

Universidade do Algarve
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Nanofiltração à escala laboratorial na remoção de cianotoxinas

Mónica Alexandra Sares Ferreira

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve para a obtenção do grau de Mestre do Mestrado integrado em Engenharia do Ambiente na área de Tecnologias Ambientais

Faro
Maio de 2010

Universidade do Algarve
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Nanofiltração à escala laboratorial na remoção de cianotoxinas

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve para a obtenção do grau de Mestre do Mestrado integrado em Engenharia do Ambiente na área de Tecnologias Ambientais

Elaborado por: **Mónica Ferreira**

Orientado por: **Doutora Margarida Ribau Teixeira**

Faro, Maio de 2010



O conteúdo deste Trabalho é da exclusiva responsabilidade da autora

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível graças ao contributo de muitas pessoas a quem quero prestar o meu reconhecido agradecimento.

À minha orientadora, Professora Margarida Ribau Teixeira, agradeço a oportunidade que me deu em realizar este projecto, as horas dispensadas, os seus concelhos e conhecimentos transmitidos;

À Águas do Algarve, S. A., em especial a Eng. Helena Lucas e ao Eng. Rui Sancho, agradeço por terem possibilitado a realização de um estágio e terem contribuído para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao laboratório de Tecnologias Ambientais da Universidade do Algarve, um especial agradecimento por me terem acolhido e por toda a ajuda que me prestaram.

A todos os meus amigos, colegas, obrigada por todo o apoio, compreensão, ajuda, momentos de alegria e trabalho que compartilhámos;

Aos meus Pais e irmã por tudo. Sem vocês nunca chegaria onde cheguei. **Muito obrigada.**

Resumo

A presença de cianobactérias na massa de água altera o equilíbrio ecológico dos ecossistemas aquáticos, dando origem à formação de compostos que contribuem para o desenvolvimento de gosto e odor na água, para além de produzirem cianotoxinas que representam um elevado risco para a saúde pública (Sivonen & Jones, 1999). De modo a diminuir este risco, a concentração de cianotoxinas na água deve ser minimizada ou até mesmo eliminada. É de aceitação geral que a nanofiltração é uma opção eficaz na remoção de cianobactérias e cianotoxinas na água para consumo humano.

Este estudo é uma continuidade do trabalho de Ribau Teixeira, (2005). Assim com este trabalho pretende-se demonstrar a eficiência da nanofiltração na remoção de microcistina-LR dissolvida em águas naturais ao longo do tempo de operação (durante 100h) à escala laboratorial, já que as membranas perdem eficiência com o tempo de operação. Pretende-se ainda simular a operação normal de uma etapa de tratamento de uma Estação de Tratamento de Águas em situações de *blooms* de cianobactérias. Os resultados obtidos evidenciam que a remoção destas toxinas mantêm-se elevada, com remoções na ordem dos 95 a 99%, e sem perda da qualidade de permeado ao fim das 100h de operação, nem diminuição significativa de fluxo permeado. Os valores obtidos no permeado para a microcistina-LR encontram-se abaixo do limite imposto pela OMS de 1 µg/l, e os baixos valores de matéria orgânica natural no permeado evidenciam o baixo potencial para formação dos subprodutos da desinfecção. Desta forma, a inclusão da nanofiltração no processo de tratamento das águas para consumo humano seria uma medida eficaz na redução do risco associado à presença das cianotoxinas nestas águas.

Palavras-chave: Nanofiltração; cianobactérias, cianotoxinas; *Microcystis aeruginosa*; água para consumo humano

Abstract

The presence of cyanobacteria in water changes the ecological balance in water ecosystems, giving origin to compound formation that contribute to the development of odour and taste in water and also by producing cyanotoxines that represent a high risk to public health (Sivonen & Jones, 1999). To decrease this risk, cyanotoxines must be minimized or even eliminated in water. It's communally accepted that nanofiltration is an effective option in eliminating cyanobacteria and cyanotoxines from water used for consume.

The aim of this study is to continue the work already developed by Ribau Teixeira (2005). Therefore, with this work we intend to demonstrate the efficiency of nanofiltration in removing microcistins dissolved in natural water during its operation (for 100 h) in laboratorial scale, because membranes lose efficiency in time. We also intend to simulate the normal operation in a water treatment plant in situations of cyanobacteria bloom. The results shows that the removals of toxins are kept high, with the removal of 95 to 99% and without the lost in permeate quality or permeate flow. The values obtained in permeate for microcystin-LR are below the drinking water guideline value of 1 µg/l MC-LR adopted by World Health Organization and the low values of natural organic matter in the permeate show the low potential in disinfection by-products formation. This shows that including nanofiltration in the drinking water treatment purpose would be an effective measure in reducing the risk associated to cyanobacteria in these waters.

Keywords: Nanofiltration; cyanobacteria; cyanotoxins; *Microcystis aeruginosa*; drinking water.

Índice

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO.....	IV
ABSTRACT	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE QUADROS	XI
SÍMBOLOGIAS E NOTAÇÕES.....	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO	1
1.2. OBJECTIVO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. GESTÃO DAS ÁGUAS DO ALGARVE	4
2.1.2. <i>Estação de Tratamento de Água de Alcantarilha</i>	5
2.2. MEMBRANAS	7
2.2.1. <i>Características das membranas de nanofiltração</i>	9
2.2.1.1. <i>Vantagens e desvantagens da nanofiltração</i>	11
2.2.2. <i>Configurações Modulares</i>	13
2.3. CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS	15
2.3.1. <i>Cianobactérias</i>	15
2.3.2. <i>Cianotoxinas</i>	17
2.3.3. <i>Efeitos sobre a saúde</i>	19
2.4. TECNOLOGIAS NA REMOÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS NA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	21
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. INSTALAÇÃO LABORATORIAL	26
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	28
3.3. DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS	30
3.3.1. <i>Descrição do procedimentos dos ensaios</i>	30
3.3.2. <i>Descrição dos ensaios à escala laboratorial</i>	32
3.3.3. <i>Métodos analíticos</i>	34
3.3.4. <i>Procedimento da extracção e análise das MC-LR</i>	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	37
4.1.1. <i>Permeabilidade hidráulica</i>	37
4.1.2. <i>Cut-off molecular</i>	38
4.2. ENSAIOS	40
4.2.1 <i>Caracterização das águas naturais</i>	40
4.2.2. <i>Desempenho da membrana</i>	41
4.2.3. <i>Qualidade da água</i>	44
4.2.4. <i>Concentração de MC-LR</i>	57
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

ANEXOS	72
ANEXO I. RESUMO DA COMUNICAÇÃO ORAL	73
ANEXO II. CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	75
ANEXO III. ENSAIOS	78

Índice de Figuras

FIGURA 1. ESQUEMA DE TRATAMENTO DA ETA DE ALCANTARILHA (ADAPTADO DE LUCAS <i>ET AL.</i> , 2001).....	5
FIGURA 2. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UMA MEMBRANA (ADAPTADO DE APTEL & BUCKLEY, 1996).....	7
FIGURA 3. OPERAÇÕES EM FLUXO FRONTAL E TANGENCIAL (ADAPTADO DE SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001).....	7
FIGURA 4. DIMENSÕES DOS PRINCIPAIS COMPONENTES MICROSCÓPICOS E MOLECULARES PRESENTES EM ÁGUAS NATURAIS E TIPOS DE MEMBRANAS UTILIZÁVEIS PARA A SUA SEPARAÇÃO (ADAPTADO DE AMORIM, 2007).....	9
FIGURA 5. MÓDULO PLANO (SCHÄFER, 2005).....	14
FIGURA 6. MÓDULO ENROLADO EM ESPIRAL (SCHÄFER, 2005).....	14
FIGURA 7. ESTRUTURA GERAL DAS MICROCISTINAS (MERILUOTO, 1997).....	18
FIGURA 8. INSTALAÇÃO LAB-UNIT M20 DA DSS.....	26
FIGURA 9. O TANQUE DE ALIMENTAÇÃO 1 COM 16L (A) E A LIGAÇÃO COM O TANQUE DE ALIMENTAÇÃO 2 (B).....	27
FIGURA 10. MANÓMETROS(A) E MEMBRANA NO MÓDULO PLATE-AND- FRAME (B).....	27
FIGURA 11. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO EM RECIRCULAÇÃO TOTAL DA NF À ESCALA LABORATORIAL.....	30
FIGURA 12. CULTURAS DE MICROCYSTINAS AERUGINOSA.....	35
FIGURA 13. DETERMINAÇÃO DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA (NF99, 21°C).....	37
FIGURA 14. REJEIÇÃO VERSUS SOLUTOS COM DIFERENTES PESOS MOLECULARES.....	39
FIGURA 15. FLUXO PERMEADO DA ÁGUA DECANTADA NAS 100H DE OPERAÇÃO (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	42
FIGURA 16. FLUXO PERMEADO DA ÁGUA OZONIZADA NAS 100H DE OPERAÇÃO (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	42
FIGURA 17. FLUXO PERMEADO NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA COM MC-LR, NAS 100H DE OPERAÇÃO (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	43
FIGURA 18. FLUXO PERMEADO NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA COM MC-LR ,NAS 100H DE OPERAÇÃO (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	43
FIGURA 19. VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE DO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	44
FIGURA 20. VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE DO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	44

FIGURA 21. VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	45
FIGURA 22. VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	46
FIGURA 23. VARIAÇÃO DO DOC NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	47
FIGURA 24. VARIAÇÃO DO DOC NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	48
FIGURA 25. VARIAÇÃO DA DOC NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	48
FIGURA 26. VARIAÇÃO DA DOC NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	49
FIGURA 27. VARIAÇÃO DO UV_{254NM} NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	50
FIGURA 28. VARIAÇÃO DO UV_{254NM} NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	50
FIGURA 29. VARIAÇÃO DO UV_{254NM} NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	51
FIGURA 30. VARIAÇÃO DO UV_{254NM} NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	51
FIGURA 31. VARIAÇÃO DA TURVAÇÃO NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	53
FIGURA 32. VARIAÇÃO DA TURVAÇÃO NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	53
FIGURA 33. VARIAÇÃO DA TURVAÇÃO NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	54
FIGURA 34. VARIAÇÃO DA TURVAÇÃO NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	54
FIGURA 35. VARIAÇÃO DO PH NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA (NF 99; 10 BAR; 21°C). 56	56
FIGURA 36. VARIAÇÃO DO PH NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA (NF 99; 10 BAR; 21 °C). 56	56
FIGURA 37. VARIAÇÃO DO PH NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	56
FIGURA 38. VARIAÇÃO DO PH NO ENSAIO DE ÁGUA OZONIZADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	57
FIGURA 39. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E REMOÇÃO DA MC-LR NO ENSAIO DE ÁGUA DECANTADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C).....	58

FIGURA 40. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E REMOÇÃO DA MC-LR NO ENSAIO DE
ÁGUA OZONIZADA COM MC-LR (NF 99; 10 BAR; 21°C)..... 58

Índice de Quadros

QUADRO 1. FORÇA MOTRIZ E RESPECTIVOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE MEMBRANAS (ADAPTADO DE TIMMER, 2001).....	8
QUADRO 2. POSSÍVEIS APLICAÇÕES DAS MEMBRANAS NANOFILTRAÇÃO EM VÁRIAS INDÚSTRIAS (ADAPTADO DE TIMMER, 2001).....	10
QUADRO 3. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS MÓDULOS DE MEMBRANAS (ADAPTADO DE STRATHMANN, 1989; ROSA, 1995).....	13
QUADRO 4. CONDIÇÕES ÓPTIMAS DE OPERAÇÃO DOS ENSAIOS.....	29
QUADRO 5. DESCRIÇÃO DO TIPO DE MARCA DA COLUNA E PRÉ-COLUNA UTILIZADA NA ANÁLISE DAS MC-LR.....	36
QUADRO 6. CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS NATURAIS.....	40
QUADRO 7. VALORES MAIS ELEVADOS DE SUVA OBSERVADOS NOS ENSAIOS	52

Simbologias e Notações

AdA	Águas do Algarve
AD	Água Decantada
AD+MC	Água decantada com adição de MC-LR
AO	Água Ozonizada
AO+MC	Água Ozonizada com adição de MC-LR
C	Coagulação
CAP	Carvão Activado em Pó
DAF	Flotação por Ar Dissolvido
DOC	Carbono Orgânico Dissolvido
ETA	Estação de Tratamento de Água
F	Floculação
HPLC-PDA	Cromatografia Líquida de Alta Precisão com detector de diodo-array
HPSEC	Cromatografia de Exclusão Molecular de Alta Precisão
MC	Microcistina
MC-LR	Microcistina-LR
MC-LY	Microcistina-LY
MC-LF	Microcistina-LF
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
NOM	Matéria Orgânica Natural
OI	Osmose Inversa
OMS	Organização Mundial de Saúde
PM	Peso Molecular
S	Sedimentação

SUVA	Absorvência específica a UV
UF	Ultrafiltração
ΔP	Pressão aplicada
C_b	Concentração da alimentação
C_p	Concentração do permeado
F	Coefficiente de rejeição aparente
J_v	Fluxo permeado
L_p	Permeabilidade hidráulica
μ	Viscosidade da água

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Os processos de separação por membranas são cada vez mais relevantes no tratamento de águas superficiais e subterrâneas. A diminuição da qualidade das águas superficiais e subterrâneas origina a necessidade do aumento da eficiência dos processos de tratamento. Numa Estação de Tratamento de Água (ETA) o tipo de tratamento depende da qualidade da água captada. A perspectiva actual já não visa apenas o cumprimento da legislação em vigor, mas também e com especial relevância, a qualidade da água e a salvaguarda da saúde pública (AdA, 2007). O sistema de tratamento numa ETA tem vindo a ser optimizado pela introdução de um conjunto de tecnologias inovadoras, designadas de não convencionais. A tecnologia de membranas, como a nanofiltração (NF), encontra-se dentro destas tecnologias não convencionais (Ribau Teixeira, 2001). A NF é um dos processos de separação por membranas que tem vindo a ganhar relevância devido às suas características. Este processo tem a capacidade de remover cianobactérias e cianotoxinas da água para consumo humano. A presença de cianobactérias na massa de água altera o equilíbrio ecológico dos ecossistemas aquáticos, dando origem à formação de compostos que contribuem para o desenvolvimento de gosto e odor na água (Sivonen & Jones, 1999). Para além de produzirem cianotoxinas que são responsáveis por lesões hepáticas, neurológicas e promotoras de tumores cancerígenos (Sivonen & Jones, 1999) e assim representam um elevado risco para a saúde pública. Por todo o mundo tem sido observado a presença de cianobactérias e cianotoxinas em reservatórios de água para consumo humano (Sivonen & Jones, 1999).

O tratamento de água convencional (coagulação (C) / floculação (F) / sedimentação (S), filtração e cloragem) foi reportado com ineficaz para remover as cianotoxinas (Hoffmann, 1976; Chow *et al.*, 1999; Hruday *et al.*, 1999). No entanto, estudos demonstram que a NF é uma barreira eficaz contra as microcistinas (cianotoxina) presentes na água potável. Segundo Ribau Teixeira & Rosa (2005), todas as variantes de microcistinas foram totalmente removidas pela NF (aproximadamente 97%).

Este estudo é uma continuação do trabalho desenvolvido por Ribau Teixeira, (2005) e em Ferreira, (2009). Enquadra-se numa primeira fase de um projecto de investigação científica que tem como objectivo a utilização da NF num contexto real (ETA de Alcantarilha), sendo este trabalho desenvolvido à escala laboratorial, em que todas as

questões serão analisadas para posteriormente passar-se para a escala piloto. Anteriormente já foi demonstrado em ensaios de concentração que a NF é uma tecnologia eficiente na remoção de cianotoxinas (Ribau Teixeira, 2005).

Na remoção de cianotoxinas a influência da presença da matéria orgânica natural (NOM) pode influenciar a remoção das toxinas. Assim há a necessidade de avaliar o desempenho da NF na remoção de cianotoxina e a influência da presença NOM durante longos períodos de operação e analisar como o tempo de operação poderá provocar alterações na eficiência da membrana.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projecto financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, PTDC/ECM/68323/2006 – NFPilotCYANO – "Avaliação do desempenho da nanofiltração e viabilidade económica na remoção de cianotoxinas em águas naturais, à escala piloto", do Programa PTDC – Programa Todos os Domínios Científicos a desenvolver na Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente.

Este trabalho originou uma comunicação oral intitulada de "Efeito do tempo de operação na remoção de microcistina por nanofiltração" apresentada no 1º Congresso Ibérico de Cianotoxinas no Porto, cujo resumo se encontra no anexo I.

1.2. Objectivo

O principal objectivo deste trabalho é remover cianotoxinas, à escala laboratório em ensaios de tempo e analisar a influência da presença da NOM. Os resultados permitirão serem utilizados à escala piloto, conforme previsto no projecto da FCT.

Assim, neste trabalho pretende-se avaliar à escala laboratorial o efeito do tempo (ensaios de colmatação) na remoção de cianotoxinas, de forma a transpor-se estes resultados para a escala piloto. Também se pretende avaliar a influência da NOM na remoção de microcistina-LR (MC-LR) e contribuir para o desenvolvimento desta tecnologia, assegurando a qualidade da água para consumo humano.

No decorrer deste trabalho foram efectuados ensaios de tempo (colmatação) com a duração de 100h, à escala laboratorial com água decantada e ozonizada proveniente da ETA de Alcantarilha. Com o intuito de se estudar dois pré-tratamentos e avaliar a

influência na remoção de cianotoxinas. Os ensaios de água decantada têm como pré-tratamento a pré-oxidação e C/F/S. O ensaios com água ozonizada têm como pré-tratamento a pré-oxidação e também serviram para simular a hipótese de substituir o sistema de operações, C/F/S e filtração pela NF.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. *Gestão das Águas do Algarve*

Em Agosto de 2000 foi criada a sociedade Águas do Algarve, S. A. (AdA) por fusão das sociedades Águas do Sotavento Algarvio, S. A., e Águas do Barlavento Algarvio, S. A., concessionárias dos sistemas multimunicipais de captação, tratamento e abastecimento de água, respectivamente, do Sotavento Algarvio e do Barlavento Algarvio.

A AdA faz a gestão global do ciclo urbano da água em "alta", incluindo o abastecimento de água com qualidade e segurança e a recolha, tratamento dos efluentes que serão posteriormente devolvidos ao ambiente sem comprometer a qualidade dos recursos hídricos e num quadro de sustentabilidade ambiental (AdA, 2005).

Actualmente a AdA abastece 95% da região prevendo que até 2010 atinja 98%. O abastecimento público de água no Barlavento Algarvio é assegurado pelas albufeiras do Funcho e Bravura e futuramente também pela barragem de Odelouca. No Sotavento a captação é efectuada pelas barragens de Odeleite e Beliche (AdA, 2007).

De forma a garantir o fornecimento de água contínua aos municípios do Algarve e com qualidade, a AdA possui quatro estações de tratamento de águas, a ETA de Alcantarilha, ETA de Tavira, ETA das Fontainhas e ETA de Beliche.

Para assegurar a qualidade da água que fornece, a Águas do Algarve, S.A, possui um laboratório constituído por duas unidades laboratoriais (implantadas na ETA de Tavira e ETA de Alcantarilha). O controlo da qualidade da água é feito de modo a cumprir a legislação nacional aplicável (D.L. nº 306/2007 de 27 de Agosto), e ainda as orientações da Organização Mundial de Saúde (OMS). O laboratório efectua diariamente análises a parâmetros físico-químicos, microbiológicos e biológicos. A monitorização dos diversos tipos de água abrange amostras colhidas nas ETAs e em diversos pontos ao longo do sistema de distribuição de água, num total de cerca de 250 pontos de colheita (AdA, 2007).

2.1.2. Estação de Tratamento de Água de Alcantarilha

A ETA de Alcantarilha, situada a cerca de 10 km de Silves, na localidade de Alcantarilha. A ETA tem uma capacidade máxima de produção de água potável de 259000 m³/dia, que corresponde a um caudal nominal de 3 m³/s, equivalente a uma população de 620 000 habitantes para o horizonte temporal de 2025. A água tratada nesta estação destina-se à distribuição em alta aos concelhos de Albufeira, Aljezur, Lagoa, Lagos, Monchique, Portimão, Loulé (Oeste), Silves e Vila do Bispo (AdA, 2007).

Actualmente a captação de água é efectuada a partir da albufeira do Funcho, futuramente, a ETA estará interligada também com a albufeira de Odelouca. Uma vez que a água da albufeira do Funcho é insuficiente, e a albufeira de Odelouca ainda está a ser construída, esta ETA é também aduzida água subterrânea proveniente do Aquífero Querença-Silves, através de captações disponibilizadas pelo Perímetro de Rega do Vale da Vila (AdA, 2005).

A ETA é constituída por três linhas de tratamento em paralelo que permitem dar maior flexibilidade ao tratamento, tendo em consideração a grande alteração de caudais a tratar devido ao carácter flutuante da população a servir (AdA, 2005). O esquema geral de tratamento foi seleccionado de modo a responder a situações adversas, no respeitante às características da água captada na origem, de forma a garantir a qualidade necessária para um abastecimento que é destinado ao consumo humano.

A ETA de Alcantarilha apresenta um tratamento convencional de mistura de água superficial e água subterrânea com pré-ozonização (Figura 1).

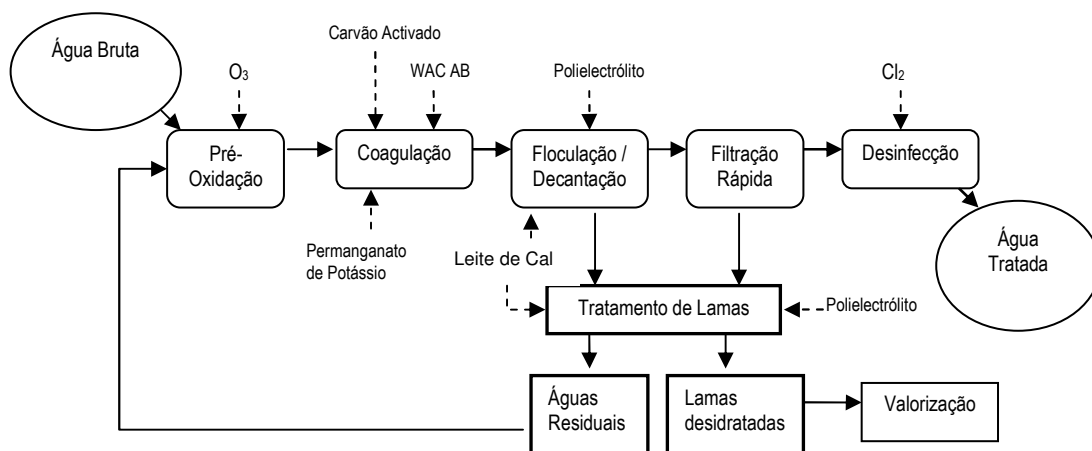


Figura 1. Esquema de tratamento da ETA de Alcantarilha (adaptado de Lucas *et al.*, 2001).

As águas residuais do processo de tratamento são totalmente recuperadas na ETA. As lamas resultantes do processo de tratamento seguem para o tanque de lamas, no edifício de desidratação de lamas, sendo assim condicionadas. As lamas são compactadas por desidratação mecânica (filtros prensa), sendo-lhes retirada a humidade em excesso que é reintroduzida no ciclo de tratamento da ETA, no canal de água bruta (AdA, 2007).

2.2. Membranas

A filtração por membranas é um processo físico de separação de partículas através de membranas semi-permeáveis, sintéticas ou porosas, (Figura 2), que separa duas fases e que restringe o transporte de várias espécies através dela, de um modo específico (Mulder, 1997).

