UNIVERSIDADE DO ALGARVE

FACULDADE DE CIÊNCIAS DO MAR E DO AMBIENTE

REMOVAL OF CYANOBACTERIA AND CYANOTOXINS FROM DRINKING WATER BY POWDERED ACTIVATED CARBON ADSORPTION/ULTRAFILTRATION

(Tese para a obtenção do grau de doutor no ramo de Ciências e Tecnologias do Ambiente, especialidade de Tecnologias do Ambiente)

MARIA MARGARIDA PÁSCOA CAMPINAS

Orientadora: Doutora Maria João Filipe Rosa
Co-orientadora: Doutora Maria Margarida da Cruz Godinho Ribau Teixeira

Constituição do Júri:
Presidente: Reitor da Universidade do Algarve
Vogais: Doutora Maria Norberta Neves Correia de Pinho
Doutor José António Gomes Ferreira Menaia
Doutora Maria João Filipe Rosa
Doutora Marília Clemente Velez Mateus
Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca
Doutora Maria Margarida da Cruz Godinho Ribau Teixeira

FARO
2009

UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu

Ciência.Inovação 2010
Programa Operacional Ciência e Inovação 2010
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

Co-financiamento do POCI 2010 e do FSE

“Humanity needs practical men, who get the most out of their work, and, without forgetting the general good, safeguard their own interests. But humanity also needs dreamers, for whom the disinterested development of an enterprise is so captivating that it becomes impossible for them to devote their care to their own material profit”.

Marie Curie

Para o Nuno e os meus pais

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Doutora Maria João Rosa, pela sua orientação, frutuosas sugestões e críticas construtivas necessárias para a realização desta tese. Gostaria ainda de reconhecer o seu papel essencial como fonte de inspiração, estímulo e de crescimento científico ao longo do nosso percurso em comum.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento do meu trabalho através da Bolsa de Doutoramento BD/10356/2002.

À minha co-orientadora, Doutora Margarida Ribau Teixeira, pela correcção da tese e pelas suas úteis sugestões e críticas.

À empresa Águas do Algarve (AdA S.A.), especialmente da equipa da DOA e do pessoal dos laboratórios por terem contribuído para a realização desta tese, através dos projectos de investigação, do relacionamento amigável e fornecimento das amostras de águas, coagulantes e carvão activado sempre que necessário.

Às minhas colegas de laboratório pela partilha de conhecimentos e experiências, úteis discussões e pela sua colaboração quando necessário.

Aos meus amigos, especialmente aos meus colegas de almoço. Vocês são uma força da natureza e foram (e são) sempre uma fonte diária de apoio e motivação. Ao Zé e Nuno pela preciosa ajuda na montagem da instalação UF no laboratório.

Aos meus pais, pelo apoio e carinho demonstrado ao longo destes anos.

Ao Nuno, um agradecimento muito especial pelo seu amor, apoio incondicional e incentivo (que foram especialmente importantes nos momentos mais difíceis), pela sua presença constante e por dar um particular significado a todo este percurso.

Muito obrigada a todos!

Margarida Campinas

Removal of cyanobacteria and cyanotoxins from drinking water by powdered activated carbon adsorption/ultrafiltration

ABSTRACT

PAC/UF was investigated to remove the cyanobacterium *Microcysis aeruginosa* and microcystins, focusing on toxins adsorption onto PAC and the combined effect of the water organic and inorganic matrices, the cells removal and lysis by UF, and PAC contribution to membrane fouling control and microcystins removal by PAC/UF.

The fine-grade mesoporous PAC presented high capacity and fast kinetics for microcystins adsorption from ultrapure-water. In model and natural waters, NOM size governed microcystins-NOM competition, and inorganics contribution was crucial. Main competitor was NOM of closer size, hindering microcystins adsorption through a pore-blocking mechanism. Ionic strength induced the competition of larger compounds and diminished the competition of similar-sized compounds. Kinetic models confirmed the competing mechanisms proposed based on kinetic and isotherm data.

UF ensured absolute removal of *M. aeruginosa* single-cells, although lysis was detected, particularly with cell ageing. However, AOM-driven microcystins rejection attenuated/avoided the permeate degradation. While not affecting the reversible fouling, PAC improved the permeate quality and membrane irreversible-fouling, minimising the chemical cleaning. The worst flux impairment was associated to polysaccharide-like AOM in background inorganics, for which PAC was apparently ineffective.

PAC/UF performed better than PAC+C/F/S. For the usual concentrations of dissolved microcystins in natural waters, 10-15 mgPAC/L achieved the WHO guideline-value.

Key-Words: PAC adsorption, ultrafiltration, cyanobacteria, microcystins, NOM, drinking water.

