

**UNIVERSIDADE DO ALGARVE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA TERRA, DO MAR E DO AMBIENTE**

**DESEMPENHO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO NA  
REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS DE DIFERENTES  
MORFOLOGIAS**

**VÂNIA SOFIA SERRÃO DE SOUSA**

**Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do  
Ambiente na área de Tecnologias Ambientais**

**FARO  
2010**

**UNIVERSIDADE DO ALGARVE**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA TERRA, DO MAR E DO AMBIENTE**

**DESEMPENHO DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO NA REMOÇÃO  
DE CIANOBACTÉRIAS DE DIFERENTES MORFOLOGIAS**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do  
Ambiente na área de Tecnologias Ambientais

**AUTOR**  
VÂNIA SOFIA SERRÃO DE SOUSA

**ORIENTADOR**  
DOUTORA MARGARIDA RIBAU TEIXEIRA

FARO  
2010

## **AGRADECIMENTOS**

Ao terminar este trabalho desejo manifestar o meu agradecimento a todos aqueles que me apoiaram contribuindo para a sua concretização.

À Professora Doutora Margarida Ribau Teixeira, quero expressar o meu especial agradecimento pela oportunidade de ingressar no ramo da investigação científica. E de poder realizar a dissertação de mestrado nesta área. Agradeço todo o apoio, a total disponibilidade, a orientação e interesse demonstrado ao longo de todo o trabalho.

Às Águas do Algarve S.A., agradeço o financiamento do trabalho experimental.

Aos meus pais e avós agradeço todo o apoio e motivação dados ao longo de toda a minha vida académica, sem os quais nada teria sido possível.

À restante família e amigos agradeço o apoio, que de uma forma ou de outra estiveram sempre por perto e me incentivaram durante todo este trabalho.

Um agradecimento muito especial ao meu marido Ricardo, pelo apoio incondicional, força, paciência, carinho e compreensão pelas horas não partilhadas e sem o qual tudo teria sido muito mais difícil.

## RESUMO

A presença de cianobactérias em reservatórios utilizados para produção de água para consumo humano representa um elevado risco para a saúde pública. Estes organismos contribuem para a redução da qualidade da água e têm a capacidade de produzir cianotoxinas que podem afectar a saúde humana e animal. Existem casos em todo o mundo de intoxicação letal de diversos animais por consumo de água de lagos contaminados com cianobactérias, e mesmo casos de morte de humanos, atribuídas à exposição de cianotoxinas. De modo a fazer face a este crescente problema é necessário desenvolver e implementar tecnologias de tratamento de água nas ETA que permitam fazer face a uma florescência de cianobactérias num reservatório de água destinado ao abastecimento humano. Neste trabalho avaliou-se a capacidade do processo C/F/DAF na remoção cianobactérias de diferentes morfologias, células e colónias de *M. aeruginosa* e filamentos de *P. rubescens*, em águas sintéticas hidrofóbicas e hidrofílicas, com concentração de DOC moderada e moderada/elevada. Assim como da sequência C/F/DAF→NF na remoção de células e de toxinas de cianobactérias. A remoção de NOM e o seu efeito na remoção de cianobactérias foram também avaliados. Concluiu-se que o processo C/F/DAF é eficiente na remoção de cianobactérias de diferentes morfologias, com remoções entre 78 e 100% de MC intra. No entanto, a morfologia que apresentou remoções mais elevadas foram os filamentos, enquanto as colónias apresentaram valores mais baixos. Globalmente, verificou-se que o aumento da concentração de NOM facilita a remoção de cianobactérias, sendo que as águas hidrofóbicas apresentaram-se mais fáceis de tratar por C/F/DAF. Por sua vez, o tratamento C/F/DAF→NF, é uma opção eficiente para fazer face a um eventual *bloom* de cianobactérias em ETA, uma vez que a remoção de cianobactérias (em MC intra e chl<sub>a</sub>) foi de 100% e a remoção de microcistina extracelular de 95%, aproximadamente.

**Palavras-chave:** Coagulação/Floculação/Flotação por Ar Dissolvido, cianobactérias, cianotoxinas, microcistinas, matéria orgânica natural, águas hidrofóbicas, águas hidrofílicas.

## ABSTRACT

The presence of cyanobacteria in drinking water reservoirs represents a high risk to human health. Toxic cyanobacteria contribute to the reduction of water quality and are responsible for producing cyanotoxins. These toxins are very dangerous to human and animal. Cases have been reported worldwide of lethal poisoning in animals by cyanotoxins. They are also known cases of human death attributed to exposure to these toxins, therefore, is necessary to develop and implement treatment technologies in the WTP to cope with a bloom of cyanobacteria in a drinking water reservoir. In this study the ability of C/F/DAF in cyanobacteria removal was investigated. Three different morphologies were tested, cells and colonies of *M. aeruginosa* and filaments of *P. rubescens*. As well as waters with different NOM concentrations and nature (hydrophilic and hydrophobic NOM; moderate and moderate-high concentration). The efficiency of C/F/DAF→NF in the cyanobacteria and cyanotoxins removal was also evaluated as well as the NOM removal and effect of NOM on the cyanobacteria removal. The results showed that C/F/DAF is effective in removing cyanobacteria with different morphologies, with removal rates between 78 and 100% of MC intra. However in the experiments with filaments, removals were higher than with other morphologies and with colonies were lower. Overall, the increase of NOM concentration facilitates the removal of cyanobacteria and the hydrophobic waters were easier to treat by C/F/DAF. The C/F/DAF→NF process, is a good option to cope an eventual bloom of cyanobacteria in WTP, since the cyanobacteria removal was complete and the removal of MC extra was 95%, approximately.

**Keywords:** Coagulation/Flocculation/Dissolved Air Flotation, cyanobacteria, cyanotoxins, microcystins, hydrophobic water, hydrophilic water.

**SÍMBOLOS E ABREVIATURA**

AHA	Ácidos Húmicos Aldrich
Al	Alumínio
ANTX-a	Anatoxina-a
C/F	Coagulação/Floculação
C/F/S	Coagulação/Floculação/Sedimentação
chl_a	Clorofila a
Da	Daltons
DAF	Flotação por Ar Dissolvido (Dissolved Air Flotation)
DBP	Subprodutos da desinfecção (Desinfection By-Products)
DL	Decreto-Lei
DOC	Carbono Orgânico Dissolvido (Dissolved Organic Carbon)
ED	Electrodialise
ELISA	Ensaio Imunoenzimático (Enzyme Linked Immunosorbent Assay)
ETA	Estação de Tratamento de Água
GAC	Carvão Activado Granular (Granular Activated Carbon)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Precisão (High Performance Liquid Chromatography)
HPSEC	Cromatografia de Exclusão Molecular de Alta Precisão (High Performance Size Exclusion Chromatography)
LPS	Lipopolissacarídeo
LC-MS	Cromatografia Líquida – Espectrometria de Massa (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)
MC	Microcistina
MC intra	Microcistina Intracelular
MC extra	Microcistina Extracelular
MC-LR	Microcistina LR
MC-LReq	Microcistina LR equivalente
MC-LY	Microcistina LY
MC-LF	Microcistina LF
MF	Microfiltração
MWCO	Tamanho Molecular de <i>cut-off</i> (Molecular Weight Cut-Off)
NF	Nanofiltração
NOM	Matéria Orgânica Natural (Natural Organic Matter)

OI	Osmose Inversa
PAC	Carvão Activado em Pó (Powdered Activated Carbon)
PDA	Detector de varrimento de fotodíodo
$Q_{in}$	Caudal de entrada
$Q_{out}$	Caudal de saída
$Q_r$	Caudal de recirculação
R	Recirculação
SA	Ácido Salicílico
SPE	Extracção fase sólida (Solid Phase Extraction)
SUVA	Specific UV absorption
TDI	Ingestão Diária Tolerável (Tolerable Daily Intake)
THM	Trihalometanos
TOC	Carbono Orgânico Total (Total Organic Carbon)
UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
V	Volume
Vis	Visível
$V_r$	Volume de recirculação
WHO	Organização Mundial de Saúde (World Health Organization)
WTP	Water Treatment Plant

**ÍNDICE GERAL**

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do Tema.....	1
1.2. Objectivo .....	3
2. Fundamentação Teórica.....	5
2.1. Cianobactérias .....	5
2.2. Cianotoxinas .....	7
2.2.1. Microcistinas.....	9
2.3. Exposição humana a cianobactérias e cianotoxinas .....	12
2.4. Sistemas de Tratamento para Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas para Consumo Humano.....	15
2.5. Coagulação/Floculação/Flotação por Ar Dissolvido (C/F/DAF) .....	21
2.5.1. Coagulação/Floculação (C/F).....	21
2.5.2. Flotação por ar dissolvido.....	23
2.5.3. Flotação por ar dissolvido como pré-tratamento da nanofiltração (NF) .....	27
3. Metodologia .....	30
3.1. Águas Modelo .....	30
3.2. Cianobactérias .....	32
3.3. Métodos de Análise.....	33
3.3.1. Condutividade, pH e turvação .....	34
3.3.2. Concentração de DOC, absorvância no UV <sub>254nm</sub> e SUVA .....	34

3.3.3. Cromatografia de exclusão molecular de alta precisão (HPSEC).....	35
3.3.4. Clorofila a (Chl_a).....	36
3.3.5. Microcistinas.....	36
3.4. Ensaio Experimentais.....	37
3.4.1. Jar Test (C/F/S).....	37
3.4.2. C/F/DAF.....	39
3.4.3. C/F/DAF → NF.....	42
4. Metodologia.....	44
4.1. Caracterização das Águas Modelo.....	44
4.2. Ensaio de <i>Jar-test</i> (C/F/S).....	48
4.3. Ensaio de C/F/DAF e de C/F/DAF→NF.....	52
5. Considerações Finais e Recomendações.....	72
6. Referências Bibliográficas.....	76
Anexos.....	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1. Estrutura molecular geral das microcistinas (Adaptado de Spooft et al., 2003). .....	10
Figura 2-2. Estrutura molecular da microcistina-LR (Adaptado de Merel et al., 2009). 11	
Figura 2-3. Diagrama genérico de uma linha de tratamento de uma ETA com um sistema de DAF. Qin representa o caudal de água bruta à entrada da ETA, Qout, o caudal de água tratada à saída da ETA e Qr, o caudal de recirculação (Adaptado de Edzwald, 2007).....	24
Figura 2-4. Tratamento de flotação por ar dissolvido com pré-tratamento de coagulação e floculação (Adaptado de Ribau Teixeira, 2005).....	25
Figura 2-5. Representações esquemáticas dos processos de separação por membranas (Adaptado de Mulder, 1998).....	28
Figura 3-1. Culturas laboratoriais de <i>M. aeruginosa</i> (PCC 7820).....	32
Figura 3-2. Culturas laboratoriais de <i>P. rubescens</i> . ....	33
Figura 3-3. Unidade de <i>Jar test</i> utilizada para a realização dos ensaios de C/F. ....	38
Figura 3-4. Unidade de flotação à escala laboratorial (adaptado de Pinho et al., 2000).40	
Figura 3-5. Representação esquemática dos ensaios de C/F/DAF, a) sem cianobactérias, b) com cianobactérias.....	40
Figura 3-6. Representação esquemática do ensaio de C/F/DAF→NF.....	42
Figura 4-1. Cromatogramas das águas modelo hidrofílicas (A1 e A3) estudadas. ....	46
Figura 4-2. Cromatogramas das águas modelo hidrofóbicas (A2 e A4) estudadas. ....	46
Figura 4-3. Resultados de <i>Jar test</i> (C/F/s) com diferentes doses de coagulante ( $Al_2O_3$ ), para cada uma das águas modelo, a) turvação, b) DOC, c) $UV_{254nm}$ , d) condutividade, e) pH. ....	50

Figura 4-4. Valores residuais de turvação e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/FIDAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF. .... 55

Figura 4-5. Valores de DOC residuais e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/FIDAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF. .... 59

Figura 4-6. Valores residuais de  $UV_{254}$  e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/FIDAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF. .... 61

Figura 4-7. Valores residuais de Chl<sub>a</sub> e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/FIDAF com cianobactérias e (b) ensaios de C/F/DAF→NF..... 68

Figura 4-8. Razão Cf/Ci para a MC intra nos (a) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (b) ensaios de C/F/DAF→NF..... 69

Figura 4-9. Razão Cf/Ci para a MC extra nos (a) ensaios de C/FIDAF com cianobactérias e (b) ensaios de C/F/DAF→NF..... 70

Figura 4-10. Valores residuais de (a) pH e de (b) condutividade obtidos nos ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias..... 71

**ÍNDICE DE QUADROS**

Quadro 2-1. Características gerais das cianotoxinas, agrupadas segundo a sua estrutura química (Adaptado de Sivonen e Jones, 1999).....	8
Quadro 2-2. Potenciais meios e vias de exposição a cianotoxinas, actividades e grupos de risco (Adaptado de Spoof, 2005).....	13
Quadro 2-3. Quadro-síntese dos diversos tratamentos para remoção de cianobactérias e cianotoxinas estudados e resultados principais obtidos.....	18
Quadro 2-4. Comparação da eficiência de remoção de algas entre a sedimentação e a flotação (Adaptado de Gregory <i>et al.</i> , 1999).....	27
Quadro 3-1. Características das águas modelo utilizadas no ensaio.....	31
Quadro 3-2. Condições de operação típicas para a etapa C/F/S e condições utilizadas no processo C/F durante os ensaios em <i>Jar test</i> . ....	39
Quadro 3-3. Condições de operação utilizadas nos ensaios de C/F/DAF (adaptado de Ribau Teixeira, 2005). ....	42
Quadro 4-1. Características das águas modelo utilizadas nos ensaios experimentais.....	44
Quadro 4-2. Características das águas modelo após adição de diferentes morfologias de cianobactérias.....	47
Quadro 4-3. Remoções de turvação, concentração de DOC e absorvância $UV_{254}$ obtidas com a concentração óptima de coagulante para cada uma das águas modelo, nos ensaios de <i>Jar-test</i> . ....	52

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento do Tema

A água destinada a abastecimento público tem de obedecer a determinados requisitos para que possa ser utilizada para consumo humano. Tais requisitos são alcançados através dos diversos tratamentos disponíveis nas Estações de Tratamento de Água (ETA), que deverão ser adaptados e seleccionados consoante a qualidade da água bruta a tratar. Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2008) a distribuição de água de qualidade às populações é essencial para a protecção da saúde pública, sendo a protecção dos reservatórios de água doce uma prioridade, uma vez que a nível mundial, a maioria da água utilizada para consumo humano consiste em água doce superficial (Hudder *et al.*, 2007).

No entanto, actividades antropogénicas, tais como a agricultura e a indústria, associadas a uma gestão ineficiente dos recursos hídricos contribuem para a intensificação da eutrofização dos ecossistemas aquáticos (Bartram *et al.*, 1999). As escorrências provenientes destas actividades, assim como as descargas de águas residuais, aumentam a concentração de nutrientes na coluna de água, principalmente de fósforo e nitrogénio (Carmichael, 1994; Bartram *et al.*, 1999). A eutrofização das massas de água pode originar um desenvolvimento exponencial, *bloom*, de algas, escumas superficiais, aglomerados de plantas flutuantes e de macrófitas bentónicas (Bartram *et al.*, 1999). Ocasionalmente, estes *blooms*, podem conter espécies com capacidade para produzirem toxinas, como é o caso de algumas espécies cianobactérias presentes no fitoplâncton natural e essencial num ecossistema aquático (Sivonen e Jones, 1999; Her *et al.*, 2004).

A presença de cianobactérias em massas de água e reservatórios utilizados para produção de água para consumo humano ou para fins recreativos, agrícolas ou piscícolas representa uma ameaça para a saúde pública, uma vez que uma quantidade significativa destes organismos possui a capacidade de produzir um ou mais tipos de toxinas (cianotoxinas) (Carmichael, 1994, 1997; Bartram *et al.*, 1999; Codd *et al.*, 1999; Her *et al.*, 2004; Miao e Tao, 2009). O risco inerente às cianotoxinas está relacionado com o facto de estas serem responsáveis por lesões e tumores hepáticos e neuromusculares. Por outro lado a ocorrência de cianobactérias tóxicas em ambientes aquáticos diminui a

qualidade química e organoléptica da água, pois libertam compostos que causam odor e sabor desagradáveis (Spooft *et al.*, 2003; Miao e Tao, 2009).

Assim sendo, é de extrema importância desenvolver metodologias inovadoras e eficientes de tratamento de água para consumo humano, que promovam a minimização ou até mesmo a eliminação de cianobactérias e cianotoxinas, de modo a assegurar a distribuição de água de qualidade às populações.

O presente estudo surge na sequência do trabalho de doutoramento desenvolvido por Ribau Teixeira (2005), durante o qual foi estudado o desempenho da flotação por ar dissolvido (DAF) e da nanofiltração (NF) para remoção de cianobactérias e cianotoxinas em água para consumo humano. O objectivo da DAF é aproveitar a capacidade natural de flutuação das cianobactérias, removendo as células intactas sem libertação das cianotoxinas para a água (sem ocorrência de lise celular). O da NF é remover as cianotoxinas dissolvidas na água, integrando estas duas tecnologias será possível garantir água para consumo humano de qualidade. A DAF foi testada com e sem pré-tratamento químico de coagulação/floculação (C/F). Com ambas as tecnologias foi utilizada água da torneira e água bruta proveniente da ETA de Alcantarilha, ambas contendo cianobactérias.

Segundo Ribau Teixeira (2005), o processo de tratamento C/F/DAF é mais eficiente na remoção de células de *Microcystis aeruginosa*, com remoções de clorofila a entre 93 e 98% relativamente ao processo C/F/S (coagulação/floculação/sedimentação). Este trabalho também demonstra a influência da matéria orgânica natural (NOM) presente na água a tratar na remoção de células de *M. aeruginosa* nos mesmos processos acima referidos. Neste estudo também ficou demonstrado que colónias (*M. aeruginosa*) e filamentos (*Planktothrix rubescens*) de cianobactérias são removidos eficientemente pelo processo C/F/DAF. Nos ensaios de C/F/DAF, com qualquer das morfologias estudadas, não existiu rebentamento de células de cianobactérias. Relativamente à NF, esta tecnologia provou ser um tratamento eficaz na remoção de microcistina (MC) (hepatotoxina) em água para consumo humano, removendo na totalidade todas as variantes desta toxina presentes. Assim como na remoção de anatoxina-a (ANTX-a) (neurotoxina), apresentando rejeições na ordem dos 94%. Por fim este estudo também revelou que o conjunto de tratamentos C/F/DAF→NF garante a remoção da biomassa das cianobactérias e das microcistinas associadas.

Apesar do elevado contributo deste trabalho para a compreensão dos mecanismos de remoção de cianobactérias e cianotoxinas por DAF e NF respectivamente, alguns aspectos ficaram por esclarecer, nomeadamente:

- A eficiência da remoção de colónias de células e de filamentos de cianobactérias por C/F/DAF;
- A elevada remoção de microcistina extracelular por C/F/DAF nas situações em que se utilizaram filamentos de cianobactérias (*P. rubescens*);
- A interferência de NOM de diferente natureza (hidrofílica e hidrofóbica) na remoção de colónias e filamentos de cianobactérias por C/F/DAF;

Assim sendo, no presente trabalho pretende-se estudar o processo C/F/DAF (e C/F/DAF→NF) de modo a clarificar as questões acima enumeradas.

## 1.2. Objectivo

O objectivo principal deste estudo é avaliar o desempenho da sequência C/F/DAF/NF no tratamento de águas para consumo humano contendo diferentes morfologias de cianobactérias produtoras de cianotoxinas. De modo a atingir este objectivo principal foi necessário estabelecer objectivos específicos, nomeadamente:

- Avaliar o desempenho da DAF na remoção de cianobactérias de diferentes morfologias em águas com teor e natureza de NOM distintos, designadamente, hidrofílicas com concentração de carbono moderada a moderada/elevada e hidrofóbicas com concentração de carbono moderada a moderada/elevada;
- Optimizar as doses de coagulante para cada uma das águas estudadas a utilizar na etapa da C/F para uma eficiente remoção das cianobactérias sem ocorrência de lise celular durante o processo C/F/DAF.

Complementarmente ao objectivo principal, pretende-se avaliar se a NOM presente nas diferentes águas estudadas remoção das diferentes morfologias de cianobactérias durante a sequência de tratamento estabelecida.

Devido à impossibilidade de estudar todas as espécies de cianobactérias, neste estudo foram utilizadas células e colónias de *Microcystis aeruginosa* e filamentos de *Planktothrix rubescens*. Estas espécies são produtoras de microcistina, considerada uma das cianotoxinas de maior toxicidade (Carmichael, 1997) e que ocorre com maior frequência nos ecossistemas naturais, em particular a variante microcistina-LR (MC-LR).

O desenvolvimento do estudo presente nesta dissertação de mestrado faz parte integrante do projecto desenvolvido no âmbito do Acordo de Cooperação entre as Águas do Algarve, S.A. (AdA) e a Universidade do Algarve (UAAlg), denominado – CIANOTOX Tratamento II.

O presente trabalho deu origem a:

- Artigo científico intitulado “Investigating dissolved air flotation performance with cyanobacterial cells and filaments” de Margarida Ribau Teixeira, Vânia Sousa e Maria João Rosa, publicado na revista *Water Research*, 44 (2010) 3337-3344 (Anexo A).
- Apresentação em painel (poster), intitulada “Remoção de cianobactérias e cianotoxinas por flotação e nanofiltração em águas para consumo humano de baixo SUVA” de Vânia Sousa e Margarida Ribau Teixeira, apresentada no 1º Congresso Ibérico de Cianotoxinas, Porto, 2009 (Anexo A).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Cianobactérias

As cianobactérias enquadram-se no grupo dos seres procariontes, quanto à sua morfologia podem ser unicelulares, coloniais ou multicelulares filamentosos. Estruturalmente apresentam algumas características do grupo Algae, tais como, parede celular, pigmentos fotossintéticos e capacidade de realizar fotossíntese (Whitton e Potts, 2000). São considerados ancestrais de todas as plantas actuais, visto terem provavelmente sido, os produtores primários de matéria orgânica. Assim como os primeiros organismos da história evolutiva do planeta com capacidade para libertar oxigénio elementar para a atmosfera primitiva (Huisman *et al.*, 2005).

A maioria destes microrganismos são fotoautotróficos aeróbios, necessitando apenas de água, dióxido de carbono, algumas substâncias inorgânicas e luz para assegurar a sua sobrevivência. Contudo algumas espécies conseguem sobreviver longos períodos de tempo em ambientes naturais na total ausência de luz (Mur *et al.*, 1999).

Muitas espécies de cianobactérias possuem vesículas de gás com um décimo da densidade da água no seu citoplasma, que lhes proporciona a capacidade de regular a sua flutuação, assim como a sua posição na coluna de água. Esta capacidade consiste num mecanismo ecológico importante pois otimizando as suas posições podem encontrar os locais mais adequados para o seu crescimento (Mur *et al.*, 1999).

As cianobactérias desenvolvem-se preferencialmente em ambientes aquáticos, sejam águas salgadas, doces ou salobras principalmente em rios, lagos e reservatórios de baixa turbulência (Mur *et al.*, 1999). Embora se desenvolvam de forma natural, o crescente aumento da poluição e consequente eutrofização das massas de água tem originado um desenvolvimento exponencial de florescências de cianobactérias cada vez mais frequente por todo o mundo (Hudnell *et al.*, 2008).

O aparecimento e a duração de um *bloom* de cianobactérias estão intrinsecamente relacionados com as condições climáticas de cada região. Em zonas temperadas, os *blooms* de cianobactérias são mais proeminentes durante o final do verão quando a temperatura da água aumenta e dominam a comunidade de algas até a temperatura

começar a diminuir no inverno (Bartram *et al*, 1999). Em regiões mediterrâneas ou com climas subtropicais, o desenvolvimento de *blooms* pode iniciar-se mais cedo e persistir durante mais tempo. Em países como o Japão, Portugal, Espanha, África do Sul e Austrália (sul), os *blooms* de cianobactérias podem durar até seis meses ou mais. Em zonas tropicais estas diferenças sazonais são ligeiras e a comunidade de algas verdes-azuis domina na maior parte do ano (Bartram *et al*, 1999).

Os *blooms* ocorrem, normalmente, durante os meses mais quentes do ano, especialmente quando a água contém nitrogénio e fósforo em abundância. Carmichael (1994) descreve os *blooms* como uma explosão no crescimento, que ocorre quando as condições de luz, temperatura e concentração de nutrientes favorecem uma determinada espécie, resultando em vários milhões de células por litro. Nutrientes em excesso, ausência de vento (ou brisas suaves), águas estagnadas, temperaturas entre 15 e 30°C e pH neutro a alcalino (entre 6 a 9) representam as condições ideais para o desenvolvimento de *blooms* de cianobactérias (Carmichael, 1994; Dietrich e Hoeger, 2006).

O fósforo é o nutriente principal no controlo de *blooms* de cianobactérias (Bartram *et al*, 1999). Contudo os compostos de nitrogénio são, por vezes, relevantes na determinação da quantidade de cianobactérias e das espécies presentes. No entanto, tal como as algas planctónicas, algumas cianobactérias possuem a capacidade de escapar à limitação de nitrogénio através da fixação de nitrogénio atmosférico. A carência de nitrato ou amónia favorece a dominância destas espécies e a disponibilidade destes dois compostos assume assim um papel importante na determinação das espécies de cianobactérias dominantes (Bartram *et al.*, 1999).

Características como, descoloração forte da água, acumulação discreta de escumas à superfície e cheiro intenso causado por *blooms* de algas, são sinais de eutrofização de lagos, reservatórios, rios ou águas costeiras (Ibelings e Chorus, 2007). Estes *blooms* não só contribuem para a degradação do ecossistema aquático, originando graves desequilíbrios ecológicos e interferindo com a qualidade e renovação da massa de água, como também representam um elevado risco para humanos e vida animal, relacionado com a produção de toxinas (Ibelings e Chorus, 2007).

Desde finais do século XIX, tem sido identificado e confirmado que alguns géneros de algas e de cianobactérias apresentam capacidade para produzir toxinas como

metabolitos secundários (Carmichael, 1992; 1994). Os metabolitos secundários referem-se aos compostos que não são utilizados pelo organismo para o seu metabolismo primário. No caso das cianobactérias estes metabolitos incluem não só toxinas, como também compostos que podem actuar como hormonas, antibióticos, antivirais e antifúngicos (Carmichael, 1992; Sivonen e Jones, 1999).

Das cianobactérias produzidas, 50 a 70% das espécies são tóxicas (Miao e Tao, 2009). As cianobactérias tóxicas são responsáveis pela produção de cianotoxinas, um grupo diversificado de toxinas naturais tanto do ponto de vista químico como toxicológico. Assim como, pela introdução na massa de água de substâncias que provocam odor e sabor desagradáveis (Falconer *et al.*, 1999; Sivonen e Jones, 1999; Spoof *et al.*, 2003; Miao e Tao, 2009).

## **2.2. Cianotoxinas**

As cianotoxinas desenvolvem-se em células de cianobactérias saudáveis, durante a fase de crescimento activo, ficando retidas no seu interior (cianotoxinas intracelulares). A sua produção é afectada por factores tais como, idade das células, temperatura, luz, salinidade, pH e concentração de nutrientes (Sivonen e Jones, 1999). Durante o período de latência e posterior morte, ao ocorrer a lise celular, as cianotoxinas são libertadas dissolvendo-se no meio envolvente (cianotoxinas extracelulares) (Sivonen e Jones, 1999; Spoof, 2005). A lise celular pode ocorrer naturalmente ou ser induzida através de factores mecânicos e químicos (p.e. algicidas ou tratamentos de água físico-químicos), que afectam a estabilidade das células de cianobactérias (Schmidt *et al.*, 2002).

Devido à sua estabilidade química e solubilidade na água, as cianotoxinas extracelulares podem persistir durante longos períodos de tempo em reservatórios naturais de água superficial, antes da sua degradação se iniciar. Estes elevados tempos de residência aumentam a probabilidade de exposição humana e animal a estas toxinas (Sivonen e Jones, 1999; Bourne *et al.*, 2006).