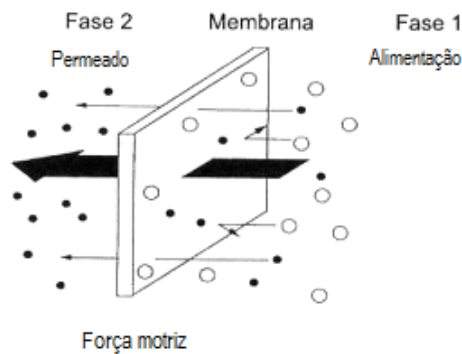


Figura 2. Esquema de funcionamento de uma membrana (adaptado de Aptel & Buckley, 1996)

O processo de separação por membranas é caracterizado pelo facto da corrente de alimentação ser dividida em duas correntes, a de concentrado e a de permeado, o que implica que a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação (produto). As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos no concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da membrana. A solução clarificada flui através da membrana como permeado (Ribau Teixeira, 2001).

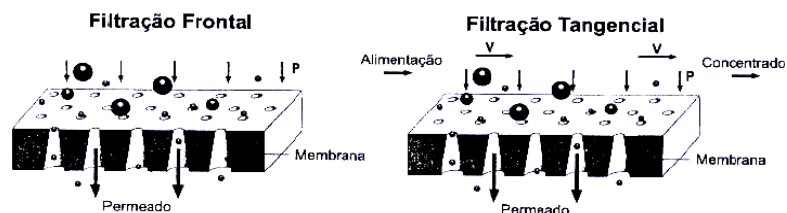


Figura 3. Operações em fluxo frontal e tangencial (adaptado de Schneider & Tsutiya, 2001)

A Figura 3 apresenta o caudal a ser bombeado através do módulo em direcção paralela à membrana, designando-se de fluxo tangencial (*cross-flow*), e também apresenta o caudal a ser bombeado perpendicularmente, designando-se de fluxo convencional ou frontal (Mulder, 1997). No fluxo tangencial os sólidos são mantidos em suspensão na corrente de alimentação e há um menor aumento de sólidos e uma

menor resistência na membrana, resultando um fluxo médio superior durante a operação (Ribau Teixeira, 2001). No fluxo convencional uma solução é pressionada contra a membrana, isto é, o solvente passa através da membrana e os solutos ficam retidos, acumulando-se próximo da superfície da membrana, designando-se pelo fenómeno de polarização da concentração (Mulder, 1997).

Existem diversos tipos de processos de separação por membranas que são classificados, principalmente, a partir dos parâmetros, da força motriz aplicada e dos mecanismos de separação (Amorim, 2007).

As forças que são geralmente aplicadas à membrana para impulsionar a separação de materiais são, a pressão, o potencial eléctrico, a temperatura e o gradiente de concentração (AWWA, 2005). O Quadro 1 apresenta alguns exemplos dos diferentes processos de membranas.

Quadro 1. Força motriz e respectivos processos de separação de membranas (Adaptado de Timmer, 2001)

Força motriz	Processos de membranas
Pressão	Microfiltração (MF); Ultrafiltração (UF); Nanofiltração (NF); Osmose Inversa (OI).
Potencial eléctrico	Electrodialise.
Temperatura	Destilação.
Gradiente de concentração	Pervaporação; Diálise.

No tratamento de água os processos de separação por membranas mais utilizados são aqueles em que a força motriz é a pressão (AWWA, 2005). A principal diferença entre esses processos de separação, residem no tipo de moléculas que são processadas e no valor da pressão que tem de ser aplicada (Timmer, 2001).

Os processos de separação por membranas removem material macroscópico, material particulado microscópico (bactérias, algas, vírus, material coloidal), moléculas orgânicas (pesticidas, componentes de combustíveis) e iões (Schneider & Tsutiya, 2001). A Figura 4 apresenta a gama de separação destes processos.

	Microscopia de Força Atômica		Microscópio Eletrónico		Microscópio Ótico		Visível a Olho Nu	
	Matéria Dissolvida		Colóides				Matéria Suspensa	
	Íons	Moléculas	Macromoléculas		Micropartículas		Macropartículas	
Peso Molecular [D] ^a	100	1000	10000	100000				
Tamanho [µm]	0,001	0,01	0,1	1		10	100	1000
Dimensão do Sóluto ou da Partícula	Sais Minerais		Proteínas			Algas e Protozoários		
	Ácidos Fúlvicos		Eritrócitos			Macrófitas e Zooplânctons		
	Ácidos Orgânicos		Flocos de FeCl ₃			Areia		
	Íons de Metais		Pirógenos		Bactérias e Microalgas			
	Pesticidas		Vírus		Colóide		Pólen	
Processo de Separação de Membranas	Osmose Reversa							
	Nanofiltração		Microfiltração					
			Ultrafiltração					

Figura 4. Dimensões dos principais componentes microscópicos e moleculares presentes em águas naturais e tipos de membranas utilizáveis para a sua separação (adaptado de Amorim, 2007).

2.2.1. Características das membranas de nanofiltração

Na década de 60, Loeb & Sourirajan, revolucionaram industrialmente a tecnologia de membranas ao desenvolverem as membranas assimétricas integrais de acetato de celulose para dessalinização da água do mar (Rosa, 1995).

Alguns investigadores consideram que as membranas de NF terão surgido a partir de modificações realizadas em membranas comerciais de OI com o intuito de melhorar a sua eficiência. Outros defendem que com o objectivo de obter membranas de UF com poros de tamanho mais reduzido, desenvolveram-se as membranas de NF (Alves, 2006). Na década de 80, a NF começou a ser instalada industrialmente para remoção da dureza de águas subterrâneas no estado da Florida, nos EUA (Amorim, 2007).

Normalmente associa-se a UF à separação e concentração de macromoléculas, a OI à dessalinização e a NF ao processo intermédio, à separação de compostos orgânicos de baixo peso molecular, de aproximadamente 200 a 1000 Da e à desmineralização parcial ((Cadotte *et al.*, 1988; Eriksson, 1988; Perry & Linder, 1989) *vide* Rosa, 1995). Como já foi referido anteriormente, a NF tem a capacidade de remover iões multivalentes, iões bivalentes, como cálcio e magnésio, microcontaminantes (como por exemplo, pesticidas, toxinas, disruptores endócrinos) e NOM (Hong & Elimelech, 1997; Schäfer *et al.*, 1998).

O diâmetro dos poros da membrana de NF é inferior a 2 nm (Mulder, 1997) e a pressão de operação nos sistemas varia entre 5 e 20 bar (Mulder, 1997), muito menores do que as requeridas na OI. Por esta razão, processos onde se utiliza a NF podem ser considerados economicamente favorecidos, quando comparados com a OI (Alves, 2007).

Este processo pode ser utilizado em diversas aplicações. O Quadro 2 apresenta alguns exemplos da utilização da NF.

Quadro 2. Possíveis aplicações das membranas NF em várias indústrias (adaptado de Timmer, 2001))

Industria	Aplicações
Alimentar	<ul style="list-style-type: none"> • Desmineralização de soro de leite; • Desmineralização de soluções de açúcar; • Reutilização de nutrientes provenientes do processo de fermentação; • Separação de óleo de girassol do solvente; • Tratamento de efluentes; • Purificação de ácidos orgânicos.
Têxtil	<ul style="list-style-type: none"> • Separação de aminoácidos; • Remoção de corantes de águas residuais.
Curtumes	<ul style="list-style-type: none"> • Reutilização de água e sais das águas residuais.
Papel	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação e reutilização de crómio (III) e cromo (II); • Recuperação das águas residuais.
Química	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de solução de branqueamento; • Preparação do brometo; • Recuperação de soluções cáusticas na produção de celulose; • Precipitação de CaSO₄
Tratamento de água para consumo humano	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção dos precursores de subprodutos de desinfecção; • Remoção da dureza; • Remoção de matéria orgânica natural; • Remoção de pesticidas; • Remoção de metais pesados (como, Pb), Fe, Cu, Zn e Silica; • Tratamento de água salobra.
Aterros sanitários	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de fosfatos, sulfatos, nitratos.
Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção de algas tóxicas; • Remoção de selénio da drenagem da água.

Estudos indicam que a separação ocorre, principalmente pelo efeito da exclusão, tamanho, interações electrostáticas entre a membrana e espécies carregadas, diferenças de difusividade e solubilidade, diferenças de energia superficial e exclusão dieléctrica ((Kosutic, 2004; Labbez, 2003; Pontida, 2003) *vide* Alves, 2006).

Os factores mais importantes que distinguem a NF dos outros processos de separação por membranas são (Schäfer, 2005):

- A eficiência de remoção (aproximadamente 100%) de iões negativos multivalentes, como SO_4^- e PO_4^{3-} ;
- A remoção de partículas sem carga, materiais dissolvidos e a maioria dos iões positivos, encontra-se maioritariamente relacionada com o tamanho e a forma da espécie em questão.

Como já foi referido, a natureza química das membranas afecta as interacções com o soluto. As membranas hidrofóbicas apresentam maior tendência a colmatações, diminuindo a qualidade do permeado. A presença de cargas também influencia a capacidade de separação. A maioria das membranas apresenta carga negativa, consequentemente, melhor desempenho na separação de contaminantes com a mesma carga (Schäfer, 2005).

Os iões multivalentes são geralmente mais facilmente removidos do que os iões monovalentes, mas os iões são removidos de forma mais eficiente que as pequenas moléculas que não apresentam carga (Yaroshchuk, 2002).

2.2.1.1. Vantagens e desvantagens da nanofiltração

A NF possui diversas vantagens em relação ao tratamento convencional, como por exemplo são unidades mais compactas e com maior automatização, produção de água tratada de qualidade elevada, (obedecendo aos parâmetros mais restritivos da legislação referente a águas para consumo humano) e, em geral, não é necessária a utilização de produtos químicos no tratamento (Kawamura, 2000). Outra vantagem é a simplicidade de operação e a ampliação da escala de utilização. Nos sistemas modulares os dados para o dimensionamento podem ser obtidos a partir de ensaios à escala piloto em módulos de membranas com as mesmas características dos industriais (Nóbrega *et al.*, 2005).

No entanto, existem factores que influenciam quantitativamente o fluxo permeado e diminuem a eficiência da membrana, sendo os principais, a temperatura, a polarização da concentração e a qualidade da água bruta (Amorim, 2007).

O fluxo permeado tende a aumentar com o decréscimo da viscosidade do permeado que depende da temperatura. Assim, quanto mais elevada for a temperatura maior será o fluxo permeado (Wiesner & Aptel, 1996).

O fenómeno da polarização da concentração é um dos principais factores na redução do fluxo permeado através da membrana. Este fenómeno refere-se ao aumento da concentração de solutos rejeitados pela membrana, estabelecendo assim, um gradiente de concentração na superfície da membrana em direcção ao canal do concentrado. Os principais aspectos negativos associados a este fenómeno são (Alves, 2006):

- Queda do potencial químico do solvente na superfície da membrana que reduz as forças motrizes de filtração;
- Se a concentração de soluto na interface alcançar a concentração de saturação, poderá ocorrer precipitação de sais ou formação de camada gel na superfície da membrana e até mesmo a formação de biofilmes;
- A deposição de soluto na superfície da membrana pode mudar as características de separação da mesma.

Outros fenómenos que levam à acumulação dos solutos à superfície da membrana, decorrentes de diversos tipos de fenómenos de interacção físico química, são designados por fenómenos de adsorção (física ou química) (Morão, 2006). Quando ocorre adsorção dos solutos, o problema torna-se muito mais complicado, embora seja possível distinguir a adsorção da polarização de concentração, dado que a primeira pode ocorrer mesmo em condições de ausência de fluxo (Morão, 2006). A adsorção é, contudo apenas um dos mecanismos possíveis de colmatção irreversível das membranas, isto é, a acumulação de soluto só é possível de eliminar através de um processo de lavagem da membrana (Morão, 2006). Segundo Nóbrega *et al.*, (2005), a adsorção de compostos presentes na água e o depósito de solutos na superfície da membrana podem dar origem à colmatção da mesma, o que pode causar diminuição do fluxo permeado, alterações na qualidade da corrente efluente da operação e principalmente, diminuição do tempo de vida da membrana.

O pré-tratamento pode melhorar o desempenho das membranas e protegê-las, principalmente nos processos de NF, OI e electrodialise, visto que estes são utilizados para a separação de contaminantes solúveis (Mierzwa, 2006). Deste modo, todos os processos de separação por membranas devem ter um pré-tratamento, como a C/F/S ou sistemas convencionais de filtração, reduzindo a carga de sólidos do caudal de alimentação, melhorando o desempenho das membranas ao mesmo tempo que as protege (Mierzwa, 2006).

2.2.2. Configurações Modulares

Muito embora o desenvolvimento de membranas assimétricas, altamente selectivas e simultaneamente com grandes capacidades de permeação tenha contribuído para o desenvolvimento industrial dos processos de separação com membranas, este só foi possível com o arranjo destas membranas em configurações com as seguintes características (Rosa, 1995):

- Grande área superficial de membrana por unidade de volume;
- Capacidade de processamento de fluidos em condições hidrodinâmicas e de pressão adequadas;
- Fácil limpeza e manutenção.

Os principais tipos de módulos são, os módulos planos, enrolados em espiral, com fibras ocas e tubulares. O Quadro 3 apresenta as propriedades e aplicações dos diferentes módulos de membranas.

Quadro 3. Propriedades e aplicações dos módulos de membranas (adaptado de Strathmann, 1989; Rosa, 1995)

Tipo de módulo	Área de membrana por volume (m^2/m^3)	Preço	Controlo da polarização de concentração	Aplicação
Tubular	20 – 30	Muito elevado	Muito bom	Filtração tangencial de soluções com elevado teor de sólidos
Planos	400-600	Elevado	Razoável	Microfiltração tangencial, pervaporação, NF e OI
Espiral	800 – 1000	Baixo	Pobre	Ultrafiltração, pervaporação, NF e OI
Fibras ocas	600 – 1200	Muito baixo	Muito mau	OI

Os módulos planos são suportes planos com uma folha de membranas de cada um dos lados, empilhados alternadamente com espaçadores (figura 5). A alimentação circula tangencialmente à superfície da membrana (camada activa). O fluido que permeia a membrana é recolhido em canais de permeado (Rosa, 1995).

Os módulos tubulares são fabricados num material poroso com resistência química, térmica e mecânica adequada, revestidos de um filme que constitui a membrana. A alimentação ao circular no interior dos tubos em contacto com a camada activa da

membrana permeia selectivamente através dos tubos e constitui no seu exterior a corrente do permeado. Existem configurações monotubulares ou multicanais (Rosa, 1995).

O módulo de fibras ocas é composto de feixes de capilares poliméricos que são introduzidos num invólucro para que a alimentação circule axialmente no interior dos capilares e o permeado seja coligido no espaço entre as fibras e o invólucro. Esta situação verifica-se quando a camada activa das membranas se encontra no interior das fibras. Se as fibras são fabricadas com a camada activa no exterior então a alimentação circula no exterior das fibras e no seu interior é coligido o permeado (Rosa, 1995).

Módulos enrolados em espiral são um tubo com perfurações distribuídas em linhas paralelas axiais ao longo da superficial lateral do tubo, onde são colocadas duas folhas de membranas que tem entre elas estas linhas de furos (Figura 6). Estas folhas de membranas estão, por sua vez, coladas entre si, tendo a camada activa para o exterior e entre as membranas uma tela que funciona como espaçador. Estes envelopes colados ao longo da superfície lateral do tubo são alternados com rede e todo o conjunto é enrolado à volta do tubo. A alimentação circula tangencialmente à camada activa e o permeado que a atravessa para o interior dos envelopes é coligido no interior do tubo perfurado (Rosa, 1995).

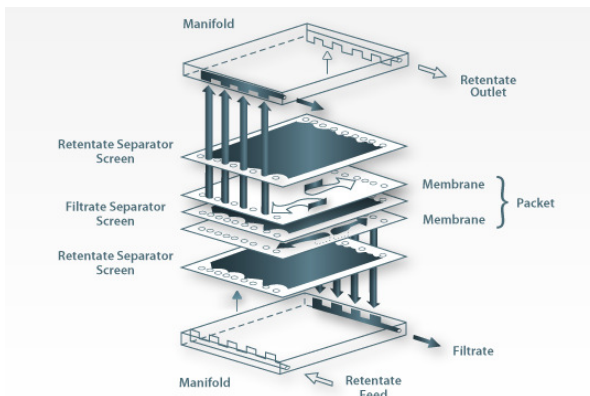


Figura 5. Módulo plano (Schäfer, 2005).

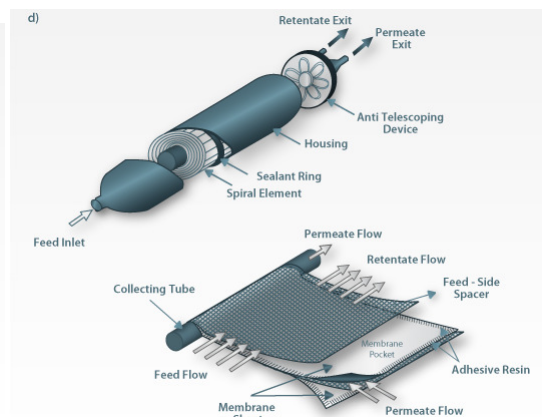


Figura 6. Módulo enrolado em espiral (Schäfer, 2005).

2.3. Cianobactérias e Cianotoxinas

2.3.1. Cianobactérias

As cianobactérias são uma das mais antigas formas de vida na terra. As evidências da sua existência são derivadas de fósseis que datam de a cerca de 3,5 bilhões de ano (Oberholster *et al.*, 2004).

As cianobactérias, também referenciadas, como cianofíceas ou algas azuis, são microrganismos aeróbios e fotoautotróficos, que obtêm energia para seu metabolismo pela fotossíntese; são procariontes, portanto, semelhantes bioquimicamente e estruturalmente às bactérias. Apresentam variadas formas devido às adaptações morfológicas, bioquímicas e fisiológicas durante a sua evolução, e diferentes níveis de organização (Bittencourt-Oliveira & Molica, 2003). A morfologia abrange as formas unicelulares (*Synechococcus* e *Aphanothece*); colônias (*Microcystis*, *Gomphospheria* e *Merismopedium*); e os filamentos multicelulares (*Oscillatoria*, *Planktothrix*, *Anabaena* e *Cylindrospermopsis* e *Nostoc*) (Bittencourt-Oliveira & Molica, 2003). Há registos de cianobactérias muito pequenas (0,2 – 2 µm), tendo sido reconhecida como uma fonte potencial significativa na produção primária, em vários ambientes aquáticos (Mur *et al.*, 1999).

Todas as cianobactérias contêm pigmentos como a clorofila-a e a ficocianina (azul), que em conjunto permitem às cianobactérias armazenar energia luminosa e até específicas qualidades de luz (luz verde). Elas são caracterizadas por apresentarem um balanço de energia favorável, portanto, podem manter uma taxa de crescimento relativamente elevada quando a intensidade de luz é baixa em comparação a outros organismos fitoplanctônicos (Carmichael, 1992; Mur *et al.*, 1999).

Algumas espécies são capazes de sobreviver longos períodos em ambientes de completa escuridão. Estão frequentemente presentes em ecossistemas marinhos e ambientes de água doce, onde o seu crescimento é favorecido devido às águas apresentarem pH entre 6 e 9, temperaturas entre 15°C e 30°C e alta concentração de nutrientes (nitrogénio e fósforo) (Assis, 2006). Apenas N₂, CO₂, água e elementos minerais são necessários para o crescimento das cianobactérias (Assis, 2006).

As cianobactérias têm a capacidade de armazenar nutrientes essenciais e metabolitos dentro do seu citoplasma (Mur *et al.*, 1999). Entre os organismos fitoplanctônicos, as

cianobactérias são menos eficientes que as microalgas na assimilação de nitrogénio e fósforo, e, em condições normais crescem menos do que as microalgas. Ao aumentar a concentração de nutrientes nos reservatórios, cresce a oferta de nitrogénio, e conseqüentemente, a facilidade da sua assimilação pelas cianobactérias, favorecendo o seu crescimento (Assis, 2006).

As cianobactérias fazem parte do fitoplâncton natural e essencial num ecossistema aquático e em termos económicos, estas bactérias têm uma importância elevada (são uma fonte importante de compostos biomédicos, como antivirícos, antibióticos, antitumores e antifúngicos) (Sivonen & Jones, 1999). No entanto, em determinadas condições, normalmente uma combinação de elevada carga de nutrientes, temperatura elevada e condições estáveis, as cianobactérias podem crescer excessivamente e formar *blooms* (Drikas *et al.*, 2001 *fide* Campinas *et al.*, 2002).

Os *blooms* de cianobactérias podem causar gosto e odor desagradáveis na água, além de alterar o equilíbrio ecológico do ecossistema aquático, o maior problema, está no facto das cianobactérias presentes poderem produzir toxinas (cianotoxinas) (Sivonen & Jones, 1999).

O crescimento de cianobactérias pode ser influenciado por factores ambientais como idade da cultura, temperatura, luz, nutrientes, salinidade, pH, concentração de micronutrientes (Bartram *et al.*, 1999).

O controlo de *blooms* de cianobactérias pode ser realizado por meio de factores físicos, como redução de luz, desestratificação da massa de água, barreiras para restringir o movimento escumas; biológicos que incluem organismos planctívoros, como peixes, zooplânctones; e também químicos, como a aplicação de algicidas (Carmichael, 1992).

O uso de produtos químicos para controlar as populações de cianobactérias é eficiente, mas não é recomendado por ser uma solução a curto prazo (Carmichael, 1992; Kuiper-Goodman *et al.*, 1994). Ao adicionar o composto químico, usualmente sulfato de cobre ou cloro, consegue-se destruir as cianobactérias, mas as toxinas são libertadas no meio aquático (Carmichael, 1992; Kuiper-Goodman *et al.*, 1994). Esta técnica tem criado polémica na comunidade científica por causa dos impactes ambientais, que incluem a libertação de cianotoxinas na massa de água (Carmichael, 1992; Kuiper-Goodman *et al.*, 1994).

A prevenção é a melhor opção para evitar problemas de qualidade da água associada aos *blooms* de cianobactérias. As medidas preventivas que podem ser tomadas incluem, o controlo das fontes de poluição, tentando minimizar a entrada de nutrientes

na massa de água e técnicas de manuseamento em reservatórios para criar condições menos favoráveis ao crescimento de cianobactérias, como por exemplo, a agitação e o controlo biológico (Yoo *et al.*, 1995). O último nível de controlo de cianobactérias e de cianotoxinas é em estações de tratamento de água, está relacionada com o sistema de tratamento. Neste nível, a prioridade deveria ser a utilização de tecnologias de tratamento de águas que remova células intactas e/ou seguida, que remova as toxinas presentes na água (presente na água bruta ou liberados durante o tratamento) (Yoo *et al.*, 1995).

2.3.2. Cianotoxinas

As cianotoxinas são compostos intracelulares ou particulados, ou seja, são produzidos e armazenados no interior das células de cianobactérias. Principalmente durante o processo de senescência, morte e lise celular ocorre a libertação das cianotoxinas para a massa de água, tornando-se uma toxina dissolvida (extracelular), ao invés de uma contínua excreção dos compostos (Sivonen & Jones, 1999). A toxina extracelular é mais persistente que a particulada (Sivonen & Jones, 1999), podendo permanecer na massa de água por semanas a meses (Yoo *et al.*, 1995). Em lagos e rios, as toxinas são libertadas das células e são rapidamente diluídas na massa de água, especialmente por acção do vento e da corrente forte (Jones & Orr, 1994).

As cianotoxinas podem-se classificar de acordo com a sua estrutura, em três grandes grupos, os peptídeos cíclicos, os alcalóides e os lipopolissacarídeos, com pesos moleculares que variam entre 165 e 1100 Da (Sivonen & Jones, 1999). As cianotoxinas também podem-se agrupar de acordo com o seu modo de toxicidade, as principais classes são as neurotoxinas, as hepatotoxinas e as dermatotoxinas (Amorim, 2007; Sivonen & Jones, 1999). Uma cianobactéria pode produzir simultaneamente mais de uma toxina (Sivonen & Jones, 1999).