NOME: Maria Margarida Páscoa Campinas
FACULDADE: Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente
ORIENTADOR: Doutora Maria João Rosa
CO-ORIENTADOR: Doutora Margarida Ribau Teixeira
DATA: 27 de Novembro de 2008

TÍTULO DA TESE:

Processo integrado de adsorção em carvão activado em pó e ultrafiltração para remoção de cianobactérias e cianotoxinas em água para consumo humano.

RESUMO

Investigou-se a remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas por PAC/UF, principalmente a adsorção das toxinas pelo carvão e o efeito da composição da água, a remoção e lise celular por ultrafiltração, e a contribuição do PAC no controlo da colmatação da membrana e remoção de microcistinas por PAC/UF.

O PAC revelou elevada capacidade e rápida adsorção de microcistinas em água pura. Em águas modelo e naturais, o tamanho da NOM determinou a competição microcistinas-NOM, sendo fundamental o efeito dos iões. Verificou-se maior competição de compostos idênticos, retardando a adsorção por bloqueio de poros. Os iões induziram a competição de compostos maiores e diminuíram a de semelhantes. Os modelos cinéticos confirmaram os mecanismos de competição.

UF removeu totalmente as células de *M. aeruginosa*, mas ocorreu lise especialmente das mais velhas. O material algogénico promoveu a rejeição de microcistinas, atenuando/evitando a degradação do permeado. PAC melhorou a qualidade do permeado e a colmatação irreversível da membrana, minimisando a limpeza química. O fluxo foi especialmente afectado por AOM polissacarídico (com iões), para o qual o PAC foi aparentemente ineficaz.

PAC/UF apresentou melhor desempenho que PAC+C/F/S e com 10-15 mgPAC/L atingiu-se o valor-guia da OMS, partindo de concentrações típicas de microcistinas em águas naturais.

Palavras-Chave: PAC, ultrafiltração, cianobactérias, microcistinas, NOM, água para consumo humano

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

ABBREVIATIONS

AHA	Aldrich humic acid
AOC	Assimilable organic matter
AOM	Algogenic organic matter
CF	Cross-flow
C/F/S	Coagulation/flocculation/sedimentation
CFV	Cross flow velocity
CSTR	Continuous stirred tank reactor
C_0	Initial concentration
Chl-a	Clorophyll-a
CP	Concentration polarization
CYN	Cylindrospermopsin
DAF	Dissolved air flotation
DE	Dead-end
DI	Deionised water
DOC	Dissolved organic carbon
DOM	Dissolved organic matter
EC	Electric conductivity
EOM	Extracellular organic matter
Extra MC-LReq	Extracellular microcystin-LR equivalents
FBR	Floc blanket reactor
FT	Feed Tank
GAC	Granular activated carbon
HF	Hollow-fibre
HPLC	High performance liquid chromatography
HPSEC	Size exclusion chromatography
HRT	Hydraulic retention time
Intra MC-LReq	Intracellular microcystin-LR equivalents
IOM	Intracellular organic matter
IS	Ionic strength
LD_{50}	Lethal dose (50%)
M	Month
MC	Microcystin

MC-LA	Microcystin-LA
MC-LF	Microcystin-LF
MC-LR	Microcystin-LR
$MC\text{-}LR_{eq}$	Microcystin-LR equivalents
MC-LW	Microcystin-LW
MC-LY	Microcystin-LY
MIB	Methylisoborneol
MW	Molecular weight
MWCO	Molecular weight cut-off
NF	Nanofiltration
NOM	Natural organic matter
PAC	Powdered activated carbon
PAC/UF	Powdered activated carbon adsorption/ultrafiltration
PDA	Photo diode array
PFR	Plug flow reactor
pH_{zc}	pH of zero charge
PSS	Polystyrene sulphonate standards
RT	Recirculating tank
SA	Salicylic acid
SUVA	Specific ultraviolet absorbance
TA	Tannic acid
TCE	Trichloroethylene
TCW	Tavira´s clarified water
THM	Trihalomethanes
TMP	Transmembrane pressure
TOC	Total organic carbon
TOW	Tavira´s ozonated water
UF	Ultrafiltration
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization
WRR	Water recovery rate
WTP	Water treatment plant

SYMBOLS

b	Langmuir energy of adsorption parameter
Bt	Boyd values
C/C_0	Normalised concentration
C_e	Equilibrium aqueous concentration
h	Initial adsorption rate
J_1	Pure water flux after backwashing
J_0	Initial pure water flux
J/J_0	Normalised flux
K	Freundlich unity-capacity parameter
k_1	Equilibrium rate constant
k_i	Intraparticle diffusion rate constant
n	Freundlich site-energy distribution parameter
Q_{max}	Langmuir maximum capacity parameter
q_t	Surface concentration at a specific time
q_e	Surface concentration at equilibrium