As cianotoxinas podem ser agrupadas de acordo com a sua estrutura química em péptidos cíclicos, alcalóides e lipopolissacarídeos (LPS) (Sivonen e Jones, 1999), tal como representado no quadro 2-1.

**Quadro 2-1.** Características gerais das cianotoxinas, agrupadas segundo a sua estrutura química (Adaptado de Sivonen e Jones, 1999).

GRUPO DE CIANOTOXINAS	ORGÃO-ALVO (MAMÍFEROS)	GÉNERO DE CIANOBACTÉRIAS
<b>PÉPTIDOS CÍCLICOS</b>		
Microcistina	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularina	Fígado	<i>Nodularia</i>
<b>ALCALÓIDES</b>		
Anatoxina-a	Sistema nervoso	<i>Anabaena, Planktothrix (Oscillatoria), Aphanizomenon</i>
Anatoxina-a (S)	Sistema nervoso	<i>Anabaena</i>
Aplisiatoxina	Pele	<i>Lyngbya, Schizothrix, Planktothrix (Oscillatoria)</i>
Cilindrospermopsina	Fígado	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia</i>
Lingbiatoxina-a	Pele, tracto gastro-intestinal	<i>Lyngbya</i>
Saxitoxina	Sistema nervoso	<i>Anabaena, Aphanizomenon, Lyngbya, Cylindrospermopsis</i>
<b>LIPOPOLISSACARÍDEOS (LPS)</b>	Potencialmente irritante; Afecta qualquer tecido exposto	Todos

Relativamente à toxicologia, ou seja, de acordo com os sistemas fisiológicos, órgão, tecidos ou células primariamente afectados, as cianotoxinas podem ser classificadas em neurotoxinas, hepatotoxinas, citotoxinas e toxinas irritantes (ou dermatotoxinas) e gastrointestinais (Carmichael 1992; Codd *et al.*, 2005).

As cianotoxinas neurotóxicas são alcalóides e interferem com as funções neurológicas. Actuam como bloqueadores neuromusculares, podendo levar à morte em poucos minutos devido à paralisação do sistema respiratório. Do grupo das hepatotoxinas fazem parte as microcistinas e as nodularinas, ambas péptidos cíclicos. Estas toxinas inibem a proteína fosfatase, causando alterações na integridade da membrana, provocam a acumulação de sangue em bolsas no fígado que pode levar a problemas de circulação fatais em poucas horas ou interferir com as funções normais do fígado. São também promotoras de tumores e as nodularinas são carcinogénicas (Carmichael, 1994; 1997; Codd *et al.*, 2005).

As citotoxinas, grupo onde se inclui a cilindrospermopsina, inibem a síntese proteica, causando lesões necróticas generalizadas em mamíferos (fígado, rins, pulmões, baço, intestinos). Também são genotóxicas e podem causar lesões a nível cromossómico e danos na cadeia de DNA (Carmichael, 1992; Shen *et al.*, 2002). As dermatoxinas e toxinas gastrointestinais causam irritações na pele e mucosas e são promotoras de tumores. As endotoxinas LPS, amplamente produzidas por cianobactérias, podem contribuir para incidentes inflamatórios e gastrointestinais (Codd, 2000).

A maioria dos envenenamentos por cianobactérias são causados por um pequeno grupo de cianotoxinas de baixo peso molecular e estrutura péptida cíclica, constituído por microcistinas e nodularinas (Carmichael, 1997). A nível global, em águas doces e salobras, estas são também as cianotoxinas encontradas com maior frequência em *blooms* de cianobactérias, sendo as microcistinas mais proeminentes (Sivonen e Jones, 1999).

### **2.2.1. Microcistinas**

As microcistinas foram inicialmente isoladas a partir da espécie de cianobactérias *Microcystis aeruginosa*, de onde deriva a sua denominação (Carmichael, 1997). Espécies como *Microcystis viridis* e *Microcystis wesenbergii* são também produtoras de microcistinas, no entanto, a *M. aeruginosa* é a espécie mais vezes identificada em *blooms* de águas doces responsáveis por intoxicações (Carmichael, 1997).

Estruturalmente, as microcistinas apresentam-se como um heptapeptídeo cíclico tal como representado na figura 2-1 (Spoof *et al.*, 2003). O seu peso molecular situa-se, geralmente, entre os 800 e os 1100 Da e são solúveis na água (Sivonen e Jones, 1999).

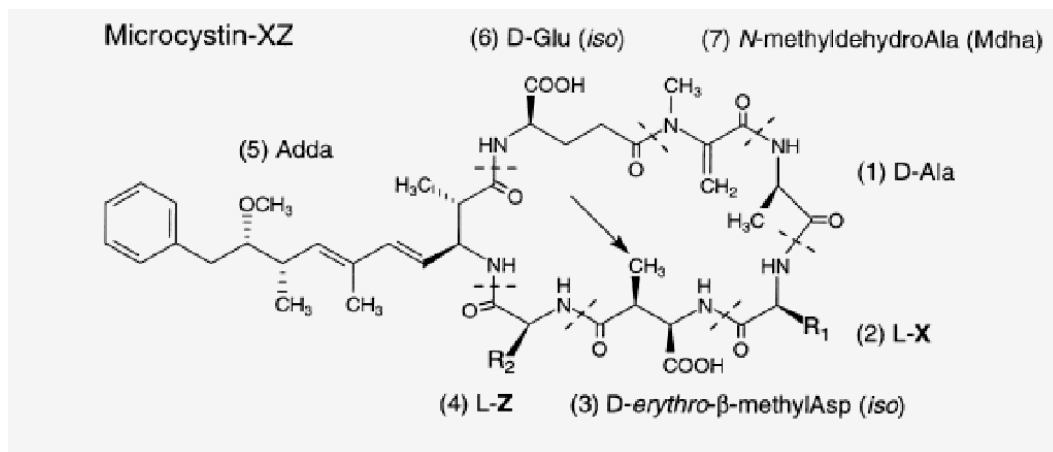


Figura 2-1. Estrutura molecular geral das microcistinas (Adaptado de Spoof et al., 2003).

Existem, aproximadamente, sessenta e cinco variantes estruturais de microcistinas conhecidas (Mur *et al.*, 1999). A principal diferença estrutural que distingue as diversas variantes é observada nos L-aminoácidos 2 (X) e 4 (Z), apresentando níveis de toxicidade distintos (Spoof *et al.*, 2003).

A microcistina-LR é habitualmente mencionada como a que ocorre mais frequentemente e também a variante mais tóxica (Sivonen e Jones, 1999; Gijbetsen-Abramhamse *et al.*, 2006; Hudder *et al.*, 2007), na figura 2-2 encontra-se representada a estrutura molecular desta cianotoxina, que apresenta Leucina (L) na posição 2 e Arginina (R) na posição 4 (Spoof, 2005).

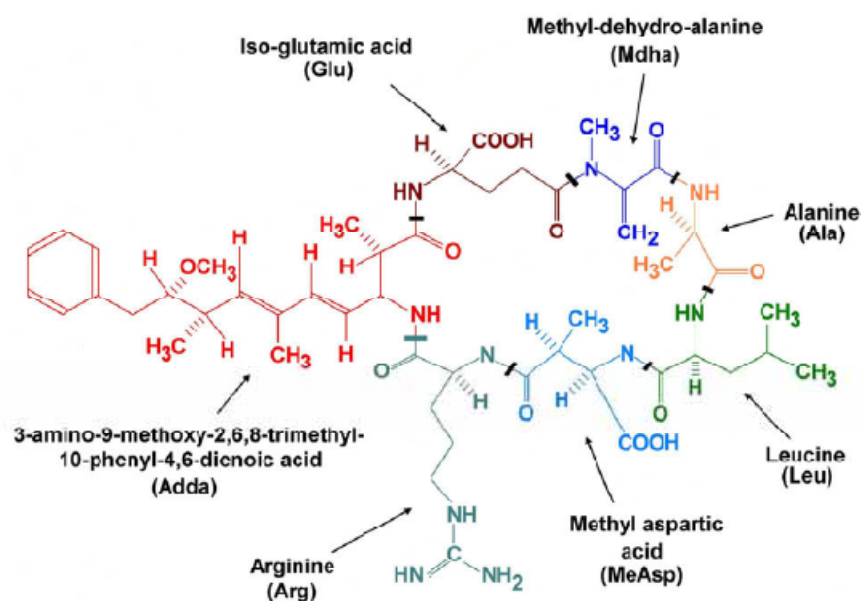


Figura 2-2. Estrutura molecular da microcistina-LR (Adaptado de Merel *et al.*, 2009).

A par da sua elevada toxicidade, as microcistinas apresentam elevada persistência no meio natural o que aumenta a sua perigosidade. Devido à sua estrutura cíclica, estas toxinas são extremamente estáveis e resistentes à hidrólise química ou oxidação, a pH próximo de 7. Mesmo em águas em ebulição as microcistinas não são degradadas (Sivonen e Jones, 1999).

Em águas naturais na ausência de luz, as microcistinas podem persistir durante meses a anos. Segundo um trabalho de Harada *et al.* (1990), em que foi estudada a estabilidade das microcistinas, só em condições extremas de pH e temperatura de 40°C, se verificou hidrólise em 90% das microcistinas ao fim de 10 semanas para pH 1 e 12 semanas para pH 9.

No entanto, apesar da sua estabilidade química e resistência a diversas bactérias, as microcistinas são susceptíveis à decomposição por alguns tipos de bactérias aquáticas encontradas naturalmente em rios e reservatórios. Até recentemente as únicas bactérias caracterizadas com a capacidade de degradar microcistinas pertenciam ao género *Sphingomonas*. Contudo, as bactérias *Paucibacter toxinivorans* e *Sphingosinicella microcystinivorans* foram identificadas como aptas para degradar microcistinas (Edwards *et al.*, 2008). Uma vez que o processo de degradação se inicia, a eliminação de

microcistinas pode ser superior a 90% e estar concluída ao fim de dois a dez dias. A duração deste processo depende da temperatura da massa de água e da concentração inicial de microcistinas (Sivonen e Jones, 1999).

Em conjunto com a sua persistência no meio natural, outro factor que contribui para a elevada perigosidade das microcistinas é o facto de estas entrarem na cadeia alimentar dos organismos aquáticos podendo acumular-se em bivalves, como mexilhões e amêijoas, crustáceos e peixes. Este factor é de extrema importância uma vez que aumenta a exposição de humanos e outros animais estas toxinas (Ibelings e Chorus, 2007).

### **2.3. Exposição humana a cianobactérias e cianotoxinas**

Em populações humanas não é expectável que ocorram intoxicações agudas por cianotoxinas, excepto em casos em que quantidades massivas de toxinas são ingeridas, sendo mais provável a ocorrência de intoxicações crónicas por exposição prolongada. Neste caso os sintomas passam por perturbações gastrointestinais, diarreia, vómitos, e em casos mais graves, cancro hepático (Carmichael, 1992). No entanto devido à elevada toxicidade de algumas espécies, as cianotoxinas têm vindo a ser responsabilizadas por doenças e até mesmo morte em humanos (Spoof *et al.*, 2003; Mao e Tao, 2009).

Segundo Spoof (2005), os principais meios de exposição de humanos a cianotoxinas são água e comida contaminadas e suplementos dietéticos produzidos a partir de algas que podem conter espécies de cianobactérias tóxicas (quadro 2-2).

**Quadro 2-2.** Potenciais meios e vias de exposição a cianotoxinas, actividades e grupos de risco (Adaptado de Spoof, 2005).

MEIO DE EXPOSIÇÃO	VIA DE EXPOSIÇÃO	ACTIVIDADES / GRUPOS DE RISCO
Água	Oral	Ingestão de água não tratada e tratada contaminada; Ingestão acidental de água contaminada durante actividades recreativas;
Água	Dérmica	Actividades recreativas, actividades profissionais, higiene;
Água	Inalação	Actividades recreativas, actividades profissionais, higiene;
Água	Hemodiálise	Doentes hemofílicos;
Comida	Oral	Consumo de peixe e marisco exposto a cianotoxinas; Consumo de vegetais que podem estar expostos à contaminação por irrigação;
Suplementos Dietéticos	Oral	Consumo de produtos que contenham cianobactérias tóxicas.

A exposição humana a cianotoxinas pode ser considerada directa ou indirecta, dependendo do meio de exposição. A ingestão, inalação ou exposição a água contaminada, sejam massas de água naturais ou água da rede de abastecimento, é considerada exposição directa (Spoof, 2005). Segundo Hernández *et al.* (2009), a presença de pequenas doses de microcistinas em água da rede abastecimento público é frequente, o que pode ser considerado como um factor de risco para o desenvolvimento de tumores cancerígenos no fígado e cólon ao fim de um longo período de tempo de consumo.

Em Fevereiro de 1996, em Caruaru, Brasil, 126 pacientes de uma clínica de hemodiálise foram expostos a água contaminada com cianotoxinas. A água utilizada na hemodiálise era proveniente de um reservatório afectado por *blooms* de cianobactérias e o tratamento efectuado antes da sua distribuição foi ineficiente na eliminação das microcistinas presentes. Todos os pacientes desenvolveram sintomas de intoxicação e 60 acabaram por morrer devido não só a problemas hepáticos como também devido a complicações posteriores, tais como septicemia, hemorragias gastrointestinais e distúrbios cardiovasculares. Este foi o primeiro episódio citado de casos fatais de intoxicação por cianotoxinas em humanos (Pouria *et al.*, 1998; Domingos *et al.*, 1999; Azevedo *et al.*, 2002).

Por exposição indirecta entende-se a ingestão de quantidades residuais de cianotoxinas através do consumo de frutos e vegetais irrigados com água contaminada (Codd *et al.*, 1999) ou de marisco e peixe provenientes de ambientes aquáticos em que ocorram de *blooms* de cianobactérias, uma vez que toxinas como as microcistinas podem acumular-se nos tecidos dos peixes e mariscos, como os bivalves, utilizados para consumo humano, tal como referido anteriormente (Vasconcelos, 1995; Magalhães *et al.*, 2001; Smith e Haney, 2006; Ibelings e Chorus, 2007).

Num estudo publicado por Magalhães *et al.* (2003) foram efectuadas análises à água, a crustáceos e peixes com o intuito de detectar a presença de microcistinas numa baía do Rio de Janeiro, Brasil. Relativamente à massa de água todas amostras apresentaram concentrações de microcistinas inferiores ao limite proposto pela WHO, 1 µg/L. Nas amostras animais 19% apresentaram concentrações superiores ao limite de ingestão diária tolerável (TDI) recomendado pela WHO para o consumo de produtos contendo microcistinas, 0,04 µg/kg/dia. Os valores máximos determinados em caranguejos e peixes foram 103,3 µg/kg (TDI 0,52 µg/kg/dia) e 39,5 µg/kg (TDI 0,20 µg/kg/dia), respectivamente. Num estudo anterior Magalhães *et al.* (2001) já tinham demonstrado a acumulação de microcistinas no fígado, vísceras e tecido muscular de peixes *Tilapia rendali*.

Em Portugal, peixes de água doce testados não apresentaram níveis de acumulação de microcistina significativos. No entanto, as partes edíveis de alguns crustáceos e mexilhões apresentaram concentrações de 2,7 e 16,0 µg/g de microcistina-LR, respectivamente. Nos moluscos testados a microcistina foi rapidamente acumulada e persistiu durante vários dias. Nos crustáceos esta acumulação verificou-se principalmente no intestino mas de forma muito lenta (Vasconcelos, 1999).

As microcistinas podem também ser biacumuladas em plantas. Durante um trabalho realizado por Codd *et al.*, (1999), uma plantação de alfaces foi irrigada com água contaminada com microcistinas produzidas pela espécie de cianobactérias *M.aeruginosa*. Os autores concluíram que tanto colónias e células de *M. aeruginosa*, assim como, microcistinas ficaram retidas nas folhas de alface após o seu desenvolvimento.

Também Chen *et al.*, (2004) estudaram a exposição de plantas a microcistinas. Neste trabalho uma espécie de arroz e outra de nabo foram expostas a água contaminada por microcistinas (com diferentes concentrações) via irrigação. Os resultados demonstraram

que a grande maioria dos extractos analisados, de ambas as espécies, apresentaram níveis de microcistinas correlacionados com as concentrações destas toxinas nas águas utilizadas. Este estudo indicou que o consumo de plantas comestíveis expostas a microcistinas via irrigação, pode apresentar um elevado risco para a saúde humana.

Como se pode concluir qualquer que seja o meio de exposição a cianotoxinas, o risco para a saúde pública é sempre elevado, contudo. É então necessário reduzir a exposição humana a este tipo de toxinas, seja através da minimização e prevenção da ocorrência de *blooms* ou através de tratamentos de água eficazes (Falconer *et al.*, 1999).

A prevenção de *blooms* de cianobactérias *in situ*, apresenta uma maior eficiência do que a erradicação dos mesmos. A solução mais adequada para prevenção do desenvolvimento de *blooms* de cianobactérias é a implementação de programas de gestão ambiental em que estejam contempladas medidas de minimização da introdução de nutrientes essenciais, tais como fósforo e nitrogénio no meio aquático (Carmichael, 1997). No entanto, quando não é possível minimizar a concentração de nutrientes nas massas de água, existem algumas técnicas de tratamento que podem ser utilizadas directamente na água. Estas técnicas podem envolver tratamentos físicos, como circulação e arejamento artificiais, químicos, como a precipitação fosfórica e algicidas ou biológicos como a utilização de agentes microbiológicos que eliminam cianobactérias ou a biomanipulação da cadeia alimentar (Carmichael, 1997).

Como muitas vezes estas soluções, *in situ*, são insuficientes ou inexecutáveis é de extrema importância desenvolver técnicas de tratamento de água eficazes na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, mesmo a baixas concentrações, da água para consumo humano (Gijsbertsen-Abramhamse *et al.*, 2006).

#### **2.4. Sistemas de Tratamento para Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas para Consumo Humano**

Devido às preocupações causadas pela presença de cianotoxinas, foi estabelecido um valor de 1,0 µg/l para microcistinas (em concentração equivalente de microcistina-LR) em águas para consumo humano pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1998). Este

valor foi também transposto para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei (DL) nº 306/2007, referente à qualidade da água para consumo humano. Segundo este DL a concentração de MC-LR total é determinada à saída da ETA quando existem suspeitas de eutrofização da massa de água superficial. No entanto, caso seja confirmado um número de cianobactérias potencialmente produtoras de microcistinas superior a 2000 células/mL, deve ser aumentada a frequência de amostragem, no âmbito do programa operacional. Outras cianotoxinas como a cilindrospermopsina e a anatoxina-a também representam um elevado risco para a saúde humana comprovado por alguns autores (Edwards *et al.*, 1992; Griffiths e Saker, 2003). Contudo são necessários mais estudos toxicológicos para ser possível estabelecer um valor limite para estas cianotoxinas em águas para consumo humano (Onstad *et al.*, 2007).

A presença de cianobactérias na água bruta afluente às ETA representa um problema para os sistemas de tratamento, uma vez que podem interferir com as condições operacionais. Estas interferências podem ser relevantes para a qualidade final da água tratada devido à redução de eficiência dos processos de tratamento. A presença de cianobactérias pode afectar os processos de coagulação, floculação (necessidade de alterar as quantidades de coagulante), colmatar os filtros diminuindo o seu tempo de vida, aumentar a quantidade necessária de produtos para a etapa da desinfecção e aumentar a formação de subprodutos da desinfecção (DBP), particularmente trihalometanos (THM) (Jurczak *et al.*, 2005). As cianotoxinas representam um desafio para o tratamento de água para consumo humano, pois envolvem remoção de substâncias orgânicas nas formas solúvel (extracelular) e particulada (intracelular). A elevada solubilidade das hepatotoxinas, nomeadamente das microcistinas, dificulta a sua remoção, sendo de extrema importância remover as cianobactérias sem lise celular, evitando o aumento da concentração de toxina dissolvida na água. (Hrudey *et al.*, 1999; Jurczak *et al.*, 2005).

Tratamentos convencionais, como a coagulação/floculação/sedimentação (C/F/S), são habitualmente descritos como eficientes na remoção de células de cianobactérias sem libertação de cianotoxinas para a água durante o processo de tratamento (Chow *et al.*, 1998; Drikas *et al.*, 2001; Ribau e Rosa, 2006a). Por outro lado, alguns autores reportaram a ocorrência de lise celular, libertação de toxina intracelular e presença de compostos com sabor e odor durante estes processos (Himberg *et al.*, 1989; Lam *et al.*, 1995; Hrudey *et al.*, 1999). Outros tratamentos alternativos como a flotação por ar dissolvido, precedida de coagulação e floculação, têm apresentado bons resultados na remoção de cianobactérias sem lise celular (Vlăski *et al.*, 1996; Ribau Teixeira e Rosa,

2006a; 2007). Em relação às cianotoxinas, e no caso particular das microcistinas, devido à sua elevada solubilidade em água, estes tratamentos são inadequados para a sua eficiente remoção (Lambert *et al.*, 1996; Jurczak *et al.*, 2005; Bourne *et al.*, 2006; Ho *et al.*, 2006; Ribau Teixeira e Rosa, 2006b). Por sua vez tratamentos como a adsorção por carvão activado (Hart *et al.*, 1998; Drikas *et al.*, 2001; Schimdt *et al.*, 2002; Hoeger *et al.*, 2005), a ozonização (Carmichael, 1992; Hart *et al.*, 1998) ou a nanofiltração (Ribau Teixeira e Rosa, 2005; 2006b; 2006c; Gijssbertsen-Abrahamse *et al.*, 2006) têm vindo a demonstrar a sua eficiência na remoção ou eliminação de cianotoxinas dissolvidas.

No quadro seguinte encontra-se um resumo de diversos trabalhos onde foram estudados diferentes processos de tratamento para remoção de cianobactérias e cianotoxinas.

**Quadro 2-3.** Quadro-síntese dos diversos tratamentos para remoção de cianobactérias e cianotoxinas estudados e resultados principais obtidos.

TRATAMENTOS ESTUDADOS	RESULTADOS PRINCIPAIS	AUTORES	
TRATAMENTOS CONVENCIONAIS	Coagulação	A coagulação com três coagulantes diferentes (sulfato de ferro, alum e cloreto de polialumínio) foi ineficiente na remoção de MC dissolvidas. Remoções entre 0 e 39% de microcistinas com 60 mg/L de alum.	Rositano e Nicholson, 1994 Lambert <i>et al.</i> , 1996
	C/F/S	Remoções de 69 a 94% em clorofila a (chl_a), e 89% a 91% de turvação na presença de células de <i>M. aeruginosa</i> e utilizando coagulante WAC AB. Sem ocorrência de lise celular.	Ribau Teixeira e Rosa, 2006a
	C/F/DAF	Remoções de 80% para células de <i>Microcystis</i> , 100% para <i>Anabaena spp.</i> e 30% para <i>Oscillatoria</i> ; Na DAF são removidas mais células intactas do que na sedimentação, pois as lamas são removidas mais frequentemente, diminuindo a lise celular. Remoção de 93 a 98% de chl_a utilizando uma razão de recirculação de 8% e coagulante WAC AB na presença de <i>M. aeruginosa</i> , sem ocorrência de lise celular; Remoção de 12 a 24% de MC-LR extracelular, nas mesmas condições.	Hrudey <i>et al.</i> , 1999 Ribau Teixeira e Rosa, 2006a
		Remoção de Chl_a > 90% e de MC intra entre 90% e 85% (dependendo da variante), sem ocorrência de lise celular em água bruta contaminada com <i>M. aeruginosa</i> . Remoção de ~4,7% de MC extra.	Ribau Teixeira e Rosa, 2006b
	Filtração lenta em filtro de areia	Eliminação > 85% de MC intra e > 95% MC extra, principalmente por biodegradação no leito do filtro. Com o declínio da população de cianobactérias a 4°C, e aumento de MC-LR extracelular as remoções diminuíram para <60% (mínimo 48%). Remoções na ordem dos 99% para células de algas, apesar da colmatação do filtro ser um problema; Possibilidade da ocorrência de lise celular.	Grützmacher <i>et al.</i> , 2002 Mouchet e Bonnélye, 1998

(continua)

**Quadro 2-3 (cont.).** Quadro-síntese dos diversos tratamentos para remoção de cianobactérias e cianotoxinas estudados e resultados principais obtidos.

TRATAMENTOS ESTUDADOS		RESULTADOS PRINCIPAIS	AUTORES
TRATAMENTOS CONVENCIONAIS		Escala laboratorial: remoção de 34% de MC e > 50% de ANTX-a, com 5 mg/L PAC; Escala piloto: 20 mg/L PAC após tratamento convencional com pré-ozonização, remoções > 90% de toxinas derivadas de um bloom de <i>M. aeruginosa</i> .	Keijola <i>et al.</i> , 1988 Himberg <i>et al.</i> , 1989
	PAC <sup>1</sup>	Remoção de 98% de MC-LR (concentração inicial de 50 µg/L), 25 mg/L de PAC e 30 minutos de tempo de contacto.	Donati <i>et al.</i> , 1994
	Carvão Activado	Aproximadamente 100% de remoção de saxitoxina (concentração inicial de 4,7 µg/L), 15 mg/L de PAC (base de madeira) e 30 minutos de tempo de contacto.	Newcombe, 2002
	GAC <sup>2</sup>	Remoção de 70% de saxitoxina de uma solução após um período de 6 meses.	Newcombe e Nicholson, 2002
		Remoção completa de cianotoxinas através de GAC em leito biológico, por adsorção e degradação (estudo piloto).	Hart <i>et al.</i> , 1998
	Oxidação (permanganato de potássio)	Remoção de 81% de microcistinas em água tratada (concentrações abaixo do valor limite), com uma dose de 2 mg/L. Remoção de 90% de MC-LR, com 2 mg/L, após 10 minutos.	Fawell <i>et al.</i> , 1993 Rositano <i>et al.</i> , 1998
Cloragem	Eliminação completa de MC e nodularinas, a pH 8, na presença de cloro livre (0,5 mg/L), após 30 minutos de tempo de contacto. Eliminação de 70% de MC-LR (concentração inicial 1 mg/L) com 2 mg/L de cloro durante 10 minutos.	Nicholson <i>et al.</i> , 1994 Rositano <i>et al.</i> , 1998	

(continua)

**Quadro 2-3 (cont.).** Quadro-síntese dos diversos tratamentos para remoção de cianobactérias e cianotoxinas estudados e resultados principais obtidos.

TRATAMENTOS ESTUDADOS	RESULTADOS PRINCIPAIS	AUTORES
TRATAMENTOS AVANÇADOS	Remoção completa de microcistinas, por nanofiltração (membrana com MWCO <sup>3</sup> de 200 Da), sem acumulação de toxinas na superfície da membrana.	Fawell et al., 1993
	Remoção > a 98% de células de <i>M. aeruginosa</i> por micro (MF) e ultrafiltração (UF); Algumas células sofreram lise celular em ambos os tratamentos; A remoção das células, durante a limpeza, foi mais difícil nas membranas de MF do que nas de UF.	Chow et al., 1997
	Remoção completa de todas as variantes de microcistinas presentes (MC-LR, MC-LY e MC-LF) a diferentes concentrações na água de alimentação por nanofiltração (membrana com MWCO 150 Da); A colmatação das membranas foi variável, sendo acentuada para 150 µg/L de MC-LR eq.	Ribau Teixeira e Rosa, 2005
	Remoção de 100% de Chl <sub>a</sub> e MC intra e 99,4% de MC extras, utilizando membranas de NF (MWCO 150 Da) após tratamento C/F/DAF de água bruta contaminada com <i>M.aeruginosa</i> .	Ribau Teixeira e Rosa, 2006b
	Remoção praticamente completa de ANTX-a e MC por NF (membrana com MWCO 150 Da). A concentração de ANTX-a no permeado foi sempre inferior a 1,3 µg/L e de MC inferior a 1,0 µg/L.	Ribau Teixeira e Rosa, 2006c
Ozonização	Remoção de 100% de MC-LR e de ANTX-a; Dose de ozono usualmente utilizada em ETA.	Rositano et al., 2001

<sup>1</sup> Carvão activado em pó<sup>2</sup> Carvão activado granular<sup>3</sup> Cut-off molecular

Apesar do desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias cada vez mais eficientes na remoção de cianobactérias e cianotoxinas, o sucesso destes tratamentos está dependente da sua identificação atempada e quantificação na água efluente à ETA (Svrcek e Smith, 2004). Os procedimentos de quantificação actuais apenas quantificam toxinas no estado dissolvido, assim sendo, é necessário diferenciar cianotoxinas intra e extracelulares. Quando se pretende determinar a concentração total de toxinas é necessário proceder à lise celular de forma a libertar a toxina intracelular.