As dermatotoxinas agem irritando a pele, os olhos e causando asma quando ocorre exposição por meio do contacto com águas contaminadas por cianobactérias (por exemplo a *Lyngbya majuscula*) (Amorim, 2007).

As hepatotoxinas são peptídeos cíclicos e apresentam acção lenta. Os tipos de toxinas conhecidas são, as microcistinas (heptapeptídeos), as nodularinas (pentapeptídeos) e a cilindrospermopsina (Sivonen & Jones, 1999). As duas primeiras são as cianotoxinas encontradas com maior frequência em águas doce e salobra, e portanto, causam o

tipo mais comum de intoxicação envolvendo cianobactérias. As hepatotoxinas apresentam uma acção mais lenta que as neurotoxinas, mas podem causar a morte num intervalo de poucas horas a poucos dias, por choque circulatório ou pela interferência no funcionamento normal do fígado (Carmichael, 1994). As hepatotoxinas são solúveis em água, excepto algumas microcistinas mais hidrofóbicas que podem cruzar membranas celulares por mecanismos como a difusão (Sivonen & Jones, 1999).

As neurotoxinas são alcalóides ou organofosforados, apresentam acção rápida e com uma ocorrência menos comum, e incluem, as anatoxina-a(s) e saxitoxinas. Representam um grupo de cianotoxinas que interferem com o funcionamento do sistema nervoso e causam frequentemente morte em poucos minutos devido à paralisia dos músculos respiratórios (Carmichael, 1994).

Segundo, Sivonen & Jones (1999), são conhecidas pelo menos 65 variantes de microcistinas e seis variantes de nodularinas. As espécies do género *Microcystis*, que inclui a espécie mais comum encontrada, a *Microcystis aeruginosa*, estão associadas frequentemente aos *blooms* de hepatotóxicos no mundo (Sivonen & Jones, 1999). *Microcystis* é um género não fixador de nitrogénio, frequentemente dominante sob condições ricas de nutrientes, especialmente quando existe um suprimento significativo de amónia; e também formam *blooms* em águas menos poluídas (Sivonen & Jones, 1999). A microcistina mais comum é a MC-LR, em que o L significa leucina e o R significa arginina e foi a primeira microcistina quimicamente identificada (Sivonen & Jones, 1999). As microcistinas (Figura 7) são muito estáveis em pH próximo da neutralidade. A massa molar das microcistinas varia entre 909-1115 g/mol, a massa molar da MC-LR é 994 g/mol (Sivonen & Jones, 1999).

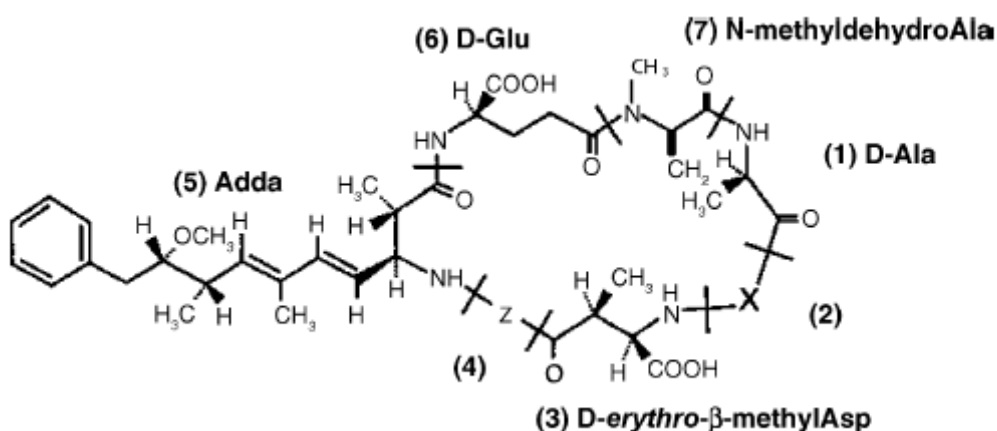


Figura 7. Estrutura Geral das microcistinas (Meriluoto, 1997)

A estrutura geral das microcistinas é (-d-Ala¹-L-X²-d-*erythro*-β-methylisoAsp³-L-Z⁴Adda⁵-d-Glu⁶-N-methylehydroAla⁷), em que (1) d-Alanina, (3) D-eritro ácido metilaspártico, (5) ácido 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico, (6) d-glutamato e (7) N-metildeidroalanina (Meriluoto, 1997). A principal mudança estrutural nas microcistinas é a variabilidade do L-aminoácidos no X (2) e no Z (4) (Meriluoto, 1997).

Os factores ambientais parecem afectar o crescimento e a produção de cianotoxinas pelas cianobactérias, mas só dentro de um intervalo inferior a uma ordem de magnitude. Factores ambientais, como a idade das culturas e a temperatura, são os parâmetros mais frequentemente examinados, seguidos da luz, nutrientes, salinidade, pH e concentrações de micronutrientes (Sivonen & Jones, 1999). Grande parte dos estudos indica que as cianobactérias produzem a maioria das toxinas sob condições que são favoráveis ao seu crescimento, por exemplo, *Planktothrix* prefere baixas intensidades de luz para o crescimento, *Anabaena* moderadas e *Aphanizomenon* elevadas intensidades de luz (Sivonen & Jones, 1999).

Estudos laboratoriais revelaram que as microcistinas e anatoxina-a são largamente retidas dentro das células, quando as condições de crescimento do organismo são favoráveis (Sivonen & Jones, 1999). A quantidade de microcistinas numa cultura aumenta durante a fase exponencial de crescimento, sendo mais elevada na fase exponencial tardia. A concentração máxima de anatoxina-a foi encontrada durante a fase exponencial de crescimento (Sivonen & Jones, 1999).

2.3.3. Efeitos sobre a saúde

A presença de cianotoxinas na massa de água representa um problema de saúde pública. A intoxicação por cianotoxinas ocorre principalmente por via oral e cutânea, através do consumo de água e ingestão de alimentos contaminados (peixe). No entanto, existem casos de exposição por inalação (durante o banho e em certas actividades desportivas na água), por via intravenosa (hemodiálise) e pela alimentação directa de cianobactérias e algas (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999; Falconer *et al.*, 1999).

Alem disso, existem diversos registos de amplificação biológica de cianotoxinas ao longo da cadeia alimentar de comunidades aquáticas, incluindo zooplâncton, moluscos

e peixes (Falconer, 1994). É difícil definir o limite de toxinas bioacumuladas que pode afectar os seres humanos (Falconer, 1994).

A ocorrência de cianobactérias tem sido documentada em várias partes do mundo. Em Portugal tem sido detectada a presença de *blooms* de cianobactérias em rios e lagos no Norte e centro do país (Vasconcelos *et al.*, 1996).

O primeiro relatório publicado sobre mortes causadas por cianotoxinas foi em 1878, relatou a morte de bovinos e cavalos que morreram depois de terem bebido água do Lago Alexandrina, perto de Adelaide, em Austrália (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

As cianotoxinas tem provocado casos de morte em animais por envenenamento, mas não há nenhum caso de vítimas humanas por ingestão confirmado (Yoo *et al.*, 1995). Contudo, já ocorreram vítimas devido à exposição intravenosa durante o tratamento de hemodiálise em Caruaru no Noroeste do Brasil (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999; Jochimsen *et al.*, 1998). O estudo efectuado com a água utilizada no centro de hemodiálise de Caruaru encontrou uma concentração de 19,5 µg/l de microcistina (Carmichael *et al.*, 2001). Este nível é 19,5 vezes maior do que a concentração máxima aceitável pela Organização Mundial de Saúde (1µg/l) (Carmichael *et al.*, 2001).

No entanto, a exposição a toxinas por um curto período de tempo e maior concentração ou exposições prolongadas a baixos níveis de toxinas podem resultar em danos a longo prazo para a saúde humana. Até mesmo exposições de menor contacto, como durante o banho, podem resultar em irritação na pele e aumentar a possibilidade de sintomas gastrointestinais (Kuiper-Goodman *et al.*, 1999).

De todas as cianotoxinas que se tem conhecimento, as hepatotoxinas representam a maior preocupação à saúde humana, as hepatotoxinas atingem os hepatócitos causando uma desorganização do citoesqueleto das células e danos no fígado, podendo causar morte por hemorragia intra-hepática em poucas horas. Por inibirem a proteína fosfatase, as hepatotoxinas, promovem o desenvolvimento de tumores cancerígenos (Carmichael, 1994).

A presença de cianotoxinas na água, mesmo em baixas concentrações, representa um risco para a saúde pública devido à toxicidade aguda e subletais dessas toxinas. Desta forma, a Organização Mundial da Saúde (OMS) aprovou o valor máximo de 1,0 µg/l de MC-LR (WHO, 1998), uma das variantes mais comuns de microcistina.

2.4. Tecnologias na remoção de cianobactérias e cianotoxinas na água para consumo humano

A presença de cianobactérias na água bruta pode causar problemas operacionais nas estações de tratamento, como interferências nos processos de coagulação, de floculação, colmatação de filtros, sabor e odor indesejáveis e aumento da carência de produtos para a desinfecção, e conseqüentemente, redução da eficiência dos processos de tratamento, resultando em problemas de qualidade da água tratada. As cianotoxinas representam um desafio ao tratamento de água de abastecimento, pois envolvem remoção de substâncias orgânicas nas formas solúvel (extracelular) e particulada (intracelular) (Assis, 2006).

Existem poucos trabalhos que avaliaram a remoção de cianotoxinas em estações de tratamento de água, principalmente a fracção extracelular. Além disso, a maioria aborda principalmente a remoção de cianotoxinas numa única etapa do processo de tratamento e poucos são aqueles que avaliam as sequências de tratamento mais comuns, que envolvam a coagulação química e uma ou mais etapas de clarificação (sedimentação, flotação e filtração rápida) (Hrudey *et al.*, 1999).

As tecnologias de tratamento de águas convencionais, como C/F/S, filtração são capazes de remover cianobactérias eficientemente (Himberg *et al.*, 1989; Carmichael, 1992; Kuiper-Goodman *et al.*, 1994; Yoo *et al.*, 1995; Hart *et al.*, 1998). No entanto, a remoção de cianotoxinas pelas tecnologias convencionais ainda é considerada baixa (Hoffmann, 1976; Chow *et al.*, 1999; Hrudey *et al.*, 1999).

A remoção de cianobactérias é semelhante aos mesmos princípios da remoção de partículas inorgânicas coloidais e em suspensão, ou seja, as cianobactérias podem ser desestabilizadas e floculadas através dos mesmos mecanismos que actuam sobre as partículas inorgânicas (Assis, 2006).

Alguns autores destacaram ainda que, em experiências com sequência de tratamento (C/F/S), apresentaram remoções de toxinas iguais a zero, ou mesmo negativas, sugerindo que toxinas podem ter sido libertadas durante a C/F (Hoeger *et al.*, 2004; Himberg *et al.*, 1989; Lam *et al.*, 1995).

Himberg *et al.*, (1989) analisaram à escala laboratorial, a remoção de hepatotoxinas por diferentes processos de tratamento de água. Nas experiências com floculação, filtração e cloragem não se verificou remoção das toxinas, tendo-se mesmo observado lise celular e libertação de toxinas durante a floculação.

Por outro lado, investigações realizadas por Schmidt *et al.*, (2002), Chow *et al.*, (1998) e Assis, (2006) indicaram que os sistemas óptimos de coagulação, floculação e filtração directa promovem a remoção de cianobactérias da água para níveis seguros para o seu consumo. Mesmo ocorrendo um ligeiro aumento do número de células na água bruta, não provocou um aumento da concentração de microcistinas dissolvidas. Assim, concluíram que a remoção das cianobactérias sem ocorrer a lise celular depende da optimização da dosagem do coagulante e do pH de coagulação.

O estudo de Janssens *et al.*, (1988) teve como objectivo melhorar a eficiência da filtração directa na remoção de cianobactérias na ETA Notmeir-Walen (Antuérpia, Bélgica) através da adopção de diferentes processos como etapas preliminares de tratamento, a pré-cloração; a pré-ozonização; e a flotação. Esse estudo foi realizado utilizando-se uma estação em escala piloto. Todos os pré-tratamentos testados mostraram-se capazes de promover a melhoria da eficiência da filtração, uma vez que permitiam remoções significativas da quantidade de cianobactérias nesses processos, reduzindo a carga de sólidos a chegada ao filtro.

No estudo de Ribau Teixeira e Rosa (2006c) compararam a eficiência de remoção das sequências C / F / flotação por ar dissolvido (DAF) e C / F / S, das células de *Microcystis aeruginosa* sem causar libertação das toxinas. Foram usados dois coagulantes (alumínio e WAC) e as condições operacionais (velocidade gradientes de floculação e coagulação, tempo de retenção da floculação e o rácio de recirculação da DAF) foram investigadas para dois cenários de diferentes valores de concentração das cianobactérias, expresso em clorofila-a (10-35 ug/l e superiores a 50 ug/l). Os resultados mostraram que a C / F / DAF é o melhor processo para remover a *M. aeruginosa*, pois a percentagem de remoção foi de 93 a 98%, com quantidades muito pequenas de toxina dissolvidas (8-15%), utilizaram menores doses de coagulante (3 mgAl₂O₃/l versus 5 mgAl₂O₃/l) do que a sequência C / F / S. O coagulante WAC alcançou melhores resultados que o alumínio em ambos os processos.

Na continuação do estudo anterior Ribau Teixeira & Rosa (2007) realizaram experiências utilizando nas mesmas sequências com águas naturais provenientes da ETA de Alcantarilha (água bruta e água ozonizada, enriquecida com *M. aeruginosa*), para avaliar a influência da NOM (tipo e concentração) sobre a remoção *Microcystis aeruginosa*. Os resultados obtidos, comparados com os anteriormente com água da torneira, mostraram que NOM tinha uma influência negativa sobre a remoção das cianobactérias, tanto em termos de eficiência de remoção, como na quantidade de coagulante utilizado, sendo necessário doses mais elevadas de coagulante para desestabilizar as partículas presentes na água. A água ozonizada enriquecida com a

cianobactéria apresentou maiores eficiências remoção em ambos os processos. A sequência C/F/DAF apresentou as melhores eficiências remoção de células de *M. aeruginosa* (superior a 92%) e doses menores de coagulante utilizado (8 mg/l), independentemente do tipo NOM e conteúdo. No entanto, as microcistinas extracelulares praticamente não foram removidas da água por ambos os processos, mas não houve libertação de toxinas.

A oxidação química vem sendo apresentada na literatura como uma técnica tão efectiva quanto o carvão activado na remoção de cianotoxinas (Hart *et al.*, 1998; Falconer *et al.*, 1989; Himberg *et al.*, 1989). Entretanto, permanece a preocupação com relação à aplicação directa de oxidantes em água bruta, ou seja, águas em que a remoção das células viáveis de cianobactérias ainda não foi realizada (Hart *et al.*, 1998; Falconer *et al.*, 1989; Himberg *et al.*, 1989). Por essa razão é comum analisar-se a acção dos oxidantes sobre as cianotoxinas considerando dois estágios de tratamento, a pós-oxidação (normalmente associada à desinfecção) e a pré-oxidação (Hart *et al.*, 1998; Falconer *et al.*, 1989; Himberg *et al.*, 1989).

Segundo vários autores (Himberg *et al.*, 1989; Hart *et al.*, 1998), o processo de oxidação mais eficaz na destruição de microcistina (tanto intra quanto a extracelular), da nodularina e da anotoxina-a, é a ozonização. Este processo pode levar à rápida e completa destruição das toxinas mencionadas. Ao mesmo tempo que ressaltaram a grande eficácia do ozono na remoção de toxinas, destacaram a importância do controle da dosagem deste oxidante (Hart *et al.*, 1998). Com dosagens baixas, até 0,6 mgO₃/l, o ozono teve um efeito pequeno sobre a degradação da microcistina intra e extracelular (Hart *et al.*, 1998). Depois da NOM ser oxidada é que o ozono mostrou efeito sobre a MC-LR. Contudo, no intervalo entre 0,6 mgO₃/l e 1,3 mgO₃/l, o efeito foi negativo e consistiu quase que inteiramente na lise das células, fazendo com que a microcistina extracelular na água aumentasse significativamente (Hart *et al.*, 1998). Somente com a adição de 2 mgO₃/l a toxina extracelular foi oxidada (Hart *et al.*, 1998). A desinfecção com ozono pode apresentar uma elevada eficiência de remoção de toxinas, podendo alcançar a sua completa destruição (Himberg *et al.*, 1989; Hart *et al.*, 1998). A dosagem necessária depende não só da concentração e do tipo de cianotoxina, como também da presença de outros compostos orgânicos e inorgânicos (Himberg *et al.*, 1989; Hart *et al.*, 1998).

Finalmente, Hart *et al.* (1998) reportaram que a radiação ultravioleta e o peróxido de hidrogénio não são efectivos na remoção de toxinas, ao passo que o permanganato de potássio apresenta grande potencial na remoção de toxinas dissolvidas.

Em relação aos oxidantes de forma geral, é importante destacar que a selecção do ponto de aplicação (pré ou pós-oxidação) tem impactos sobre a efectividade de remoção de toxinas intra e extracelular (Himberg *et al.*, 1989; Hart *et al.*, 1998). A pré-oxidação pode causar a lise celular, liberando as toxinas para água. O uso de oxidantes antes da remoção das células sãs deve ser analisado com muita precaução (Himberg *et al.*, 1989; Hart *et al.*, 1998).

Falconer *et al.* (1989) e Himberg *et al.* (1989), investigaram a remoção de toxinas por carvão activado, em pó e granular. Os resultados obtidos sugeriram que o carvão activado é capaz de remover as cianotoxinas sozinho ou de forma combinada com o tratamento convencional. Segundo Bruchet *et al.* (1998), a competição entre outras matérias orgânicas e as cianotoxinas pode reflectir na eficiência de adsorção do carvão activado granular. A presença de altas concentrações de outras substâncias saturaria o carvão activado, o que permitiria a passagem de concentrações significativas de toxinas. A dosagem de carvão activado em pó (CAP) aplicada depende da concentração de NOM, e é normalmente superior a aplicada para remoção de sabor e odor. O tipo de carvão e o tamanho dos poros a ser seleccionado deve ser efectivo para adsorver a toxina específica (Cook *et al.*, 2001). Newcombe & Nicholson (2004), afirmam que o CAP pode ser eficiente na remoção de todas as toxinas, desde que seja utilizado o carvão e a dosagem adequada.

A utilização de membranas de MF e UF são suficientes para eliminar as células de cianobactérias, mas não as cianotoxinas, devido ao elevado tamanho dos poros e alto peso molecular de corte destas membranas. Uma vez que o peso molecular de microcistinas é de cerca de 1000 Da, tanto a NF como a OI conseguem reter microcistinas com êxito. Apesar do seu elevado potencial da NF, poucos estudos foram publicados sobre esta tecnologia na remoção de cianobactérias e cianotoxinas.

Hart & Stott (1993) realizaram um estudo com a NF em águas naturais enriquecida com 5,30 µg/l de microcistinas. O permeado apresentou concentrações de microcistinas abaixo de 1 µg/l.

No estudo de Muntisov & Trímoli (1996) também demonstraram que a MC-LR e nodularinas foram removidos por membranas de NF numa água de um rio enriquecida com 8 µg/l dessas toxinas.

Chow *et al.* (1997) obteve uma remoção elevada (aproximadamente 98%) de células de *Microcystis aeruginosa* por UF. No entanto, algumas células foram danificadas após a filtração, não se tendo verificando nenhum aumento significativo da toxina no permeado.

Segundo Vuori *et al.* (1997) a OI é um dos processos de separação de membranas eficientes na remoção de nodularinas numa água salobra. Demonstrou que foram detectados vestígios de nodularinas na água tratada (abaixo do limite de quantificação) mesmo como o aumento da concentração de sais e de toxinas na água bruta.

As experiências realizadas por Ribau Teixeira & Rosa (2006d) avaliaram o processo por DAF seguido da NF, que mostrou ser um tratamento eficiente para remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistinas, garantindo uma remoção de aproximadamente 100% das cianobactéria e das microcistinas, além de um excelente controlo da turvação e da formação de sub-produtos da desinfecção. Foram utilizados 2 tipos de gases no tratamento por flotação, ar e uma mistura de CO₂/ar. As eficiências de remoção obtidas apenas com o uso da DAF, também foram elevadas (cerca de 80% da turvação, 90% de cianobactérias e 85% para as microcistinas intracelulares).

Ribau Teixeira & Rosa (2005) avaliaram a remoção de microcistinas dissolvida pelo processo de NF em três tipos de água (provenientes da ETA de Alcantarilha), água ozonizada; água decantada; e água contaminada com NOM. O estudo demonstrou que todas as variantes de microcistinas presentes na água (MC-LR, MC-LY e MC-LF) foram quase totalmente removidas (superior à 97%), e os valores de concentração obtidos foram 0,23 µg/l MC-LR (abaixo do valor legislado), independentemente das variações da qualidade da água.

Posteriormente, Ribau Teixeira & Rosa (2006b) analisaram a remoção de hepatotoxina (microcistinas) e de neurotóxicas (anatoxina-a), por NF, e verificaram que a neurotóxica também foi quase completamente removida (numa água decantada proveniente da ETA de Alcantarilha). Neste caso avaliaram a influência das características químicas da anatoxina-a e da microcistina, na eficiência de remoção dessas toxinas.. Esse estudo mais uma vez demonstrou que a NF é uma barreira eficaz contra anatoxina-a e a microcistina na água potável, independentemente das variações na qualidade da água e variações dos valores de pH.

Segundo Gijsbertsen-Abrahamse *et al.* (2006), a UF é capaz de remover microrganismos (aproximadamente 99,99%). No entanto, a remoção das toxinas dissolvidas foi mais elevada na NF do que com a UF. Nesse estudo, a membrana de NF utilizada era em módulo enrolado em espiral, a remoção de microcistinas foi de pelo menos 99% e a remoção de anatoxina-a (com menos peso molecular – 165 g/mol) foi de 96% (peso molecular menor que o *cut-off* molecular da membrana de NF utilizada).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instalação laboratorial

Neste trabalho utilizou-se uma instalação laboratorial, Lab-unit M20 da DSS, Danish Separation Systems (Dinamarca). A Figura 8 apresenta uma imagem da instalação no laboratório. Esta instalação pode trabalhar com membranas de MF, UF, NF e OI.



Figura 8. Instalação Lab-unit M20 da DSS utilizada nos ensaios

A Lab-unit M20 é composta por um tanque de alimentação com uma capacidade de 9l, um sistema de bombagem, um permutador de calor, sistemas de controlo da velocidade, válvula reguladora de pressão, válvula reguladora do caudal, manómetros e uma célula de permeação que é um módulo de pratos planos (*plate-and-frame*). Esta instalação também funciona com módulos enrolados em espiral.

Utilizou-se um módulo plano e neste tipo de geometria as membranas são montadas aos pares (neste caso, a cada par de membranas corresponde uma área de 0,036 m²). Cada par é montado sobre um prato suporte, que tem ranhuras na sua superfície, e uma rede de canais finos, através das quais o líquido que atravessa a membrana é recolhido para um tubo colector (tubo de permeado). Podem sobrepor-se vários pares

de membranas, os quais são sempre separados por um prato separador. Em cada andar (corresponde a um par de membranas) o líquido a filtrar entra através dos furos do prato separador inferior, segue para a zona central, e é encaminhado novamente para a periferia saindo através dos orifícios do prato separador superior. Desta forma, o líquido a filtrar circula sempre tangencialmente à superfície da membrana, mas atravessa a membrana devido à diferença de pressão entre a zona de circulação e o exterior. A configuração plana simula a hidrodinâmica dos módulos enrolados em espiral, mais utilizados à escala industrial.

