promissora, capaz de produzir água de excelente qualidade isenta de cianotoxinas, mas ainda com aplicação emergente à escala industrial e cujo sucesso depende da sua optimização caso a caso.

#### **Agradecimentos**

Este trabalho é financiado pelo Acordo Específico de Cooperação AdA/UALG (Águas do Algarve/Universidade do Algarve) CIANOTOX-Tratamento e pelo projecto europeu TOXIC *Barriers against cyanotoxins in drinking water* (EVK1-CT2002-00107). Margarida Ribau Teixeira gostaria de agradecer ao Programa PRODEP (concurso nº 2/5.3/PRODEP/2001). As autoras gostariam ainda de agradecer a colaboração da Eng<sup>a</sup>. Helena Lucas, Directora de Exploração da Águas do Algarve, S.A..

## Referências

- ÁGUAS DO DOURO E PAIVA (2004). <http://www.addp.pt/index01.htm>, acessado a 10 Julho de 2004.
- BRAGHETTA A. (1995). *The influence of solution chemistry operating conditions on nanofiltration of charged and uncharged organic macromolecules*. PhD Thesis. University of North Carolina, Chapel Hill.
- BOTES J.P., JACOBS E.P. e BRADSHAW S.M. (1998). Long-term evaluation of a UF pilot plant for potable water production. *Desalination*, **115**, 229-238.
- CARMICHAEL W.W. (1994). The toxins of cyanobacteria. *Scientific American*, **270** (1), 78-86.
- CHILDRESS A.E. e ELIMELECH M. (1996). Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **119**, 253-268.
- CHILDRESS A.E. e ELIMELECH M. (2000). Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3710-3716.
- CHORUS I. e BARTAN J. (1999). *Toxic Cyanobacteria in Water*. E & FN Spon. London.
- CHOW C.W.K., PLANGLISCH S., HOUSE J., DRIKAS M., BURCH M.D. e GIMBEL R. (1997). A study of membrane filtration for the removal of cyanobacterial cells. *J. Water Supply: Res. Technol. - AQUA*, **46** (6), 324-334.
- CHUNG Y., CHOI Y.C., CHOI Y.H. e KANG H.S. (2000). A demonstration scaling-up of the dissolved air flotation. *Water Res.*, **34** (3), 817-824.
- DEEN W.M., SATVAT B. e JAMIESON J.M. (1980). Theoretical model for glomerular filtration of charged solutes. *Am. J. Physiol.*, **238**, F126-139.
- EDZWALD J.K., WALSH J.P., KAMINSKI G.S. e DUNN H.J. (1992). Flocculation and air requirements for dissolved air flotation. *JAWWA*, **84** (3), 92-100.
- ERICSSON B. e TRAGARDH G. (1996). Treatment of surface water rich in humus - Membrane filtration vs. conventional treatment. *Desalination*, **108**, 117-128.
- FUKUSHI K., TAMBO N. e MATSUI Y. (1995). A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, **31** (3-4), 37-47.
- HARGESHEIMER E.E. e WATSON S.B. (1996). Drinking water treatment options for taste and odor control. *Water Res.*, **30** (6), 1423-1430.
- HART J e STOTT P (1993). *Microcystin-LR Removal From Water* FR0367. Foundation for Water Research. Marlow, UK.
- HENRIQUES J.D., MELO L.P. e RAMOS J.M. (2000). Tratamento não convencional da água destina a consumo humano: utilização de processos de membranas e oxidação fotoquímica. *5º Congresso da Água*. 25 a 29 de Setembro. APRH, Lisboa.
- HER N., AMY G. e JARUSUTTHIRAK C. (2000). Seasonal variations of nanofiltration