Actualmente as cianotoxinas podem ser analisadas através de técnicas imunológicas ou bioquímicas baseadas nos ensaios ELISA (ensaio imunoenzimático) ou nos ensaios de inibição da proteína fosfatase, técnicas de quantificação cromatográfica por cromatografia líquida de alta precisão (HPLC) ou por combinação de cromatografia líquida e espectrometria de massa LC-MS (Svrcek e Smith, 2004). A avaliação da toxicidade das cianotoxinas pode ser realizada através de ensaios biológicos em ratos, no entanto estes ensaios não são suficientemente sensíveis para aplicação com amostras de água (Svrcek e Smith, 2004).

## **2.5. Coagulação/Floculação/Flotação por Ar Dissolvido (C/F/DAF)**

### **2.5.1. Coagulação/Floculação (C/F)**

De modo a aumentar a eficiência da DAF este processo é precedido de um pré-tratamento de C/F. Segundo Edzwald (2010), a performance da DAF depende intrinsecamente da eficiência deste pré-tratamento, classificando as condições de operação da coagulação como as variáveis operacionais mais importantes em todo o processo. A coagulação envolve uma agitação rápida e é utilizada para dissolver e dispersar os coagulantes químicos pela água a tratar. A floculação é um processo de mistura lenta durante o qual as partículas destabilizadas formam flocos de tamanho suficiente para sedimentarem (AWWA, 1999).

A coagulação em associação com a floculação, é uma operação essencial nos sistemas de tratamento de água convencionais, combinada, geralmente, com a sedimentação, filtração e desinfecção. Uma coagulação eficiente é essencial para a clarificação e filtração, assim como para o controlo da formação de subprodutos da desinfecção. Uma coagulação incorrecta pode originar elevada concentração de alumínio residual na água

tratada e ocorrência, pós-tratamento, de precipitação de partículas que causem turvação, deposição e incrustações nos sistemas de distribuição de água (Pernitsky e Edzwald, 2006).

Tem por objectivo principal a eliminação de partículas que originam a turvação, através de processos químicos (com adição de coagulantes) e físicos promovendo a interacção das partículas suspensas na água de modo a formarem agregados de maior dimensão. Embora a coagulação se encontre normalmente associada à remoção de partículas suspensas na água, diversos estudos (à escala laboratorial e real) têm demonstrado a capacidade da coagulação remover NOM (EPA, 1999). Na remoção de NOM um dos processos estudados é a “enhanced coagulation” (coagulação melhorada). Neste tipo de coagulação são adicionadas doses elevadas de coagulantes (superiores às necessárias para remover a pH relativamente baixo (EPA, 1999).

A NOM é uma matriz complexa de compostos orgânicos presentes nas águas naturais. Desta forma, afecta significativamente o tratamento de água, incluindo o desempenho dos processos unitários (i.e. oxidação, coagulação e adsorção), a aplicação de desinfectantes na água e a estabilidade biológica da água. Como resultado, a NOM actua na qualidade da água para abastecimento através da sua contribuição para os DBP, crescimento do biofilme nas condutas de distribuição, cor, sabor e odor (Owen *et al.*, 1995). Os DBP formam-se durante a cloragem das águas por reacções químicas entre o cloro e alguns compostos orgânicos presentes na NOM de águas naturais. Compostos tais como os ácidos húmicos e fúlvicos são denominados precursores de THM, uma vez que têm a capacidade de promover a formação de THM (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e o bromofórmio), os DBP mais comuns e com maior toxicidade encontrados em águas cloradas (Chaidou *et al.*, 1999; Thacker *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 2007; Hrudey, 2009; Lee *et al.*, 2009). Segundo a Agência Americana do Ambiente, as estações de tratamento de águas devem remover concentrações predeterminadas de carbono orgânico total como forma de reduzir os precursores dos DBP (EPA, 1999).

Na etapa C/F os coagulantes são adicionados com a finalidade de destabilizar a matéria suspensa na água e reagir com a NOM dissolvida (Pernitsky e Edzwald, 2006). Coagulantes metálicos como alum (sulfato de alumínio), cloretos de polialumínio e sais férricos, como sulfatos e cloretos de ferro são os habitualmente utilizados (Amokrane *et al.*, 1997; Edzwald, 2007). Nos coagulantes poliméricos de alumínio, como já se

encontram pré-polimerizados, existe eliminação parcial do processo de polimerização que ocorre após o coagulante ser adicionado à água. Assim sendo o processo de coagulação é mais eficiente. Estes coagulantes apresentam algumas vantagens face aos convencionais, são eficazes em intervalos de pH mais amplos, são pouco sensíveis a baixas temperaturas e a oscilações da natureza da água, são requeridas doses inferiores de coagulante e originam menores níveis residuais de alumínio na água final (Jiang *et al.*, 1993; Schofield, 2001).

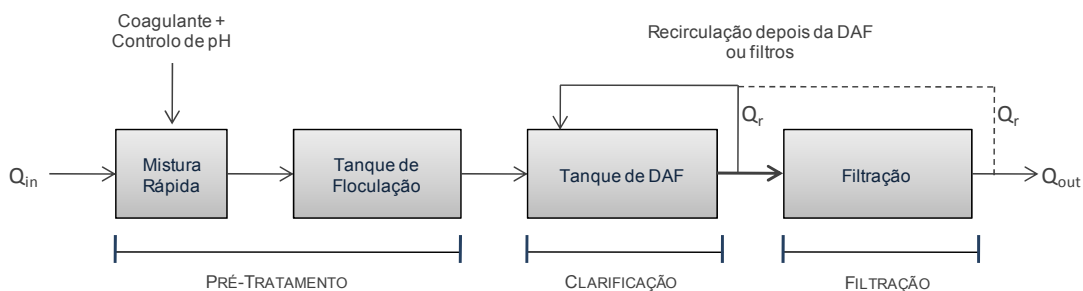
Os mecanismos básicos de destabilização de partículas que podem ocorrer durante a coagulação são, compressão da camada dupla, adsorção – neutralização de carga, “sweep coagulation” e ligações interpartículas. Estes mecanismos são determinados pelo tipo de interacção entre o coagulante e as substâncias a remover, sendo que os predominantes, com a adição de coagulantes metálicos, são a adsorção - neutralização de carga e a “sweep coagulation” (Dennet *et al.*, 1996). No primeiro caso, a carga das partículas (normalmente negativas) a remover é neutralizada pela adsorção de espécies de Al dissolvidas de carga positiva (Pernitsky e Edzwald, 2006). As cargas opostas das substâncias e das moléculas anulam-se resultando na coagulação (Sawyer *et al.*, 1994). A dose de coagulante necessária para uma remoção efectiva depende da concentração dos compostos a remover (Dennet *et al.*, 1996). A “sweep coagulation” refere-se à remoção de substâncias a partir da formação de um precipitado sólido. O precipitado de hidróxido forma-se pois a água é sobresaturada acima da solubilidade do sal de metal adicionado. Os compostos dissolvidos são removidos por adsorção ao precipitado e a matéria particulada é removida por aglutinação da massa de precipitado (Dennet *et al.*, 1996).

A etapa da floculação envolve a mistura da água para induzir colisões entre as partículas em suspensão e as partículas precipitadas por acção do coagulante de modo a formarem-se flocos. Para a DAF os flocos formados não necessitam de ser de dimensão tão elevada como para a sedimentação, uma vez que intenção é que flutuem. O tamanho dos flocos formados no afluente à DAF é bastante relevante, uma vez que afecta a agregação dos mesmos às microbolhas (Edzwald, 2007).

### **2.5.2. Flotação por ar dissolvido**

A DAF foi introduzida pela primeira vez em sistemas de tratamento de água para consumo humano como processo de clarificação há aproximadamente 40 anos atrás na Suécia. Esta operação de tratamento foi amplamente instalada em ETA nas décadas de 1970 e 80 na Escandinávia e Reino Unido. Até aos dias de hoje a aplicação deste processo tem vindo a aumentar como alternativa viável à sedimentação (Edzwald, 2007). Contudo a primeira aplicação deste processo foi na separação de minérios no final do século XIX, em que era utilizada na recuperação de matérias-primas valiosas em suspensão na água (Kiuru, 2001).

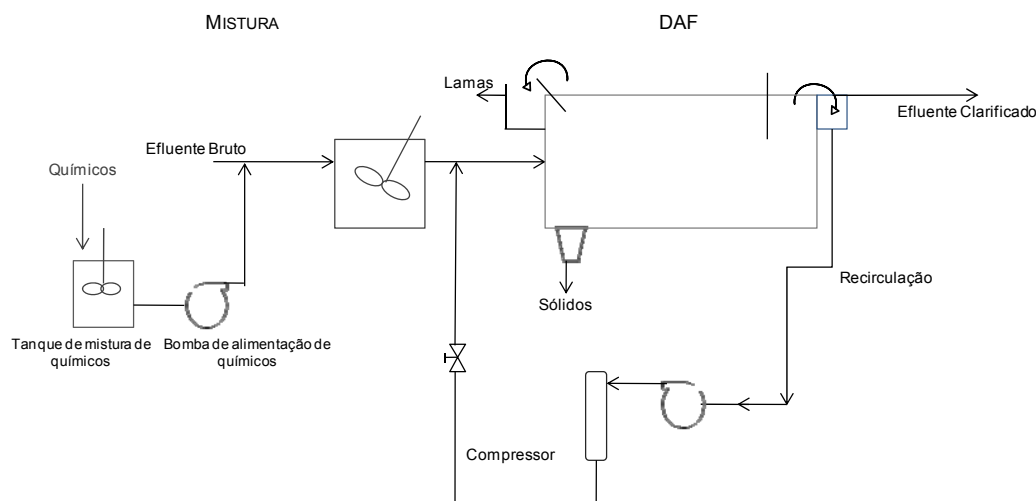
Consiste numa operação unitária, de purificação ou clarificação, para remoção de partículas sólidas em suspensão na água, nomeadamente, microrganismos de dimensões reduzidas, flocos, alguma NOM e turvação, sendo particularmente eficiente naqueles que apresentam baixa densidade (Kiuru, 2001). Numa linha de tratamento de água de uma ETA fica localizada a seguir à etapa de coagulação / floculação (figura 2-3).



**Figura 2-3.** Diagrama genérico de uma linha de tratamento de uma ETA com um sistema de DAF.  $Q_{in}$  representa o caudal de água bruta à entrada da ETA,  $Q_{out}$ , o caudal de água tratada à saída da ETA e  $Q_r$ , o caudal de recirculação (Adaptado de Edzwald, 2007).

Nesta operação a separação da fase sólida da fase líquida é realizada por acção de uma corrente de água clarificada pressurizada numa câmara de pressurização situada na zona inferior do tanque de tratamento. Através da despressurização, a corrente de água libertada sobre a forma de bolhas de dimensão muito reduzida (diâmetro entre 30 e 100  $\mu\text{m}$  – microbolhas). As microbolhas vão então aderir ou penetrar na matéria floculada de baixa densidade que se encontram em suspensão na coluna de água. Devido à sua fluabilidade ascendem até à superfície da coluna de água, formando uma espuma consistente posteriormente removida como lamas e a água clarificada passa para a etapa de tratamento seguinte. Uma parte desta água clarificada é recirculada para ser utilizada como corrente pressurizada (figura 2-4). A água de dispersão é normalmente 5 a 15% da

quantidade de água a tratar (Hrudey *et al.*, 1999; Kiuru, 2001; Ribau Teixeira, 2005; Rosa *et al.*, 2007; Macfarlane *et al.*, 2009).



**Figura 2-4.** Tratamento de flotação por ar dissolvido com pré-tratamento de coagulação e floculação (Adaptado de Ribau Teixeira, 2005).

Segundo Edzwald *et al.* (1992), para a etapa da DAF ser eficiente o tempo de operação da floculação deverá ser entre 5 a 8 minutos. Para garantir uma colisão eficaz entre as partículas a remover e as bolhas de ar a dimensão dos flocos deve situar-se entre 10 e 100  $\mu\text{m}$  (idealmente, entre 10 a 30  $\mu\text{m}$ ) e a concentração de bolhas deve manter-se entre 1000 e 10000 mg/L. A pressão de saturação na câmara de pressurização deve ser entre 400 e 600 kPa (aproximadamente entre 4 a 6 atm). Em relação à razão de recirculação da água clarificada, os valores típicos encontram-se entre 6 e os 12%, sendo que 10% é um valor bastante aceitável (Edzwald, 2007). No trabalho desenvolvido por Ribau Teixeira (2005), a utilização de taxas mais elevadas que 0,08 (8%) não demonstrou qualquer vantagem em termos de eficiência do tratamento.

Nos sistemas de tratamento de água convencionais a etapa C/F é normalmente seguida de sedimentação (C/F/S). No entanto, algumas águas em que o conteúdo de matéria suspensa é baixo e as partículas são leves (turvação baixa), apresentam tempos de sedimentação elevados. Nestas situações, a DAF apresenta-se como uma alternativa eficaz uma vez que os flocos resultantes da C/F são muito leves e flutuam com elevada

facilidade (Hrudey *et al.*, 1999). Com a DAF as partículas cuja densidade seja menor do que a da fase aquosa onde se encontram podem ser removidas por completo em curtos intervalos de tempo, através da difusão de bolhas na fase líquida (Peleka e Matis, 2008). Segundo Edzwald (2007), a DAF é considerada uma excelente opção para o tratamento de águas de baixo (2-4 mg/l) a elevado (10-20 mg/l) teor em carbono orgânico total (TOC) e que apresentem cor natural. Assim como, águas que apresentem turvação não mineral causada por algas ou outro tipo de matéria orgânica particulada. No caso de águas com turvação mineral ou mistura de mineral e não mineral, se apresentarem baixa turvação (~ 0,5-10 NTU), a DAF é particularmente eficiente. Se a turvação for moderada (10-50 NTU), a DAF é ainda relativamente eficiente. Contudo, se a turvação for moderada ou elevada (> 50 NTU) e a água a tratar presente na sua composição argilas ou outros minerais semelhantes, a DAF para ser eficiente necessita de maiores concentrações de ar (razão de recirculação). Para estas últimas águas, a sedimentação poderá apresentar-se como uma solução com maior eficácia.

Relativamente à implementação, operação e manutenção a DAF também apresenta algumas vantagens face ao tratamento convencional C/F/S. Os tanques utilizados na DAF são de menores dimensões, o que implica menor área de construção e também facilita a manutenção posterior (menores custos de construção e manutenção) (Edzwald, 2007). A elevada eficiência da DAF na remoção de partículas de baixa densidade faz com que para águas com este tipo de partículas sejam necessárias menores doses de coagulante e aumenta a longevidade dos sistemas de filtração, uma vez que estas partículas são muitas vezes responsáveis pela colmatção dos sistemas de filtração (Macfarlane *et al.*, 2009). Como o efluente à saída da DAF apresenta geralmente menor quantidade de sólidos (face à sedimentação) a taxa de produção de água filtrada é superior e os custos de manutenção e limpeza dos sistemas de filtração são inferiores. Por fim as lamas produzidas na DAF apresentam menor teor em água, o que reduz substancialmente os custos de tratamento e eliminação (Edzwald, 2007).

Relativamente à remoção de cianobactérias (e outros tipos de algas), a DAF apresenta-se mais eficiente do que a sedimentação (quadro 2-4). Tal como referido anteriormente, a presença de vacúolos em alguns géneros de cianobactérias (*e.g. Microcystis*), conferem às células densidades inferiores à da água, promovendo a sua flutuabilidade e dificultando a sua capacidade de sedimentação. Segundo Ribau Teixeira e Rosa (2006a), tanto os processos C/F/S e C/F/DAF se mostraram efectivos na remoção de células pertencentes à espécie *Microcystis aeruginosa*, sem ocorrência de lise celular, contudo o

processo C/F/DAF apresentou eficiências mais elevadas (superiores a 92%). No entanto, a utilização de DAF como tratamento de remoção de cianobactérias e cianotoxinas não evita a necessidade de um tratamento posterior, pois como referido anteriormente a DAF remove células de cianobactérias, mas não apresenta capacidade para remover as cianotoxinas dissolvidas ou extracelulares (Ribau Teixeira and Rosa, 2006b).

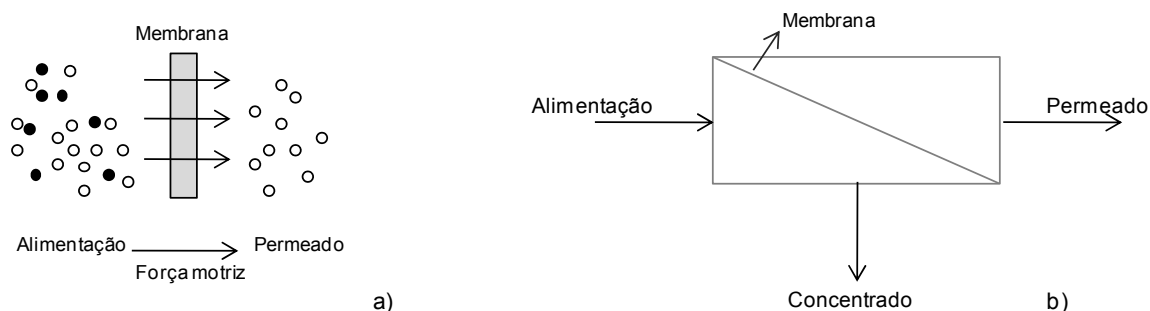
**Quadro 2-4.** Comparação da eficiência de remoção de algas entre a sedimentação e a flotação (Adaptado de Gregory *et al.*, 1999).

TIPO DE ALGA	ÁGUA BRUTA (CÉLULAS/ML)	ÁGUA TRATADA (CÉLULAS/ML)	
		SEDIMENTAÇÃO	FLOTAÇÃO
Aphanizomenon	179 000	23 000	2 800
Microcystis	102 000	24 000	2 000
Srephanodiscus	53 000	21 900	9 100
Chlorella	23 000	3 600	2 200

Outro aspecto a ter em consideração, segundo Edzwald (2010), é a remoção de NOM (concentração de DOC e absorvância no  $UV_{254nm}$ ) pelo processo C/F/DAF de modo a possibilitar a implementação deste processo como pré-tratamento dos sistemas de micro, ultra e nanofiltração. No entanto, este autor refere que é necessário desenvolver mais estudos sobre este assunto.

### 2.5.3. Flotação por ar dissolvido como pré-tratamento da nanofiltração (NF)

A separação por membranas é uma tecnologia emergente com uma ampla gama de aplicações, que envolve a remoção de matéria coloidal, particulada e dissolvida presente num líquido. A membrana funciona como uma barreira selectiva que permite a passagem de certos compostos (permeado) e retém outros (concentrado) (figura 2-5) (AWWA, 1999; Metcalf e Eddy, 2003). Os compostos com tamanho molecular reduzido são removidos por exclusão de tamanho molecular, repulsão de carga ou mecanismos de difusão. Compostos com tamanho molecular maior que o poro máximo da membrana são completamente removidos por “crivo” num processo de difusão controlada, esta rejeição aumenta com o aumento da carga e tamanho dos compostos (AWWA, 1999).



**Figura 2-5.** Representações esquemáticas dos processos de separação por membranas (Adaptado de Mulder, 1998).

Dos diversos processos de membranas existentes, os que apresentam aplicação imediata no tratamento de água para consumo humano são a osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), electrodiálise (ED), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF). A aplicabilidade de cada um dos processos depende dos contaminantes a remover. Na NF os contaminantes são removidos por “crivo” e difusão. Os agentes patogênicos e a maioria dos contaminantes orgânicos são removidos por “crivo”, por difusão a NF tem capacidade para remover grande parte dos contaminantes iônicos (AWWA, 1999). As membranas utilizadas na NF são normalmente assimétricas, apresentando uma fina camada responsável pela separação sustentada por uma ou mais camadas com poros de maiores dimensões do mesmo material (membranas integrais) ou de materiais diferentes (membranas compósitas). A força motriz na NF é a diferença de pressão (Metcalf e Eddy, 2003).

A NF foi introduzida nos sistemas de tratamento de água por fornecer água com qualidade superior à obtida através dos tratamentos convencionais (Gerald *et al.*, 2008), o que é de extrema importância, sobretudo no tratamento de água destinada a consumo humano. Tem capacidade para rejeitar partículas com tamanhos inferiores a 0,001  $\mu\text{m}$ , podendo ser aplicada para remover compostos dissolvidos na água, como por exemplo, íons metálicos responsáveis pela dureza da água. Por outro lado, como remove compostos orgânicos e inorgânicos, bactérias e vírus, o processo de desinfecção pode ser minimizado, o que representa uma importante vantagem. Pois, embora a desinfecção represente uma etapa relevante para obtenção de água de qualidade, o cloro utilizado (a cloração é a tecnologia usada com maior frequência) ao reagir com alguns compostos presentes na NOM, DBP como os THM, conhecidos como os mais comuns e tóxicos

(Chaidou *et al.*, 1999; Thacker *et al.*, 2002; Lin *et al.*, 2007; Hrudehy, 2009; Lee *et al.*, 2009; Lee e Westerhoff, 2009). Devido às características da NF, este processo apresenta-se como uma boa solução para a remoção de cianotoxinas dissolvidas na água libertadas através da lise celular (Ribau Teixeira e Rosa, 2005; 2006b; 2006c; Gijssbertsen-Abramhamse *et al.*, 2006).

No entanto, as substâncias orgânicas naturais macromoleculares ou dissolvidas na água podem acumular-se na superfície das membranas ou até mesmo dentro dos poros, provocando um decréscimo do fluxo do permeado, aumento da pressão transmembrana, o que resulta numa diminuição do desempenho e do tempo de vida das membranas e consequentemente num aumento dos custos de operação e manutenção. A NOM dissolvida tem sido apontada como a principal responsável pela colmatação de membranas de NF (Lee *et al.*, 2005; Liikanen *et al.*, 2005; Her *et al.*, 2008). Assim sendo, no tratamento de água superficial a NF necessita de um pré-tratamento de modo a prevenir a compactação das membranas, permitindo operar durante mais tempo sem ser necessário recorrer à lavagem, ou até mesmo à troca das membranas (Geraldés *et al.*, 2008).

O objectivo fundamental do pré-tratamento é a remoção da matéria particulada (partículas, colóides e microrganismos), e também da NOM, consideradas as principais causas de compactação. Devido às características específicas da DAF, capacidade de remoção de 80 a 90% de matéria particulada muito fina, capacidade de redução de turvação elevada, redução nos compostos químicos utilizados e o facto da taxa de ocupação de espaço não ser muito elevada, este processo apresenta-se como uma solução possível para substituição total ou parcial dos pré-tratamentos convencionais (Geraldés *et al.*, 2008).

Segundo Ribau Teixeira e Rosa (2006b), a sequência de tratamento C/F/DAF→NF, apresenta-se como uma barreira segura e bastante eficiente no controlo da espécie *M.aeruginosa*, e das microcistinas associadas. A DAF remove as células (toxina intracelular) sem causar lise celular e a NF remove as toxinas extracelulares. Por outro lado este processo também assegura um excelente controlo de partículas, subprodutos da desinfecção e outros micropoluentes presentes na água. Além disso, a DAF ao eliminar a maioria das células de cianobactérias antes da NF irá impedir que estas contribuam para a colmatação das membranas.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Águas Modelo

Para a realização dos ensaios experimentais foram utilizadas quatro águas sintéticas (águas modelo), com diferentes conteúdos em matéria orgânica. O objectivo foi simular diferentes tipos e concentrações de NOM. As águas foram preparadas tendo por base a mesma matriz inorgânica. O conteúdo em matéria orgânica, variou através da concentração e hidrofobicidade de carbono orgânico dissolvido (DOC), que quantifica a matéria orgânica dissolvida, e do valor da absorvância específica a  $UV_{254nm}$  (SUVA), definida como a razão entre a absorvância ao  $UV_{254nm}$ , em 1/m (quantificação das substâncias húmicas), por unidade de DOC, em mg C/l (Edzwald e Van Benschoten, 1990).

A matriz inorgânica foi obtida a partir da adição de sais designadamente, cloreto de potássio (KCl, grau analítico, VWR International, 74,55 g/mol) e cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ , grau analítico, Fluka, 111,99 g/mol) a água desionizada. Ambos os sais foram adquiridos comercialmente.

O valor estabelecido para a força iónica (equação 3-1) das águas modelo foi 4,0 mM (1 mM de KCl e 3 mM de  $CaCl_2$ ), o que corresponde a uma água moderadamente dura, segundo a classificação da AWWA (1999).

$$IS = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (3-1)$$

$C_i$  - concentração molar de cada um dos iões (mol/l);  
 $Z_i$  - número de carga dos iões.

Para simular a NOM presente nas águas naturais foram utilizadas duas substâncias modelo, representativas de NOM de diferente natureza, ácido salicílico (SA) que representa a NOM hidrofílica e de baixo peso molecular e ácidos húmicos Aldrich (AHA), representativos da NOM hidrofóbica e de elevado peso molecular. O SA (132,12 g/mol)

apresenta grau analítico certificado (VWR International), com um grau de pureza superior a 99,0%. Os AHA foram purificados de acordo com o método proposto por Hong e Elimelech (1997). O método prevê a preparação de uma solução-mãe (1 g/L) a partir dos AHA, dissolvendo-os em água desionizada, a pH 8, através da adição de NaOH (1 M). A solução de AHA foi purificada por precipitação com HCl com a finalidade de remover possíveis vestígios de ferro e diminuir o conteúdo em cinzas. Após a precipitação a solução de AHA sofreu um processo de diálise, pelo que o seu peso molecular deveria ser superior a 50 kDa, uma vez que a membrana de diálise apresenta um tamanho molecular de 50 kDa. Ambas as substâncias modelo foram depois adicionadas à matriz inorgânica de modo a estabelecer diferentes águas modelo, conforme apresentado no quadro 3-1.

**Quadro 3-1.** Características das águas modelo utilizadas no ensaio.

ÁGUA	CLASSIFICAÇÃO *	SUVA (L/(m.mg C))	DOC (mg C/L)
A1	Hidrofílica	< 3	~ 2 – 3
A2	Hidrofóbica	> 4	~ 2 – 3
A3	Hidrofílica	< 3	~ 6
A4	Hidrofóbica	> 4	~ 6

\* Segundo classificação de SUVA de Edzwald e Van Benschoten (1990).

Segundo a classificação da EPA (1999), relativamente à concentração de DOC, A1 e A2 são águas moderadas, e A3 e A4 moderadas/elevadas.

De modo a que o pH das águas modelo fosse similar ao pH das águas naturais, foi corrigido (aumentado) até aproximadamente 7, através da adição de KOH (1 M). A dose a utilizar de KOH foi otimizada para cada uma das águas modelo.

Em todos os ensaios realizados as águas modelo a utilizar foram preparadas 24 horas antes do início do ensaio de modo a que todos os parâmetros estabilizassem.

### 3.2. Cianobactérias

Neste estudo foram utilizadas células, colónias e filamentos de cianobactérias. As três morfologias foram testadas individualmente em cada uma das águas modelo e em conjunto para as águas A1 e A4, que respectivamente apresentavam o carácter mais hidrofílico e mais hidrofóbico.

As células e as colónias foram obtidas a partir de culturas laboratoriais da espécie *Microcystis aeruginosa* (figura 3-1), fornecidas por *Pasteur Culture Collection* (PCC 7820). As culturas são mantidas em condições ideais ao seu crescimento saudável, nomeadamente, meio de cultura BG11 médio, constituído por nutrientes essenciais ao seu desenvolvimento, a temperatura entre os 23 e 24°C, sob um regime de 12 h luz, 12 h escuro (5 µM fotón/(m.s)). As culturas foram utilizadas na fase final do seu crescimento.