Na Figura 9 encontra-se representado os dois tanques de alimentação. O tanque de alimentação 1 foi acrescentado a este sistema, para dessa forma se conseguir aumentar o tempo de operação sem que ocorra alteração na qualidade da alimentação e do permeado, conforme foi discutido em Ferreira (2009). Assim, o volume de solução máximo utilizado será 24 l, em vez de apenas 9 l. A Figura 10 apresenta imagens mais detalhadas dos manómetros e do módulo.

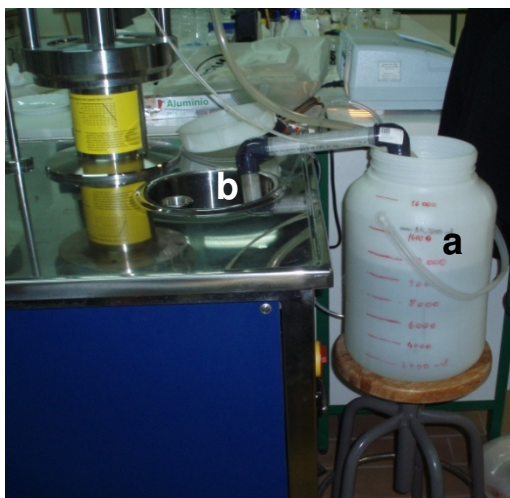


Figura 9. O tanque de alimentação 1 com 16l (a) e a ligação com o tanque de alimentação 2 (b).

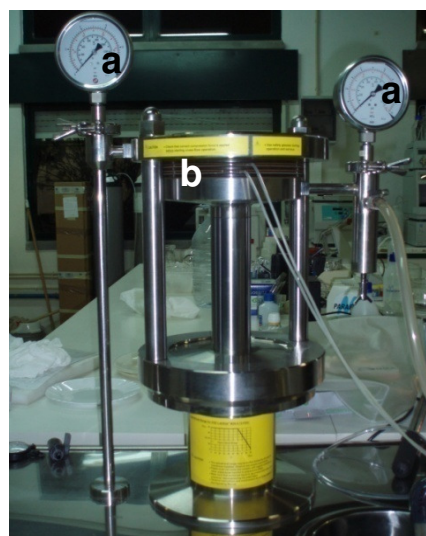


Figura 10. Manómetros(a) e membrana no módulo plate-and- frame (b)

A pressão é lida através de dois manómetros existentes antes e depois das células de permeação. A pressão máxima alcançada por esta instalação é de 80 bar, o fluxo máximo de 18 l/min e a temperatura é mantida constante pelo permutador de calor.

O controlo da velocidade de circulação é efectuado através do regulador de velocidade.

3.2. Caracterização das membranas

A caracterização das membranas é uma área fundamental da ciência e tecnologia de membranas uma vez que a operação de separação, embora dependente de ambos, deve ser, se bem dimensionada, maioritariamente função da membrana e não do regime de circulação (Rosa, 1995).

Como é sobejante conhecido, o desempenho dado pelo fluxo permeado e a rejeições de uma membrana de UF, NF e OI depende de impedimentos estereoquímicos, caracterizados pela exclusão molecular ou pelo atrito hidrodinâmico das paredes dos poros sobre as moléculas de soluto (típicos de UF), depende de solubilidades/difusividades das moléculas de soluto através da matriz polimérica (típicas de OI) e depende de interacções químicas membrana – soluto(s) – solvente (possíveis em UF, NF e OI) (Rosa, 1995).

As membranas foram caracterizadas através da realização de ensaios de permeação com água desionizada e com soluções de referência.

O ensaio com água desionizada permitiu determinar:

- A permeabilidade hidráulica das membranas.

O ensaio com solutos de referência foi possível:

- Determinar o *cut-off* molecular aparente das membranas, respectivamente com base nas rejeições aparentes e intrínsecas.

A permeabilidade hidráulica, L_p , de uma membrana representa a capacidade de permeação da membrana à água pura, isto é, a quantidade permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial de membrana e por unidade de pressão aplicada (Rosa, 1995). O ensaio de caracterização com água desionizada serviu para determinar a permeabilidade hidráulica, foi efectuado conforme o procedimento descrito no subcapítulo 3.3.1 e as seguintes condições operatórias: pressão de 2 a 20 bar, temperatura de 25°C.

O *cut-off* molecular é utilizado pelos fabricantes para caracterizar a selectividade de uma membrana de NF e baseia-se na curva de rejeição (coeficiente f , rejeição aparente ou observada, que é determinado experimentalmente) em função do peso molecular (PM), do soluto rejeitado (Rosa, 1995). Embora não haja grande acordo quanto ao valor a utilizar como referência ($f=0,9$; 0,91; 0,95 ou 1), o *cut-off* molecular representa o peso molecular do soluto que é rejeitado pela membrana a mais de 90%

(ou 95% ou 100%, consoante os autores) (Rosa, 1995). Estes ensaios foram efectuados, sucessivamente, com soluções de pesos moleculares crescentes, na gama de 46 a 1500 Da (ver anexo II.2). O método analítico para a determinação quantitativa de solutos foi a medição do carbono orgânico dissolvido (DOC), descrito no subcapítulo 3.3.3.

Em relação a determinação do raio médio de poro das membranas, foi descrito em Ribau Teixeira (2005) para a membrana NF50, em que as características dessas membranas são semelhantes as utilizadas neste trabalho. O raio médio do poro é de 0,43 nm e o potencial zeta à superfície da membrana é ligeiramente positiva em pH 4, tem um ponto isométrico em pH $4,2 \pm 0,2$ e é carregada negativamente tanto na superfície da membrana como nos poros na faixa de pH entre 4,4 a 8,3 e sua carga negativa aumenta com o pH (Ribau Teixeira, 2005).

No ensaio de caracterização com solutos orgânicos para a determinação dos *cut-off* moleculares, utilizaram-se os resultados dos ensaios de optimização das condições operatórias, discutidos num trabalho anterior de Ribau Teixeira (2005). As condições operacionais utilizadas durante os ensaios estão representadas no Quadro 4, correspondem à hidrodinâmica favorável em termos do controlo da polarização da concentração e do fluxo.

Quadro 4. Condições óptimas de operação dos ensaios

Pressão (bar)	Área das membranas (m ²)	Temperatura (°C)
10	0,072	21

Os ensaios de optimização das condições operatórias permitiram conhecer a pressão (10 bar) e a velocidade de circulação, que originam o maior fluxo permeado com a menor polarização de concentração.

Antes e após cada ensaio ou séries consecutivas de ensaios, media-se os fluxos de água desionizada a uma pressão, caudal de circulação e temperatura iguais aos valores dos ensaios propriamente ditos. Se o fluxo fosse inferior a 95% desse valor, lavavam-se as membranas com água desionizada, a baixa pressão (4 bar) e elevada velocidade de circulação. Caso esta lavagem com água se revelasse insuficiente

solução aquosa de D-Glucose. Este ensaio serviu para seleccionar o tipo de ensaio, neste caso foi seleccionado o ensaio de tempo (colmatação), em recirculação total.

Os ensaios iniciaram-se com a etapa de compactação das membranas. A compactação das membranas é uma fase obrigatória do procedimento operativo de qualquer instalação e tem por objectivo minimizar alterações na estrutura das membranas durante os ensaios. Esta etapa consiste na permeação de água desionizada a uma pressão de 30 bar (superior à de trabalho) durante a 9h. O fluxo de permeado medido após a compactação foi 82,87 kg/(h.m²) a 26 °C, obtido pela expressão 1.

Após a etapa de compactação iniciaram-se os ensaios de permeação que incluíram uma série de procedimentos básicos efectuados em cada ensaio experimental, designadamente arranque e estabilização, recolha de amostras e paragem da instalação.

A fase de arranque iniciou-se de forma a manter alguma pressão no módulo que evite delaminagens das membranas. Liga-se a bomba e a corrente de alimentação é posta em circulação. Através da válvula e do regulador de velocidade é possível controlar a pressão de trabalho e o caudal de circulação.

Após o arranque procede-se a um período de estabilização em que o permeado e o concentrado é recirculado para o tanque de alimentação durante 15 minutos. Com este período pretende-se a estabilização das condições de operação em termos de pressão, caudal de circulação, temperatura e concentração da corrente de alimentação e do permeado.

A recolha de amostras é efectuada nas células de permeação e no tanque de alimentação 2. O permeado é recolhido para um copo previamente pesado, registando-se o tempo de permeação com um cronómetro. Pesa-se o copo com a amostra de permeado. O fluxo permeado é obtido pela expressão:

$$J = \frac{3,6 \times (Pf - Pi)}{t \times A} \quad (1)$$

em que: J é o fluxo de permeado (kg/h.m²); Pi e Pf representam, respectivamente, a massa inicial e final do copo de amostra (g); t é o tempo (s); e A a área da membrana (m²).

Utilizou-se uma balança analítica da marca Shimadzu Bx 620s, com a precisão de 0,01 g. O cronómetro é da marca Electronic, uma precisão de 0,01 s.

O volume recolhido de permeado e alimentação é um compromisso entre o volume mínimo, que tenha significado no peso em análise, e o volume máximo, que pode ser retirado sem que ocorram variações significativas de concentração na alimentação.

Durante a recolha do permeado procede-se à recolha de uma amostra da solução de alimentação (no tanque de alimentação 2).

Os ensaios foram efectuados a 21°C mantendo-se a temperatura constante através do permutador de calor existente na instalação. As amostras foram analisadas assim que eram recolhidas, excepto no parâmetro os UV_{254nm} que foram conservadas no frigorífico a 4°C e antes da análise foram deixadas à temperatura ambiente até atingirem cerca de 25°C.

A paragem da instalação foi efectuada lentamente para evitar variações bruscas de pressão e caudal, que poderiam provocar o rompimento ou delaminagens nas membranas. Esta paragem foi efectuada através do regulador de velocidade e da válvula até ao desligar da bomba.

3.3.2. Descrição dos ensaios à escala laboratorial

Os ensaios da água da ETA de Alcantarilha foram realizados com os seguintes objectivos:

- Avaliação a eficiência das membranas nas diferentes águas em estudo;
- Avaliação da influência da NOM na remoção de MC-LR.

Assim, neste trabalho foram efectuadas quatro ensaios:

- Ensaio de tempo (colmatação) com água decantada (AD) durante 100h;
- Ensaio de tempo (colmatação) com água ozonizada (AO) durante 100h;
- Ensaio de tempo (colmatação) com água decantada com adição de MC-LR (AD+MC) a uma concentração de 10 µg/l durante 100h;
- Ensaio de tempo (colmatação) com água ozonizada com adição de MC-LR (AO+MC) a uma concentração de 10 µg/l durante 100h.

Os ensaios de tempo consistiram na recirculação do permeado e do concentrado para o tanque de alimentação 1, segundo o procedimento descrito em 3.3.1, durante 6 a 9 h por dia até perfazer a duração de 100h de operação. Estes ensaios tiveram cada um a

duração de 100h, pois foi o valor encontrado que melhor poderia simular o trabalho à escala piloto e o mais praticável de ser efectuado à escala laboratorial.

Os ensaios iniciaram com 21 l (7 l no tanque de alimentação 2 e 14 l no tanque de alimentação 1).

Nos ensaios sem adição de MC-LR o volume da amostra recolhida de permeado e da alimentação (no tanque de alimentação 2) é de 60 ml. Sendo este o volume mínimo necessário para efectuar as análises de qualidade da água ao longo do ensaio. A recolha de amostras foi inicialmente de 15 em 15 min e foi alargado o período de recolha, devido não se ter verificado alterações significativas na qualidade do permeado e da alimentação.

Os ensaios com adição da MC-LR, foram elaborados de forma diferente, pois inicialmente foi preparada uma solução de MC-LR, esse procedimento está descrito no subcapítulo 3.2.3. O volume de permeado recolhido em cada amostragem foi de 1060 ml e de alimentação foi 360 ml (tanque de alimentação 2). Portanto segundo Meriluoto & Codd (2005) para se efectuar à análise a concentração de MC-LR presente nas amostras tem de se recolher 1000 ml do permeado e 300 ml de alimentação em cada amostragem. Dessa forma, sempre que se executava uma recolha de amostra repôs-se o mesmo volume no tanque de alimentação 1 (1420 ml) para que concentração da MC-LR fosse sempre constante ao longo do ensaio. Neste caso inicialmente a periodicidade de amostragem foi de 30 em 30 minutos e foi alargado o período de recolha, devido não se ter verificado alterações significativas na alimentação (ver anexo VII e VIII).

A concentração da MC-LR utilizada foi de 10 µg/l, devido ao facto:

- Ser normalmente encontrada em *blooms* de cianobactérias;
- Um balanço entre uma concentração elevada e a remoção de MC-LR pelo sistema de tratamento de água (como a C/F/S).

Os ensaios em média tiveram a duração de um mês e no final de cada semana procedeu-se à lavagem das membranas com água desionizada até se recuperar o fluxo inicial de água desionizada em 95%, conforme descrito em 3.2.1. A periodicidade da lavagem das membranas foi estudado em Ferreira (2009), pois é uma etapa fundamental da manutenção e da eficiência das membranas.

No início de cada semana era repostado aproximadamente 4l de água na instalação de forma a perfazer os 21l de água inicial.

Neste trabalho a água utilizada é proveniente da ETA de Alcantarilha, no Algarve, recolhida a seguir à etapa de pré-oxidação (água ozonizada) e a seguir à etapa de coagulação / floculação / decantação (água decantada). Estas águas foram recolhidas em dias diferentes, entre Outubro de 2008 a Maio de 2009.

3.3.3. Métodos analíticos

Para avaliar a eficiência das membranas em termos de qualidade do permeado obtido e desempenho da membrana efectuaram-se determinações do fluxo, pH, condutividade, turvação, UV_{254nm} , DOC e a concentração da MC-LR em todas as amostras de permeado e alimentação.

A medição do fluxo foi efectuada através da diferença de pesos descritas no subcapítulo 3.3.1.

A medição do pH foi efectuada à temperatura de 20°C através do medidor de pH Crison, modelo Basic 20+. O aparelho foi calibrado todas as semanas, através dos padrões de 4,01; 7 e 9,21.

A condutividade foi efectuada pelo medidor de condutividade Crison, modelo GLP 32. O aparelho é calibrado todos os meses através dos padrões de 4,4; 147 e 1413 $\mu S/cm$.

A turvação foi medida pelo método nefelométrico através de um medidor de turvação HACH, modelo 2100N, com precisão 0.001 NTU. O aparelho é calibrado de 3 em 3 meses através dos padrões de 0,056; 1,77; 16,6; 163 e 1735 NTU.

O DOC foi determinado através do analisador de carbono da Shimadzu, modelo 5050A, com gama 50 ppb – 4000 ppm e precisão de 1%. O aparelho foi calibrado no início do trabalho através da injeção de padrão de ftalato ácido de potássio a diferentes concentrações de 1, 2, 5 e 10 ppm para a obtenção de rectas de calibração. Este aparelho permite a determinação de carbono total, carbono inorgânico total e carbono orgânico total. Para a determinação do DOC, a amostra sofre um pré-tratamento que consiste na acidificação a pH 2 com HCl 33%, com o objectivo de converter o carbono inorgânico em CO_2 , e no arejamento com O_2 , para libertação do CO_2 proveniente do carbono inorgânico. A concentração de DOC nas amostras determinou-se através da recta de calibração.

Os valores de UV_{254nm} foram medidos num espectrofotómetro Beckman UV/VIS modelo DU 640B com comprimentos de onda entre 190 e 1100 nm e precisão

fotométrica 0,2%. Foi preparado um branco de água desionizada que permitiu aferir o aparelho antes de cada utilização.

A concentração da MC-LR foi determinada através de cromatografia líquida de alta precisão com detector de diodo-array (HPLC-PDA) descrito no subcapítulo 3.3.4.

3.3.4. Procedimento da extracção e análise das MC-LR

As microcistinas (toxinas dissolvidas) foram extraídas de uma cultura de *Microcystis aeruginosa* fornecido por Pasteur Culture Collection (PCC7820 e 7813) e mantidos em laboratório (figura 12), para assim acrescentar a toxina à água decantada e água ozonizada com uma concentração de 10 µg/l.



Figura 12. Culturas de *Microcystinas aeruginosa*

O procedimento utilizado para a extracção e medição da toxina extracelular foi descrito em Meriluoto & Codd, (2005) e que se descreve de seguida. Para se extrair a toxina extracelular das culturas PCC7820 e PCC7813, estas desenvolveram-se durante dois meses (que corresponde à fase terminal do crescimento de *Microcystis* obtidos em laboratório), após esse período foram centrifugadas (6000 × g, durante 10 min), na centrífuga da Hermle, modelo Z300. A solução resultante foi suspensa e filtrada. Ao filtrado procederam-se a dois ciclos de congelação/descongelação, em seguida adiciona-se 20 ml de metanol a 75% (v/v). Esta solução é mantida a 4 °C no escuro, durante 18 h. Após esse período as microcistinas foram extraídas das células, ficando num extracto metanólico. A solução foi concentrada por evaporação em um Rotavapor (50-55 °C), da Büchi, modelo R-200, dissolvido em uma pequena quantidade de metanol 75% (v/v) (Meriluoto & Codd, 2005). Posteriormente foram analisadas através do HPLC-PDA da Dionex, modelo Summit, incluindo uma bomba de alto gradiente de

pressão da Dionex, modelo Summit , autoinjector da Dionex ASI-100 e o detector da Dionex PDA-100. De forma, a determinar a concentração de cada extracto e assim saber qual o volume necessário para adicionar a solução para a realização dos ensaios com uma concentração aproximadamente de 10 µg/l. Consequentemente o extracto metanólico foi evaporado e dissolvido em água desionizada e assim acrescentado água decantada e água ozonizada.

Após a recolha das amostras, a microcistinas foram extraídos usando um C18, coluna de extracção em fase sólida (1 g em um reservatório de 6 ml), seguindo o procedimento desenvolvido por Meriluoto & Codd (2005). Os cartuchos foram condicionados primeiro com 10 ml de metanol a 75%, seguido de 10 ml de água desionizada a um caudal inferior ou igual a 5 ml / min, sem deixá-la secar durante condicionado. As amostras foram passadas pelo cartucho, de seguida as microcistinas foram diluídas em 5 ml de metanol 90%, contendo 0,1% de ácido trifluoroacético. A solução foi evaporado através do Rotavapor e depois suspenso em 500 µl de metanol a 75%, centrifugado por 10 min a 10.000 × g e 150 µl do sobrenadante foram transferidos para frascos de HPLC para análise (Meriluoto & Codd, 2005). O HPLC foi calibrado com padrão de MC-LR, a gama de concentrações utilizadas foi consoante a concentração equivalente de MC-LR que se espera alcançar. O tempo de análise de cada amostra é de 11 min. A descrição da coluna e pré-coluna utilizadas encontram-se no quadro 5 (Meriluoto & Codd, 2005).

Quadro 5. Descrição do tipo de marca da coluna e pré-coluna utilizada na análise das MC-LR

	Tipo	MARCA
Coluna	RP18 endcapped (3 µm)	LichroCART 55-4, Merck Purospher STAR
Pré-coluna	RP18 endcapped (5 µm)	LichroCART 4-4, Merck Purospher STAR

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das membranas

4.1.1. Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica da membrana, L_p , é um parâmetro essencial à caracterização das membranas, como já foi referido no subcapítulo 3.2.1. Determina-se experimentalmente a partir do declive da recta de ordenada na origem nula que relaciona o fluxo permeado, J_v , com a pressão aplicada, ΔP , dada pela expressão 2 (Mulder, 1997):

$$J_v = \frac{L_p}{\mu} \Delta P \quad (2)$$

Onde L_p é a permeabilidade hidráulica (m) e μ é a viscosidade da água (Pa.s).

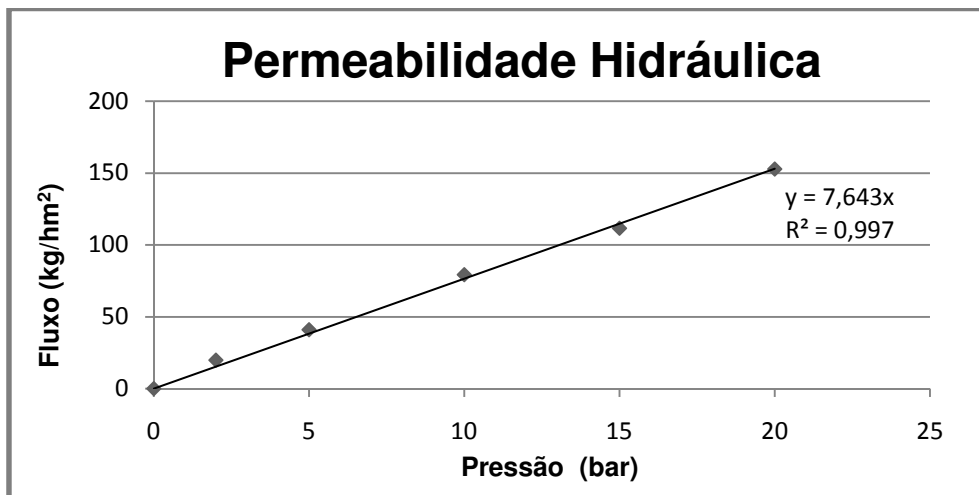


Figura 13. Determinação da permeabilidade hidráulica (NF99, 21 °C)

A figura 13 mostra que o fluxo aumenta linearmente com a pressão aplicada as membranas, assim através do declive da recta obtêm-se a permeabilidade hidráulica das membranas utilizadas nos ensaios de 7,643 (kg/h.m².bar) a 21°C ($R^2 = 0,997$).

4.1.2. *Cut-off* molecular

Na determinação do *cut-off* molecular das membranas pressupõe-se que a membrana tem a capacidade para rejeitar um determinado soluto, isto é, a membrana é selectiva ao soluto ou à água, definindo-se desta forma o coeficiente de rejeição aparente, f (Rosa, 1995). Este coeficiente determina-se experimentalmente com base nas concentrações de soluto no seio da alimentação, C_b , e no permeado, C_p , conforme a expressão (3) (Rosa, 1995):

$$f = \frac{C_b - C_p}{C_b} \quad (3)$$

e é função da membrana, do soluto, da pressão aplicada e da hidrodinâmica do sistema.

Assim, para determinar a rejeição das membranas, utilizaram-se solutos neutros de tamanhos conhecidos, solúveis em água, e que cobrem o intervalo completo de rejeição de 0 a 100%, não colmatando ou não sendo absorvidas pela membrana (ver anexo II.2). Para caracterizar adequadamente a rejeição de uma membrana devem utilizar-se cerca de 5 a 8 solutos, com tamanhos tais que originem rejeições dentro das gamas previstas para a membrana (Cheryan, 1998). Para tal, utilizaram-se 7 solutos que se encontram descritos no anexo II.2.

O termo *cut-off* molecular refere-se assim ao peso molecular do soluto que é rejeitado pela membrana a mais de 90% (Rosa, 1995; Mulder, 1997).

Posteriormente ao determinar-se experimentalmente as rejeições aparentes dos solutos (figura 14), Michaels (1993) *fide* Rosa (1995), propõe um método expedito de determinação do *cut-off* molecular de uma membrana a partir da representação da razão $y = \log(f/1-f)$ *versus* o PM para ($0 < f < 0,9$ ou $0,95$). Da intersecção desta recta com a recta $y=1$ obtêm-se o PM do soluto a que corresponde uma rejeição aparente de 0,909, isto é, obtêm-se o *cut-off* molecular da membrana nas condições óptimas de operação (Rosa, 1995).