UNIVERSIDADE DO ALGARVE

FACULDADE DE CIÊNCIAS DO MAR E DO AMBIENTE

REMOVAL OF CYANOBACTERIA AND CYANOTOXINS FROM DRINKING WATER BY POWDERED ACTIVATED CARBON ADSORPTION/ULTRAFILTRATION

(Tese para a obtenção do grau de doutor no ramo de Ciências e Tecnologias do Ambiente, especialidade de Tecnologias do Ambiente)

MARIA MARGARIDA PÁSCOA CAMPINAS

Orientadora: Doutora Maria João Filipe Rosa
Co-orientadora: Doutora Maria Margarida da Cruz Godinho Ribau Teixeira

Constituição do Júri:
Presidente: Reitor da Universidade do Algarve
Vogais: Doutora Maria Norberta Neves Correia de Pinho
Doutor José António Gomes Ferreira Menaia
Doutora Maria João Filipe Rosa
Doutora Marília Clemente Velez Mateus
Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca
Doutora Maria Margarida da Cruz Godinho Ribau Teixeira

FARO
2009

UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu

Ciência.Inovação 2010 Programa Operacional Ciência e Inovação 2010
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

Co-financiamento do POCI 2010 e do FSE

“Humanity needs practical men, who get the most out of their work, and, without forgetting the general good, safeguard their own interests. But humanity also needs dreamers, for whom the disinterested development of an enterprise is so captivating that it becomes impossible for them to devote their care to their own material profit”.

Marie Curie

Para o Nuno e os meus pais

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Doutora Maria João Rosa, pela sua orientação, frutuosas sugestões e críticas construtivas necessárias para a realização desta tese. Gostaria ainda de reconhecer o seu papel essencial como fonte de inspiração, estímulo e de crescimento científico ao longo do nosso percurso em comum.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo financiamento do meu trabalho através da Bolsa de Doutoramento BD/10356/2002.

À minha co-orientadora, Doutora Margarida Ribau Teixeira, pela correcção da tese e pelas suas úteis sugestões e críticas.

À empresa Águas do Algarve (AdA S.A.), especialmente da equipa da DOA e do pessoal dos laboratórios por terem contribuído para a realização desta tese, através dos projectos de investigação, do relacionamento amigável e fornecimento das amostras de águas, coagulantes e carvão activado sempre que necessário.

Às minhas colegas de laboratório pela partilha de conhecimentos e experiências, úteis discussões e pela sua colaboração quando necessário.

Aos meus amigos, especialmente aos meus colegas de almoço. Vocês são uma força da natureza e foram (e são) sempre uma fonte diária de apoio e motivação. Ao Zé e Nuno pela preciosa ajuda na montagem da instalação UF no laboratório.

Aos meus pais, pelo apoio e carinho demonstrado ao longo destes anos.

Ao Nuno, um agradecimento muito especial pelo seu amor, apoio incondicional e incentivo (que foram especialmente importantes nos momentos mais difíceis), pela sua presença constante e por dar um particular significado a todo este percurso.

Muito obrigada a todos!

Margarida Campinas

Removal of cyanobacteria and cyanotoxins from drinking water by powdered activated carbon adsorption/ultrafiltration

ABSTRACT

PAC/UF was investigated to remove the cyanobacterium *Microcysis aeruginosa* and microcystins, focusing on toxins adsorption onto PAC and the combined effect of the water organic and inorganic matrices, the cells removal and lysis by UF, and PAC contribution to membrane fouling control and microcystins removal by PAC/UF.

The fine-grade mesoporous PAC presented high capacity and fast kinetics for microcystins adsorption from ultrapure-water. In model and natural waters, NOM size governed microcystins-NOM competition, and inorganics contribution was crucial. Main competitor was NOM of closer size, hindering microcystins adsorption through a pore-blocking mechanism. Ionic strength induced the competition of larger compounds and diminished the competition of similar-sized compounds. Kinetic models confirmed the competing mechanisms proposed based on kinetic and isotherm data.

UF ensured absolute removal of *M. aeruginosa* single-cells, although lysis was detected, particularly with cell ageing. However, AOM-driven microcystins rejection attenuated/avoided the permeate degradation. While not affecting the reversible fouling, PAC improved the permeate quality and membrane irreversible-fouling, minimising the chemical cleaning. The worst flux impairment was associated to polysaccharide-like AOM in background inorganics, for which PAC was apparently ineffective.

PAC/UF performed better than PAC+C/F/S. For the usual concentrations of dissolved microcystins in natural waters, 10-15 mgPAC/L achieved the WHO guideline-value.

Key-Words: PAC adsorption, ultrafiltration, cyanobacteria, microcystins, NOM, drinking water.