**Figura 3-1.** Culturas laboratoriais de *M. aeruginosa* (PCC 7820).

Os filamentos foram obtidos a partir de culturas laboratoriais da espécie *Planktothrix rubescens* (figura 3-2), fornecidas por DVGW - *Technologiezentrum Wasser Karlsruhe* (TZW), Alemanha, no âmbito do projecto europeu “TOXIC – Barriers against cyanotoxins in drinking water”. Estas culturas foram mantidas em laboratório de acordo com as indicações disponibilizadas pelo TZW, meio de cultura composto por “stock solution” (KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), extracto de solo, solução de micronutrientes e vitaminas

em condições de temperatura e de luz idênticas às descritas para as culturas de *M. aeruginosa*.



Figura 3-2. Culturas laboratoriais de *P. rubescens*.

As células e colônias de *M. aeruginosa*, assim como, os filamentos de *P. rubescens* foram adicionados às águas modelo até perfazer a concentração de 50 µg/L de clorofila a (chl\_a), o que corresponde ao nível de alerta 2 (Bartram *et al.*, 1999). Este nível de alerta descreve um *bloom* tóxico já estabelecido, com elevada biomassa (100000 células/ml ou 50 µg/L chl\_a) e elevado risco para a saúde pública, sendo necessárias técnicas de tratamento eficientes na remoção de células de cianobactérias e de cianotoxinas dissolvidas (Bartram *et al.*, 1999). No entanto, como as células, colônias e em particular os filamentos se encontram em suspensão no meio foi impossível conseguir uma concentração exacta de 50 µg/L chl\_a em todos os ensaios realizados.

### 3.3. Métodos de Análise

As amostras foram analisadas para a condutividade (µS/cm), pH, turvação (NTU), concentração de DOC (mg C/L) e absorvância no UV<sub>254nm</sub> (1/cm) utilizando métodos de análise standard (Eaton *et al.*, 2005), a absorvância específica no UV (SUVA) (L/(m.mg)) foi determinada através da absorvância no UV<sub>254</sub> e da concentração de DOC. A NOM presente nas águas modelo foi caracterizada, quanto aos pesos moleculares, através do método de cromatografia de exclusão molecular de alta precisão (HPSEC).

Nos ensaios realizados com adição de cianobactérias as amostras foram também analisadas para as concentrações de chl<sub>a</sub> (µg/L) e microcistinas (µg/L de MC-LR).

### 3.3.1. Condutividade, pH e turvação

A condutividade foi determinada utilizando o método standard *2510 Conductivity* (Eaton *et al.*, 2005). Esta determinação foi efectuada a 25°C num condutivímetro Crison, modelo GLP32 com gama de medição entre 0,01 µS/cm e 199,9 mS/cm e precisão ≤0.5%. Este instrumento é calibrado mensalmente utilizando dois padrões de condutividade Crison, 147µS/cm e 1413 µS/cm a 25°C.

O pH foi determinado utilizando o método standard *4500-H<sup>+</sup> pH value* (Eaton *et al.*, 2005), a 20°C, num medidor de pH Crison, modelo Basic 20+, com gama de medição entre -2 e 16 para pH de -20°C a 150°C e precisão ≤0,01 para pH e ≤0,2°C para temperatura. A calibração é efectuada semanalmente, utilizando três padrões Crison (pH 4, 7,02 e 9,26 a 20°C).

A turvação foi determinada pelo método nefelométrico, utilizando o método standard *2310 Turbidity* (Eaton *et al.*, 2005). Esta determinação foi realizada num turbidímetro HACH, modelo 2100N, com lâmpada de filamento de tungsténio, com gama de medição de 0 a 4000 NTU e precisão ± 2% em leituras entre 0 e 1000 NTU. A calibração é efectuada trimestralmente, a partir de soluções-padrão de 20, 200, 1000 e 4000 NTU obtidas a partir de diluições de uma solução de Formazina com 4000 NTU. As diluições são efectuadas com água desionizada com turvação inferior a 0,5 NTU.

### 3.3.2. Concentração de DOC, absorvância no UV<sub>254nm</sub> e SUVA

O DOC e a absorvância ao UV<sub>254nm</sub> foram determinados utilizando os métodos standard *5310 Total Organic Carbon* e *5910 UV-Absorbing Organic Constituents* (Eaton *et al.*, 2005), respectivamente. Estes parâmetros foram determinados em amostras filtradas a 0,45 µm utilizando um filtro “acrodisk” (Aquatron, CA 30 mm), previamente lavado com 60 mL de água desionizada, de modo a diminuir eventuais contribuições de carbono, e acidificadas (HCl) a pH 1 a 2 no caso do DOC. Esta acidificação tem por objectivo

converter o carbono inorgânico (carbonatos, bicarbonatos e CO<sub>2</sub> dissolvido) em CO<sub>2</sub>, posteriormente removido por volatilização através de arejamento com gás sintético.

O DOC foi determinado num analisador de carbono com combustão a alta temperatura Shimadzu, modelo TOC-5000A, com gama de medição entre 50 ppb e 4000 ppm e 1% de precisão. A amostra é injectada para o forno do analisador, onde ocorre a transformação do carbono orgânico em CO<sub>2</sub>. Obtida a concentração de CO<sub>2</sub> da amostra, esta é comparada com a quantidade de CO<sub>2</sub> obtida através da recta calibração. A calibração é bimensal, realizada através da injeção de diferentes concentrações de solução-padrão (ftalato ácido de potássio, 1000 mg C/L), 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm e 10 ppm. O material utilizado para análise da amostra foi descontaminado segundo o descrito em Eaton *et al.*, (2005).

A absorvância ao UV<sub>254nm</sub> foi determinada num espectrofotómetro Beckman, modelo DU 640B, UV/Vis, com comprimento de onda entre 190 e 1100 nm e precisão fotométrica ± 0,2 nm.

### **3.3.3. Cromatografia de exclusão molecular de alta precisão (HPSEC)**

Na cromatografia de exclusão molecular, as substâncias húmicas são separadas, primeiramente, com base no seu peso molecular (Potschka, 1993). No entanto, factores como carga, estrutura molecular e hidrofobicidade também influenciam o resultado das análises de HPSEC.

O sistema de HPSEC é composto por uma bomba (P-580), um amostrador automático (ASI-100), um módulo em coluna com termóstato (STH-585), um detector de fotódiodo (PDA-100) e uma interface (UCI-100), Dionex Summit. Para a separação da NOM por peso molecular foi utilizada uma coluna de gel de sílica modificada TSK G3000SW<sub>XL</sub> (30 cm x 7,8 mm ID), uma pré-coluna, para protecção da coluna, TSK SW<sub>XL</sub> (4,0 cm x 6,0 mm ID) (Tosoh Biosciences, GmbH).

As amostras a analisar por HPSEC foram filtradas a 0,45 µm utilizando um filtro “acrodisk” (Aquatron, CA 30 mm), previamente lavado com 60 mL de água desionizada. A fase móvel utilizada foi acetato de sódio (Merck) a 0,01 M (pH ajustado a 7 a partir de uma solução de ácido acético da Merck, a 5%). Esta solução foi filtrada a vácuo utilizando

um filtro de polipropileno (Pall Corporation) e em seguida colocada em ultra-sons de modo a ser desgaseificada. O fluxo de eluição utilizado foi de 1 mL/min, o volume de amostra injectado 100 µL e o tempo de análise 17 minutos. A recta de calibração foi efectuada a partir da injeção de padrões de sulfonato de sódio com 17000, 6800 e 4300 Da (Fluka) e acetona (58 Da, Merck). Os pesos moleculares foram determinados pela recta de calibração obtida ( $r^2 > 0,99$ ).

#### **3.3.4. Clorofila a (Chl\_a)**

As amostras foram filtradas através de um filtro de fibra de vidro GF/F ( $\emptyset$  47 mm, Whatman), e a clorofila foi extraída com 10 mL de acetona a 90%, durante 24 h, no escuro a aproximadamente 4°C. As densidades ópticas foram medidas após centrifugação (3500 rpm, 10 minutos) a 665 e 750 nm, antes e depois de acidificadas (HCl, 1 N), utilizando um espectrofotómetro Beckman, modelo DU 640B, UV/Vis, com comprimento de onda entre 190 e 1100 nm e precisão fotométrica de  $\pm 0,2$  nm. A concentração de chl\_a foi calculada a partir das equações de Lorenzen (Lorenzen, 1967).

#### **3.3.5. Microcistinas**

As microcistinas intra e extracelulares (MC intra e MC extra) foram determinadas nas amostras de água antes e depois dos tratamentos estudados, de modo a avaliar não só a eficiência destes na sua remoção, como também a ocorrência de lise celular durante os mesmos. Esta determinação foi realizada com base nos procedimentos desenvolvidos por Meriluoto e Spoof (2005a; 2005b; 2005c), com as alterações descritas por Ribau Teixeira e Rosa (2006b). Nestes procedimentos encontram-se descritos os métodos para, a) extracção de MC intra, b) concentração de MC extra presente em amostras de água e c) análise de MC por cromatografia líquida de alta precisão (HPLC) com detector de varrimento de iodóforo (PDA). Para a extracção de MC intra as amostras foram filtradas (filtros GF/F,  $\emptyset$  47mm, Whatman), sendo que o resíduo retido no filtro corresponde à MC intra, encontrando-se a MC extra dissolvida no filtrado. A MC extra foi posteriormente extraída pelo método de extracção da fase sólida (SPE), utilizando uma coluna de SPE, Isolute C18, com enchimento de 1 g/6 mL.

As concentrações de microcistinas foram determinadas num equipamento de HPLC-PDA, Dionex Summit, composto por bomba de gradiente de alta pressão, modelo P580, amostrador automático, modelo ASI-100, forno, modelo STH-585, detector PDA, modelo PDA-100 e uma interface cromatográfica, modelo UCI-100, com software Chromeleon 6.30. Foi utilizada uma coluna de HPLC LiChroCART 55-4 Purospher STAR RP-18, revestida (3 µm), Merck, precedida de uma pré-coluna LiChroCART 4-4 Purospher STAR RP-18, revestida (5 µm), Merck. Como fase móvel foram utilizados dois eluentes, água Mili-Q e acetonitrilo (ACN), grau gradiente para cromatografia líquida com pureza  $\geq 99,9\%$  (VWR International), ambos contendo 0.05% (v/v) de ácido trifluoroacético (TFA), para espectroscopia com pureza  $\geq 99,8\%$  (VWR International). Os cromatogramas obtidos são monitorizados entre 180 e 900 nm, com detecção principal a 238 nm para o espectro de absorção característico das microcistinas. Todas as variantes de microcistinas detectadas nas amostras foram quantificadas como MC-LR e as concentrações expressas em MC-LR equivalente (MC-LR eq.).

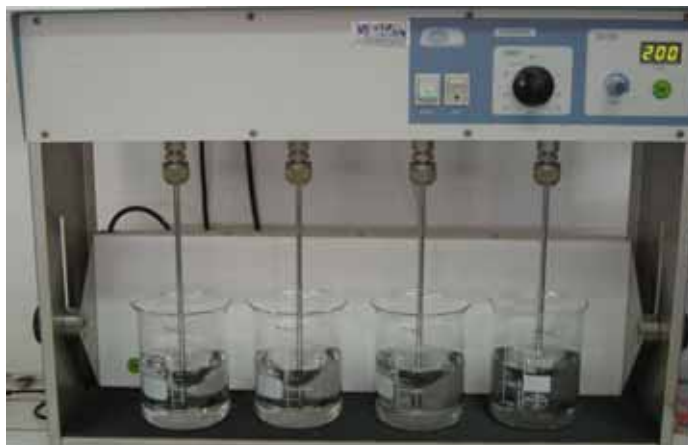
### 3.4. Ensaios Experimentais

Os procedimentos adoptados nos ensaios experimentais descritos no presente estudo seguem o trabalho desenvolvido por Ribau Teixeira (2005).

#### 3.4.1. Jar Test (C/F/S)

Os ensaios de C/F/S foram realizados numa unidade de *Jar test* equipada com quatro copos de vidro de capacidade 1 L, cada um dos quais dispõe de um agitador mecânico de velocidade variável (20 a 200 rpm) Selecta, modelo Flocumatic (figura 3-3). Em cada agitador mecânico é colocada uma pá plana metálica com 7,5 cm de largura e 2 cm de altura. Este equipamento consiste numa simulação à escala laboratorial do tratamento C/F/S à escala real. Este método fornece resultados sobre o comportamento de determinado coagulante ou floculante químico quando adicionado a determinado tipo de água. A utilização deste equipamento permite otimizar a dose de coagulante (ou floculante), a velocidade das pás e o tempo de operação de cada uma das etapas do processo. As amostras são agitadas por acção rotativa das pás de modo a que se formem flocos através da reacção do coagulante (floculante) com a matéria que se

pretende remover, presente na água. No final da operação as pás são retiradas das amostras e estas ficam em repouso de modo a que os flocos sedimentem (Satterfield, 2005).



**Figura 3-3.** Unidade de *Jar test* utilizada para a realização dos ensaios de C/F.

Os ensaios de C/F/S em *Jar test* foram realizados de modo a otimizar a dose de coagulante para cada água modelo, utilizando amostras de água de 500 mL, às quais se adicionou previamente células de *M. aeruginosa*. Em todos os ensaios de coagulação foi utilizado um coagulante pré-polimerizado de alumínio (polihidroxiclorossulfato de alumínio), denominado comercialmente como WAC AB (Elf Atochem), com 60 a 70% de basicidade relativa (solução-mãe 850 mg/L  $Al_2O_3$ ). Em ensaios anteriores (Ribau Teixeira, 2005) este coagulante demonstrou ser eficiente na remoção de células de cianobactérias por C/F/S e C/F/DAF sem causar lise celular.

Para cada água modelo foram testadas diferentes doses de coagulante, consoante o conteúdo em NOM de cada uma delas. Para a água 1 (A1) foram testadas concentrações de  $Al_2O_3$  entre 0,1 e 3,0 mg/L, para a água 2 e 3 (A2 e A3, respectivamente) entre 0,5 a 3,0 mg/L e para a água 4 (A4) entre 0,5 e 8,0 mg/L.

Após a adição de coagulante foi realizada uma operação de coagulação (mistura rápida, período de tempo curto) e de seguida de floculação (mistura lenta, período de tempo mais longo). No final dos ensaios, através de análises à qualidade da água, determinou-se qual a dose de coagulante óptima para cada uma das águas modelo em questão. As

condições de operação para estes ensaios (quadro 3-2) foram definidas com base nas condições típicas para o processo C/F/S no tratamento de água para consumo humano (AWWA, 1999) e foram as utilizadas por Ribau Teixeira (2005).

**Quadro 3-2.** Condições de operação típicas para a etapa C/F/S e condições utilizadas no processo C/F durante os ensaios em *Jar test*.

OPERAÇÃO	TEMPO DE OPERAÇÃO (min)	GRADIENTE DE VELOCIDADE G (1/s)	VELOCIDADE DAS PÁS (rpm)
Coagulação	2	743	200
Floculação	20	24	20
Sedimentação	30	-	-

#### 3.4.2. C/F/DAF

Os ensaios de C/F/DAF foram realizados numa unidade de flotação construída à escala laboratorial adaptada de Pinho *et al.*, (2000). Esta unidade (figura 3-4) apresenta uma estrutura cilíndrica em acrílico, graduada, com capacidade de 3 L, na qual é instalado o conjunto de pás (amovível). A câmara de pressurização situa-se na zona inferior da unidade e tem capacidade de 2 L. Esta câmara encontra-se ligada a uma botija de ar medicinal comprimido.

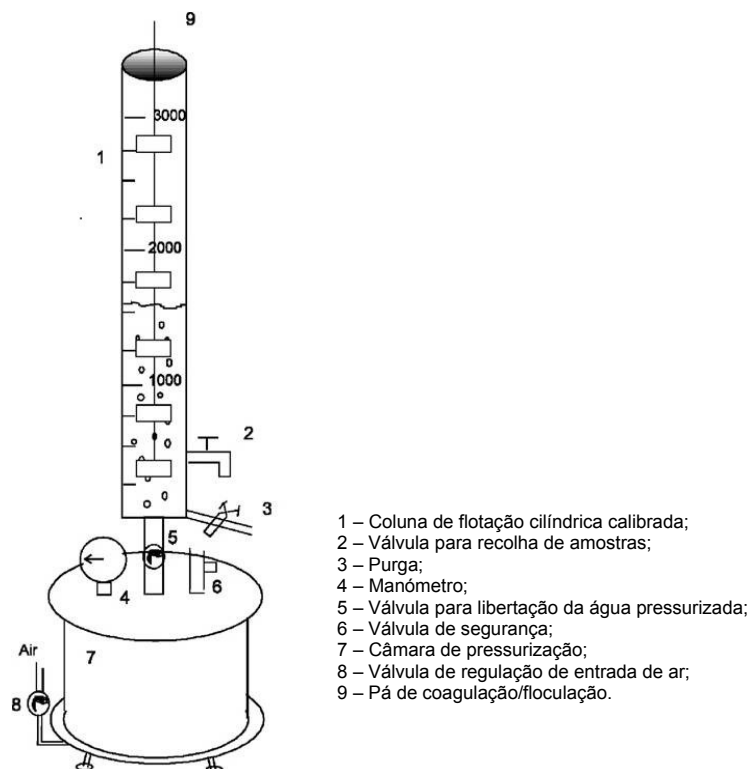


Figura 3-4. Unidade de flotação à escala laboratorial (adaptado de Pinho *et al.*, 2000).

Estes ensaios foram realizados sem e com adição de cianobactérias (figura 3-5) às águas modelo. Nos ensaios com cianobactérias, células, colónias e filamentos foram adicionados a cada uma das águas modelo individualmente, e posteriormente em conjunto para a A1 e para a A4.

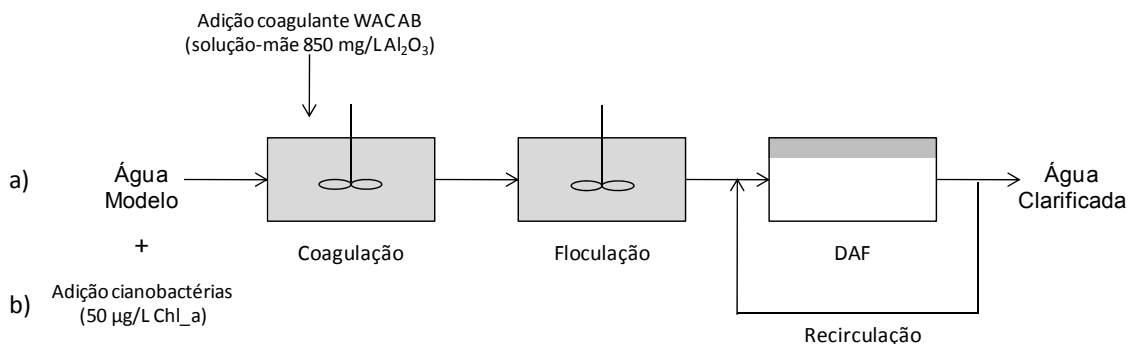


Figura 3-5. Representação esquemática dos ensaios de C/F/DAF, a) sem cianobactérias, b) com cianobactérias.

Nos ensaios de C/F/DAF a água a tratar (2000 mL) foi colocada na coluna de flotação. Na câmara de pressurização foi colocada água clarificada (de acordo com a água modelo em teste), saturada com gás (5 bar) com recirculação (8%). A razão de recirculação ( $R$ ) é calculada segundo a equação 3-2, em que  $V_r$ , representa o volume de recirculação (volume de água clarificada colocada dentro da câmara de pressurização e posteriormente libertado) e  $V$ , o volume de água a tratar, colocado dentro da coluna de flotação.

$$R = \frac{V_r}{V} \quad (3-2)$$

Antes da DAF foi realizado um tratamento de C/F, com adição de coagulante WAC AB (850 mg/L  $Al_2O_3$ ) durante a coagulação. Para cada água foram testadas concentrações diferentes de coagulante, seleccionadas com base nos ensaios de C/F/S:

- águas hidrofílicas: 0,5; 1,5 e 3,0 mg/L  $Al_2O_3$  nos ensaios sem cianobactérias; 0,5 e 1,5 mg/L  $Al_2O_3$  (células, colónias e filamentos) e 0,5 mg/L para a A1 (mistura);
- águas hidrofóbicas: 1,5; 3,0 e 4,0 mg/L  $Al_2O_3$  nos ensaios sem cianobactérias; 1,5 e 4,0 mg/L  $Al_2O_3$  (células, colónias e filamentos) e 5,0 mg/L para a A4 (mistura);

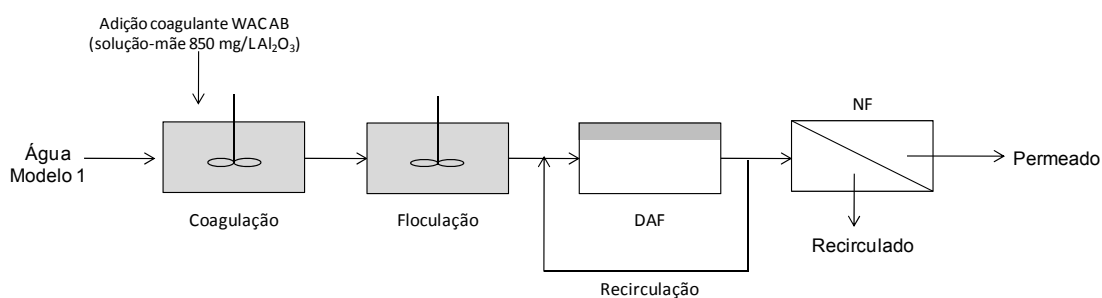
Após este processo a pá rotativa é retirada, de modo a não interferir com a DAF, e água pressurizada é injectada na coluna de flotação. Após 8 minutos a amostra de água clarificada é retirada através da válvula 2 (figura 3-4). As condições operacionais, assim como, as concentrações de coagulante utilizadas nos ensaios de C/F/DAF encontram-se representados no quadro 3-3. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 21°C) e pH neutro (entre 6,5 e 7,2) em duplicado.

**Quadro 3-3.** Condições de operação utilizadas nos ensaios de C/F/DAF (adaptado de Ribau Teixeira, 2005).

OPERAÇÃO	TEMPO DE OPERAÇÃO (min)	GRADIENTE DE VELOCIDADE G (1/s)	VELOCIDADE DAS PÁS (rpm)
Coagulação	2	380	368
Floculação	8	70	119
DAF	8	—	—

### 3.4.3. C/F/DAF → NF

Nos ensaios C/F/DAF→NF foram adicionadas células, colónias e filamentos à água modelo 1 (A1) até perfazer 50 µg/L de chl<sub>a</sub>. Nestes ensaios a água modelo passou por duas etapas de tratamento distintas, i) uma etapa de tratamento químico, C/F/DAF, em condições idênticas às definidas em 3.4.2., com 0,5 mg/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ii) e uma etapa de tratamento físico, NF. A água a ser utilizada neste ensaio foi a A1 (hidrofílica de baixo SUVA), uma vez que era a mais semelhante à água bruta afluente à ETA de Alcantarilha quando os ensaios foram realizados (figura 4-6).



**Figura 3-6.** Representação esquemática do ensaio de C/F/DAF→NF.

A etapa de NF foi realizada numa unidade à escala laboratorial de pratos planos, Danish Separation Systems (DSS), modelo M20. Esta unidade pode funcionar com áreas de membrana desde 0,036 até 0,720 m<sup>2</sup>, a 80 bar de pressão máxima e fluxo máximo de 1,8 L/min. Neste ensaio foram utilizadas membranas (4 unidades) NFT50 (Alfa Laval), com

área total de 0,072 m<sup>2</sup>, composta por amida polipiperazina num suporte de microporos de polisulfano e por um suporte de poliéster, com permeabilidade hidráulica de 5.9 kg/(h m<sup>2</sup>bar) a 25°C, *cut-off* de 150 Da e tamanho de poro de 0.43 nm (Ribau Teixeira, 2005).

O ensaio de NF realizado, consiste num ensaio de concentração que pretende simular esta operação a nível industrial. Foi efectuado a diferentes taxas de recuperação, definidas como a razão entre o volume de permeado e o volume inicial de alimentação (volume colocado inicialmente no tanque de NF), seguindo o procedimento descrito em Ribau Teixeira (2005). Antes de o ensaio ser iniciado procedeu-se à medição do fluxo de permeado utilizando água desionizada.

Inicialmente esperou-se que o tempo de estabilização, 15 minutos (determinado por Ribau Teixeira, 2005) fosse atingido antes de ser retirada qualquer amostra. Em seguida foi medido o fluxo e retiradas amostras do tanque e do permeado (t=0, taxa de recuperação de 0%). O permeado não foi recirculado para o tanque de alimentação até ser obtido o volume deste previamente estipulado correspondente à taxa de recuperação 91,3% pretendida. Após este volume ter sido atingido, o permeado foi recirculado para o tanque de alimentação, e após o tempo de estabilização foram retiradas amostras (tanque de alimentação e permeado) e o fluxo foi medido. Este ensaio foi realizado a uma pressão transmembranar de 10 bar e temperatura de 26°C, durante 126 minutos.

Após o ensaio de NF, as membranas foram lavadas com água desionizada (5 bar) até ser atingido 90% do fluxo inicial medido com água desionizada e a condutividade no tanque de alimentação ser semelhante à desta água.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Caracterização das Águas Modelo

As características das águas modelo sintéticas utilizadas neste estudo apresentam-se no quadro 4-1. Estas características encontram-se apresentadas sob a forma de intervalos de valores, uma vez que apresentaram ligeiras alterações ao longo dos ensaios realizados.

Como se pode verificar pelo quadro 4-1 as águas modelo preparadas para a realização dos ensaios correspondem aos pressupostos apresentados em 3.1. A1 e A3 são águas hidrofílicas, SUVA baixo, e A2 e A4, águas hidrofóbicas, com SUVA elevado. À partida as águas A1 e A3 serão mais difíceis de tratar pelo processo C/F/DAF, uma vez que a coagulação é mais eficiente na remoção de compostos hidrofóbicos (Nissien *et al.*, 2001; Fabris *et al.*, 2008; Ates *et al.*, 2009). Segundo Edzwald (1993) a absorvância nos comprimentos de onda referentes ao ultravioleta está directamente relacionada com a hidrofobicidade e aromaticidade da NOM presente na água e o valor de SUVA, geralmente, pode ser relacionado com a formação de DBP durante a desinfecção.

Em relação à concentração de DOC, A1 e A2 apresentam concentração moderada e A3 e A4, concentração moderada/elevada. Relativamente à turvação, as águas hidrofóbicas apresentam, no geral, valores superiores às hidrofílicas, devido à cor natural dos ácidos húmicos (castanho).

**Quadro 4-1.** Características das águas modelo utilizadas nos ensaios experimentais.

ÁGUA MODELO	DOC (mg C/L)	UVA <sub>254</sub> (1/cm)	SUVA (L/(m.mg))	Turvação (NTU)	Condutividade (µS/cm)	pH (20°C)
A1	[2,53;2,69]	[0,001;0,020]	[0,38;0,75]	[0,19;0,42]	[331;354]	[6,71;6,76]
A2	[1,87;1,90]	[0,097;0,111]	[5,15;5,83]	[1,58;4,08]	[328;376]	[6,61;6,76]
A3	[5,71;5,98]	[0,094;0,117]	[1,57;2,05]	[1,80;3,00]	[330;325]	[6,50;6,60]
A4	[4,95;6,32]	[0,289;0,506]	[5,85;8,01]	[4,88;7,78]	[342;351]	[6,60;6,70]

Nas figuras 4-1 e 4-2 apresentam-se os cromatogramas obtidos por HPSEC para as águas modelo hidrofílicas (A1 e A3) e hidrofóbicas (A2 e A4), respectivamente. Os picos que apresentam tempos de retenção menores correspondem a fracções orgânicas com pesos moleculares maiores e os que apresentam tempos de retenção maiores correspondem a fracções orgânicas com pesos moleculares menores (Matilainen *et al.*, 2002), tal como se pode observar através dos cromatogramas apresentados.