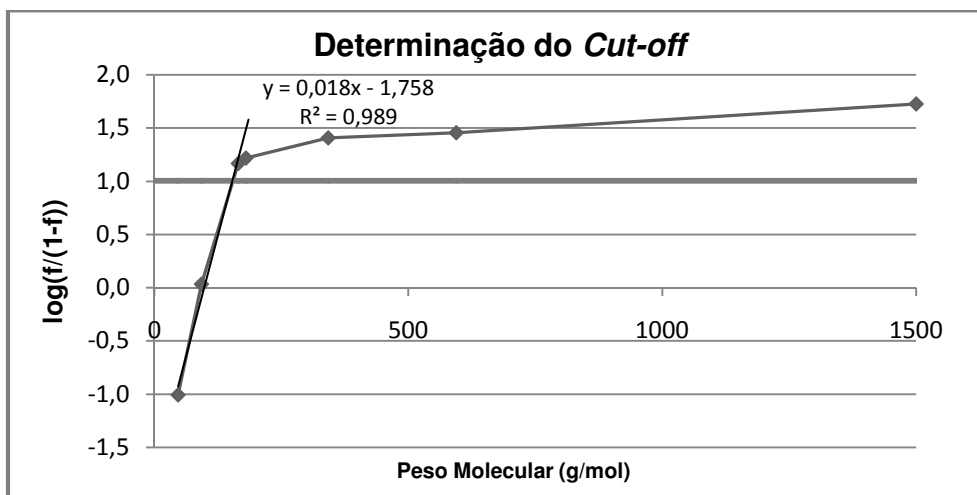


Figura 14. Determinação do *cut-off* molecular através da metodologia de Michaels (1993) *fide* Rosa (1995).

O *cut-off* molecular aparente das membranas é 153,26 g/mol, foi determinado através da metodologia de Michaels (1993) *fide* Rosa (1995). A determinação deste valor é importante assegura que por exclusão molecular um soluto com um peso molecular acima do valor do *cut-off* será rejeitado pela membrana (Rosa, 1995). Como o objectivo deste trabalho é remover MC-LR, e esta tem um peso molecular de 994g/mol, espera-se que a percentagem de remoção seja bastante elevada.

4.2. Ensaio

4.2.1 Caracterização das águas naturais

O quadro 6 apresenta as características das quatro águas utilizadas nos ensaios. No caso dos ensaios com as microcistinas, o quadro apresenta as características após a adição da MC-LR com uma concentração de 10 µg/l.

Quadro 6. Caracterização das águas naturais

Parâmetros	AD	AO	AD+MC	AO+MC
Condutividade (µS/cm)	472	614	599	620
Turvação (NTU)	0,29	2,01	1,45	7,29
pH	7,61	7,45	7,80	7,63
DOC (mg C/l)	1,83	1,24	1,35	1,25
UV _{254nm} (cm ⁻¹)	0,011	0,0076	0,012	0,007
SUVA (l/(mgC.m))	0,60	0,61	0,91	0,58

É importante realçar que estas águas foram recolhidas em diferentes alturas do ano, dessa forma a diferença da qualidade das águas poderá depender da qualidade da água bruta assim como da eficiência dos sistemas de tratamento.

No entanto, as águas utilizadas nos ensaios têm características semelhantes. As características que diferenciam a água decantada da água ozonizada são principalmente a quantidade de sólidos em suspensão, dado pelo parâmetro turvação, em que a AO+MC tem o valor mais elevado de todas as águas. Tal poderá ter sido devido a factores meteorológicos, como chuva, que aumenta a escorrência superficial para a albufeira aumentando assim o teor de sólidos em suspensão na água.

Em relação a condutividade em todas as águas é relativamente semelhante, sendo sempre mais baixo nas AD, pois esta é recolhida a seguir à etapa de C/F/S e alguns sais poderão ter precipitado.

Segundo EPA (1999), o valor do DOC da água tratada deve ser baixo de 2 mgC/l. Os valores de DOC em ambas as águas são abaixo de 2 mgC/l. No entanto, nas AD a

concentração de DOC devia de ser mais baixo, pois a maior parte da concentração dos contaminantes é removidas por C/F/S (diminui o seu tamanho e peso molecular) (Ribau Teixeira, 2005).

A absorvência aos UV_{254nm} indica a NOM mais aromática, hidrofóbica, de maior peso molecular e que normalmente corresponde a um maior potencial de formação de subprodutos da desinfecção (Rosa *et al.*, 2009), assim em ambas as águas os valores são baixos, pois a oxidação reduz o peso molecular das substâncias (Rosa *et al.*, 2009).

O cálculo da absorvência específica a UV (SUVA) é normalmente realizado com a finalidade de determinar a natureza da NOM e conseqüentemente a potencialidade da formação de subproduto da desinfecção, dado pela expressão (4) (Edzwald & Van Benschoten, 1990). Segundo Edzwald & Van Benschoten (1990), se o SUVA for menor que 3 l/(mgC.m) é constituída por compostos não húmicos, menos aromático e de menor peso molecular e se for (4 < SUVA < 5 l/(mgC.m)) será composto maioritariamente por materiais húmicos, hidrofóbico, aromático e de maior peso molecular. Os compostos aromáticos têm uma maior tendência a reagir com os desinfectantes e criar subprodutos da desinfecção (como os trihalometanos).

$$SUVA = \frac{UV\ 254nm\ (m^{-1})}{DOC\ (mg\ C/l)} \quad (4)$$

As águas utilizadas são constituídas principalmente por compostos hidrófilos, tem baixos valores de UV_{254nm} e de SUVA, o que demonstram um baixo potencial de formação de subprodutos da desinfecção indesejáveis, designadamente de trihalometanos (EPA, 1999; Galapate *et al.*, 2001; Liang & Singer, 2003).

4.2.2. Desempenho da membrana

As figuras 15 e 16 mostram o fluxo permeado da água decantada e ozonizada ao longo do tempo de operação respectivamente. O fluxo permeado é um dos parâmetros que representa o desempenho da membrana ao longo do ensaio.

As figuras 17 e 18 apresentam o fluxo permeado da água decantada e água ozonizada com a adição da MC-LR.

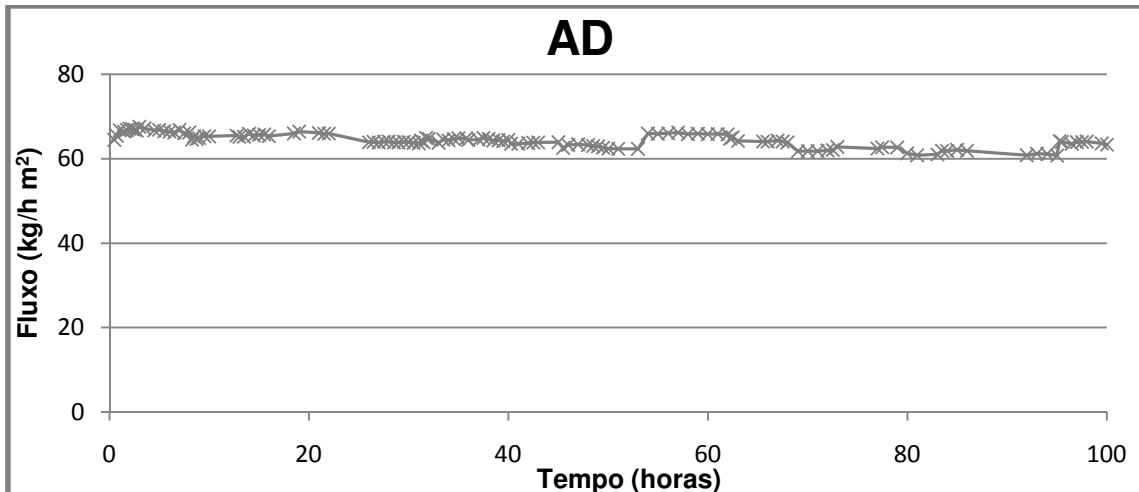


Figura 15. Fluxo permeado no ensaio de água decantada nas 100h de operação (NF 99; 10 bar; 21°C)

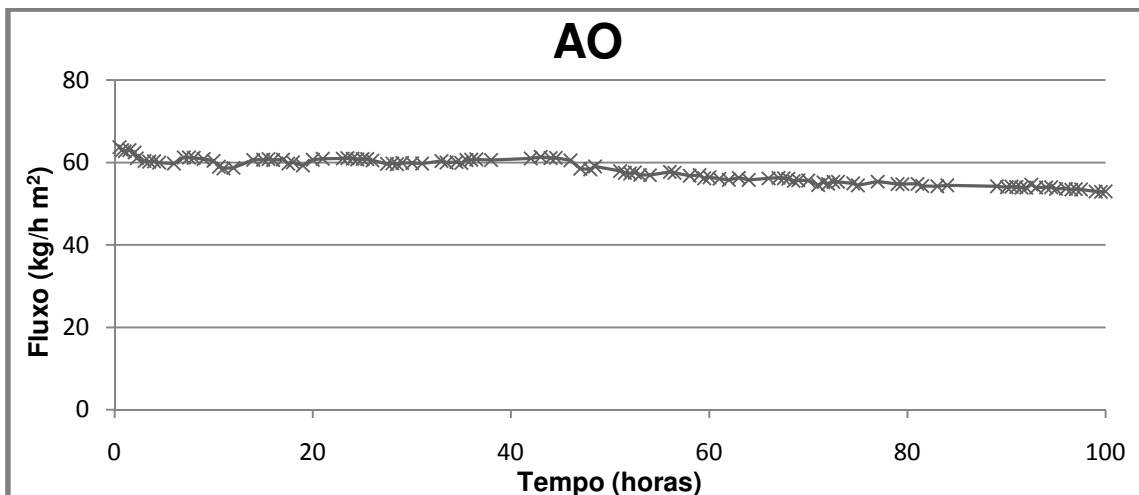


Figura 16. Fluxo permeado no ensaio de água ozonizada nas 100h de operação (NF 99; 10 bar; 21°C)

Em ambos os ensaios sem adição da MC-LR, o fluxo permeado teve um comportamento semelhante, verificando-se uma diminuição ao longo das 100 h de operação, não significativas, demonstrando que as membranas são eficientes. No ensaio da água ozonizada a diminuição do fluxo permeado foi mais acentuada, cerca de 16 %, enquanto no ensaio da água decantada foi cerca de 6 %. Isto deve-se as características das águas designadamente as diferenças de valores de condutividade e turvação observado quadro 6, podendo assim influenciar o desempenho das membranas.

Nas figuras 17 e 18, ambos os ensaios verifica-se um comportamento semelhante, em que ocorre um decréscimo do fluxo permeado mais acentuado que nos ensaios sem adição da MC-LR. No ensaio de água ozonizada (figura 18), a diminuição do fluxo permeado foi na ordem dos 24% e verifica-se facilmente o ganho no desempenho das

membranas no momento seguinte a lavagem das mesmas (26, 54 e 80h), isto é, há um aumento do fluxo permeado. No ensaio de AD-MC a diminuição do fluxo é na ordem dos 21%, verificando-se também um aumento no desempenho das membranas no momento seguinte a lavagem das membranas (24, 44, 65 e 93 h).

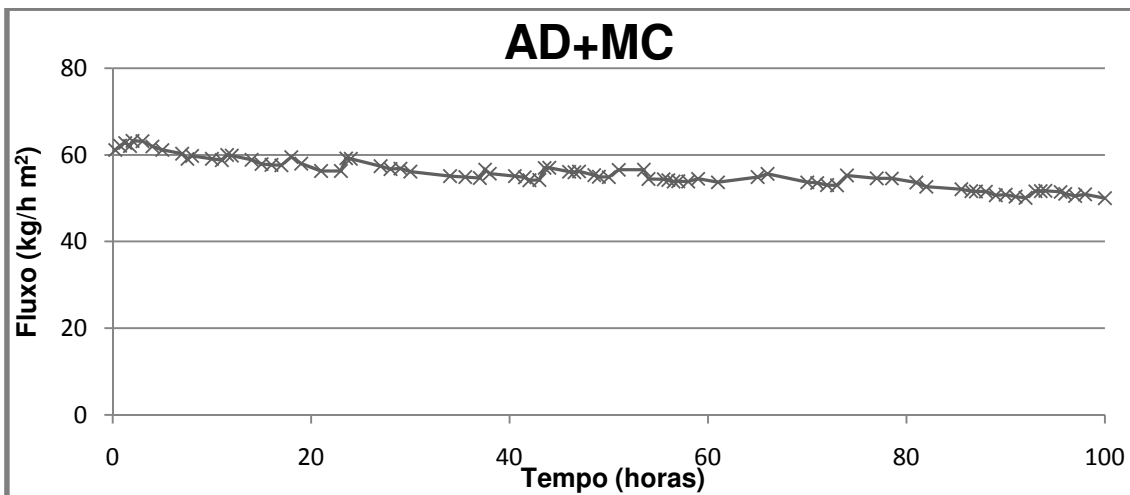


Figura 17. Fluxo permeado no ensaio de água decantada com MC-LR, nas 100h de operação (NF 99; 10 bar; 21°C)

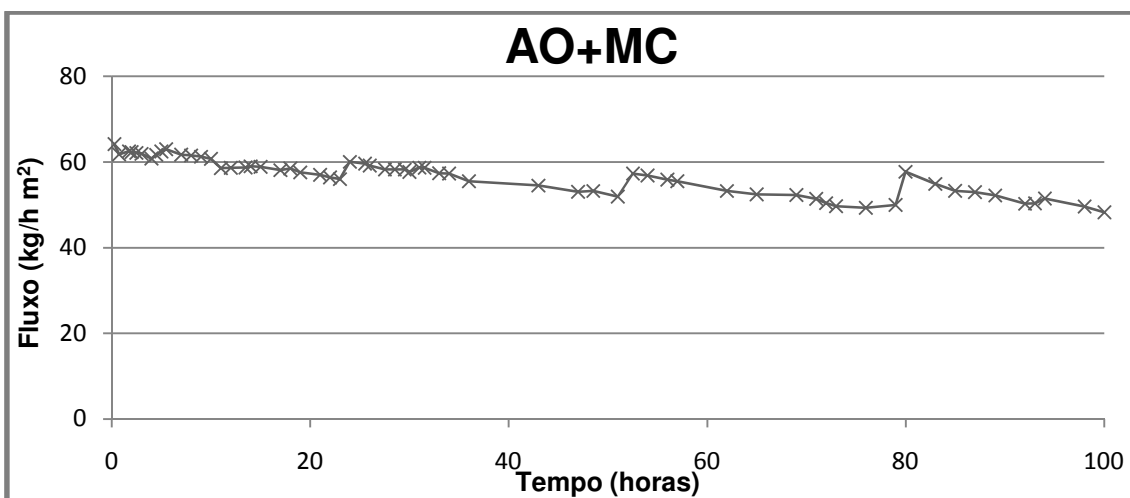


Figura 18. Fluxo permeado no ensaio de água ozonizada com MC-LR ,nas 100h de operação (NF 99; 10 bar; 21°C)

Verificou-se uma diminuição do fluxo permeado mais acentuada na presença das MC, mas esta diminuição não é significativa comparado com os ensaios sem adição da MC. Normalmente na presença de microcistinas poderá haver fixação ou adsorção das MC sobre à superfície da membrana, tal como foi observado no estudo de Ribau Teixeira, (2005).

4.2.3. Qualidade da água

A maioria dos sais presentes nas águas naturais tem uma carga positiva e são determinados pelo parâmetro da condutividade. A figura 19 apresenta a variação dos valores da condutividade do permeado, da alimentação e também a percentagem de remoção ao longo do ensaio de água decantada. Pode-se verificar que a qualidade do permeado é elevada face aos valores iniciais, pois os valores variam entre 87 e 105 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e tem um comportamento constante, não se tendo verificado oscilações durante as 100 h de operação. Em relação à percentagem de remoção da condutividade, esta é constante durante todo o ensaio, sendo à volta dos 80%. Na alimentação nota-se uma ligeira subida dos valores da condutividade ao longo do ensaio (na ordem dos 10 %), no entanto não influencia a qualidade do permeado. Verifica-se que as 23 e as 62 h há uma ligeira diminuição da condutividade na alimentação o que corresponde ao momento que foi efectuado a lavagem das membranas e assim verifica-se que ao efectuar a lavagem das membranas há um ganho no desempenho das membranas que corresponde há uma diminuição do valor do permeado.

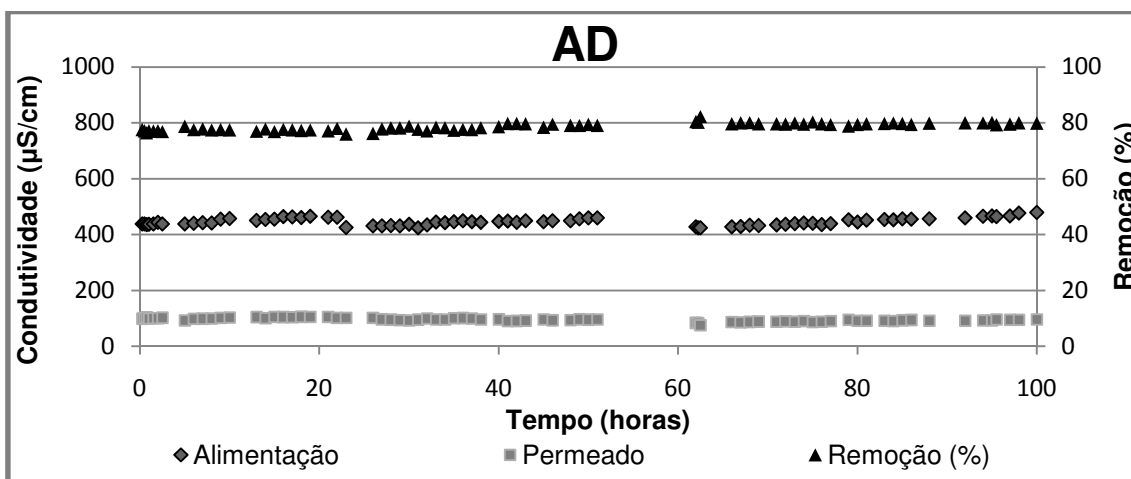


Figura 19. Variação da Condutividade no ensaio de água decantada (NF 99; 10 bar; 21°C)

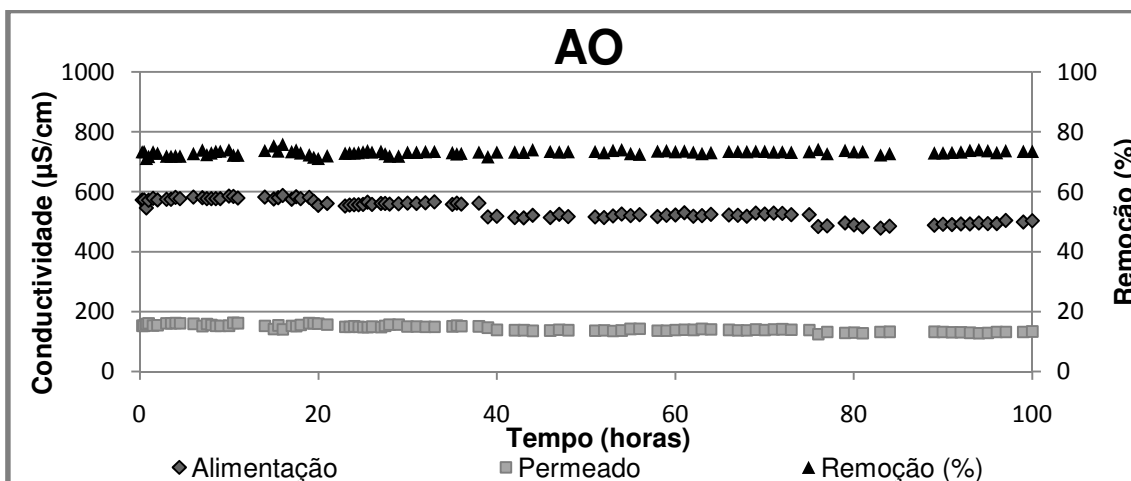


Figura 20. Variação da Condutividade no ensaio de água ozonizada (NF 99; 10 bar; 21°C)

No ensaio de água ozonizada (figura 20) o comportamento das membranas foi semelhante ao ensaio de água decantada. Neste caso os valores do permeado e da alimentação da condutividade foram mais elevados relativamente ao ensaio da água decantada. De qualquer forma a qualidade do permeado é elevada (face aos valores iniciais) e constante ao longo do ensaio, os valores de condutividade variaram entre 130 e 160 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A remoção foi semelhante ao longo de todo o ensaio de aproximadamente 73%, o que mais uma vez demonstra a eficiência das membranas mesmo havendo variação dos valores da condutividade na corrente de alimentação.

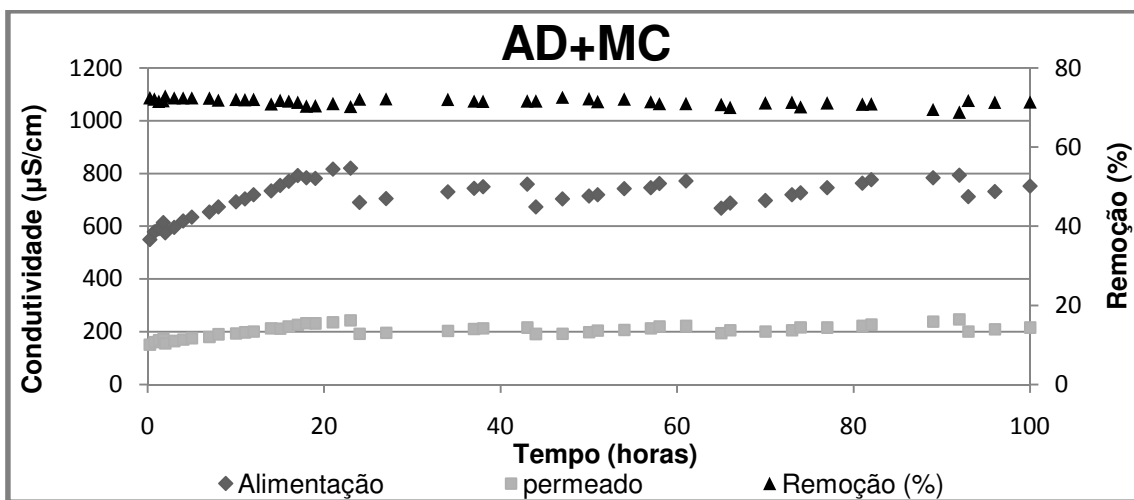


Figura 21. Variação da Condutividade no ensaio de água decantada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

Nos ensaios com adição da MC, os valores de permeado e a evolução desses valores de condutividade ao longo do ensaio foram semelhantes entre si. No ensaio de água decantada (figura 21) os valores variaram entre 160 a 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e no ensaio de água ozonizada (figura 22), variaram entre 180 a 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A evolução dos valores de condutividade do permeado e da corrente de alimentação é provocado pelo ganho do desempenho das membranas após a lavagem destas membranas. Em relação aos valores da condutividade na corrente de alimentação também tiveram um comportamento semelhante aos valores do permeado, tendo variando entre 550 e 815 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no ensaio de água decantada. No ensaio de água ozonizada a variabilidade dos valores na corrente de alimentação foi menor em relação ao ensaio de AD+MC, na gama dos 580 e 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A percentagem de remoção em ambos os ensaios com MC foram semelhantes e constantes, na ordem dos 70% ao longo das 100h de ensaio, mesmo tendo ocorrido variações nos valores de permeado e alimentação. Sendo semelhantes aos

observados nos ensaios sem adição de MC-LR, verificando-se que a presença de MC-LR não influenciou a remoção da condutividade. A remoção depende fundamentalmente das características das membranas utilizadas e foi semelhante ao trabalho de Ribau Teixeira (2005). A membrana é negativa ao pH das águas utilizadas, dessa forma as percentagens de remoção alcançadas nos ensaios são as esperadas (na ordem dos 70%), pois estas membranas apresentam um melhor desempenho na separação de contaminantes com a mesma carga (Schäfer, 2005).