NOME: Maria Margarida Páscoa Campinas
FACULDADE: Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente
ORIENTADOR: Doutora Maria João Rosa
CO-ORIENTADOR: Doutora Margarida Ribau Teixeira
DATA: 27 de Novembro de 2008

TÍTULO DA TESE:

Processo integrado de adsorção em carvão activado em pó e ultrafiltração para remoção de cianobactérias e cianotoxinas em água para consumo humano.

RESUMO

Investigou-se a remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas por PAC/UF, principalmente a adsorção das toxinas pelo carvão e o efeito da composição da água, a remoção e lise celular por ultrafiltração, e a contribuição do PAC no controlo da colmatação da membrana e remoção de microcistinas por PAC/UF.

O PAC revelou elevada capacidade e rápida adsorção de microcistinas em água pura. Em águas modelo e naturais, o tamanho da NOM determinou a competição microcistinas-NOM, sendo fundamental o efeito dos iões. Verificou-se maior competição de compostos idênticos, retardando a adsorção por bloqueio de poros. Os iões induziram a competição de compostos maiores e diminuíram a de semelhantes. Os modelos cinéticos confirmaram os mecanismos de competição.

UF removeu totalmente as células de *M. aeruginosa*, mas ocorreu lise especialmente das mais velhas. O material algogénico promoveu a rejeição de microcistinas, atenuando/evitando a degradação do permeado. PAC melhorou a qualidade do permeado e a colmatação irreversível da membrana, minimisando a limpeza química. O fluxo foi especialmente afectado por AOM polissacarídico (com iões), para o qual o PAC foi aparentemente ineficaz.

PAC/UF apresentou melhor desempenho que PAC+C/F/S e com 10-15 mgPAC/L atingiu-se o valor-guia da OMS, partindo de concentrações típicas de microcistinas em águas naturais.

Palavras-Chave: PAC, ultrafiltração, cianobactérias, microcistinas, NOM, água para consumo humano

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

ABBREVIATIONS

AHA	Aldrich humic acid
AOC	Assimilable organic matter
AOM	Algogenic organic matter
CF	Cross-flow
C/F/S	Coagulation/flocculation/sedimentation
CFV	Cross flow velocity
CSTR	Continuous stirred tank reactor
C_0	Initial concentration
Chl-a	Clorophyll-a
CP	Concentration polarization
CYN	Cylindrospermopsin
DAF	Dissolved air flotation
DE	Dead-end
DI	Deionised water
DOC	Dissolved organic carbon
DOM	Dissolved organic matter
EC	Electric conductivity
EOM	Extracellular organic matter
Extra MC-LReq	Extracellular microcystin-LR equivalents
FBR	Floc blanket reactor
FT	Feed Tank
GAC	Granular activated carbon
HF	Hollow-fibre
HPLC	High performance liquid chromatography
HPSEC	Size exclusion chromatography
HRT	Hydraulic retention time
Intra MC-LReq	Intracellular microcystin-LR equivalents
IOM	Intracellular organic matter
IS	Ionic strength
LD_{50}	Lethal dose (50%)
M	Month
MC	Microcystin

MC-LA	Microcystin-LA
MC-LF	Microcystin-LF
MC-LR	Microcystin-LR
$MC\text{-}LR_{eq}$	Microcystin-LR equivalents
MC-LW	Microcystin-LW
MC-LY	Microcystin-LY
MIB	Methylisoborneol
MW	Molecular weight
MWCO	Molecular weight cut-off
NF	Nanofiltration
NOM	Natural organic matter
PAC	Powdered activated carbon
PAC/UF	Powdered activated carbon adsorption/ultrafiltration
PDA	Photo diode array
PFR	Plug flow reactor
pH_{zc}	pH of zero charge
PSS	Polystyrene sulphonate standards
RT	Recirculating tank
SA	Salicylic acid
SUVA	Specific ultraviolet absorbance
TA	Tannic acid
TCE	Trichloroethylene
TCW	Tavira´s clarified water
THM	Trihalomethanes
TMP	Transmembrane pressure
TOC	Total organic carbon
TOW	Tavira´s ozonated water
UF	Ultrafiltration
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization
WRR	Water recovery rate
WTP	Water treatment plant

SYMBOLS

b	Langmuir energy of adsorption parameter
Bt	Boyd values
C/C_0	Normalised concentration
C_e	Equilibrium aqueous concentration
h	Initial adsorption rate
J_1	Pure water flux after backwashing
J_0	Initial pure water flux
J/J_0	Normalised flux
K	Freundlich unity-capacity parameter
k_1	Equilibrium rate constant
k_i	Intraparticle diffusion rate constant
n	Freundlich site-energy distribution parameter
Q_{max}	Langmuir maximum capacity parameter
q_t	Surface concentration at a specific time
q_e	Surface concentration at equilibrium