Através da análise por HPSEC (figuras 4-1 e 4-2) observa-se que as águas modelo hidrofílicas (A1 e A3) apresentam NOM composta por compostos orgânicos de menor peso molecular (entre 2780 e 190 Da, aproximadamente). Enquanto as águas modelo hidrofóbicas apresentam NOM composta por compostos orgânicos de maior peso molecular (entre 19300 e 220 Da, aproximadamente), tal como reportado por Edzwald (1993). De acordo com Rebhun e Lurie (1993) e Matilainen *et al.* (2002), a NOM presente na A1 e A3 é composta por fracções de peso molecular intermédio (500 - 5000 Da) e baixo (< 500 Da), enquanto A2 e A4 apresentam NOM composta não só por estas duas fracções, como também por fracções de elevado peso molecular (> 5000 Da).

Comparando o cromatograma obtido para a A1 com o obtido para A3, verifica-se que embora ambas as águas sejam constituídas por fracções orgânicas de peso molecular idêntico, as alturas dos picos do cromatograma da A3 são superiores. Segundo Matilainen *et al.* (2002), tal significa que a quantidade de cada uma das fracções de NOM presentes nas águas é superior na A3, demonstrando a maior concentração de DOC e UV<sub>254</sub> presentes nesta água. Tal também se verifica para as águas hidrofóbicas, A4 que apresenta maior concentração de DOC e UV<sub>254</sub> é também a que apresenta picos com alturas superiores em todas as fracções determinadas por HPSEC.

No quadro 4-2, encontram-se apresentadas as características das águas modelo após a adição das diferentes morfologias de cianobactérias, células e colónias de *M. aeruginosa*, filamentos de *P. rubescens* e após a adição destas três morfologias em conjunto. Como se pode verificar a adição das cianobactérias provocou um aumento em todos os parâmetros determinados.

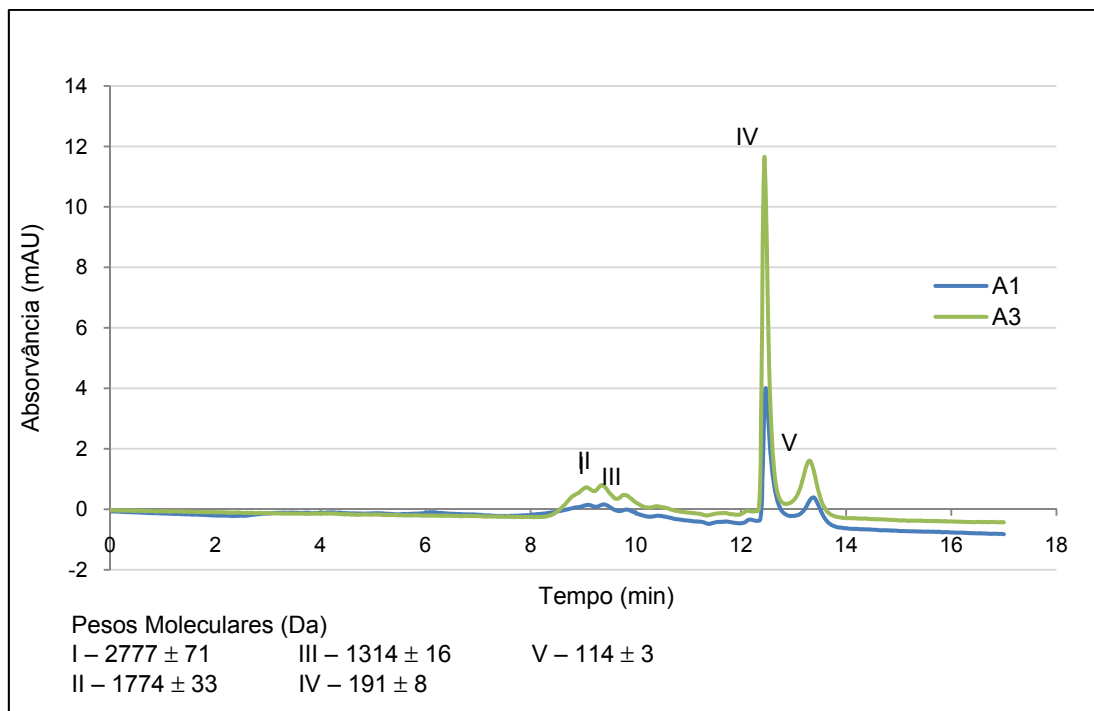


Figura 4-1. Cromatogramas das águas modelo hidrofílicas (A1 e A3) estudadas.

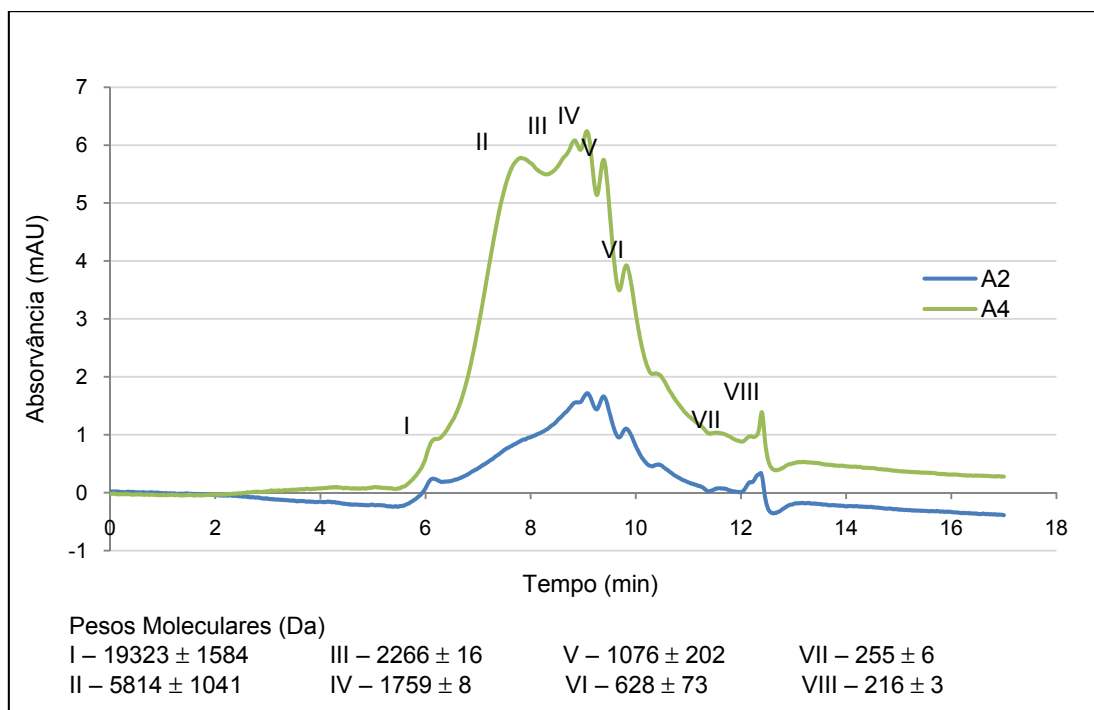


Figura 4-2. Cromatogramas das águas modelo hidrofóbicas (A2 e A4) estudadas.

**Quadro 4-2.** Características das águas modelo após adição de diferentes morfologias de cianobactérias.

MORFOLOGIA	ÁGUA MODELO	Chl_a (µg/L)	MC-LR eq. intra (µg/L)	MC-LR eq. extra (µg/L)	DOC (mg C/L)	UV <sub>254</sub> (1/cm)	SUVA (L/(m.mg))	Turvação (NTU)	Condutividade (µS/cm)	pH (20°C)
Células	A1	46,8	2,67	2,90	2,78	0,028	1,00	2,1	374	6,50
	A2	52,0	2,01	1,79	1,90	0,109	5,79	4,2	355	6,80
	A3	41,9	1,19	3,22	5,59	0,119	2,12	3,5	366	7,15
	A4	49,7	1,35	1,35	5,77	0,319	5,52	8,6	359	7,20
Colónias	A1	36,8	2,66	7,75	2,06	0,019	0,91	1,2	392	7,16
	A2	33,2	2,24	6,41	1,33	0,099	7,43	2,9	433	6,55
	A3	20,6	2,06	3,77	5,60	0,109	1,94	2,7	414	7,28
	A4	78,6	8,31	11,38	4,58	0,501	10,95	11,9	434	6,69
Filamentos	A1	59,5	1,23	1,88	2,35	0,020	0,86	10,9	351	6,86
	A2	61,0	1,23	4,18	2,17	0,094	4,34	12,1	348	6,78
	A3	67,2	1,55	1,60	5,71	0,110	1,93	11,3	368	6,73
	A4	67,7	1,01	2,99	5,64	0,420	7,46	17,9	341	6,47
Mistura	A1	47,3	3,07	8,29	2,80	0,034	1,21	5,3	471	6,57
	A4	61,1	1,67	23,08	6,88	0,473	6,88	10,9	473	6,88

## 4.2. Ensaios de *Jar-test* (C/F/S)

A partir dos ensaios de *Jar-test* determinou-se a dose óptima de coagulante para cada uma das águas modelo em estudo em função da remoção de turvação. Ou seja, por dose óptima considerou-se aquela com que foram obtidos os menores valores residuais (maiores taxas de remoção) de turvação em cada água modelo.

Os resultados de *Jar-test* obtidos com as quatro águas modelo, utilizando o coagulante WAC AB encontram-se apresentados na figura 4-3 (valores residuais obtidos após C/F/DAF) e no quadro 4-3 (remoções obtidas com C/F/DAF).

Como a dose de coagulante foi otimizada em função da turvação, este parâmetro foi determinado para todas as doses de coagulante testadas em cada água modelo. Os restantes parâmetros, DOC,  $UV_{254}$ , condutividade e pH, foram analisados apenas para as concentrações de coagulantes com as quais se verificou a formação de flocos durante o processo C/F.

As águas hidrofílicas (A1 e A3) apresentaram, no geral, menor capacidade de formar flocos do que as hidrofóbicas (A2 e A4). A1 e A3 apresentaram poucos flocos, pouco consistentes e com baixa capacidade de sedimentação, contrariamente A2 e A4 apresentaram flocos mais consistentes e com maior capacidade para sedimentarem.

Para a A1 e A3 as doses de coagulante que apresentaram melhores resultados, de acordo com o definido para a dose óptima, na C/F/S foram 0,5 e 1,5 mg/L de  $Al_2O_3$ , respectivamente e para a A2 e A4 1,5 mg/L e 3,0 mg/L. Comparando os resultados obtidos para todas as doses de coagulante testadas para cada água, estas doses corresponderam à remoção máxima de turvação. Para as concentrações de coagulante cujos resultados foram analisadas para o DOC e o  $UV_{254}$ , estas concentrações também foram as que apresentaram remoções mais elevadas para estes parâmetros.

Durante os ensaios de *Jar-test* o mecanismo de coagulação dominante terá sido a neutralização de cargas, uma vez que o coagulante utilizado, WAC AB, é um coagulante de alumínio pré-polimerizado parcialmente neutralizado que actua principalmente por este mecanismo (Koether *et al.*, 1997).

Em relação à turvação, esta diminui com o aumento da concentração de coagulante até atingir a dose óptima. Ao se adicionarem doses de coagulante mais elevadas verificou-se

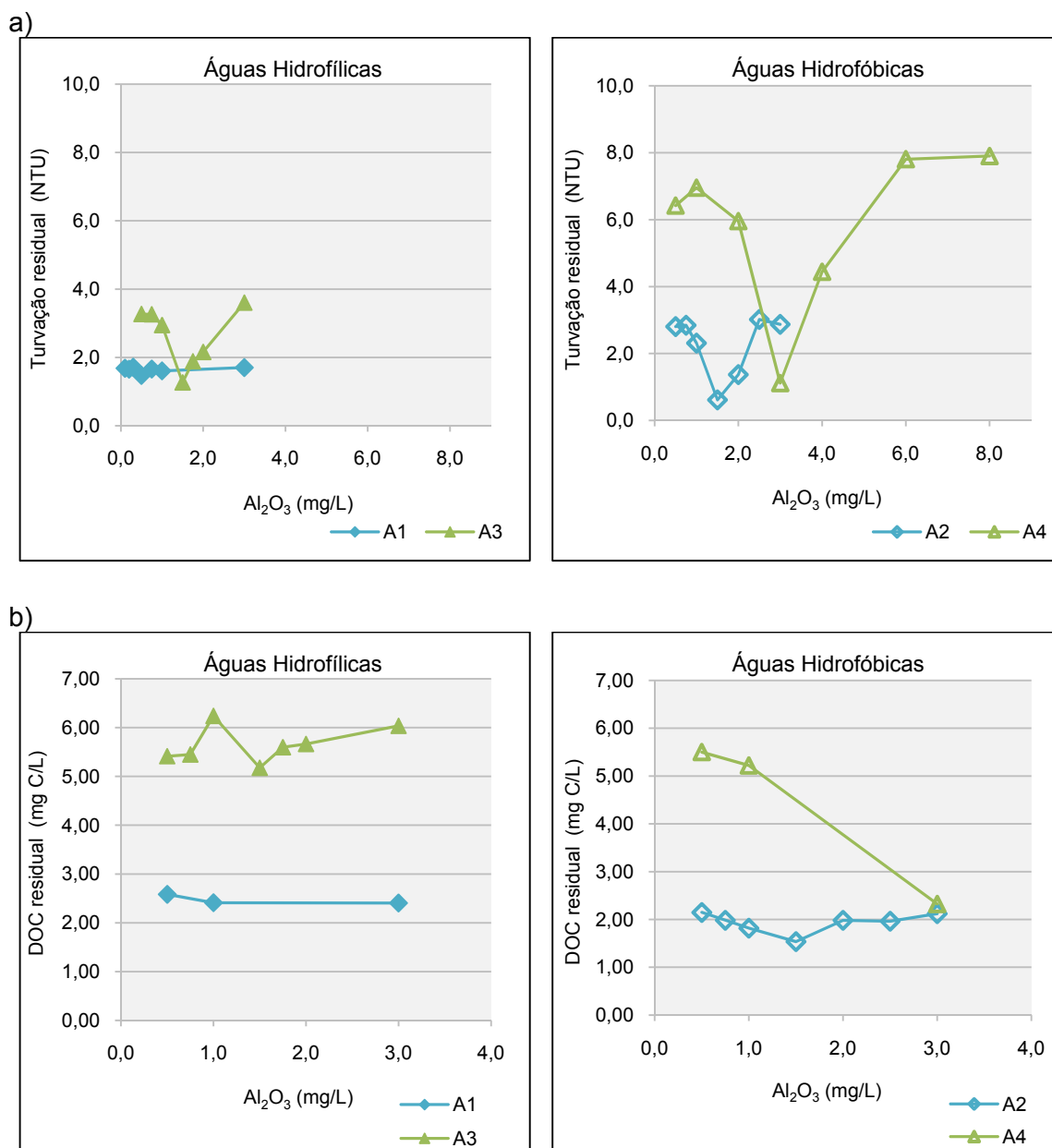
o efeito de sobredosagem, que se traduziu no aumento de turvação em todas águas. A sobredosagem acontece quando a dose de coagulante é excessiva e provoca a restabilização de colóides devido ao excesso de adsorção de espécies carregadas positivamente (Gregor, 1997). O resultado deste fenómeno é a turvação começar a aumentar novamente, e num gráfico de turvação *versus* dose de coagulante polimérico é obtida uma curva em U onde a base corresponde à dose óptima (Nozaic et al., 2001), tal como se pode verificar pela figura 4-3 a). Na A1, embora menos notório devido à menor turvação inicial, este efeito também foi verificado.

Relativamente à concentração de DOC e absorvância no  $UV_{254}$  (figura 4-3 b) e c)), o efeito de sobredosagem também foi verificado, embora com menos intensidade que para a turvação. A remoção da absorvância no  $UV_{254}$  foi, globalmente, superior à remoção de DOC (quadro 4-3), o que indica uma remoção preferencial da matéria orgânica natural aromática (húmica), tal como descrito por Edzwald (1993). As remoções destes dois parâmetros foram mais elevadas nas águas hidrofóbicas do que nas águas hidrofílicas, com doses de coagulante superiores nas águas hidrofóbicas. Assim sendo, as doses determinadas como óptimas foram inferiores nas águas hidrofílicas comparativamente às águas hidrofóbicas. O que demonstra que a quantidade de coagulante necessária depende da concentração da NOM na água a tratar.

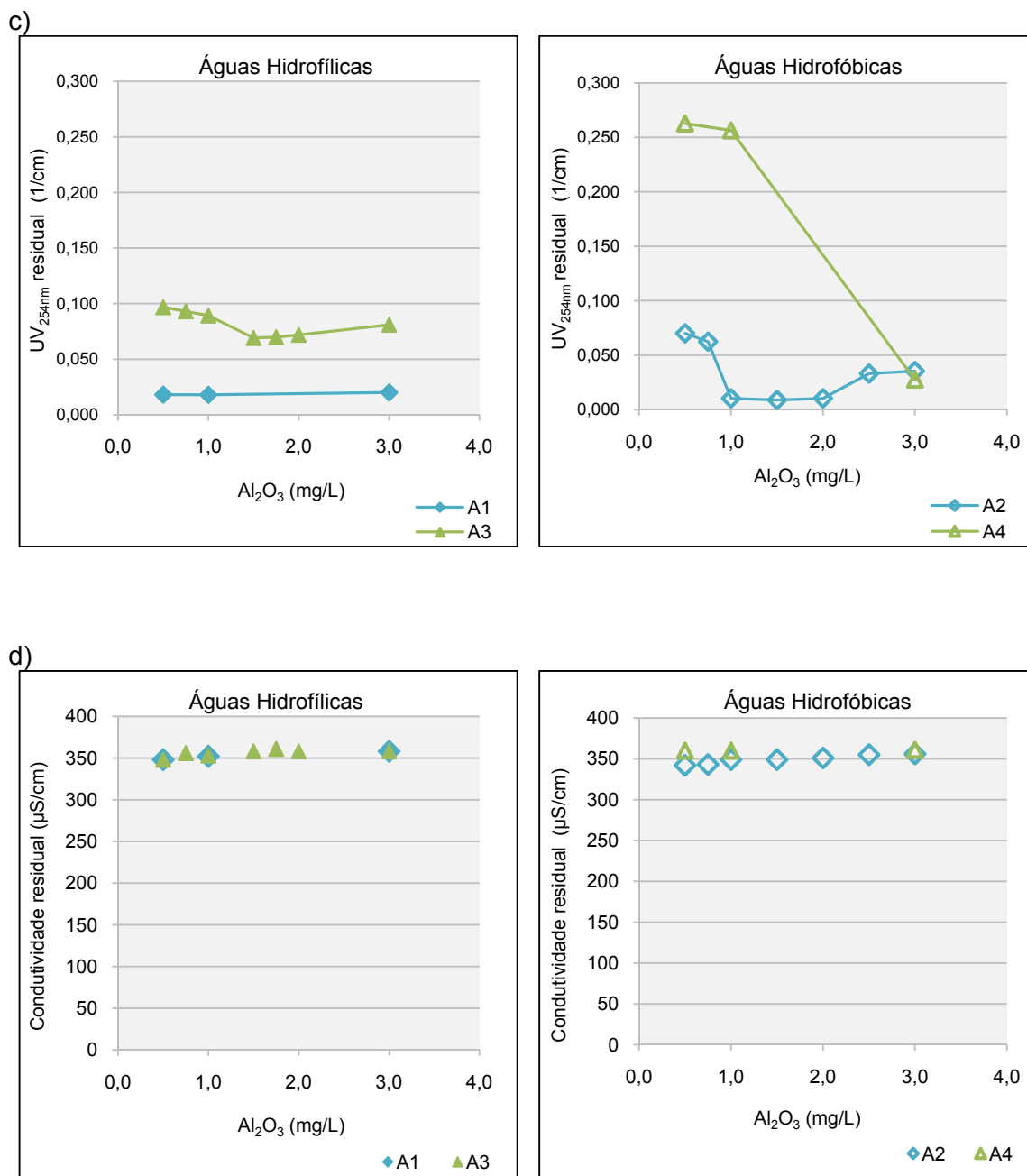
Na A1, a água mais hidrofílica, as remoções de DOC e  $UV_{254}$  foram praticamente insignificantes e na A3 apresentaram-se muito baixas. O que está de acordo com Edzwald (1993), que reportou que os coagulantes são normalmente mais eficazes na remoção da matéria orgânica hidrofóbica do que hidrofílica.

Em relação à condutividade e ao pH, ambos sofreram ligeiras alterações em função do aumento da dose de coagulante. A condutividade aumentou em função do aumento da concentração de  $Al_2O_3$ . O pH por sua vez diminuiu, devido às reacções de hidrólise entre o coagulante e a água que produzem substâncias do tipo hidróxido por combinação de cargas multivalentes com iões  $OH^-$  (Jiang e Graham, 1998). Esta ligeira diminuição de pH também foi obtida por Ribau Teixeira (2005), com o mesmo coagulante (WAC AB). No entanto, segundo Jiang e Graham (1998) a utilização de coagulantes não pré-polymerizados provoca um decréscimo mais elevado no pH da água, uma vez que a pré-polymerização melhora o mecanismo de interacção de cargas na destabilização coloidal, atrasando a hidrólise do metal, o que segundo Ribau Teixeira (2005), explica a ligeira diminuição de pH verificada, face a outros coagulantes. Esta capacidade do WAC AB

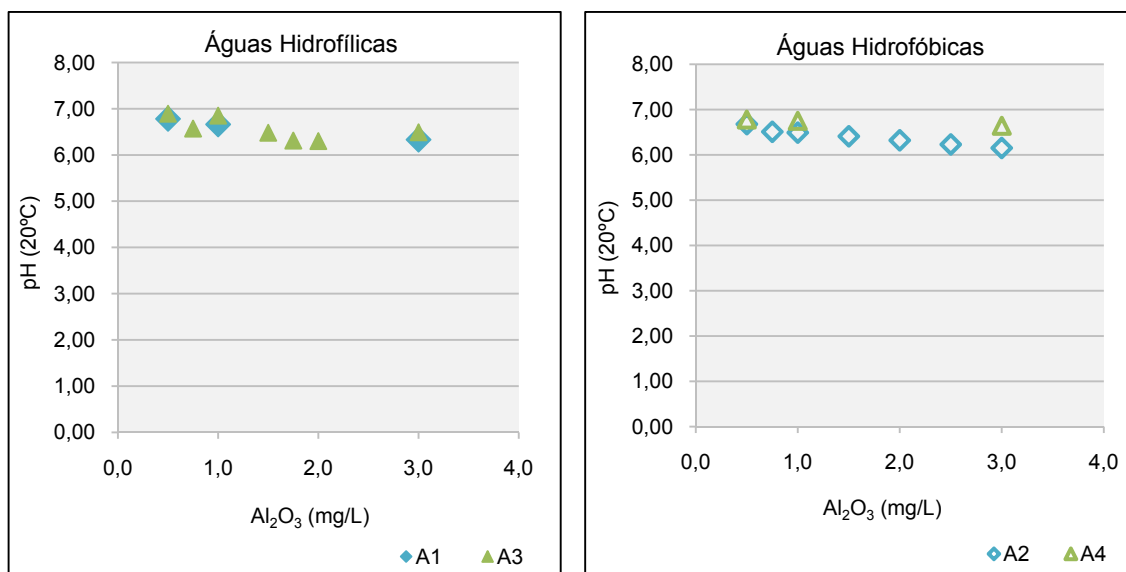
minimizar a redução do pH da água é definitivamente uma vantagem dos coagulantes pré-polimerizados face aos coagulantes monoméricos convencionais, uma vez que se o pH da água for muito baixo a água torna-se muito agressiva provocando corrosão nas canalizações, tornando-se necessário efectuar correcções de pH na água final (Nozaic *et al.*, 2001).



**Figura 4-3.** Resultados de *Jar test* (C/F/s) com diferentes doses de coagulante ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), para cada uma das águas modelo, a) turbidez, b) DOC, c)  $\text{UV}_{254\text{nm}}$ , d) condutividade, e) pH.



**Figura 4-3.** Resultados de *Jar test* (C/F/s) com diferentes doses de coagulante (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para cada uma das águas modelo, a) turvação, b) DOC, c) UV<sub>254nm</sub>, d) condutividade, e) pH.



**Figura 4-3 (cont.).** Resultados de *Jar test* (C/F/s) com diferentes doses de coagulante (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para cada uma das águas modelo, a) turvação, b) DOC, c) UV<sub>254nm</sub>, d) condutividade, e) pH.

**Quadro 4-3.** Remoções de turvação, concentração de DOC e absorvância UV<sub>254</sub> obtidas com a concentração ótima de coagulante para cada uma das águas modelo, nos ensaios de *Jar-test*.

ÁGUA MODELO	Dose de Coagulante (mg/L Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Remoção (%)		
		DOC (mg C/L)	UV <sub>254</sub> (1/cm)	Turvação (NTU)
A1	0,5	> 5,0	> 3,5	12,5
A2	1,5	25,0	90,0	77,0
A3	1,5	11,6	29,0	61,5
A4	3,0	60	91,0	81,9

### 4.3. Ensaios de C/F/DAF e de C/F/DAF→NF

A partir dos resultados obtidos através dos ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias foi possível averiguar a remoção de NOM por este processo. Também foi possível verificar se as doses de coagulante otimizadas nos ensaios de *Jar-test* correspondiam à dose ótima para o processo C/F/DAF, uma vez que também nestes ensaios sem cianobactérias se fez variar a dose de coagulante para cada água. Para as águas

hidrofílicas (A1 e A3) foram testadas as doses 0,5, 1,5 e 3,0 mg/L  $Al_2O_3$  e para as águas hidrofóbicas (A2 e A4) 1,5, 3,0 e 4,0 mg/L  $Al_2O_3$ .

Através dos ensaios com cianobactérias determinou-se a remoção de cianobactérias de diferentes morfologias e o efeito da NOM nessa mesma remoção, tanto no tratamento de C/F/DAF como na sequência de C/F/DAF→NF. Os resultados destes ensaios encontram-se apresentados apenas para a dose óptima de cada uma das águas modelo em estudo, designadamente, 0,5 mg/L de  $Al_2O_3$  para A1, 1,5 mg/L de  $Al_2O_3$  para A2 e A3, e 4,0 mg/L de  $Al_2O_3$  para A4 nos ensaios de C/F/DAF, e 5,0 mg/L de  $Al_2O_3$  nos ensaios de C/F/DAF→NF.

Com os resultados de turvação obtidos após os ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias (figura 4-4), verificou-se que as concentrações óptimas de coagulante coincidem com as determinadas por *Jar-test*, excepto para a A4. Sendo que as concentrações estudadas mais elevadas que a dose óptima apresentaram o efeito de sobredosagem, tal como para os ensaios de *Jar-test*. Para a A4 a remoção de turvação mais elevada foi obtida com 4,0 mg/L de  $Al_2O_3$  e esta dose foi a seleccionada para os ensaios em que foram estudadas as morfologias de cianobactérias individualmente. Nos ensaios em que as morfologias foram estudadas em conjunto, os resultados de turvação demonstraram a necessidade de aumentar esta dose para 5,0 mg/L de  $Al_2O_3$  para otimizar o tratamento de C/F/DAF. Os resultados apresentados referentes a estes ensaios (mistura de morfologias) são os obtidos com 5,0 mg/L de  $Al_2O_3$ .

Nos ensaios de C/F/DAF realizados os flocos formados durante a C/F não atingiram grandes dimensões, especialmente para as águas hidrofílicas. No caso da DAF este aspecto é considerado uma vantagem. Segundo Malley e Edzwald (1991) a destabilização das partículas é mais importante para a eficiência da DAF do que a formação de flocos de dimensões elevadas, uma vez que a intenção é que os flocos ascendam até à superfície da coluna de água com a corrente de água dispersada. Mesmo nas águas hidrofílicas (sem adição de cianobactérias), a remoção de turvação situou-se entre 39 (A3) e 55% (A1), para a dose óptima de coagulante, resultando em valores de turvação residuais de 1,85 e 0,19 NTU para a A3 e a A1, respectivamente (figura 4-4 a)). Para as águas hidrofóbicas, também sem cianobactérias, a remoção de turvação foi aproximadamente 74% para A1 e 64% para A4, resultando em turvações residuais de 1,08 e 2,83 NTU para A2 e A4, respectivamente (figura 4-4 a)).