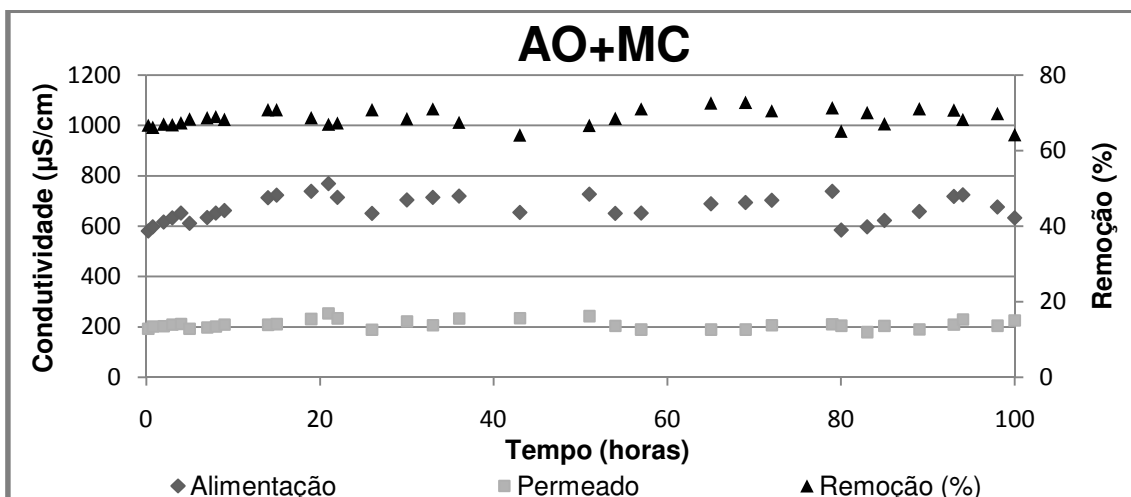


Figura 22. Variação da Condutividade no ensaio de água ozonizada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

No estudo de Zhang *et al.* (2004), a diminuição do fluxo permeado observado foi atribuído à adsorção de iões à superfície da membrana e a redução dos poros. Assim, o efeito da lavagem das membranas é visível neste parâmetro e ao longo do ensaio.

Contudo os valores de condutividade no permeado foram baixos e a percentagem de remoção foi constante e assim demonstra-se a eficiência das membranas mesmo ao fim das 100h de operação.

A NOM requer uma abordagem diferente, uma vez que é uma mistura complexa de substâncias de características muito diversas, desde partículas a compostos solúveis em água (Rosa *et al.*, 2009). A NOM da água é principalmente constituída por compostos que, por serem pouco biodegradáveis (como os ácidos húmicos), persistem na água das albufeiras e rios, onde a sua concentração varia em função do tipo de meio envolvente (coberto vegetal) e das condições existentes para o seu transporte (lixiviação por água das chuvas) (Rosa *et al.*, 2009).

A importância do estudo da remoção de NOM, deve-se à sua presença na água poder afectar a qualidade desta de várias formas, como cor indesejável, complexação com metais e produção de concentrações de metais que excedem a solubilidade normal, e reacção com o cloro para produção de trihalometanos, com implicações óbvias na saúde pública (EPA, 1999a). Segundo Schäfer *et al.* (1998), a NOM é constituída por 40% de ácidos fúlvicos, 10% de ácidos húmicos e 50% de produtos indefinidos dos quais 40% são ácidos hidrófilos. Todavia, no essencial, estes aspectos dependem da concentração da fracção solúvel (DOC) e da sua natureza (SUVA) (Rosa *et al.*, 2009).

Em relação aos valores do DOC no ensaio da AD (figura 23) e no ensaio de AO (figura 24), os valores de DOC no permeado são baixos ao longo de todo o ensaio, em comparação com os valores iniciais, e a qualidade do permeado é constante (no ensaio de água decantada variam entre 0,32 e 0,63 mg C/l e no ensaio de água ozonizada variam entre 0,31 e 0,80 mg C/l). Na corrente de alimentação em ambos os ensaios os valores do DOC também foram constantes, no entanto os valores na água decantada foram mais elevados, na ordem dos 1,7 e 2,4 mg C/l.

Em relação aos valores do DOC alcançados face a percentagem de remoção no ensaio de água decantada, esta foi constante ao longo das 100h de operação, na ordem dos 80%, enquanto no ensaio de água ozonizada verificou-se um aumento da remoção ao longo do ensaio de 34 a 67%. No ensaio de AO verificou-se valores mais baixos na concentração de DOC na corrente de alimentação, do que no ensaio da AD, dessa forma a remoção alcançada foi mais reduzida. No entanto, esperava-se percentagens de remoção mais elevadas (>90%) em ambos os ensaios, pois a membrana é negativa face ao pH destas águas (Schäfer, 2005).

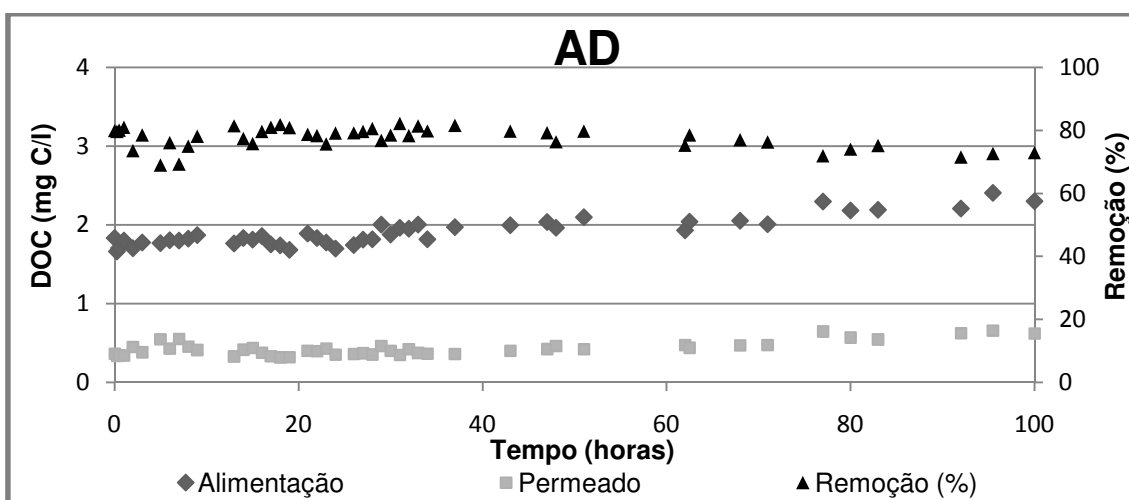


Figura 23. Variação do DOC no ensaio de água decantada (NF 99; 10 bar; 21°C)

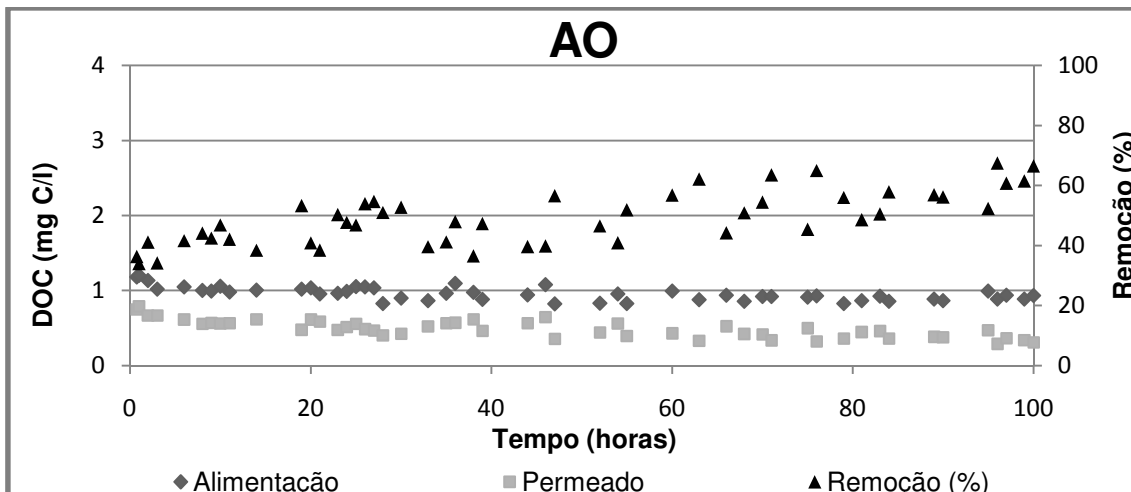


Figura 24. Variação do DOC no ensaio de água ozonizada (NF 99; 10 bar; 21°C)

Nos ensaios com adição das cianotoxinas a evolução dos valores na corrente de alimentação e do permeado foram semelhantes as verificadas no ensaios sem a presença das MC. A percentagem de remoção do DOC no ensaio de água decantada (figura 25) não varia significativamente ao longo das 100 h operação, sendo na ordem dos 70%. Contudo na figura 26, a percentagem de remoção aumenta ao longo do ensaio. Dessa forma, não se verifica alterações significativas face a presença das cianotoxinas.

Em relação aos valores de DOC na corrente de permeado em ambos os ensaios, os valores foram baixos em comparação com os dados iniciais e semelhantes, não havendo variações significativas na qualidade ao longo das 100h de operação.

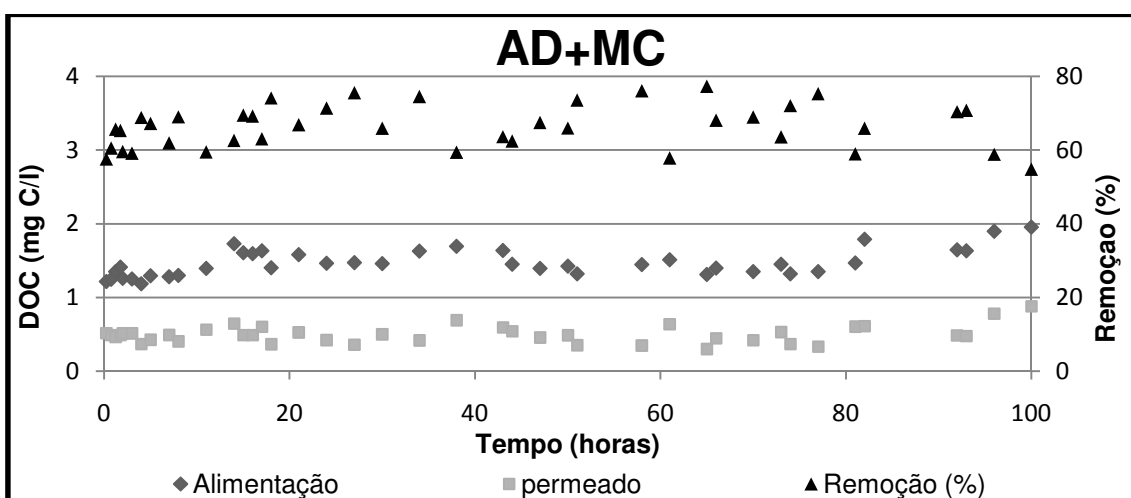


Figura 25. Variação da DOC no ensaio de água decantada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

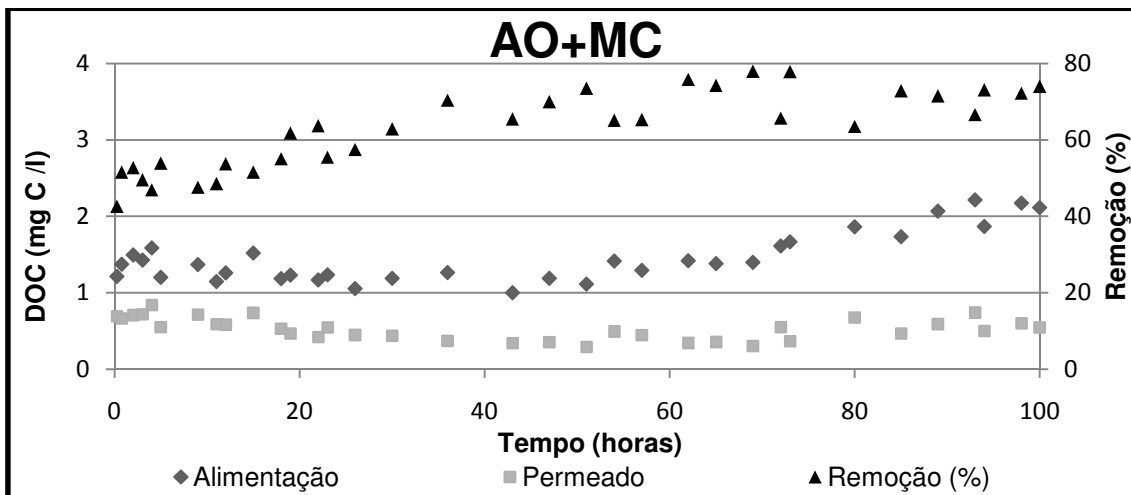


Figura 26. Variação da DOC no ensaio de água ozonizada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

De qualquer forma verifica-se que as membranas são eficientes, pois a qualidade do permeado mantém-se ao longo dos ensaios.

A absorvência no ultravioleta a 254nm é um indicador da NOM mais aromática, hidrófoba e de maior peso molecular (EPA, 1999).

Em relação aos dados do UV_{254nm} no ensaio da água decantada (figura 27), apenas poucos dados foram analisados devido a impedimento da realização das análises, dessa forma tem-se um intervalo de tempo em que não há resultados. Verifica-se um ligeiro aumento no final do ensaio, tal como nos dados do DOC, mas não são significativos, o permeado é baixo, variando entre não detectável a $0,0012 \text{ cm}^{-1}$. A percentagem de remoção no ensaio de água decantada foi constante e elevada, variando entre 92 e 100%.

No ensaio de água ozonizada (figura 28) os valores de UV_{254nm} no permeado deveriam ter sido mais baixos do que foram observados, pois em alguns dados foram superiores ao valor da AO inicial. Assim, no ensaio de água ozonizada observa-se uma enorme variabilidade dos valores, que variam entre 40 a 100%. O previsto é que as percentagens fossem elevadas como no ensaio de água decantada devido as características das membranas. Dessa forma, deverá ter ocorrido um erro sistemático na análises destes dados. Pois as membranas utilizadas são negativas ao pH destas águas, e assim tem maior capacidade de remover compostos com a mesma carga, como são os compostos orgânicos, dados pelo DOC e UV_{254nm} .

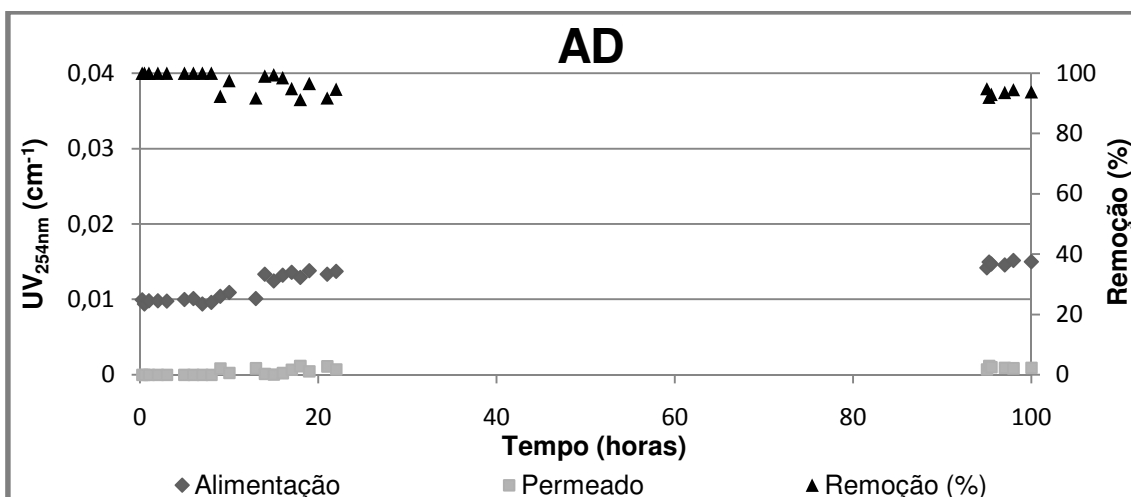


Figura 27. Variação do UV_{254nm} no ensaio de água decantada (NF 99; 10 bar; 21°C)

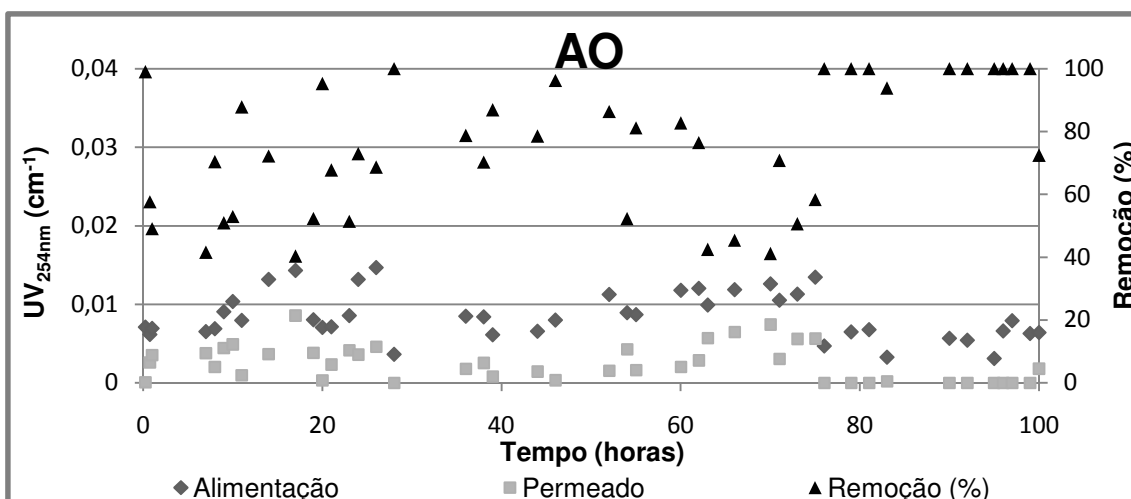


Figura 28. Variação do UV_{254nm} no ensaio de água ozonizada (NF 99; 10 bar; 21°C)

Nas figuras 29 e 30 encontram-se a variação do permeado, do concentrado e da percentagem de remoção de UV_{254nm} nos ensaios com adição das MC. Em ambos os ensaios os valores de UV_{254nm} no permeado são baixos em relação aos dados iniciais e constante ao longo das 100h de operação. Na corrente de alimentação as oscilações verificadas dos valores do UV_{254nm} ao longo do ensaio que corresponde ao momento da lavagem das membranas, isto é, a seguir a lavagem das membranas ocorre uma diminuição do valor de UV_{254nm}. Em termos de remoção também foi observada uma grande variabilidade dos valores assim como nos ensaios sem adição das MC (> a 60%), também poderá ter sido devido a erros de medição. A percentagem de remoção de UV_{254nm} deveriam ser superiores às que foram alcançadas, na ordem dos 95%,

(Ribau Teixeira, 2005), no entanto no ensaio com AD foram alcançadas os valores esperados. Assim, sendo será importante avaliar o tamanho e o peso molecular dos compostos presentes nas amostras através de cromatografia de exclusão molecular de alta precisão (HPSEC). Visto que, segundo Rubia *et al.*, (2008) a estimativa do peso molecular dos compostos orgânicos é um factor importante que auxilia a compreensão das propriedades físicas e químicas da NOM que determina o processo mais adequado para o tratamento de água.

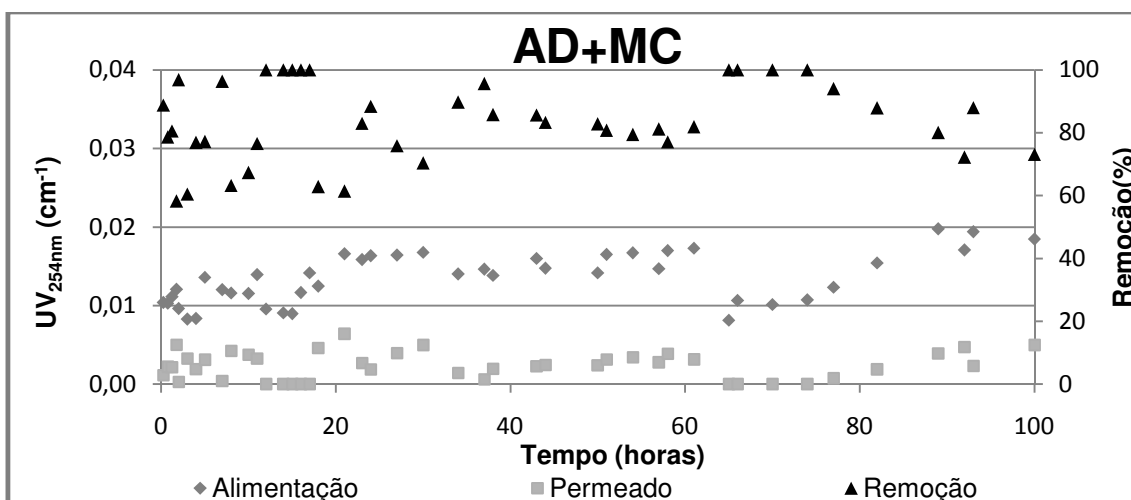


Figura 29. Variação do UV_{254nm} no ensaio de água decantada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

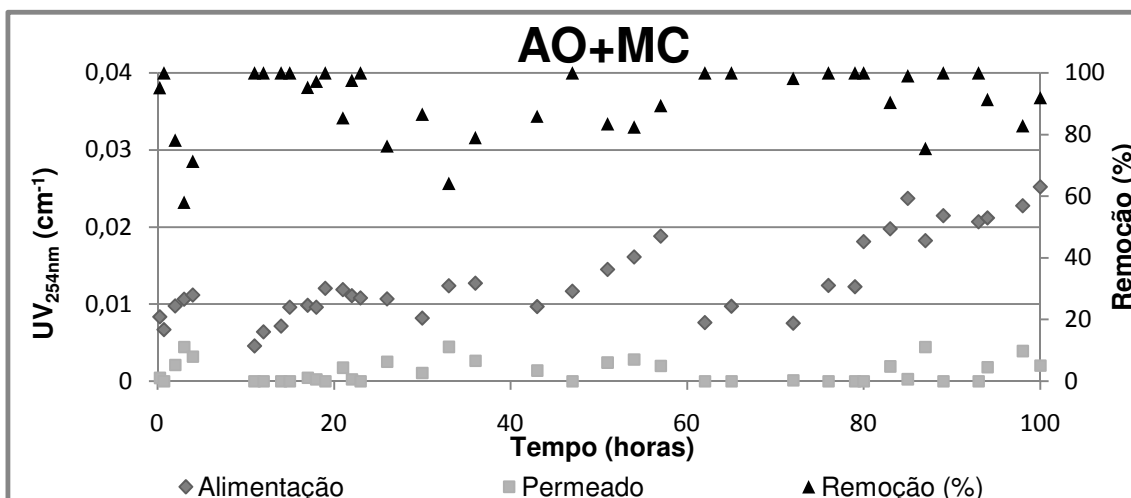


Figura 30. Variação do UV_{254nm} no ensaio de água ozonizada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

Os ensaios realizados demonstram que as membranas são eficientes, logo a qualidade do permeado foi semelhante e constante. Contudo, as águas utilizadas são constituídas principalmente por compostos hidrófilos e assim não se verifica diferenças

significativas em termos de qualidade do permeado dos ensaios com AD para o ensaio com AO, nem se verifica a influência da presença das MC. Nos estudos de Elimelech *et al.* (1994), Childress & Elimelech (1996), Hong & Elimelech (1997), concluíram que as substâncias húmicas afectam a carga da membrana através da adsorção à sua superfície. Um dos principais mecanismos pelos quais a NOM pode influenciar o desempenho da membrana é através de *fouling*, este pode modificar a carga à superfície de membrana, através da restrição por causa dos poros e aumentar a polarização de concentração (Nghiem & Hawkes, 2007; Agenson & Urase, 2007).