- (NF) foulants: identification and control. *Desalination*, **132**, 143-160.
- HILLIS P. (1997). Full-scale application of membrane microfiltration in North West Water. Huntington stage 4, provision of an 80 Mld plant. *Desalination*, **113**, 267-272.
- HONG S. e ELIMELECH M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **132**, 159-181.
- JACANGELO J.G., LAÎNÉ J.M., CARNS K.E., CUMMINGS E. e MALLEVIALLE J. (1991). Low-pressure membrane filtration for removing *Giardia* and microbial indicators. *JAWWA*, **9**, 97-106.
- JANSSENS J.G. (1996). Improved flocculation and dissolved air flotation for algae removal. *Emerging Technologies V Conference*. Vienna, Austria.
- JONES G. e ORR P.T. (1994). Release and degradation of microcystin following algicide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay. *Water Res.*, **28** (4), 871-876.
- JUCKER C. e CLARK M.M. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **97**, 37-52.
- KEMPENEERS S., VAN MANXEL F. e GILLE L. (2001). A decade of large scale experience in dissolved air flotation. *Water Sci. Technol.*, **43** (8), 27-34.
- MOUCHET P. e BONNELYE V. (1998). Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *J. Water Supply: Res. and Technol. - AQUA*, **47** (3), 125-141.
- MULDER, M. (1997). *Basic Principles of Membrane Technology*. 2<sup>nd</sup> edition. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
- MUNTISOV M. e TRIMBOLI P. (1996). Removal of algal toxins using membrane technology. *Water*, **23** (3), 34.
- MUR L.R., SKULBERG O.M. e UTKILEN H. (1999). "Cyanobacteria in the Environment" in *Toxic Cyanobacteria in Water*, editado por: E & FN Spon, London, pp 15-34.
- NEUMANN U. e WECKESSER J. (1998). Elimination of microcystin peptide toxins from water by reverse osmosis. *Environ. Toxicol. Water Quality*, **13**, 143-148.
- NILSON J. e DIGIANO F.A. (1996). Influence of NOM composition on nanofiltration. *JAWWA*, **88** (5), 53-66.
- PANGLISCH S., DAUTZENBERG W., KIEPKE O., GIMBEL R., GEBEL J., KIRSCH A. e EXNER M. (1998). Ultra- and microfiltration pilot plant investigations to treat reservoir water. *Desalination*, **119**, 277-288.
- PEETERS J.M.M., MULDER M.H.V. e STRATHMANN H. (1999). Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes. *Colloids Surf. A*, **150**, 247-259.
- PELTIER S., BENEZET M., GATEL D., BONNE P., HERREMANS L. e CARVARD J. (2000). What are the expected improvements of a distribution system fed by

nanofiltration water? *1<sup>st</sup> World Water Congress IWA*. 3 - 7 July, Paris, França.

RIBAU TEIXEIRA M., LUCAS H. e ROSA M.J. (2000). Viabilidade da ultrafiltração para produção de água na ETA de Alcantarilha. *Recursos Hídricos*, **21** (3), 13-19.

RIBAU TEIXEIRA M. e ROSA M.J. (2003). Ultrafiltração no tratamento de águas para consumo humano: fundamentos e aplicações. *Recursos Hídricos*, **24** (2), 7-20.

RIBAU TEIXEIRA M. e ROSA M.J. (2004). A rapid small scale evaluation of ultrafiltration performance for surface water treatment at Alcantarilha's WTW (Algarve, Portugal). *4<sup>th</sup> World Water Congress IWA*, 19-24 de Setembro, Marrakech; Marrocos (aceite para comunicação oral).

SCHAEP J. e VANDECASTEELE C. (2001). Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **188**, 129-136.

SCHAFER A. (2001). *Natural Organics Removal Using Membranes. Principles, Performance and Cost*. Technomic Publishing Company, Inc. Pennsylvania, USA.

SIVONNEN K. e JONES G. (1999). "Cyanobacterial toxins" in *Toxic Cyanobacteria in Water*, editado por E & FN Spon, London, pp 41-91.

SUZUKI T., WATANABE Y., OZAWA G. e IKEDA S. (1998). Removal of soluble organics and manganese by hollow fiber membrane system. *Desalination*, **117**, 119-130.

VALADE M.T., EDZWALD J.K., TOBIASON J.E., DAHLQUIST J., HELBERG T. e AMATO T. (1996). Particle removal by flotation and filtration: pretreatment effects. *JAWWA*, **88** (12), 35-47.

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

WANG X.-L., TSURU T., NAKAO S. e KIMURA S. (1997). The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, **135**, 19-32.

WANG X.-L., TSURU T., TOGOH M., NAKAO S. & KIMURA S. (1995). Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes. *J. Chem. Eng. Japan*, **28** (2), 186-192.

YAN Y. e JAMESON G.J. (2003). Application of the Jameson Cell technology for algae and phosphorus removal from maturation ponds. *Inter. J. Mineral Processing* (in press).

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

ZABEL T. (1985). The advantages of dissolved flotation for water treatment. *JAWWA*, **5**, 42-46.