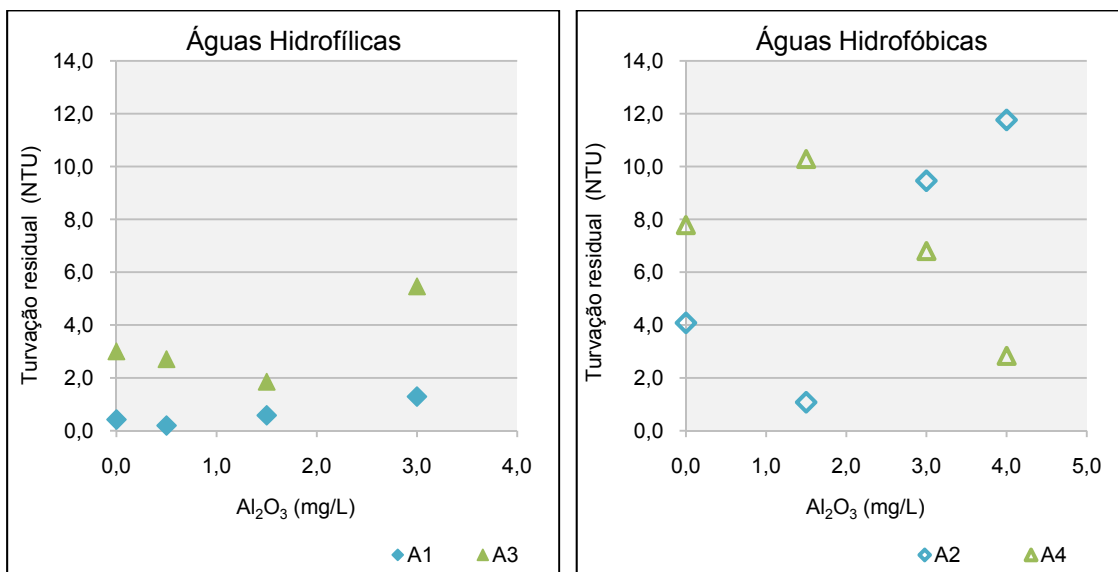
Também nos ensaios com adição de cianobactérias as águas hidrofóbicas apresentaram, no geral, maior remoção de turvação. No entanto, no caso dos ensaios com filamentos a água que apresentou remoção de turvação inferior foi a A4 (78%) (figura 4-4 b)). Como esta água modelo apresentava turvação inicial mais elevada (sem cianobactérias) poderia ser necessário aumentar a dose de coagulante nos ensaios com filamentos, para uma remoção mais elevada da matéria particulada em suspensão. Para as restantes águas, as maiores remoções de turvação foram obtidas nos ensaios com adição de filamentos de cianobactérias (90, 89 e 93% para A1, A2 e A3, respectivamente (figura 4-4 b)). A menor remoção de turvação foi obtida para a A1 (5,9%) (figura 4-4 b)) no ensaio realizado com adição de colónias.

Nos ensaios com adição das três morfologias de cianobactérias em conjunto (mistura), a diferença de remoção de turvação entre a água hidrofílica (A1) e a água hidrofóbica (A4) foi praticamente inexistente, 83% para a A1 e 82% para A4 (figura 4-4 b)). Para a A1 este valor está mais próximo do valor obtido na presença de filamentos, enquanto para A4 este valor encontra-se entre os valores de remoção de turvação na presença de células (90%) e os das restantes morfologias (77% para colónias e 78% para filamentos) (figura 4-4 b)).

A sequência de tratamento de C/F/DAF→NF demonstrou ser eficiente na remoção de matéria particulada (98,5% de remoção de turvação) (figura 4-4 c)), numa água hidrofílica e na presença das três morfologias em estudo. O valor paramétrico para a turvação, estabelecido para efeito de controlo da qualidade da água destinada a consumo humano constante no DL 306/2007 é de 1 NTU. Este valor é relativo ao tratamento de águas superficiais e deve ser medido à saída do tratamento. À saída do processo C/F/DAF a turvação era relativamente baixa, aproximadamente 1,01 NTU, o que corresponde a uma remoção de 74,5%. O tratamento global apresentou uma remoção de 98,5% de turvação e um valor residual de 0,06 NTU, muito inferior ao valor legislado (Figura 4-4 c)).

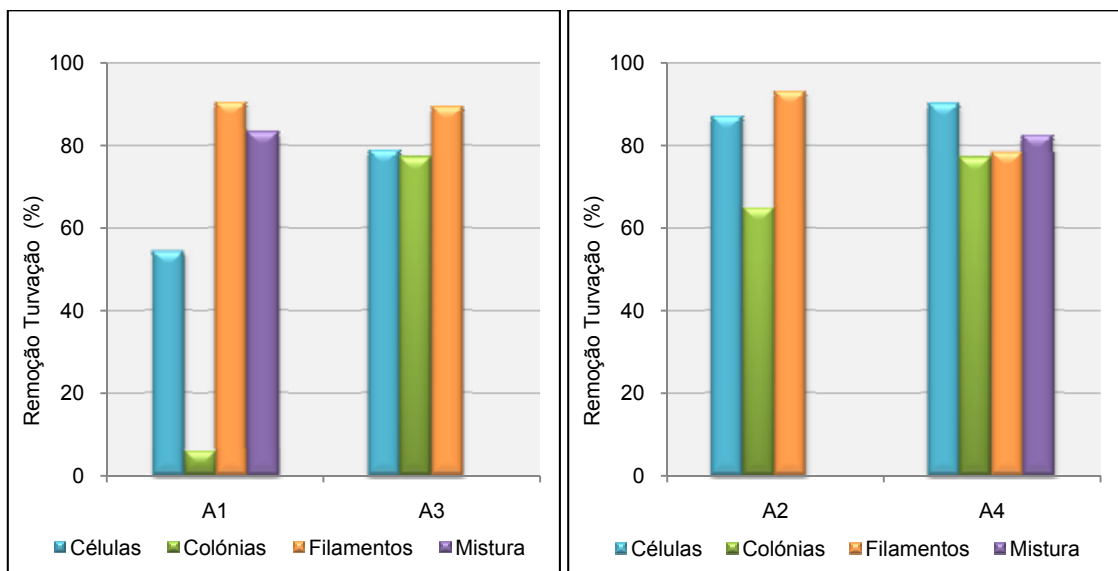
Comparando o valor residual de turvação obtido com a sequência de tratamento C/F/DAF→NF, com o valor obtido pelo tratamento convencional  $O_3 \rightarrow C/F/S \rightarrow F \rightarrow Cl_2$  (pré-ozonização→C/F/S→filtração→cloragem) de uma água natural hidrofílica, verifica-se que estes valores são inferiores para a sequência C/F/DAF→NF. Com o tratamento convencional os valores residuais de turvação situaram-se entre 0,07 e 0,148 NTU (valores não publicados, medidos entre Agosto e Dezembro de 2008).

a) Ensaio de C/F/DAF sem cianobactérias

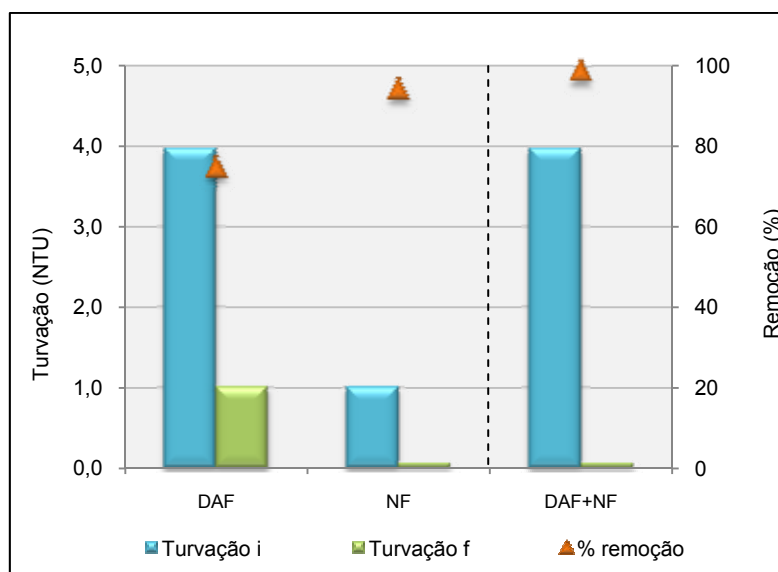


**Figura 4-4.** Valores residuais de turvação e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF.

b) Ensaio de C/F/DAF com cianobactérias



## c) Ensaios de C/F/DAF→NF



**Figura 4-4 (cont.)** Valores residuais de turvação e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF.

Nas figuras 4-5 e 4-6, encontram-se representados os resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados referentes às concentrações residuais e remoção de NOM em valores de DOC e  $UV_{254nm}$ .

Segundo Edzwald (2010), a DAF é considerada um processo de clarificação eficiente na remoção de NOM. No entanto, esta eficiência depende das características físico-químicas da água a tratar, assim como das condições operacionais. Os resultados obtidos demonstram que o processo C/F/DAF tem capacidade para remover NOM, no entanto as percentagens de remoção são bastante variáveis para as quatro águas modelo, sendo mais elevadas para as águas hidrofóbicas (A2 e A4) em particular para a A4 (figuras 4-5 e 4-6). Esta remoção de NOM, superior nas águas hidrofóbicas, era esperada uma vez que a coagulação é mais eficiente na remoção da matéria orgânica húmica de elevado peso molecular relativamente à matéria orgânica não-húmica e de baixo peso molecular (Jiang *et al*, 1996).

Segundo Serrão Sousa *et al.* (2010), o processo C/F/DAF apresentou capacidade para remover NOM de peso molecular superior a 4700 Da, aproximadamente, em águas hidrofóbicas de elevado SUVA, com dose de coagulante WAC AB otimizada em termos de NOM. Remover fracções orgânicas desta grandeza é de extrema importância, uma vez que correspondem a compostos orgânicos com hidrofobicidade elevada, de maior

absorvância no  $UV_{254}$  e maior SUVA que, segundo EPA (1999), é a fracção que na generalidade apresenta maior potencial de formação de DBP, nomeadamente THM. Este processo apresentou também reduções de NOM total na ordem de 58%, principalmente nas fracções orgânicas de peso molecular entre 2900 e 570 Da.

Com base nos resultados de Serrão Sousa *et al.* (2010) e nos cromatogramas de HPSEC apresentados na figura 4-2 do presente trabalho, nas águas hidrofóbicas haveria a possibilidade de remover por completo a NOM correspondente aos picos I e II, correspondentes a 19323 e 5814 Da, respectivamente. No entanto à que considerar que no presente estudo a dose óptima de coagulante foi otimizada para a turvação, podendo as remoções de NOM serem inferiores.

Globalmente o processo C/F/DAF demonstrou ser um tratamento eficiente na remoção de NOM em todos os ensaios realizados, nomeadamente na remoção dos compostos aromáticos ( $UV_{254}$ , figura 4-6) e na diminuição do potencial de formação de THM durante a desinfecção. Em linhas de tratamento em que a DAF é seguida de sistemas de filtração esta redução no conteúdo de NOM diminui a colmatação dos filtros, aumentando o seu tempo de vida e eficiência.

Em todos os ensaios realizados a remoção máxima de NOM (DOC e  $UV_{254}$ ) ocorreu para as águas hidrofóbicas (A2 e A4), face às águas hidrofílicas (A1 e A3) (figuras 4-5 e 4-6). Este facto demonstra que a hidrofobicidade da NOM presente na água é mais fácil de remover do que a concentração de DOC, uma vez que A1 e A2 apresentam concentração de DOC semelhante (moderada), assim como A3 e A4 (moderada/elevada).

Segundo Ates *et al.* (2009) e Chowdhury *et al.* (2009), a remoção de NOM de carácter hidrofílico é mais difícil através de tratamentos convencionais, como a coagulação devido à presença de compostos orgânicos de baixo peso molecular.

Devido à sua forte carga negativa a NOM de carácter hidrofóbico na presença de um coagulante de alumínio de elevada basicidade é mais facilmente removida pelo mecanismo de neutralização de carga do que a NOM hidrofílica (Edzwald, 1993; Gregor *et al.*, 1997). Uma vez que o coagulante utilizado nestes ensaios é pré-polimerizado, este actua principalmente por neutralização de cargas, visto a pré-polimerização melhorar a interacção de cargas. Este terá sido o mecanismo predominante na coagulação de NOM, pois como o WAC AB apresenta elevada basicidade, a sua carga positiva reage

electrostaticamente com a NOM, que apresenta carga negativa, formando produtos de carga neutra e insolúveis (Gregor *et al.*, 1997), possíveis de remover por C/F/DAF.

Nos ensaios com adição de cianobactérias, as remoções de DOC e UV<sub>254</sub>, em cada uma das águas, foram semelhantes para as três morfologias estudadas (tanto individualmente como em conjunto), excepto para a A1 no ensaio com adição de colónias. Comparativamente ao sucedido com a remoção de turvação, o valor de remoção de NOM inferior (5% para o DOC e 34% para o UV<sub>254</sub>) foi obtido para a A1 no ensaio com colónias.

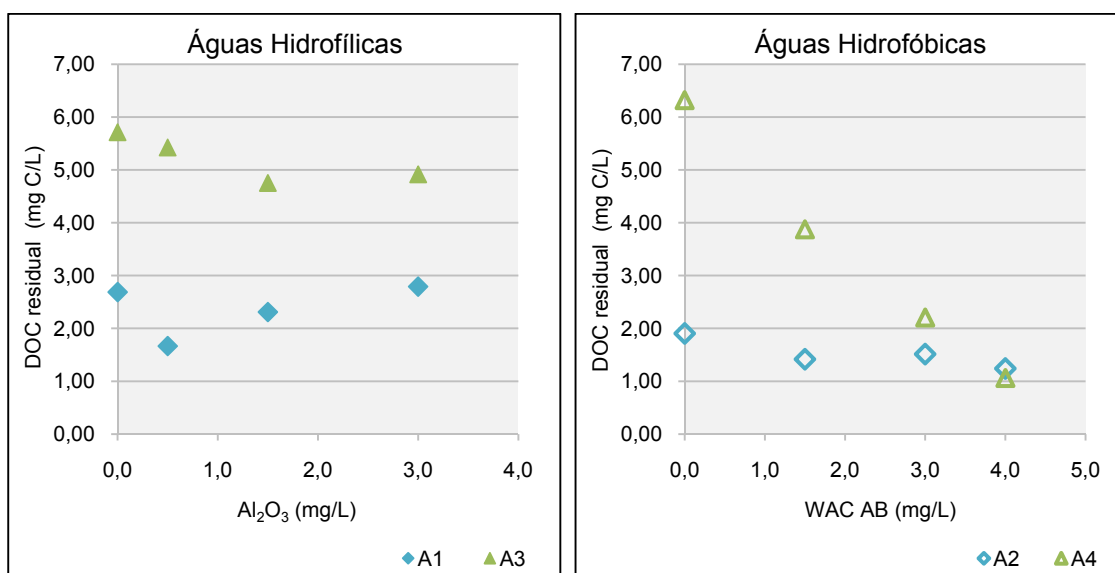
No ensaio em que foi estudada a sequência de tratamento C/F/DAF→NF, a remoção de NOM por C/F/DAF não foi muito elevada, uma vez que a água em estudo tem carácter hidrofílico. A remoção de UV<sub>254</sub> foi superior à de DOC (7,6% e 60,5% respectivamente). Embora a remoção de NOM hidrofílica seja problemática por C/F/DAF, a utilização de processos de separação por membranas, como a NF, pode ser bastante eficiente na remoção de NOM desta natureza (Ates *et al.*, 2009; Chowdhury *et al.*, 2009), como se pode verificar pelos resultados obtidos. A NF, apresentou-se como uma boa opção na remoção de NOM, com aproximadamente 60% de remoção de DOC e 92% de UV<sub>254</sub>. O tratamento global apresentou remoções aproximadas de 62% de DOC e 97% de UV<sub>254</sub> (figura 4-5 c) e 4-6 c)).

No final da sequência de tratamento o valor residual de absorvância no UV<sub>254</sub> foi de 0,001 1/cm. Comparando este valor com os valores obtidos no final do tratamento convencional O<sub>3</sub>→C/F/S→F→Cl<sub>2</sub>, verifica-se que o processo C/F/DAF→NF é mais eficiente na remoção de compostos aromáticos, uma vez que os valores residuais para o tratamento convencional de uma água natural hidrofílica, situam-se entre 0,005 e 0,01 1/cm (valores não publicados, medidos entre Agosto e Dezembro de 2008).

Esta elevada remoção de NOM é especialmente importante uma vez que na etapa da desinfecção, desinfectantes como o cloro, reagem com a NOM presente na água dando origem a vários DBP, nomeadamente THM, que apresentam elevada toxicidade e potencial cancerígeno (Krasner *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2007; Chowdhury *et al.*, 2009). Uma boa opção é reduzir o potencial de formação de DBP das águas antes da etapa da desinfecção, e a sequência de tratamento C/F/DAF→NF apresenta-se como uma boa alternativa. Um dos problemas da utilização de sistemas de NF é a colmatação das membranas, cujo principal responsável é a NOM. Assim, a utilização do processo

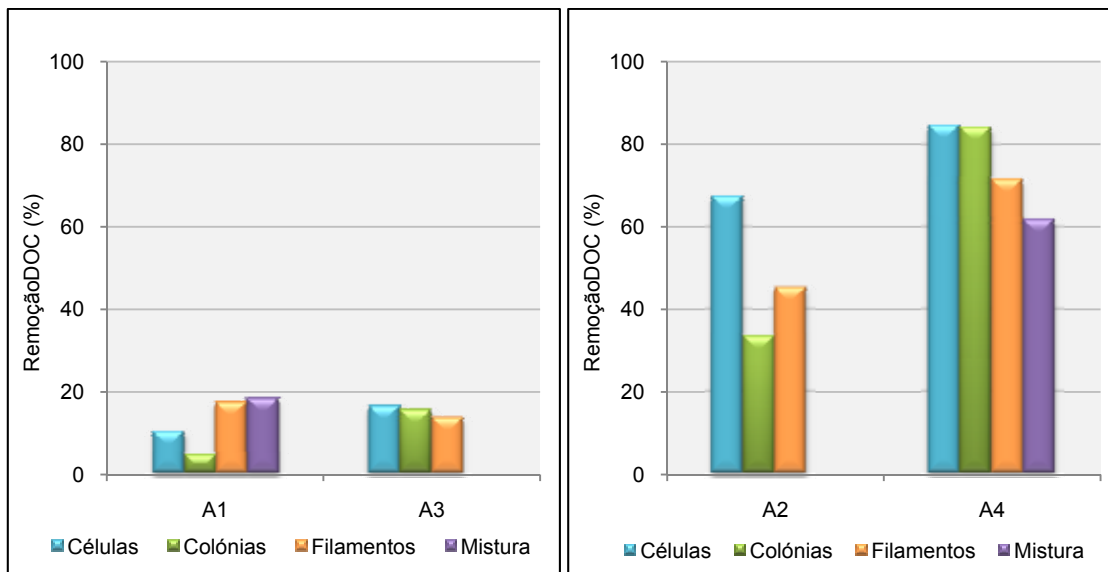
C/F/DAF como pré-tratamento da NF irá contribuir para uma menor colmatação das membranas, aumentando o seu tempo de vida e por sua vez diminuindo os custos de manutenção. Este pré-tratamento será particularmente importante em águas com NOM hidrofóbica, uma vez que nestas águas a remoção de matéria orgânica por parte da C/F/DAF é relativamente elevada.

a) Ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias



**Figura 4-5.** Valores de DOC residuais e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF.

b) Ensaios de C/F/DAF com cianobactérias



c) Ensaios de C/F/DAF→NF

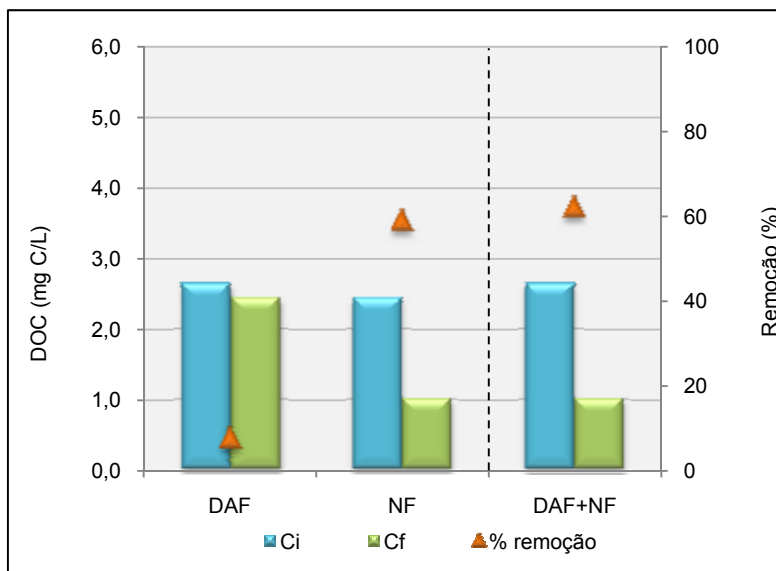
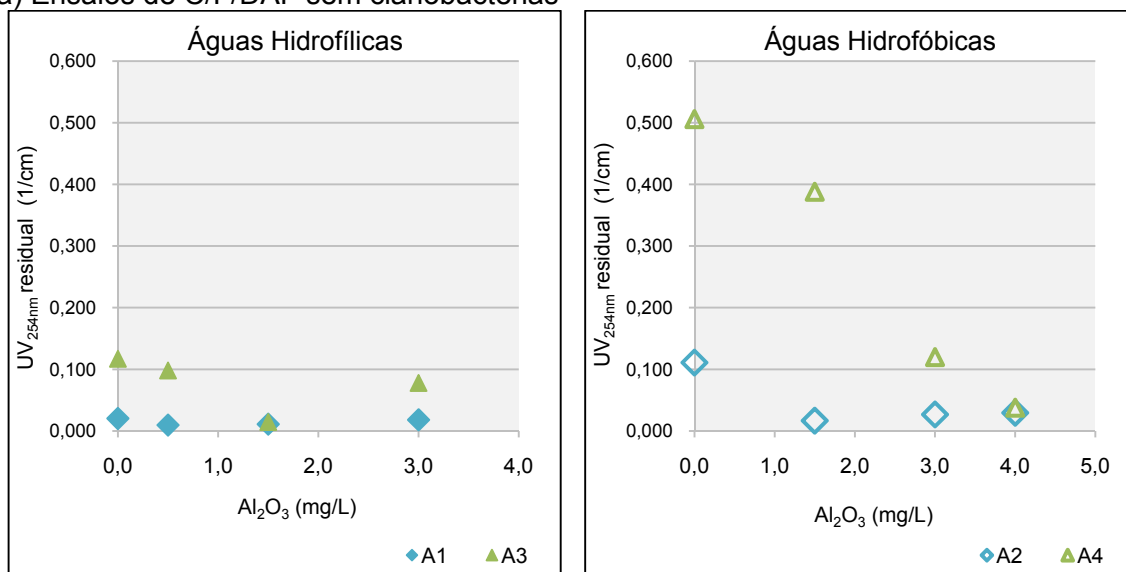
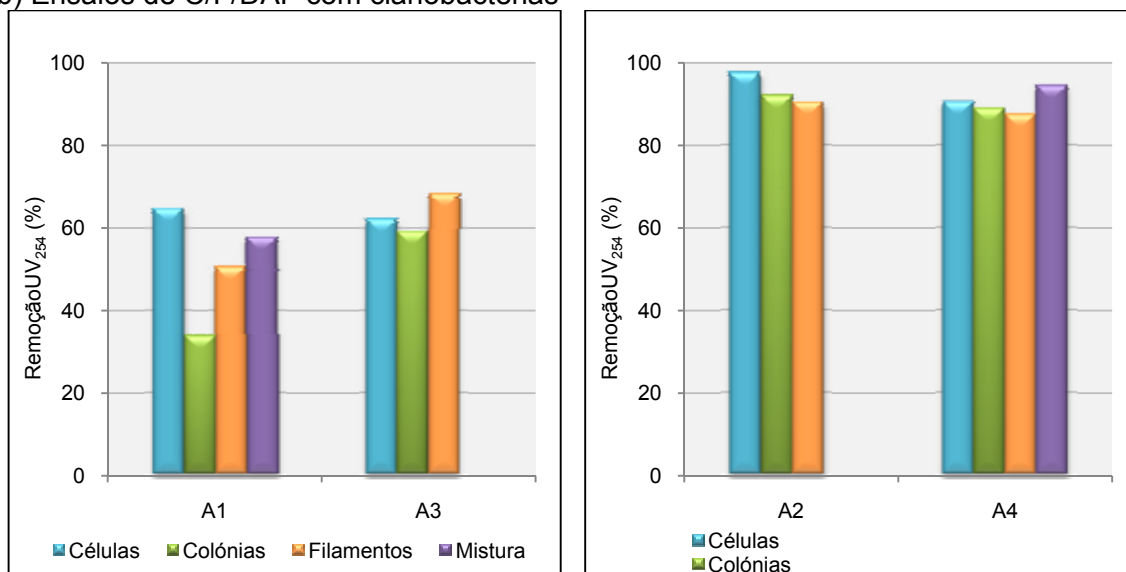


Figura 4.5 (cont.) Valores de DOC residuais e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF.

a) Ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias

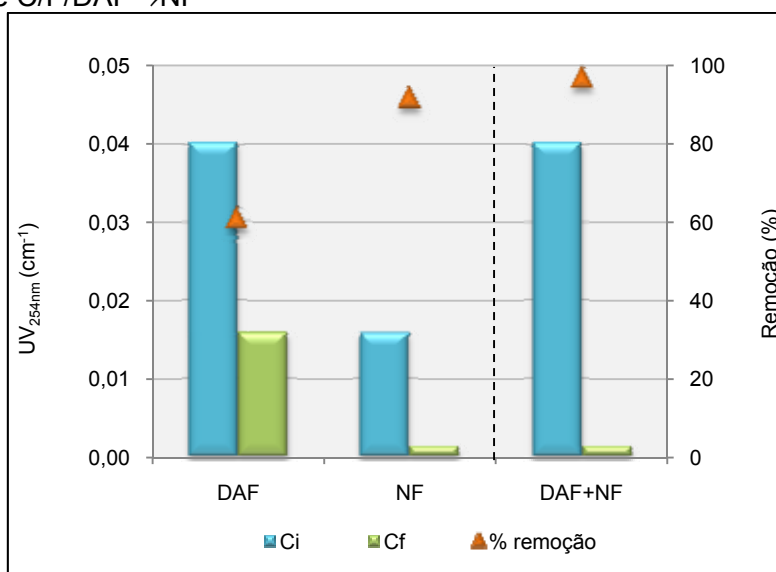


b) Ensaios de C/F/DAF com cianobactérias



**Figura 4-6.** Valores residuais de UV<sub>254</sub> e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF.

## c) Ensaios de C/F/DAF→NF



**Figura 4-6 (cont.).** Valores residuais de UV<sub>254</sub> e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias, (b) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (c) ensaios de C/F/DAF→NF.

A flotação é um processo reconhecido como eficiente na remoção de algas, indicativo da sua aplicabilidade na remoção de cianobactérias (Vláški *et al.*, 1996; Edzwald, 2007). Segundo Janssens e Buekens (1993), águas com baixa turvação e concentração de chl<sub>a</sub> elevada o tratamento mais recomendado é C/F/DAF. Segundo Kawamura (2000), águas com turvação até 50 NTU (o que inclui todas as águas modelo testadas neste estudo) são facilmente tratadas por este processo.

Os resultados referentes à concentração de microcistina (intra e extracelular) encontram-se representados através da razão Cf/Ci (concentração final/concentração inicial). A partir desta razão é possível determinar a remoção de microcistina, assim como se ocorreu lise celular, uma vez que quando esta razão é igual a zero corresponde a 100% de remoção, inversamente quando é igual a 1 não existiu remoção, se for superior a 1 significa que ocorreu lise celular com libertação de microcistina.

Nos ensaios realizados com células e colónias de *M. aeruginosa* apenas foi identificada a variante microcistina-LR (MC-LR), enquanto nos ensaios com *P. rubescens*, foram identificadas as variantes MC-LR e MC-RR. A quantificação da variante MC-RR foi efectuada como MC-LR equivalente.