Alguns estudos demonstram que as membranas NF são capazes de remover efectivamente a NOM através de uma combinação de exclusão de tamanho e as interacções físico-químicas como repulsão electrostática e da adsorção (Cho *et al.*, 1999; Amy & Cho, 1999). A fixação da NOM provoca normalmente uma diminuição do fluxo permeado, que pode ser reduzido através do controlo de diversos parâmetros físicos e químicos, como pH, força iónica e concentração de cálcio, e condições hidrodinâmicas (velocidade tangencial e configuração do modulo) (Jucker & Clark, 1994; Nyström *et al.*, 1995; Nilson & DiGiano, 1996; Cho *et al.*, 1999), Kilduff *et al.*, 2004; Seidel & Elimelech, 2002).

Em relação aos valores de SUVA dados pela expressão 4, em todos os ensaios foram baixos, como se pode observar no quadro 7, que se encontra representado os valores mais elevados de SUVA ao longo dos ensaios de água efectuados.

Quadro 7. Valores mais elevados de SUVA observados nos ensaios

	AD	AO	AD+MC	AO+MC
Alimentação	0,80 l/(mgC.m)	1,47 l/(mgC.m)	1,25 l/(mgC.m)	1,45 l/(mgC.m)
Permeado	0,27 l/(mgC.m)	0,95 l/(mgC.m)	0,96 l/(mgC.m)	0,81 l/(mgC.m)

Ao observar estes valores de SUVA verifica-se que todas as águas são relativamente semelhantes, e os valores de permeado são mais baixos do que na corrente de alimentação. Segundo Edzwald & Van Benschoten (1990), pode afirmar-se que estas águas são compostas maioritariamente por substâncias hidrófilas e assim há um baixo potencial para a formação de subprodutos da desinfecção.

A turvação da água é conferida por material em suspensão ou coloidal (de pequena dimensão e com carga superficial, normalmente negativa e, portanto, não sedimentável), de natureza biológica (microalgas, bactérias, cianobactérias), orgânica ou inorgânica (argilas) (Rosa *et al.*, 2009).

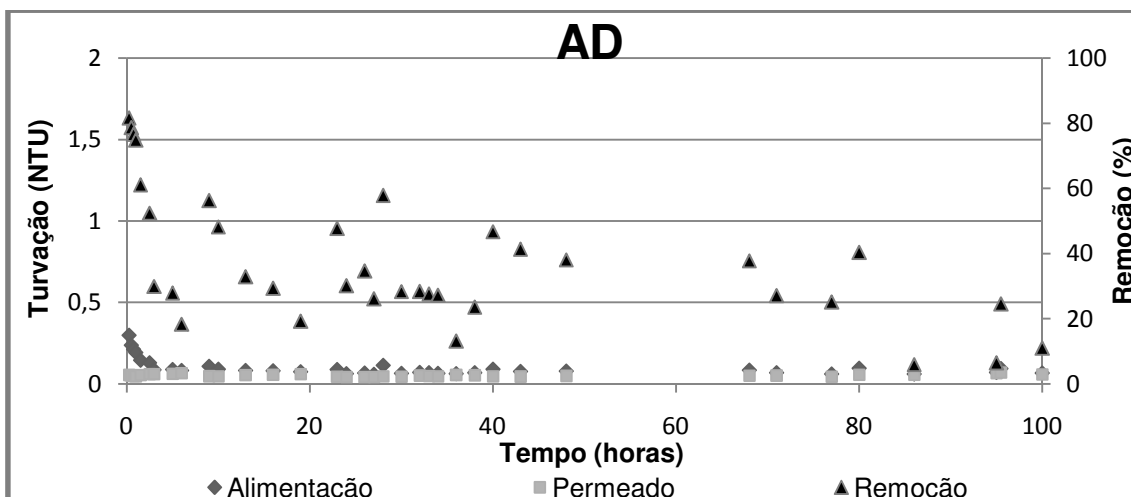


Figura 31. Variação da turvação no ensaio de água decantada (NF 99; 10 bar; 21°C)

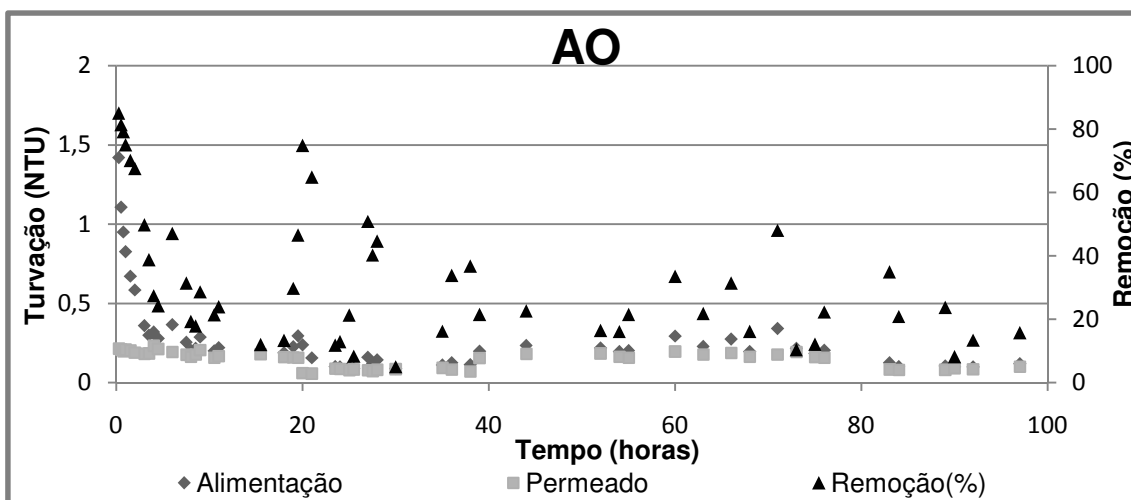


Figura 32. Variação da turvação no ensaio de água ozonizada (NF 99; 10 bar; 21°C)

A NOM particulada é dada pelo parâmetro da turvação. Nas figuras 31 e 32 estão representados os dados de permeado, alimentação e percentagem de remoção face ao parâmetro da turvação. Em ambos os ensaios observa-se que os valores de turvação no permeado são baixos e constantes ao longo de todo o ensaio, sendo ligeiramente mais baixos no ensaio de água decantada, variando entre 0,044 a 0,070 NTU, encontrando-se abaixo do valor legislado (DL nº 306/2007 de 27 de Agosto de

2007). Em relação aos valores da corrente de alimentação no início do ensaio há uma diminuição dos valores, mais acentuada no ensaio de água ozonizada (varia entre a 0,088 e 1,42 NTU), até que os valores torna-se semelhantes aos do permeado.

Nas figuras 33 e 34 encontram-se representados os valores de turvação dos ensaios com adição de MC-LR. Os valores de turvação no permeado nestes ensaios são baixos em comparação com os dados iniciais, variam entre 0,1 a 0,3 NTU e constante ao longo de todo em ensaio. Em relação aos valores de turvação na corrente de alimentação no início do ensaio há uma diminuição dos valores, mais acentuada no ensaio de água ozonizada (varia entre a 0,25 a 5,75 NTU), até que os valores torna-se semelhantes aos do permeado, pois inicialmente o valor de turvação é no ensaio AO+MC era o mais elevado.

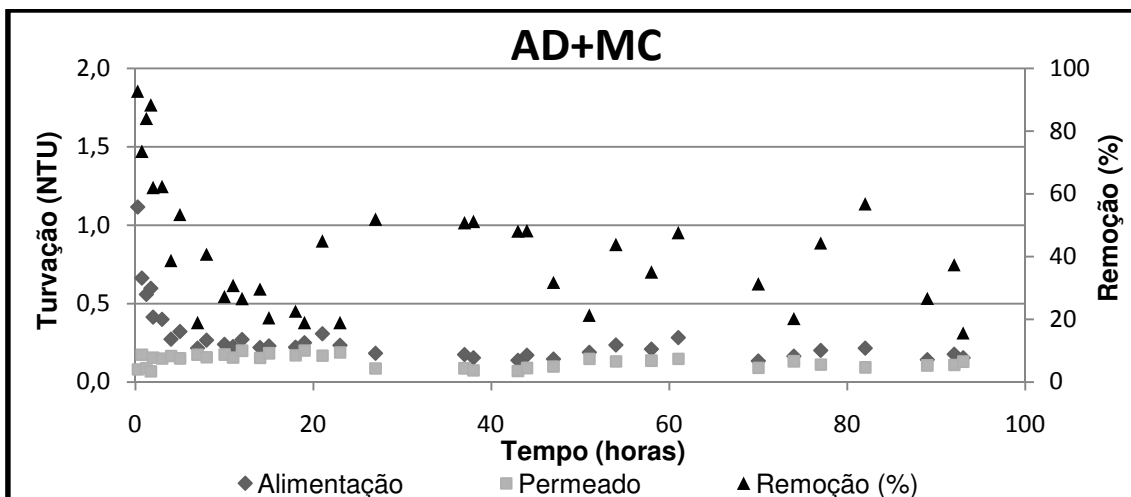


Figura 33. Variação da turvação no ensaio de água decantada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

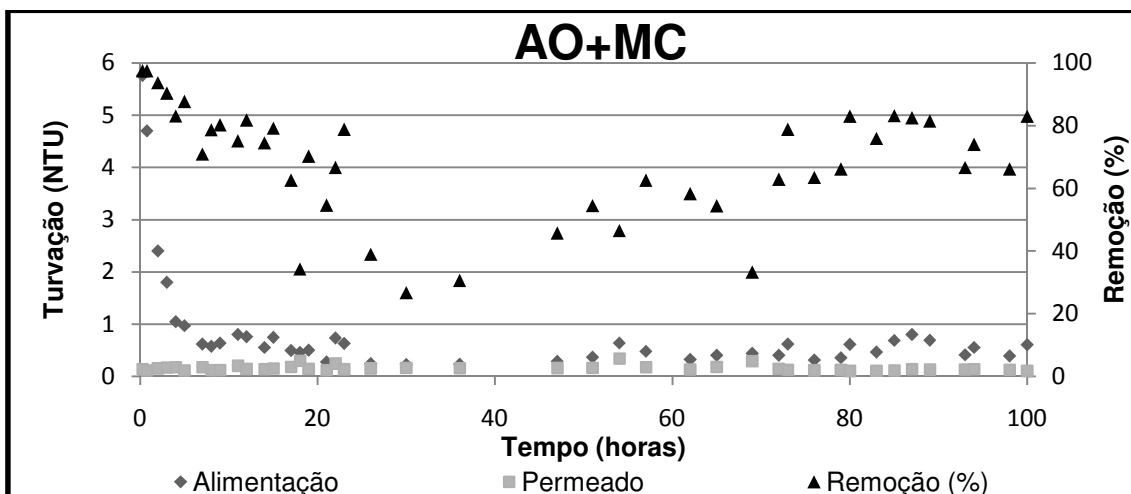


Figura 34. Variação da turvação no ensaio de água ozonizada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

Em todos os ensaios observa-se uma diminuição da percentagem de remoção da turvação nas primeiras 20h. Esta diminuição da turvação no ensaio corresponde a

uma diluição no tanque de alimentação, devido ao valor do permeado ser baixo. A percentagem de remoção é semelhante em todos os ensaios, observando-se o mesmo comportamento. A remoção começa na ordem dos 80% e vai diminuindo ao longo do ensaio, sofrendo algumas oscilações. No ensaio da AO+MC é no qual se observa valores de turvação mais elevados.

O parâmetro turvação é o que mais diferenciava as águas utilizadas neste trabalho, no entanto em termos da qualidade do permeado, essas diferenças não foram observadas ao longo dos ensaios. Era esperado observar-se diferenças dos ensaios de água decantada para os ensaios de água ozonizada, pois a carga de sólidos em suspensão era diferente e é um dos factores que influencia o *fouling* das membranas. Assim, mais uma vez verifica-se que as membranas são eficientes, pois a qualidade do permeado é constante e com valores muito baixos ao longo das 100h de operação.

Um dos parâmetros analisados foi o pH. Os valores de pH em ambos os ensaios tiveram um comportamento semelhante. Tanto na figuras 35, 36, 37 e 38 em que no início houve um ligeiro aumento do pH em comparação aos valores iniciais, tanto no permeado com na corrente de alimentação e posteriormente uma estabilização desse valor. Os valores de pH em ambos os ensaios são bastante semelhantes, não foi observada variações na presença das MC nem das AD para as AO.

Neste caso, como no parâmetro da condutividade observa-se nos ensaios o feito das lavagens das membranas, em que ocorre uma ligeira diminuição do pH no momento em que foi efectuado as lavagens.

As oscilações do valor do pH será devido as interacções com a membrana, que faz com que haja um aumento do pH no permeado e na corrente de alimentação. No estudo de Costa & Pinho, (2006), observou-se um comportamento semelhante do valor do pH após o início do sistema. Este aumento é devido a uma maior rejeição dos iões OH^- do que dos iões H^+ .

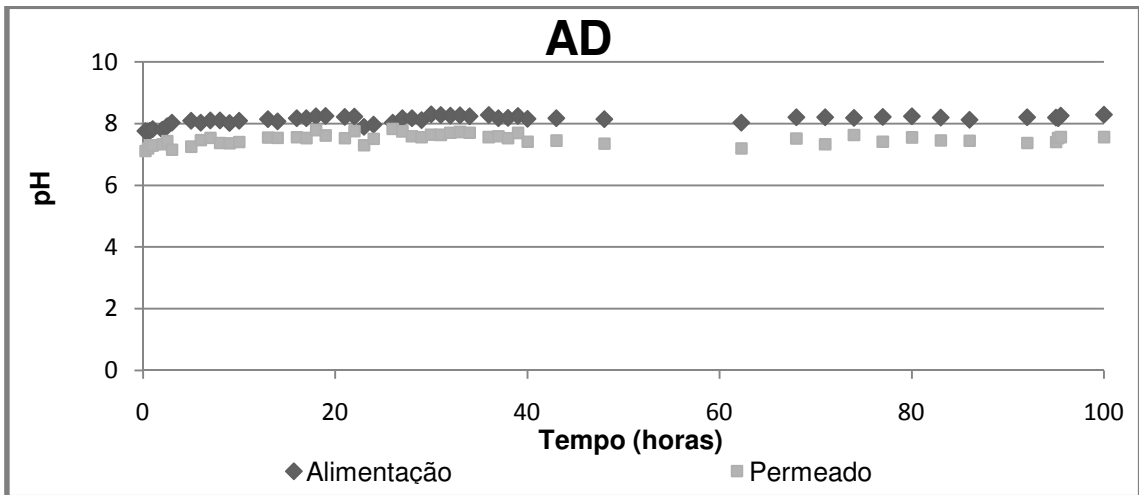


Figura 35. Variação do pH no ensaio de água decantada (NF 99; 10 bar; 21°C)

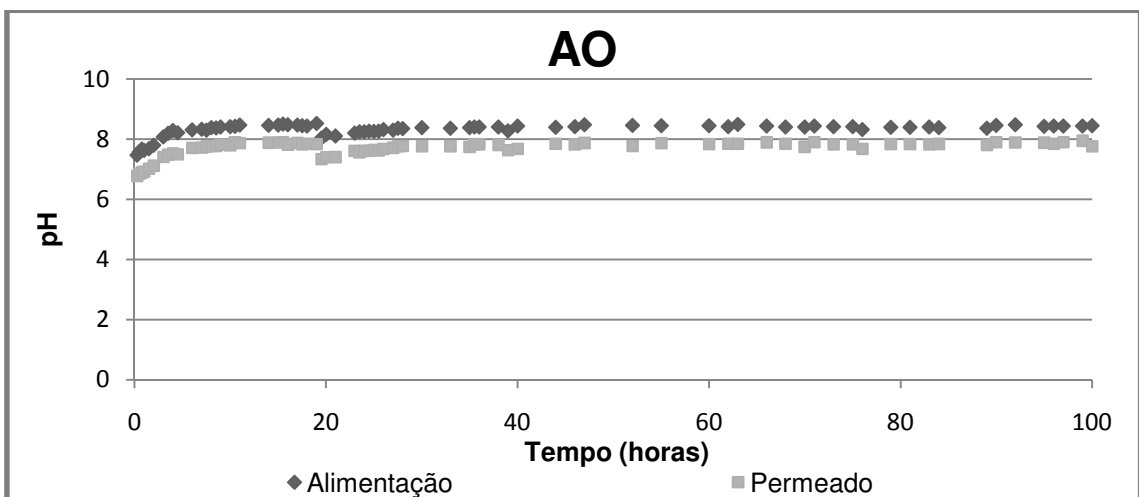


Figura 36. Variação do pH no ensaio de água ozonizada (NF 99; 10 bar; 21°C)

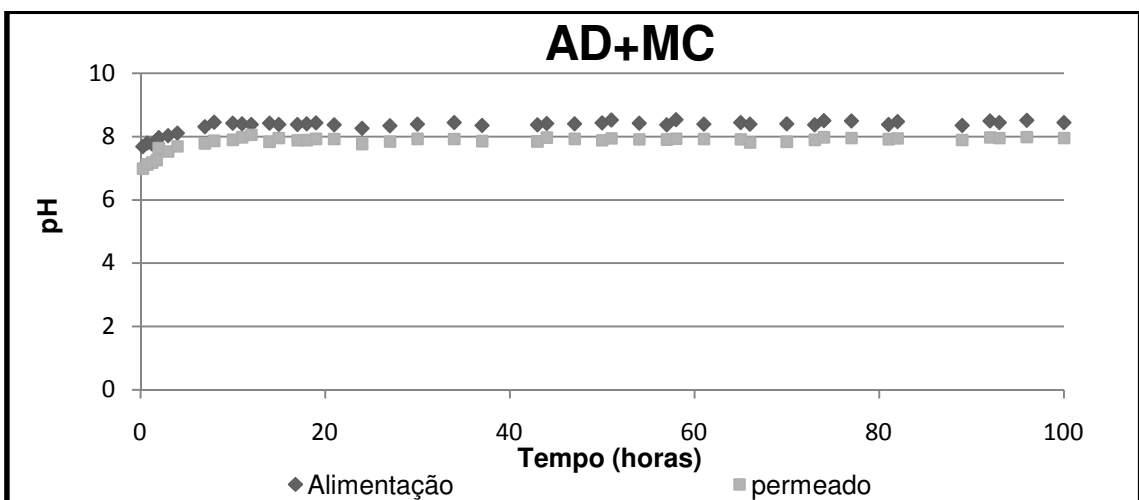


Figura 37. Variação do pH no ensaio de água decantada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

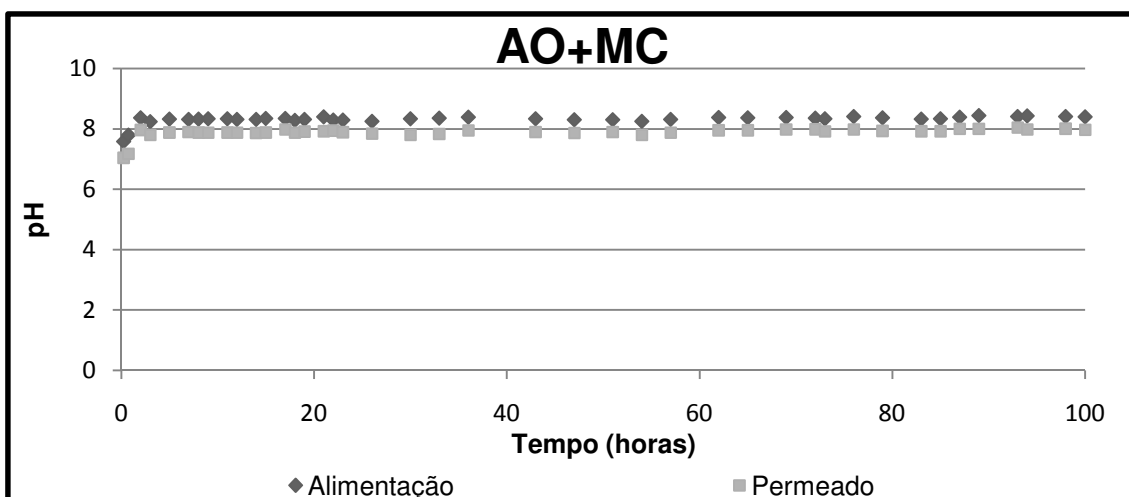


Figura 38. Variação do pH no ensaio de água ozonizada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

4.2.4. Concentração de MC-LR

Um dos objectivos deste trabalho é a remoção de microcistinas-LR através das membranas utilizadas e simular o ensaio à escala piloto.

Nas figuras 39 e 40 encontram-se os valores da concentração de MC-LR na corrente de alimentação, permeado e a percentagem de remoção das toxinas ao longo das 100h de operação. Como era esperado a concentração de MC-LR na corrente do permeado em ambos os ensaios, foi baixa e constante (inferior a 0,2 µg/l), porque o principal mecanismo responsável por a rejeição da MC-LR pela membrana é por exclusão molecular, devido ao peso molecular das MC-LR (994 g/mol) ser maior do que o *cut-off* molecular da membrana. Os valores de permeado durante as 100 h de operação, encontram-se abaixo do valor guia da OMS de 1 µg/l e do DL nº 306/2007 de 27 de Agosto de 2007. Na corrente de alimentação em ambos os ensaios verifica-se uma oscilação dos valores de concentração da MC-LR, não se tendo sido possível manter uma concentração constante de 10 µg/l, como era esperado.

A percentagem de remoção destas toxinas em ambos os ensaios manteve-se elevada e constante, com remoções na ordem dos 95 a 99%. O valor da percentagem de remoções foram semelhantes as alcançadas noutros estudos trabalho (Gijbsbertsen-Abrahamse *et al.*, 2006; Ribau Teixeira, 2005).

Assim pode-se concluir que a presença da NOM não influenciou a remoção das toxinas.

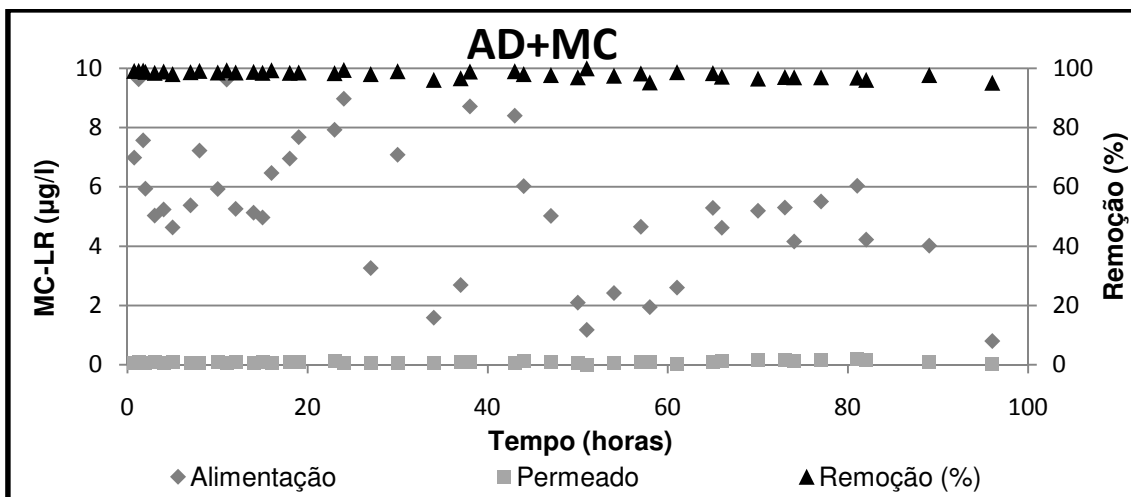


Figura 39. Variação da concentração e remoção da MC-LR no ensaio de água decantada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

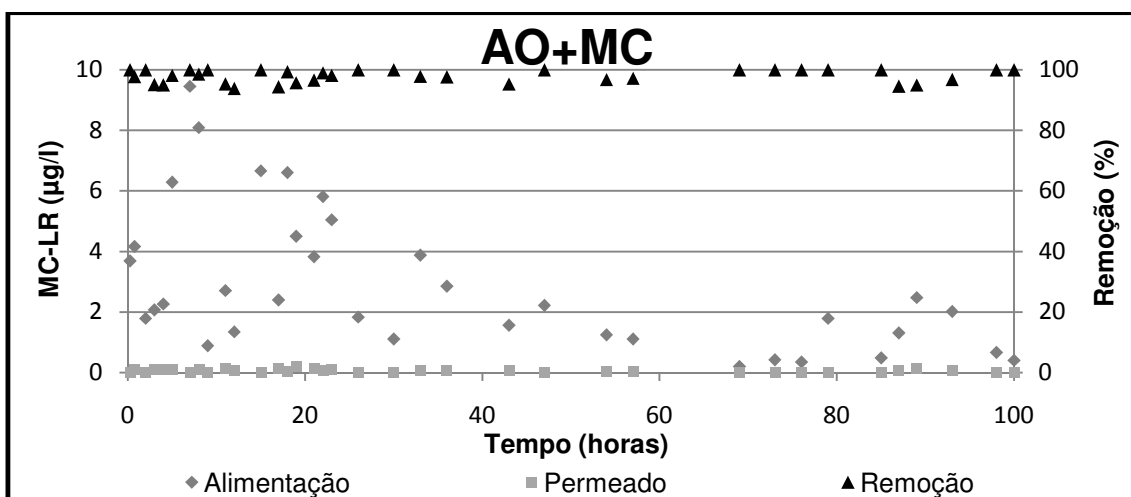


Figura 40. Variação da concentração e remoção da MC-LR no ensaio de água ozonizada com MC-LR (NF 99; 10 bar; 21°C)

O principal mecanismo responsável por a rejeição da MC-LR pela membrana foi por exclusão molecular, sendo o mesmo que foi observado no estudo de Ribau Teixeira (2005) e Gijbsbertsen-Abrahamse *et al.* (2006). Além disso, a MC-LR é hidrofóbica, e compostos hidrofóbicos são absorvidos pela superfície da membrana (Jucker & Clark, 1994; Nilson & DiGiano 1996). No entanto, não foi observado uma diminuição significativa do fluxo permeado na presença de MC.