Nas figuras 4-7, 4-8 e 4-9, encontram-se representados os resultados obtidos para a MC intra, chl\_a e MC extra, respectivamente. Como se pode observar por estas figuras, o processo C/F/DAF demonstrou ser eficiente na remoção de todas as morfologias estudadas, tanto individualmente como em conjunto.

Nos ensaios com células de *M. aeruginosa* e com filamentos de *P. rubescens* a remoção de MC intracelular foi completa (100%), em todas as águas modelo, excepto para A1 (78%) (figura 4-8 a)). A remoção de chl\_a nestes ensaios situou-se entre 93% e 99% (células de *M. aeruginosa*) e entre 90% e 99% (filamentos de *P. rubescens*) (figura 4-7 b)). Em relação aos ensaios com adição de colónias, tanto a remoção de chl\_a como de MC intra diminuíram. A remoção de MC intra foi particularmente inferior para A1. Comparando com os resultados apresentados anteriormente esta remoção relativamente baixa de MC intra pode ser a razão de a remoção de turvação e de NOM para a A1 com colónias ser inferior às obtidas com as restantes águas (figura 4-8 a)), uma vez que as colónias contribuem para a turvação e para a NOM, a sua remoção ao ser menor faz com que as remoções dos parâmetros referidos também sejam menores. Para as restantes águas a remoção foi 79, 86 e 91% para a A2, A3 e A4, respectivamente. Em relação à remoção de chl\_a os resultados obtidos situaram-se entre 74 (A4) e 97% (A2) (figura 4-7 b)).

Como a dose de coagulante foi otimizada para a turvação, nos ensaios com adição de colónias, nas águas com teor de DOC moderado (A1 e A2), para além da dose óptima foi testada uma dose superior de coagulante, 1,5 e 4,0 mg/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para A1 e A2 respectivamente. Com estas doses a remoção de MC intracelular passou para 70% na A1 e 100% na A2. Estes resultados sugerem que seria necessário aumentar a dose de coagulante, pois a dose determinada como óptima não tinha sido suficiente para uma destabilização efectiva das cianobactérias e das partículas coloidais e dissolvidas.

No entanto, a elevada remoção de chl\_a e MC intra (particularmente nos ensaios com adição de células e filamentos), revela que a dose de coagulante determinada experimentalmente correspondia à dose ideal para as águas em estudo contribuindo para uma etapa de C/F eficaz, uma vez que segundo Edzwald (2007) esta etapa é fundamental para a eficiência da DAF. Também Ribau Teixeira (2005) comprovou esta teoria testando a DAF com e sem C/F na remoção de cianobactérias. No entanto para a A1 os filamentos foram removidos com maior eficiência quando comparados com as células. Esta diferença pode estar relacionada com o facto de as células de *M.*

*aeruginosa* apresentarem, normalmente, dimensões entre 3 e 7  $\mu\text{m}$ , o que implica uma baixa colisão de bolhas de ar / partículas, enquanto os filamentos, devido ao seu comprimento apresentam maior área de colisão (Yan e Jameson, 2004). De modo a favorecer a DAF as células de cianobactérias têm de ser aumentadas até 10  $\mu\text{m}$  (aproximadamente) durante a C/F (Edzwald, 2007), contudo este aumento é favorecido em águas com maior teor em matéria orgânica ou particulada, caso da A4.

Em relação aos mecanismos de coagulação, Benhardt e Clasen (1991; 1994) defendem que algas esféricas e com superfície suave são geralmente destabilizadas por adsorção e neutralização de cargas, enquanto para algas não esféricas, grandes ou filamentosas o mecanismo predominante é a “sweep coagulation”. Diversos autores defendem que para a remoção de células de algas ser maximizada a sua carga negativa tem de ser completamente destabilizada por neutralização (Malley e Edzwald, 1991; Yan e Jameson, 2004; Edzwald, 2007). Segundo Yan e Jameson (2004), a remoção de algas foi máxima quando a superfície celular das cianobactérias em estudo se encontrava praticamente neutralizada, o que é indicativo de que o mecanismo por neutralização de cargas é dominante na agregação das cadeias poliméricas às células de algas. Por outro lado, tal como referido anteriormente, os coagulantes pré-polimerizados actuam principalmente por neutralização de cargas, uma vez que a pré-polimerização melhora o mecanismo de interacção de cargas (Gregor *et al.*, 1997). Se a “sweep coagulation” fosse o mecanismo dominante, nos ensaios realizados no presente trabalho, em águas com maiores concentrações de NOM seriam necessárias doses maiores de coagulantes para a remoção eficiente de filamentos (Jiang *et al.*, 1996). Assim sendo, o mecanismo de coagulação dominante durante os ensaios realizados terá sido neutralização de cargas.

Nos ensaios de C/F/DAF realizados com adição das três morfologias em conjunto as remoções de MC intracelular (figura 4-8 a)) e de chl\_a (figura 4-9 a)) foram superiores na água hidrofóbica (96% MC intra e 98% chl\_a) fase à hidrofílica (76% MC intra e 96% chl\_a). Comparando as remoções de chl\_a, obtidas com a mistura das três morfologias com as obtidas nos ensaios com as morfologias individualmente (figura 4-9 a)), verifica-se que no caso da A1, só nos ensaios na presença de filamentos é que foram atingidos valores de remoção tão elevados como os obtidos com a mistura das três morfologias. Da mesma forma, na A4 só nos ensaios realizados com células foram obtidas remoções de chl\_a tão elevadas. Também a remoção de MC intracelular (figura 4-8 a)) foi favorecida com esta mistura de morfologias. No entanto, na A4 foi necessário aumentar a

dose de coagulante para obter remoções tão elevadas. Na A1 talvez aumentando a dose de coagulante se conseguisse remoções mais elevadas de chl\_a e MC intra.

Em resumo, nos ensaios de C/F/DAF com adição de cianobactérias, verificaram-se remoções elevadas de chl\_a e MC intra para todas as morfologias estudadas. Em relação às células de *M. aeruginosa* as remoções de chl\_a e de MC intra mais elevadas foram verificadas nos ensaios com águas hidrofóbicas. Contudo nos ensaios com colónias de *M. aeruginosa*, a remoção de chl\_a foi mais elevada para a A1 e para a A2, o que sugere que neste caso a concentração em DOC tem mais influência na remoção deste parâmetro do que a hidrofobicidade da água. Sendo que a remoção de chl\_a foi superior nas águas com menor concentração de DOC. Por outro lado a remoção de MC intra nos ensaios com colónias foi mais elevada na A3 e na A4, as águas com maior concentração de DOC. Relativamente aos filamentos de *P. rubescens*, a remoção de chl\_a foi mais elevada nas águas hidrofílicas enquanto a remoção de MC intra foi total em todas as águas. No caso da mistura de morfologias, a remoção de chl\_a e de MC intra foi superior na água hidrofóbica estudada (A4).

Através dos resultados obtidos para a MC extracelular (figura 4-9 a)) expressos através da razão Cf/Ci, verificou-se que não ocorreu lise celular em qualquer dos ensaios realizados, o que vai de encontro ao reportado por Vláški *et al.* (1996) e Ribau Teixeira e Rosa (2006a; 2007). No entanto, embora o processo C/F/DAF não seja considerado uma boa opção para a remoção de MC extracelular, verificou-se que alguma concentração foi removida em todos os ensaios. Esta remoção (figura 4-9 a)), globalmente, foi superior nos ensaios realizados com filamentos de *P. rubescens* (entre 24% e 49%), tal como verificado no trabalho realizado por Ribau Teixeira (2005), e nas águas hidrofóbicas. Estes resultados confirmam os obtidos por Ribau Teixeira (2005), apontando para uma adsorção entre as toxinas dissolvidas, os filamentos de *P. rubescens*, e a matéria orgânica dissolvida de carácter hidrofóbico. Esta associação promoverá então a remoção de MC extracelular.

Em relação à remoção de MC extracelular (figura 4-9 a)) nos ensaios realizados com *M. aeruginosa*, na presença de células esta remoção foi praticamente insignificante (entre 5% e 16% para as águas A2 e A4). Nos ensaios com colónias a remoção de MC extracelular foi mais variável, entre 3% e 39%. Embora estes resultados sugiram remoções relativamente elevadas para MC extracelular, as análises de quantificação desta toxina nestes ensaios suscitaram dúvidas relativamente à sua identificação. Pelo

que estas remoções podem estar sobrestimadas, sendo necessário realizar ensaios posteriores para a sua verificação. Nos ensaios com adição das três morfologias de cianobactérias em conjunto, os valores de remoção de MC extra foram relativamente baixos, mais aproximados dos obtidos nos ensaios com células e colónias do que nos ensaios com filamentos (figura 4-9 a)). O que sugere que a hipótese desta remoção ser devida à adsorção das toxinas dissolvidas aos filamentos de *P. rubescens* estará correcta, uma vez que nos ensaios com mistura das três morfologias os filamentos encontram-se em concentração inferior (aproximadamente 1/3 de 50 µg/L de chl\_a) à que apresentavam no ensaio em que foram testados individualmente. Por outro lado, como a remoção de MC extracelular é superior nas águas hidrofóbicas, a adsorção das toxinas dissolvidas ao DOC também poderá ocorrer.

No ensaio realizado com a sequência de tratamento C/F/DAF→NF, como se pode observar, no processo de C/F/DAF a remoção de MC intracelular foi 95%, enquanto a de extracelular foi aproximadamente 18%. Estes valores são superiores aos obtidos no ensaio de C/F/DAF na presença das três morfologias em conjunto para a mesma água, utilizando a mesma dose de coagulante (0,5 mg/L). Durante este processo e analogamente ao sucedido nos ensaios anteriores, não foi verificada libertação de microcistina para a água através de lise celular, uma vez que a razão Cf/Ci referente à MC extra foi inferior a 1.

Na etapa de NF, a MC intracelular presente no efluente proveniente da DAF foi completamente removida (figura 4-8 b)), enquanto a concentração de MC extracelular foi reduzida 93% (figura 4-9 b)). No tratamento global, C/F/DAF→NF, a remoção de MC intracelular foi de 100% e de MC extracelular 94,4%, mesmo a uma taxa de recuperação tão elevada como 91,3% (figuras 4-8 b) e 4-9 b), respectivamente. Contudo, o valor de microcistina quantificado no permeado da NF (0,067 µg/L) é muito inferior ao valor estabelecido para esta toxina em águas para consumo humano (1,0 µg/L) pela WHO e transposto para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei (DL) nº 306/2007.

Ribau Teixeira (2005) obteve valores semelhantes para remoção de células de cianobactérias pelo mesmo processo, C/F/DAF→NF. No entanto, não foram quantificadas microcistinas no permeado da NF. Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2006), obtiveram taxas de remoção superiores a 99% para a MC-LR, a uma taxa de recuperação de apenas 10%. A taxa de recuperação utilizada no presente estudo (91,3%) resulta em concentrações mais elevadas dos compostos dissolvidos no

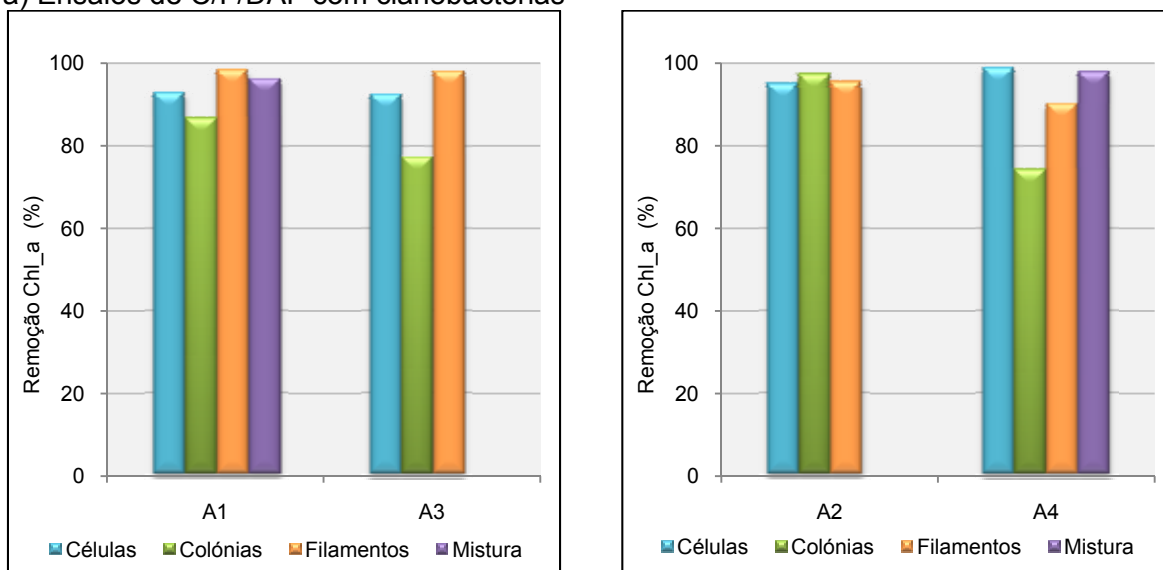
recirculado e é mais elevada que a usual em sistemas de NF à escala real (75%) (Gijsbertsen-Abrahamse *et al.*, 2006).

Em relação à chl<sub>a</sub>, a remoção total (C/F/DAF→NF) foi superior a 99,7%. Este valor em conjunto com os 100% de remoção obtidos para a MC intracelular confirma que as células de cianobactérias foram completamente removidas pelo tratamento C/F/DAF→NF, independentemente da sua morfologia.

Estes resultados em associação com os obtidos para a MC intra e extracelular, comprovam que o processo C/F/DAF→NF é uma boa opção no tratamento de água contaminada com cianobactérias, mesmo na presença de diferentes morfologias e de valores elevados de biomassa e toxinas. Uma vez que o cenário simulado corresponde ao Nível de Alerta 2 (50 µg/L chl<sub>a</sub>), que coincide com um *bloom* de elevada biomassa e toxicidade, um dos piores cenários para o tratamento de água para consumo humano. As células de cianobactérias são removidas, praticamente na totalidade, durante a C/F/DAF, sem ocorrência de lise celular e as cianotoxinas são removidas pela NF. Estes resultados foram obtidos sem se verificar diminuição significativa no fluxo do permeado da NF, o que significa que não se verificou colmatação das membranas de NF.

Embora as águas hidrofóbicas apresentem no geral, maior remoção de todos os parâmetros após o processo de C/F/DAF, estas águas necessitam de uma concentração superior de coagulante do que as águas hidrofílicas. Como foi adicionada, aproximadamente, a mesma concentração, em chl<sub>a</sub>, para as três morfologias em estudo, tanto nas águas hidrofílicas como nas águas hidrofóbicas, a necessidade de maior dose de coagulante nas águas hidrofóbicas está relacionada com a natureza e concentração da NOM presente nas águas. Este facto também foi verificado nos ensaios sem cianobactérias, uma vez que as águas hidrofóbicas também apresentaram necessidades maiores de coagulante que as hidrofílicas, para o processo C/F/DAF se revelar eficiente.

a) Ensaios de C/F/DAF com cianobactérias



b) Ensaios de C/F/DAF→NF

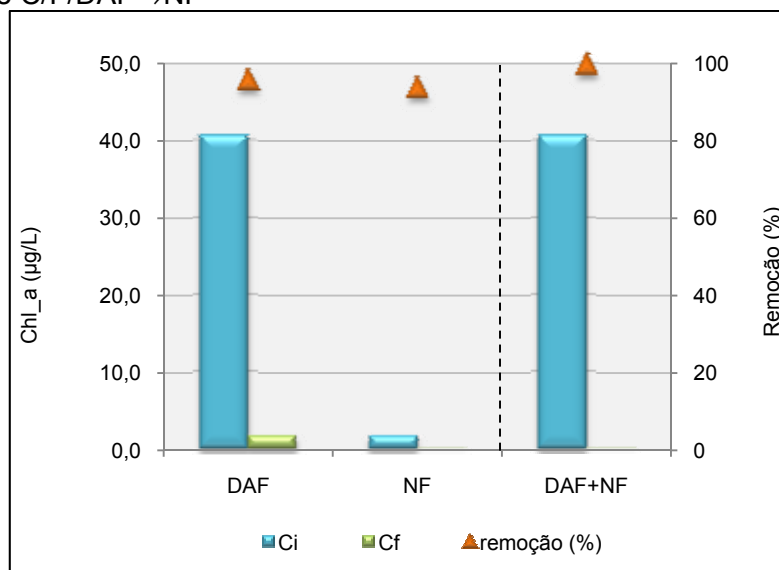
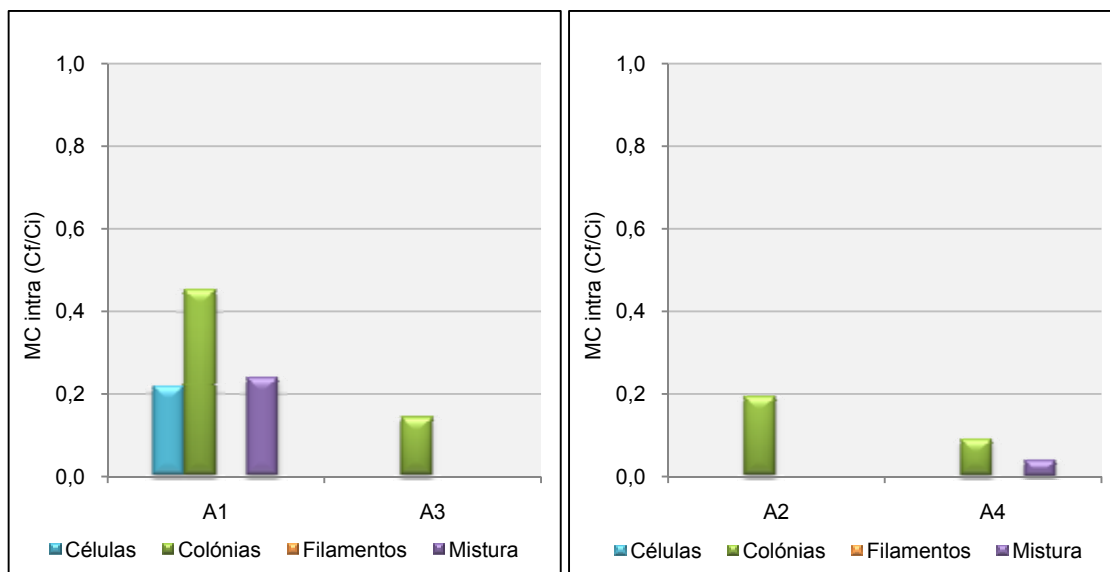
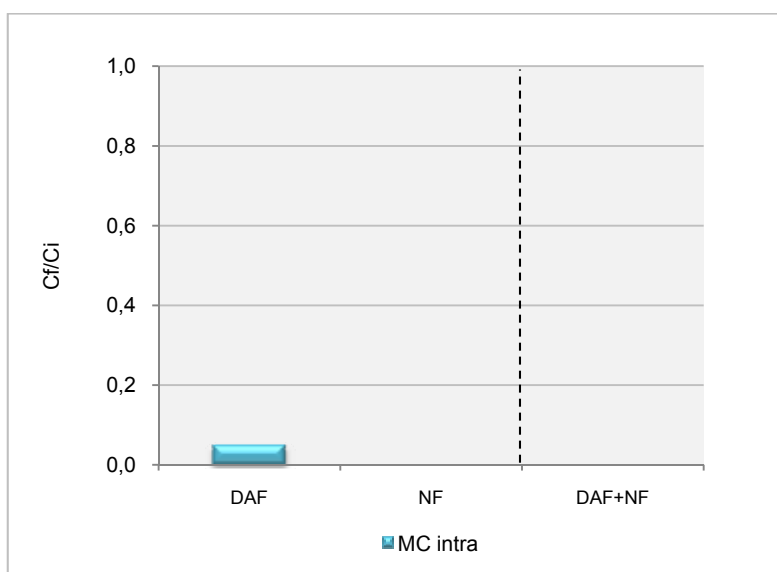


Figura 4-7. Valores residuais de Chl<sub>a</sub> e remoções obtidos nos (a) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (b) ensaios de C/F/DAF→NF.

## a) Ensaios de C/F/DAF com cianobactérias

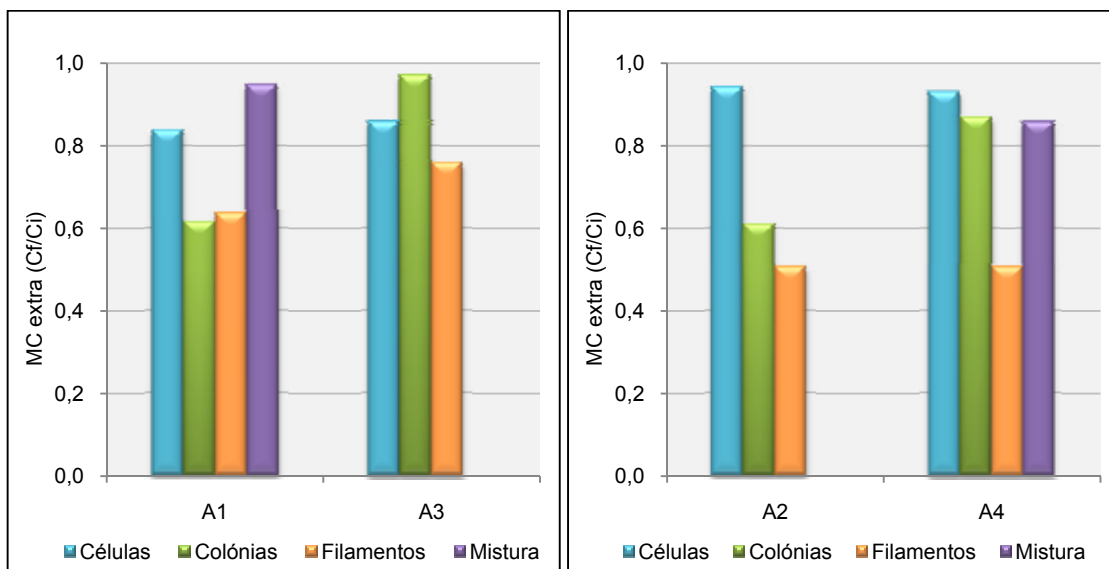


## b) Ensaios de C/F/DAF→NF

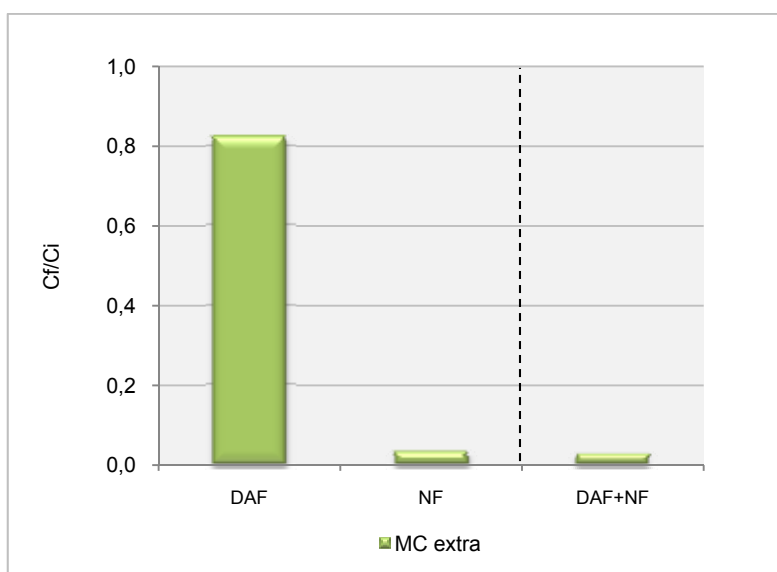


**Figura 4-8.** Razão Cf/Ci para a MC intra nos (a) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (b) ensaios de C/F/DAF→NF.

## a) Ensaios de C/F/DAF com cianobactérias



## b) Ensaios de C/F/DAF → NF



**Figura 4-9.** Razão Cf/Ci para a MC extra nos (a) ensaios de C/F/DAF com cianobactérias e (b) ensaios de C/F/DAF → NF.

Na figura 4-10 encontram-se representados os valores residuais de pH obtidos durante os ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias.

Tal como verificado nos ensaios de *Jar-test*, o pH (figura 4-10 a)) diminuiu com o aumento da dose de coagulante em todas as águas modelo testadas. Como se pode

verificar foi possível estabelecer uma correlação entre o aumento da dose de coagulante e a diminuição dos valores de pH. Esta correlação foi elevada para todas as águas uma vez que os valores do coeficiente de correlação ( $r$ ) situaram-se entre 0,98 (A1 e A4) e 0,99 (A2 e A3). Através das equações das rectas de regressão linear, verificou-se que a diminuição de pH em função da dose de coagulante é menor na A1. Nas restantes águas modelo esta diminuição é similar.

Nos ensaios com adição de cianobactérias, não foram obtidos dados suficientes para determinar a correlação entre a diminuição de pH em função da dose de coagulante, contudo para os resultados obtidos esta relação é visível e semelhante à verificada nos ensaios sem cianobactérias.

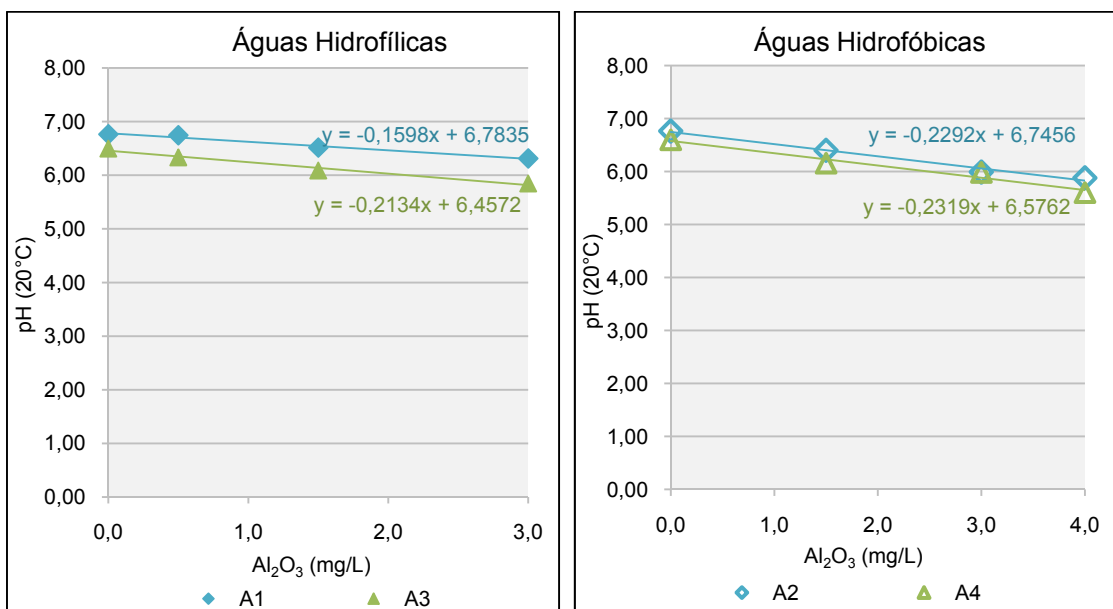


Figura 4-10. Valores residuais de (a) pH e de (b) condutividade obtidos nos ensaios de C/F/DAF sem cianobactérias.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Face ao objectivo global do presente trabalho foi possível verificar que a sequência C/F/DAF é eficiente na remoção de cianobactérias de diferentes morfologias no tratamento de água para consumo humano. Complementarmente, o processo C/F/DAF→NF apresenta-se como uma boa solução a instalar na linha de tratamento de ETA para a eliminação de cianobactérias e cianotoxinas da água. Apesar da elevada eficiência da C/F/DAF na remoção de cianobactérias, esta eficiência é influenciada pelas características das águas, especialmente pelo conteúdo de NOM presente e varia consoante a morfologia em estudo.

Independentemente das características das águas em estudo, no geral, verificaram-se remoções elevadas de chl<sub>a</sub> e MC intra para todas as morfologias estudadas (entre 74 e 99% para a chl<sub>a</sub> e entre 78 e 100% para a MC intra), excepto para A1 na presença de colónias (remoção de 55%). Apesar da demonstrada eficiência do processo C/F/DAF, verificou-se que as células de *M. aeruginosa* e os filamentos de *P. rubescens* apresentaram remoções mais elevadas que as obtidas nos ensaios com colónias de *M. aeruginosa*. Os resultados sugerem que agregação das células de *M. aeruginosa* em colónias dificulta a sua remoção por C/F/DAF. Das três morfologias de cianobactérias estudadas os filamentos foram os que apresentaram remoções de chl<sub>a</sub> e de MC intra mais elevadas, apresentando-se, globalmente, como a morfologia mais fácil de remover por C/F/DAF.

Relativamente à influência da NOM, presente nas águas a tratar, na remoção de cianobactérias, verificou-se que nos ensaios realizados com células as remoções de chl<sub>a</sub> e de MC intra mais elevadas foram verificadas nos ensaios com águas hidrofóbicas (95,1 % na A2 e 99% na A4 para a chl<sub>a</sub> e 100% de MC intra para ambas as águas). O que demonstra que a remoção de células é favorecida em águas com maior SUVA. Por outro lado, os filamentos de *P. rubescens*, apresentaram remoções de chl<sub>a</sub> mais elevadas nas águas hidrofílicas (99% e 98% na A1 e na A3, respectivamente) enquanto a remoção de MC intra foi total em todas as águas. Nos ensaios com colónias, a remoção de chl<sub>a</sub> foi mais elevada para a A1 (87%) e para a A2 (97%), o que sugeriria que neste caso a concentração em DOC tem mais influência na remoção deste parâmetro do que a hidrofobicidade da água. Sendo que a remoção de chl<sub>a</sub> foi superior nas águas com menor concentração de DOC. No entanto a remoção de MC intra nos ensaios com

colónias foi mais elevada na A3 (86%) e na A4 (91%), as águas com maior concentração de DOC.

No caso da mistura de morfologias, a remoção de chl<sub>a</sub> e de MC intra foi superior na água hidrofóbica estudada (A4) (98 e 96%, respectivamente).

Durante este trabalho também se concluiu que o processo C/F/DAF mantém a integridade das células, uma vez que não foi verificada ocorrência de lise celular em nenhum dos ensaios realizados.

O processo C/F/DAF não é globalmente capaz de remover MC extracelular. No entanto nos ensaios realizados com filamentos de *P. rubescens* e particularmente nas águas de carácter hidrofóbico, verificou-se alguma remoção de MC extra devido provavelmente, a uma associação por adsorção entre as toxinas dissolvidas e os filamentos, assim como com a NOM de carácter hidrofóbico presente.

Em todos os ensaios realizados a remoção máxima de NOM (DOC e UV<sub>254</sub>) ocorreu para as águas hidrofóbicas (A2 e A4), face às águas hidrofílicas (A1 e A3). Tal acontece, uma vez que a NOM de carácter hidrofílico, por apresentar compostos de baixo peso molecular, é mais difícil de remover por coagulação. No entanto as remoções de NOM alcançadas com este processo, principalmente para a fracção hidrofóbica, contribuem para a redução do potencial de formação de DBP aquando da etapa de desinfecção por cloro.

Ao longo deste trabalho também se verificou que a dose de coagulante depende do conteúdo e natureza do DOC presente na água.

Em relação aos mecanismos de coagulação, o mecanismo dominante na coagulação de NOM nos ensaios realizados durante o presente trabalho terá sido a neutralização de cargas. Uma vez que a NOM de carácter hidrofóbico apresenta forte carga negativa na presença de um coagulante de alumínio de elevada basicidade é mais facilmente removida pelo mecanismo referido do que a NOM hidrofílica. Além disso o coagulante utilizado, WAC AB, devido à sua pré-polimerização actua normalmente por neutralização de cargas. O WAC AB (elevada basicidade) com carga positiva reage electrostaticamente com a NOM, que apresenta carga negativa, formando produtos de carga neutra e insolúveis possíveis de remover por C/F/DAF.

Nos ensaios com cianobactérias, as algas esféricas e com superfície suave são geralmente destabilizadas por adsorção e neutralização de cargas, enquanto para algas não esféricas, grandes ou filamentosas o mecanismo predominante é a “sweep coagulation”. Se a “sweep coagulation” fosse o mecanismo dominante, nos ensaios realizados no presente trabalho, em águas com maiores concentrações de NOM seriam necessárias doses maiores de coagulantes para a remoção eficiente de filamentos. Assim sendo, o mecanismo dominante durante terá sido também a neutralização de cargas.

Em relação ao tratamento C/F/DAF→NF, verificou-se que é uma opção eficiente para fazer face a um eventual *bloom* de cianobactérias de elevada biomassa e toxicidade, uma vez que a remoção de cianobactérias (em MC intra e chl\_a) foi de 100% e a remoção de microcistina extracelular de 94,4%, a uma taxa de recuperação de 91,3%. Contudo, o valor de microcistina quantificado no permeado da NF (0,069 µg/L) muito inferior ao valor estabelecido para esta toxina em águas para consumo humano (1,0 µg/L) pela WHO e transposto para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei (DL) nº 306/2007. Por outro lado este processo também apresenta elevada remoção da NOM presente na água a tratar, o que contribui favoravelmente para a diminuição de formação de DBP.

O processo C/F/DAF também demonstrou ser um bom pré-tratamento para a NF uma vez que ao remover carga orgânica, especialmente as células de cianobactérias, diminui a colmatação das membranas de NF, aumentando o seu tempo de vida útil e consequentemente diminuindo os custos associados à manutenção dos sistemas de NF.

No final do presente trabalho verificou-se que alguns dos assuntos abordados nesta dissertação deveriam ser estudados em trabalho futuro. Assim apresentam-se algumas sugestões para desenvolvimento posterior, nomeadamente:

- realização de ensaios de C/F/DAF, em águas hidrofóbicas e hidrofílicas, com monitorização da remoção de NOM ao longo do processo através de análises de HPSEC, antes e depois do tratamento;
- estudo da remoção de MC extra por C/F/DAF associada às colónias de *M. aeruginosa*, uma vez que surgiram dúvidas quanto a sua quantificação por HPLC;

- estudo do efeito do aumento da dose de coagulante na remoção de cianobactérias na A1 com adição das três morfologias em estudo;
- realização de ensaios de C/F/DAF nas mesmas condições mas com doses otimizadas para a remoção de NOM.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AWWA (1999). *Water Quality and Treatment. A Handbook of Community Water Supplies*. 5ª edição. American Waters Works Association Editors. USA: McGraw-Hill.

Amokrane A., Comel C., Veron J. (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research*, **31**, 2775-2782.

Ates N., Yilmaz L., Kitis M., Yetis U. (2009) Removal of disinfection by-products precursors by UF and NF membranes in low SUVA waters. *Journal of Membrane Science*, **328**, pp. 104 - 112.

Azevedo S., Carmichael W., Jochimsen E., Rinehart K., Lau S., Shaw G., Eaglesham G. (2002). Human intoxication by microcystin during renal dialysis treatment in Caruaru-Brazil. *Toxicology*, **181-182**, 441-446.

Bartram J., Carmichael W., Chorus I., Gary J., Skulberg O. (1999). Introduction. In *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Consequence. Monitoring and Management*. 1ª Edição. World Health Organization, editado por I. Chorus e J. Bartram (Londres: E and FN SPON) pp 2-7.

Benhardt H., Clasen J. (1991). Flocculation of micro-organisms. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **40** (21), 76-87.

Benhardt H., Clasen J. (1994). Investigations into the flocculation mechanisms of small algal cells. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **43** (5), 222-232.

Bourne D., Blakeley R., Riddles P., Jones G. (2006). Biodegradation of the cyanobacterial toxin microcystin LR in natural water and biologically active slow sand filters. *Water Research*, **40**, 1294-1302.

Carmichael W. W. (1992). Cyanobacteria secondary metabolites – the cyanotoxins. *Journal of Applied Bacteriology*, **72**, 445-459.

Carmichael W. W. (1994). The Toxins of Cyanobacteria. *Scientific American*, **270**, 78-89.

Carmichael W. W. (1997). The Cyanotoxins. *Advances in Botanical Research*, **27**, 211-256.

Chaidou C., Georgakilas V., Stalikas C., Saraçi M., Lahaniatis E. (1999). Formation of chloroform by aqueous chlorination of organic compounds. *Chemosphere* **39**, 587-594.

Chen J., Song L., Dai J., Gan N., Liu Z. (2004). Effects of microcystins on the growth and the activity of superoxide dismutase and peroxidase of rape (*Brassica napus* L.) and rice (*Oryza sativa* L.). *Toxicon*, **43**, 393-400.

Chow C., Panglisch S., House J., Drikas M., Burch M., Gimbel R. (1997). A study of membrane filtration for the removal of cyanobacterial cells. *AQUA*, **46** (6), 324-334.

Chow C., House J., Velzeboer R., Drikas M., Burch M., Steffensen D. (1998). The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells. *Water Research* **32** (3), 808–814.

Codd G., Metcalf J., Beattie K. (1999). Retention of *Microcystis aeruginosa* and microcystin by salad lettuce (*Lactuca sativa*) after spray irrigation with water containing cyanobacteria. *Toxicon*, **37**, 1181-1185.

Codd G. (2000). Cyanobacterial toxins, the perception of water quality and the prioritization of eutrophication control. *Ecological Engineering*, **16**, 51-60.

Codd G., Morrison L., Metcalf J. (2005). Cyanobacterial toxins: risk management for health protection. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **203**, 264-272.

Decreto-Lei nº 306/2007 de 27/08/2007. Regime da qualidade destinada a consumo humano. Legislação Nacional Portuguesa. Em vigor desde 01/01/2008.

Dennet K., Amirtharanjah A., Moran T., Gould J. (1996). Coagulation: its effect on organic matter. *Journal of American Water Works Association*. **88** (4), 129-142.

Dietrich D., Hoeger S. (2006). Guidance values for microcystins in water and cyanobacterial supplement products (blue-green algal supplements): a reasonable or misguided approach? *Toxicology and Applied Pharmacology*, **203**, 273-289.

Domingos P., Rubim T., Molica R., Azevedo S., Carmichael W.W. (1999). First report of microcystin production by picoplankton cyanobacteria isolated from a northeast brazilian drinking water supply. *Environmental Toxicology*, **14**, 31-35.

Donati C., Drikas M., Hayes R., Newcombe G. (1994). Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, **29** (8), 1735-1742.

Drikas M., Chow C., House J., Burch M. (2001). Using coagulation, flocculation and settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal American of. Water Works Association*, **2**, 100–111.

Eaton A., Rice E., Baird R. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, the American Water Works Association and the Water Environment Federation, Washington, DC.

Edwards C., Beattie K., Scrimgeour C., Codd G. (1992). Identification of anatoxin-a in benthic cyanobacteria (bluegreen algae) and in associated dog poisonings at Loch Insh, Scotland. *Toxicon*, **30**, 1165-1175.

Edwards C., Graham D., Fowler N., Lawton L. (2008). Biodegradation of microcystins and nodularin in freshwaters. *Chemosphere*, **73**, 1315-1321.

Edzwald J. e Van Benschoten J. (1990). "Aluminium coagulation of natural organic matter", in *Chemical Water and Wastewater Treatment*. H.H. Hahn and R. Klute (Eds.). Springer-Verlag. Berlin, pp. 341-359.

Edzwald J., Walsh J., Kaminski G., Dunn H. (1992). Flocculation and air requirements for dissolved air flotation. *Journal of American Water Works Association*, **84** (3), 92-100.

Edzwald J. (1993). Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. *Water Science and Technology*, **27** (11), 21-35.

Edzwald J. (2007). Fundamentals of dissolved air flotation. *Journal NEWWA*, **121** (2), 89-112.

Edzwald J. (2010). Dissolved air flotation and me. *Water Research*, **44** (7), 2077-2106.

EPA (1999). Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual. United States Environmental Protection Agency.

Falconer I., Bartram J., Chorus I., Kuiper-Goodman T., Utkilen H., Burch M., Codd G. Sivonen K., Jones G. (1999). Safe levels and safe practices. In *Toxic Cyanobacteria in*

*Water. A Guide to Their Public Consequences, Monitoring and Management*. 1ª Edição. World Health Organization, editado por I. Chorus e J. Bartram (Londres: E and FN SPON) pp 161-179.

Fawell J., Hart J., James H., Parr W. (1993). Blue-green algae and their toxins: analysis, toxicity, treatment and environmental control. *Water supply*, **11** (3-4), 109-121.

Gijsbertsen-Abrahamse A., Schmidt W., Chorus I., Heijman S. (2006). Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, **276**, 252-259.

Geraldes V., Anil A., Pinho M., Duarte E. (2008). Dissolved air flotation of surface water for spiral-wound module nanofiltration pre-treatment. *Desalination*, **228**, 191-199.

Gregor J., Nokes C., Fenton E. (1997) Optimising natural organic removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. *Water Research*, **31** (12), 2949-2958.

Gregory R., Zabel T., Edzwald J., Sivonen K., Jones G. (1999). Sedimentation and Flotation. In *Water Quality & Treatment. A handbook of Community Water Supplies*. 5ª Edição. American Water Works Association. USA:McGraw-Hill, pp 7.1-7.80.

Griffiths D., Saker M. (2003) The Palm Island mystery disease 20 years on: A review of research on the cyanotoxin cylindrospermopsin. *Environmental Toxicology*, **18**, 78-93.

Grützmacher G., Bötcher G., Chorus I., Bartel. (2002). Removal of microcystins by slow sand filtration. *Environmental Toxicology*, **17** (4), 386-394.

Hart J., Fawell J., Croll B. (1998). Algal toxins in surface waters: origins and removal during drinking water treatment processes. *Water Supply*, **16** (1-2), 611-623.

Harada K-I., Matsuura K., Suzuki M., Watanabe M., Oishi S., Dahlem A., Beasley V., Carmichael W.W. (1990). Isolation and characterization of the minor components associated with microcystins-LR and -RR in the cyanobacterium (bluegreen algae). *Toxicon*, **28**, 55-64.

Her N., Amy G., Park H., Song M. (2004). Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling. *Water Research*, **38**, 1427-1438.

Her N., Amy G., Chung J., Yoon J., Yoon Y. (2008). Characterizing dissolved organic matter and evaluating associated nanofiltration membrane fouling. *Chemosphere*, **70**, 495-502.

Himberg K., Keijola A., Hiisvirta L., Pyysalo H., Sivonen K. (1989) The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: a laboratory study. *Water Research*, **23** (8), 979-984.

Ho L., Onstad G., Von Gunten U., Rinck-Pfeiffer S., Craig K., Newcombe G. (2006). Differences in the chlorine reactivity of four microcystin analogues. *Water Research*, **40**, 1200-1209.

Hoeger S., Hitzfeld B., Dietrich D. (2005). Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in drinking water treatment plant. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **203**, 231-242.

Hong S., Elimelech M. (1997). Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **132** (2), 159-181.

Hrudey S., Burch M., Drikas M., Gregory R. (1999). Remedial Measures. In *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Consequences, Monitoring and Management*. 1ª Edição. World Health Organization, editado por I. Chorus e J. Bartram (Londres: E and FN SPON) pp 283 - 289.

Hrudey S. (2009). "Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me". *Water Research*, **43**, pp. 2057 - 2092.

Huang W., Cheng B., Cheng Y. (2007). Adsorption of microcystin-LR by three types of activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 115-122.

Hudder A., Song W., O'Shea K., Walsh P. (2007). Toxicogenomic evaluation of microcystin-LR treated with ultrasonic irradiation. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **220**, 357-364.

Huisman J., Matthijs H., Visser P. (eds) (2005). Preface. In *Harmful Cyanobacteria*. 1ª Edição. Springer, The Netherlands, pp ix-x.

Ibelings B., Chorus I. (2007). Accumulation of cyanobacterial toxins in freshwater “seafood” and its consequences for public health: A review. *Environmental Pollution*, **150**, 177-192.

Janssen J., Buekens A. (1993). Assessment of process selection for particle removal in surface water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **42** (5), 279-288.

Jiang J., Graham N., Harward C. (1993). Comparison of polyferric sulphate with other coagulants for the removal of algae and algae-derived organic matter. *Water Science and Technology*, **27** (11), 221–230.

Jiang J., Graham N., Harward C. (1996). Enhanced coagulation using Al/Fe(III) coagulants: effect of coagulant chemistry on the removal of colour-causing NOM. *Environmental Technology*, **17**, 937-950.

Jiang J., Graham N. (1998). Pre-polymerised coagulants and phosphorus removal by coagulation – A review. *Water SA*, **24** (3), 237-244.

Jurczak T., Tarczynska M., Izydorczyk K., Mankiewicz J., Zalewski M., Meriluoto J. (2005). Elimination of microcystins by water processes – example from Sujelow Reservoir, Poland. *Water Research*, **39** (11), 2394-2406.

Kawamura S. (2000). “Design of Basic treatment process units”. In *Design and operation of water treatment facilities*. John Willey and Sons, Inc (Eds). Second Edition. USA.

Keijola A., Himberg K., Esala A., Sivonen K., Kiisvirata L. (1998). Removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot plant experiments. *Toxicology Assessment*, **3**, 643-656.

Kiuru H. (2001). Development of dissolved air flotation technology from the first generation to the newest (third) one (DAF in turbulent flow conditions). *Water Science and Technology*, **43** (8), 1-7.

Koether M., Deutschman J., Vanloon G. (1997). Low-cost polymeric aluminium coagulant. *Journal of Environmental Engineering*, **123**, 859–864.

Lam A., Prepas E., Spink D., Hrudehy S. (1995). Chemical control of hepatotoxic phytoplankton *blooms*: implications for human health. *Water Research*, **29** (8), 1845-1854.

Lambert T., Holmes C., Hrudehy S. (1996). Adsorption of Microcystin-LR by activated carbon and removal in full scale water treatment. *Water Research*, **30** (6), 1411-1422.

Lee N., Amy G., Lozise J. (2005). Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration. *Desalination*, **178**, 85-93.

Lee J., Ha K., Zoh K. (2009). Characteristics of trihalomethane (THM) producing and associated health risk assessment in swimming pool waters treated with different disinfection methods. *Science of the Total Environment*, **407**, 1990-1997.

Lee W. e Westerhoff P. (2009). Formation of organic chloramines during water disinfection – chlorination versus chloramination. *Water Research* **43**, 2233-2239.

Liikanen R., Kiuru H., Peuravuori J., Nyström M. (2005). Nanofiltration flux, fouling and retention in filtering dilute model waters. *Desalination*, **175**, 97-109.

Lin Y., Chinag P., Chang E.E. (2007). Removal of small trihalomethanes precursors from aqueous solution by nanofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, pp. 20 - 29.

Lorenzen C. (1967) Determination of chlorophyll and pheo-pigments spectrophotometry equations. *Limnology and Oceanography*, **12** (2), 343-346.

Macfarlane A., Prestidge R., Farid M., Chen J. (2009). Dissolved air flotation: A novel approach to recovery of organosolv lignin. *Chemical Engineering Journal*, **148** (1), 15-19.

Magalhães V., Soares R., Azevedo S. (2001). Microcystin contamination in fish from the Jacarepaguá Lagoon (Rio de Janeiro, Brazil): ecological implication and human health risk. *Toxicon*, **39**, 1077-1085.

Magalhães V., Marinho M., Domingos P., Oliveira A., Costa S., Azevedo L., Azevedo S. (2003). Microcystins (cyanobacteria hepatotoxin) bioaccumulation in fish and crustaceans from Sepetiba Bay (Brasil, RJ). *Toxicon*, **42**, 289-295.

Malley J., Edzwald J. (1991). Concepts for dissolved-air flotation treatment of drinking waters. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **40** (1), 7-17.

Matilainen A., Lindqvist N., Korhonen S., Tuhkanen T. (2002) Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. *Environment International*, **28**, 2002, pp. 457 - 465.

Merel S., Lebot B., Clément M., Seux R., Thomas O. (2009). Ms identification of microcystin-LR chlorination by-products. *Chemosphere*, **74**, 832-839.

Meriluoto J., Spoof L. (2005a). SOP: Solid phase extraction of microcystins in water samples. SOP\_TOXIC\_AAU\_05F. In *TOXIC Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis*, edited by J. Meriluoto and G.A. Codd (Finlândia: Abo Akademic University Press).

Meriluoto, J. and Spoof, L. (2005b). SOP: Extraction of microcystins in biomass filtered on glass fibre filters or in freeze-dried cyanobacterial biomass. In *TOXIC Cyanobacterial Monitoring and Cyanotxin Analysis*. J. Meriluoto and G.A. Codd (Eds.), Finland. Abo Akademi University Press.

Meriluoto J., Spoof L. (2005c). Analysis of microcystins by high-performance liquid chromatography with photodiode-array detection. SOP\_TOXIC\_AAU\_06F. In *TOXIC Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis*, edited by J. Meriluoto and G.A. Codd (Finlândia: Abo Akademic University Press).

Metcalf & Eddy (2003). Advanced wastewater treatment. In *Wastewater Engineering. Treatment and reuse*. 4ª Edição. (Nova Iorque: McGraw-Hill International Editions).

Miao H., Tao W. (2009). The mechanisms of ozonation on cyanobacteria, its toxins removal. *Separation and Purification Technology*, **66**, 187-193.

Mouchet P., Bonnélye V. (1998). Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *AQUA*, **47** (3), 124-141.

Mur L., Skulberg O., Utkiles H. (1999). Cyanobacteria in the environment. In *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Consequences, Monitoring and Management*. 1ª Edição. World Health Organization, editado por I. Chorus e J. Bartram (Londres: E and FN SPON).

Newcombe G. (2002). Removal of algal toxins from drinking water using ozone and GAC. American Water Works Association, Denver, Colo.

Newcombe G., Nicholson B. (2002). Treatment options for the saxitoxins class of cyanotoxins. *Water Science and Technology: Water Supply*, **2** (5-6), 271-275.

Nicholson B., Rositano J., Burch M. (1994). Destruction of cyanobacterial peptide hepatotoxins by chlorine and chloramines. *Water Research*, **28** (6), 1297-1303.

Nozaic D., Freese S., Thompson P. (2001). Longterm experience in the use of polymeric coagulants at Umgeni Water. *Water Science and Technology: Water Supply*, **1** (1), 43-50.

Onstad G., Strauch S., Meriluoto J., Codd G., Von Gunten U. (2007). Selective oxidation of key functional groups in cyanotoxins during drinking water ozonation. *Environmental Science and Technology*, **41**, 4397-4404.

Owen D.M., Amy G.L., Chowdhury Z.K., Paode R., McCoy G., Viscosil, K. (1995). NOM characterization and treatability. *Journal of American Water Works Association*, **87**, pp. 46 - 63.

Peleka E., Matis K. (2008). Application of flotation as a pretreatment process during desalination. *Desalination*, **222**, 1-8.

Pernitsky D., Edzwald J. (2006). Selection of alum and polyaluminium coagulants: principles and applications. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, **55** (2), 121-141.

Pinho M., Minhalma M., Rosa M., Taborda F. (2000). Integration of flotation/ultrafiltration for treatment of bleached pulp effluent. *Pulp & Paper Canada*, **101**, 4, 2000, pp. 50-54.

Pouria S., Andrade A., Barbosa J., Cavalcanti R., Barreto V., Ward C., Preiser W., Poon G., Neild G., Codd G. (1998). Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. *The Lancet*, **352**, 21-26.

Ribau Teixeira M. (2005). *Development of Flotation and Nanofiltration Technologies to Remove Cyanobacteria and Cyanotoxins in Drinking Water Treatment*. Faro: Universidade do Algarve. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor.

Ribau Teixeira M., Rosa M. (2005). Microcystins removal by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, **46**, 192-201.

Ribau Teixeira M., Rosa M. (2006a). Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: the key operating conditions. *Separation and Purification Technology*, **52**, 84-94.

Ribau Teixeira M., Rosa M. (2006b). Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M.aeruginosa* and associated microcystins removal. *Water Research*, **40**, 3612-3620.

Ribau Teixeira M., Rosa M. (2006c). Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration. *Water Research*, **40**, 2837-2846.

Ribau Teixeira M., Rosa M. (2007). Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa* Part II: the effect of water background organics. *Separation and Purification Technology* **53**, 126-134.

Rosa M., Campinas M., Soares S., Cecilio T. (2007). Alterações tecnológicas a implementar na linha de tratamento para cumprimento da nova legislação relativa à qualidade de água para consumo humano. *Tecnologia da Água*, 18-31.

Rositano J., Nicholson B. (1994). Water treatment techniques for removal of cyanobacterial toxins from water. Australian Centre for Water Quality Research, Salisbury, South Australia, 55 pp.

Rositano J., Nicholson B., Pieronne P. (1998). Destruction of cyanobacterial toxins by ozone. *Ozone Science & Engineering* **20**, 223-238.

Rositano J., Newcombe G., Nicholson B., Sztajn bok P. (2001). Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Water Research*, **35** (1), 23-32.

Satterfield, Z.(2005). Jar testing. *Tech Brief*, **5** (1), 1-4. Publicado por The National Environmental Services Center, West Virginia University.

Sawyer C., McCarty P., Parkin G. (1994). Chemistry for Environmental Engineering. 4ª Edição. McGraw-Hill International Editions. New York, USA.

Serrão Sousa V., Lucas H., Ribau Teixeira M. (2010). Coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido na remoção de matéria orgânica natural. 10º Congresso da Água. Alvor, Algarve.

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**, 375-385.

Schofield T. (2001). Dissolved air flotation in drinking water production. *Water Science and Technology*, **43** (8), 9–18.

Shen X., Lam P., Shaw G., Wickramasinghe W. (2002). Genotoxicity investigation of a cyanobacterial toxin, cylindrospermopsin. *Toxicon*, **40**, 1499-1501.

Sivonen K., Jones G. (1999). Cyanobacterial Toxins. In *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Consequences, Monitoring and Management*. 1ª Edição. World Health Organization, editado por I. Chorus e J. Bartram (Londres: E and FN SPON) pp 41-81.

Smith J., Haney J. (2006). Foodweb transfer, accumulation, and depuration of microcystins, a cyanobacterial toxin, in pumpkinseed sunfish (*Leopomis gibbosus*). *Toxicon*, **48** (5), 580-589.

Spoof L., Vesterkvist P., Lindholm T., Meriluoto J. (2003). Screening for cyanobacterial hepatoxins, microcystins and nodularin in environmental water samples by reversed-phase liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1020**, 105-119.

Spoof L. (2005). Microcystins and nodularins. In *Toxic: Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis*. 1ª Edição. Åbo Akademi University Press, editado por J. Meriluoto e G.A. Codd (Åbo, Finlândia).

Svrcek C., Smith D. (2004). Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. *Journal of Environmental Engineering Science*, **3**, 155-185.

Thacker N., Kaur P., Rudra A. (2002). Trihalomethane formation potential and concentration changes during water treatment at Mumbai (India). *Environmental Monitoring and Assessment*, **73**, pp. 253 - 262.

Vasconcelos V. (1995). Uptake and depuration of the heptapeptide toxin microcystin-LR in *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*, **32**, 227-237.

Vasconcelos V. (1999). Cyanobacterias in Portugal, effects on aquatic animals and risk for human health. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, **32**, 249-254.

Vlăski A., Van Breemen A., Alaerts G. (1996). Optimisation of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **45** (5), 252–261.

Whitton B., Potts M., (eds) (2000). Introduction to the Cyanobacteria. In *The Ecology of Cyanobacteria. Their diversity in time and space*. 1ª Edição. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp 1-11.

World Health Organization (WHO) (1998). *Guidelines for Drinking-water Quality*. 2ª edição, *Addendum to Volume 2, Health Criteria and Other Supporting Information*. Geneve, Switzerland.

World Health Organization (WHO) (2008). *Guidelines for drinking-water quality vol.1 - Recommendations*. 3ª Edição. Geneve, Switzerland.

Yan Y., Jameson J. (2004). Application of the Jameson Cell technology for algae and phosphorus removal from maturation ponds. *International Journal of Mineral Processing*, **73** (1), 23-28.

## **ANEXOS**

## **ANEXO A. TRABALHOS CIENTÍFICOS ORIGINADOS PELA PRESENTE DISSERTAÇÃO**

ANEXO A.1. Investigating dissolved air flotation performance  
with cyanobacterial cells and filaments

ANEXO A.2. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas por  
flotação e nanofiltração em águas para consumo humano de baixo SUVA