Segundo Bellona *et al.* (2004), as interações hidrofóbicas entre os solutos e a membrana são um factor importante para a rejeição de compostos hidrofóbicos (como as microcistinas) e o impedimento estereoquímico também pode contribuir para a

rejeição. O forte comportamento hidrofóbico das MC, poderá ser responsável por contribuir para a menor rejeição obtida noutros parâmetros. Contudo, tal não foi observado, pois em todos os parâmetros analisados a qualidade do permeado foi semelhante aos ensaios sem a adição da MC.

5. Considerações finais

Neste trabalho demonstrou-se que as membranas de NF são uma barreira eficiente na remoção de microcistinas na água para consumo humano em ensaios de tempo (colmatação) durante as 100h de operação, mesmo tendo ocorrido variações na corrente de afluente à membrana estas não influenciaram a remoção de MC-LR.

As características das membranas utilizadas nos ensaios de NF são factores importantes na remoção das substâncias presentes nas águas naturais, pois dependendo do tipo de membrana utilizada esta vai influenciar as substâncias que serão rejeitadas pela mesma. Portanto, foi fundamental caracterizar as membranas utilizadas neste trabalho.

Face aos resultados alcançados nos diferentes parâmetros estudados, verificou-se que não ocorreu perda de qualidade do permeado durante as 100 h de ensaio. Estes valores encontram-se abaixo dos valores legislados (DL nº 306/2007 de 27 de Agosto de 2007) e mantêm-se constante ao longo das 100h de operação. Assim pode concluir que neste trabalho, o tempo de operação não influenciou as remoções das substâncias estudadas.

A qualidade do permeado dos ensaios com AO é semelhante aos ensaios com AD, em todos os parâmetros analisados. Dessa forma demonstra-se não haver necessidade de um pré-tratamento (C/F/S) em termos da qualidade da água permeada. No entanto, em termos desempenho da membrana face ao fluxo permeado nos ensaios com AO ocorreu uma diminuição mais acentuada do que nos ensaios com AD, e assim a existência do pré-tratamento (C/F/S) favorece o desempenho da membrana em termos de fluxo permeado, isto é, poderá aumentar a vida útil da membrana.

A percentagem de remoção de MC-LR foi elevada (95-99%) como era esperado e os valores do permeado estão abaixo do valor guia da OMS de 1 µg/L MC-LR e do DL nº 306/2007 de 27 de Agosto de 2007.

A diminuição do fluxo permeado observado nos ensaios deverá ter sido influenciado pela presença dos sais, dados pela condutividade, portanto, em todos os ensaios verifica-se o efeito da lavagem das membranas nos valores de condutividade, sendo mais evidente na corrente de alimentação.

Em relação a NOM dissolvida verifica-se que as águas utilizadas nos ensaios são hidrófilas dado pelo SUVA, o que se torna muito difícil de tratar pelos processos convencionais, devido ao baixo peso molecular. Os baixos valores de NOM

alcançados no permeado em todos os ensaios efectuados indicam um baixo potencial para formação dos subprodutos da desinfecção (como os trihalometanos).

Uma das várias vantagens da utilização de membranas de NF é inexistência da necessidade da correcção do pH na corrente afluyente à membrana, o que torna mais competitivo face a outras tecnologias.

Em suma, ao fim das 100h de operação em todos os ensaios, não houve perda de qualidade do permeado nos parâmetros estudados. Previsivelmente, verificou-se que a NF é uma tecnologia de tratamento promissora e efectiva na eliminação de cianotoxinas sem a adição de químicos na corrente de alimentação e dessa forma sem a formação de potenciais subprodutos da desinfecção na água permeada. Assim, a inclusão da NF no processo de tratamento de água será uma tecnologia promissora na remoção de cianotoxinas.

Com o intuito de continuar este trabalho, o próximo passo será desenvolver este estudo à escala piloto. Nesse caso, sugere-se que os ensaios sejam semelhantes aos efectuados à escala laboratorial, em que será introduzida continuamente água decantada com a adição da microcistinas num tanque de alimentação que passará por um sistema de NF e que posteriormente o permeado será recolhido.

Por outro lado, sugere-se a utilização de outros tipos de configuração de módulos de membranas, como os módulo enrolado em espiral, pois estes módulos têm uma maior área superficial e são mais compactos que os outros módulos.

Visto que existem vários tipos de cianotoxinas, que apresentam diferentes propriedades é aconselhável avaliar a sua remoção pela NF, uma vez que estas podem influenciar o desempenho da membrana, tal como a anatoxina-a, que têm propriedades diferentes das microcistinas.

6. Referências Bibliográficas

AdA – ÁGUAS DO ALGARVE (2007) – Folheto Informativo – Estações de Tratamento de Água. Folheto Informativo. Alcantarilha.

AdA – ÁGUAS DO ALGARVE (2005) – Grupo Águas de Portugal. Disponível na World Wide Web: <[http:// www.aguasdoalgarve.pt](http://www.aguasdoalgarve.pt)> em formato HTML – acedido em Novembro de 2008

AGENSON, K.O., URASE, T., (2007). Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications. *Separation and Purification Technology*. **55**, 147–156.

ALVES, T. L. (2006). *Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor em Ciências dos Materiais e Metalúrgica, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

ALVES, C. (2007) *Tratamento de Águas de Abastecimento*. Publindústria, 2ªEdição. Porto

AMORIM, F. F. (2007). *Remoção dos contaminantes Orgânicos β -estradiol e Saxitoxinas (STX, Neo-STX e dC-STX) por meio de Nanofiltração: Avaliação em Escala de Bancada*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Ambientais e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-109/07, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.

AMY G., CHO J. (1999). Interactions between natural organic matter (NOM) and membranes: rejection and fouling. *Water Science and Technology*, **40**, 131-139.

APTEL, P., BUCKLEY, C.A. (1996). Categories of membrane operation. In: *Water treatment Membrane Processes*. Mallevalle, J., Odendaal, P.P., Wiesner, M.R. (eds.). American Water Works Association Research Foundation – AWWARF, Lyonnaise des Eaux – LdE, Water Research Commission – WRC, McGraw-Hill, Nova Iorque, E.U.A.

ASSIS, R.S.S. (2006). *Remoção de Microcystis aeruginosa e Microcistinas por Flotação por Ar Dissolvido – Estudo em Escala de Bancada Utilizando Sulfato de Alumínio e Cloreto Férrico como Coagulantes*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília.

AWWA - American Water Works Association /American Society of Civil Engineers (2005). *Water Treatment Plant Design*. 4ª Edição. McGraw-Hill Professional, Nova Iorque. E.U.A.

BAPTISTA, J. M.; ALMEIDA, M. C.; VIEIRA, P.; SILVA, A. C. M.; RIBEIRO, R.; FERNANDO, R. M.; SERAFIM, A.; ALVES, I.; CAMEIRA, M. R. (2001). (LNEC & ISA) - Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água. Versão Preliminar. Lisboa: MAOT & INAG.

BARTRAM, J., CARMICHAEL, W. W., CHORUS, I., JONES, G., SKULBERG, O. M. (1999). Introduction. In: *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. 1ª Edição, editado por: Chorus I., Bartram J., World Health Organization. (Londres e Nova Iorque: E & FN SPON).

BELLONA C., DREWES, J.E., AMY, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review. *Water Research*, **38**, 2795-2809

BENÍTEZ, F., ACERO, J., LEAL, A., GONZÁLEZ, M., (2009). The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes for the purification of cork processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 1438-1445

BITTENCOURT-OLIVEIRA M. C. E MOLICA, R. (2003). Cianobactéria Invasora. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, **30**, 82-90.

BRUCHET, A.; BERNAZEAU, F.; BAUDIN, I.; PIERONNE, P. (1998). Algal toxins in surface waters: analysis and treatment. *Water Supply*. **16**, 619 – 23.

CAMPINAS M., RIBAU TEIXEIRA M., LUCAS H., ROSA M.J (2002). *Previsão da Capacidade de remoção de cianobactérias e cianotoxinas na ETA de Alcantarilha*. Actas do 10º Encontro Nacional de Saneamento Básico. Associação Portuguesa de Saneamento Básico. Universidade do Minho, Braga. 16-19

CARMICHAEL, W.W. (1992). A Status Report on Planktonic Cyanobacteria (Blue-Green Algae) and their Toxins. EPA/600/R-92/079, Ohio, E.U.A.

CARMICHAEL, W.W. (1994). The Toxins of Cyanobacteria. *Scientific American*, **270**, 78-86.

CARMICHAEL, W.W., AZEVEDO, S.M.F.O., AN, J.S., MOLICA, R.J.R., JOCHIMSEN, E.M., LAU, S., RINEHART, K.L., SHAW, G.R., EAGLESHAM, G.K. (2001). Human Fatalities from Cyanobacteria: Chemical and Biological Evidence for Cyanotoxins. *Environmental Health Perspectives*, **109**, 663-668.

CHERYAN, M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Inc. Pennsylvania. USA.

CHILDRESS A.E., ELIMELECH M. (1996). Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **119**, 253-268.

CHO, J., AMY, G., PELLEGRINO, J. (1999). Membrane filtration of natural organic matter: initial comparison of rejection and flux decline characteristics with ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Water Research*, **33**, 2517-2526.

CHOW, C.W.K., PLANGLISCH, S., HOUSE, J., DRIKAS, M., BURCH, M.D., GIMBEL, R. (1997). A study of membrane filtration for the removal of cyanobacterial cells. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*. **46**, 324–334

CHOW, C.W.K., HOUSE, J., VELZEBOER, R.M.A., DRIKAS, M., BURCH, M.D., STTEFFENSEN, D. A. (1998). The effects of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells. *Water Research*, **32**, 808-814

CHOW C.W.K., DRIKAS M., HOUSE J., BURCH M.D., VELZEBOER, R.M.A., (1999). The impact of conventional water treatment processes on cells of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research*, **33**, 3253-3262.

COMERTON, A.M., ANDREWS, R.C., BAGLEY, D.M., HAO, C., (2008). The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *Journal of Membrane Science*. **313**, 323–335.

COOK, D., NEWCOMBE, G., SZTAJNBOK, P., (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, **35**, 1325-1333.

COSTA, A. R., PINHO, M. N. (2006). Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. *Desalination*. **196**, 55-65

DECRETO-LEI n.º 306/2007 de 27 de Agosto de 2007. <Diário da República, 1.ª série>, N.º 164, 5747 – 5765

DEVITT, E.C., DUCELLIER, F., CÔTÉ, P., WIESNER, M.R., (1998). Effects of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes. *Water Research*. **32**, 2563–2568

EDZWALD, J.K., VAN BENSCHOTEN J.B. (1990). Aluminum coagulation of natural organic matter. In *Chemical Water and Wastewater Treatment*. H.H. Hahn and R. Klute (Eds.). Springer-Verlag. Berlin. 341-359 pp

ELIMELECH M., CHEN W.H., WAYPA J.J. (1994). Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. *Desalination*, **95**, 269-286.

EPA (1999). *Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual*. Environmental Protection Agency – Office of Water, EPA 815-R-99-012.

EPA (1999a). *Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual*. Environmental Protection Agency – Office of Water (4607). EPA 815-R-99-011.

FALCONER, I. R.; RUNNEGAR, M. T. C.; BUCKLEY, T.; HUYN, V. L.; BRADSAW, P. (1989). Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacteria blooms. *Journal of the AWWA*, **81** (2).

FALCONER, I.R. (1994). Health Implications of Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins. In: *Toxic Cyanobacteria Current Status of Research and Management*. Editado por: Steffensen, D.A., Nicholson, B.C.. Proceedings of an International Workshop Adelaide, Australia, 61-65

FALCONER, I., BARTRAM, J., CHORUS, I., KUIPER-GOODMAN, T., UTKILEN, H., BURCH M., CODD G. (1999). *Safe Levels and Safe Practices*. In: *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. 1ª Edição, editado por: Chorus I., Bartram J., World Health Organization. (Londres e Nova Iorque: E & FN SPON).

FERREIRA, M. S. (2009). *Desenho dos ensaios de nanofiltração para remoção de cianotoxinas no tratamento de água para consumo humano, à escala laboratorial e piloto*. Trabalho realizado no âmbito do Projecto em Engenharia do Ambiente do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente na área de Tecnologias Ambientais. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade do Algarve, Faro

GALAPATE, R. P., ALOYSIUS, U. B., OKADA, M. (2001). Transformation of dissolved organic carbon matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential. *Water Research*, **35**, 2201-2206.

GIJSBERTSEN-ABRAHAMSE, A.J., SCHMIDT, W., CHORUS, I., HEIJMAN S.G.J. (2006). Removal of cyanotoxins by ultrafiltration and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, **276**, 252-259

GOZÁLVEZ-ZAFRILLA, J.M., SANZ-ESCRIBANO, D., LORA-GARCÍA, J., HIDALGO, M., (2008) Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry *Desalination*, **222**, 272–279.

HART, J., STOTT, P., (1993). *Microcystin-LR Removal from Water*, FR0367. Foundation for Water Research, Marlow, UK.

HART, J.; FAWELL, J. K.; CROLL, B. (1998). The fate of both intra-and extracellular toxins during drinking water treatment. *Water Supply*; **16** (1/2).

HIMBERG, K.; KEIJOLA, A. M.; HIISVIRTA, L. (1989). The effect of water treatment processes on the removal of hepatotoxins from *Microcystis* and *Oscillatoria* cyanobacteria: A laboratory study. *Water Research*. **23**, 979 – 984.

HOEGER, S.J., SHAW, G., HITZFELD, B.C., DIETRICH, R., (2004). Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon*, **43**, 639-649.

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

HOFFMANN J.R.H. (1976). Removal of *Microcystis* toxins in water purification processes. *Water SA*, **2**, 58-60.

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

HRUDEY S.E., BURCH M., DRIKAS M., GREGORY R. (1999). Remedial Measures. In *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. 1ª edição. I. Chorus e J. Bartram (eds.), World Health Organization. (Londres & Nova Iorque: E & FN SPON).

JACANGELO J.G., TRUSSELL R.R., WATSON M. (1997). Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. *Desalination*, **113**, 119-127.

JANSSENS, J.G.; MUS, I.; DELIRE, C. (1988). Special subject 11 – Practice of rapid filtration. In: Proceedings of The IWSA Congress. Rio de Janeiro, Brasil

JOCHIMSEN E.M., CARMICHAEL W.W., AN J.S., CARDO D.M., COOKSON S.T., HOLMES C.E., ANTUNES M.B., MELO FILHO D.A., LYRA T.M., BARRETO V.S.,

(1998). Liver Failure and Death Following Exposure to Microcystin Toxins at a Hemodialysis Center in Brazil. *New England J. Med.*, **338**, 873-878

JONES, G., ORR, P. T. (1994). Release and degradation of microcystin following algicide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay. *Water Research*, **28**, 871-876.

JUCKER, C., CLARK, M. M. (1994). Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **97**, 37-52

KAWAMURA, S. (2000). *Integrated Design and Operation of Water treatment Facilities*. John Wiley & Sons, Inc., New York, E.U.A., 691p.

KILDUFF J.E., MATTARAJ S., BELFORT G. (2004). Flux decline during nanofiltration of naturally occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation. *Journal of Membrane Science*, **239**, 39-53.

KUIPER-GOODMAN, T. GUPTA, S., COMBLEY, H., THOMAS, B. H. (1994). Microcystins in drinking water: risk assessment and derivation of a possible guidance value for drinking water. In: *Toxic Cyanobacteria: Current Status of Research and Management*. Steffensen, D. A., Nicholson, B. C. (eds.). Proceeding of an International Workshop, Adelaide, Australia, 67-73.

KUIPER-GOODMAN, T., FALCONER, I., FITZGERALD, J. (1999). Human Health Aspects. In: *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. 1ª edição, editado por: Chorus I., Bartram J., World Health Organization. (Londres e Nova Iorque: E & FN SPON).

LAM, A. K. Y., PREPAS, E. E., SPINK, D., HRUDEY, S.E., (1995). Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: implications for human health. *Water Research*, **29**, 1845-1854.

LIANG, L., SINGER, P.C. (2003). Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water. *Environmental Science & Technology*, **37**, 2920-2928.

LUCAS, H., COELHO, M.R., VIRIATO, S.M., SANCHO, R., CARAPUÇA, M.F. (2001). Qualidade da água de processo no arranque da estação de tratamento de água (ETA) de Alcantarilha” in Actas.

MERILUOTO, J., (1997). Chromatography of microcystins. *Anal. Chim. Acta* **352**, 277–298.

- MERILUOTO, J., CODD, G.A.** (2005). *Toxic Cyanobacterial monitoring and cyanotoxin analysis*. Åbo Akademi University Press. 149p.
- MIERZWA, J.C.** (2006). Processos de separação por membranas para tratamento de água. *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Pádua, V.L. (coord.) ABES/RJ, Sermograf, Belo Horizonte, MG, 335-379
- MORÃO, A. F.**, (2006). *Remoção de poluentes persistentes por tecnologias de membrana e processos electroquímicos*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor em Química. Universidade da Beira Interior. Covilhã
- MULDER, M.** (1997). *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd Edition. Kluwer Academic Publishers. Netherlands.
- MUR, L.R., SKULBERG O.M., UTKILEN H.** (1999). Cyanobacteria in the environment. In: *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. 1^o edição, editado por: Chorus I., Bartram J., World Health Organization. (Londres e Nova Iorque: E & FN SPON).
- MUNTISOV, M., TRIMBOLI, P.**, (1996). Removal of algal toxins using membrane technology. *Water Research*. **23**, 34.
- NEWCOMBE, G., NICHOLSON, B.**, (2004). Water treatment options for dissolved cyanotoxins. *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **53**, 227-239.
- NGHIEM, L.D., HAWKES, S.**, (2007). Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): mechanisms and role of membrane pore Size. *Separation and Purification Technology*. **57**, 176–184.
- NILSON J., DIGIANO F.A.** (1996). Influence of NOM composition on nanofiltration. *Journal American Water Works Association*, **88**, 53-66.
- NOBREGA, R., BORGES, C.P., HABERT, A.C.** (2005). *Processos de separação por membranas*. In: *Purificação de Produtos Biotecnológicos*. Coordenação: Pessoa Jr. A., Kilikian, B.V. São Paulo
- NYSTRÖM, M., KAIPIA, L., LUQUE, S.** (1995). Fouling and retention of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **98**, 249-262.
- OBERHOLTER, P.J., BOTHA, A.M., GROBBELAAR, J.U.** (2004). *Microcystis aeruginosa: source of microcystins in drinking water*. *African Journal of Biotechnology*. **3**, 159–168.

OWEN G., BANDI M., HOWELL J.A., CHURCHOUSE S.J. (1995). Economic assessment of membrane processes for water and waste water treatment. *Journal of Membrane Science*, **102**, 77-91.

PANGLISCH S., DEINERT U., DAUTZENBERG W., KIEPKE O., GIMBEL R. (1998). Monitoring the integrity of capillary membranes by particle counters. *Desalination*, **119**, 65-72.

PLAKAS, K.V., KARABELAS, A.J., WINTGENS, T., MELIN, T., (2006). A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes – the role of organic fouling. *Journal of Membrane Science* **284**, 291–300.

RIBAU TEIXEIRA, M., (2001). *Ultrafiltração no Tratamento de Águas para Consumo Humano*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Eng. Sanitária. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

RIBAU TEIXEIRA, M., (2005). *Development of flotation and nanofiltration technologies to remove cyanobacteria and cyanotoxins in drinking water treatment*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor na área de Tecnologias do Ambiente., Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade do Algarve, Faro.

RIBAU TEIXEIRA, M., ROSA, M.J., NYSTRÖM, M., (2005). The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*. **265**, 160–166.

RIBAU TEIXEIRA, M., ROSA, M.J., (2005). Microcystins removal by nanofiltration membrane. *Separation and Purification Technology*, **46**, 192–201.

RIBAU TEIXEIRA, M., ROSA, M.J., (2006a). The impact of the water background matrix on the natural organic matter removal by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, **279**, 513–520.

RIBAU TEIXEIRA, M., ROSA, M.J., (2006b). Neurotoxic and hepatotoxic cyanotoxins removal by nanofiltration. *Water Research*, **40**, 2837-2846.

RIBAU TEIXEIRA, M., ROSA, M.J., (2006c) 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.J., (2006d). Integration of dissolved gas flotation and nanofiltration for *M. aeruginosa* and associated microcystins removal. *Water Research*, **40**, 3612 – 3620

RIBAU TEIXEIRA, M., ROSA, M.J., (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.J. (1995). *Separação Selectiva de Compostos Orgânicos de Correntes Aquosas por Ultrafiltração e Nanofiltração*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de doutor em Eng. Sanitária. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa

ROSA M. J., VIEIRA, P., MENAIA J. (2009). *O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem*. Edição: Instituto Regulador de Águas e Resíduos e Laboratório Nacional de Engenharia Civil. ISBN:978-989-95392-7-3

RUBIA, A., RODRIGUEZ, M., LEON, V. M., PRATS, D. (2008). Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water. *Water Research*. **42**, 714-722

SCHÄFER A.I., FANE A.G. & WAITE T.D. (1998). Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*, **118**, 109-122.

SCHÄFER A.I., FANE A.G. & WAITE T.D. (2005). *Nanofiltration: Principles and Applications*. Elsevier Advanced Technology. Elsevier Science Publishers, Ltd. Oxford. UK.

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.

SCHNEIDER, R.P. E TSUTIYA, M. T. (2001). Membranas Filtrantes para o tratamento de Água, esgoto e Água de Reuso. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, Brasil, 234p.

SEIDEL A., ELIMELECH M. (2002). Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control. *Journal of Membrane Science*, **203**, 245-255.

SIVONEN K., JONES G., (1999). Cyanobacterial toxins. In: *Toxic Cyanobacteria in Water. A Guide to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. 1ª edição. Chorus I., Bartram J. (eds.). World Health Organization. (Londres & Nova Iorque: E & FN SPON).

STRATHMANN, H., (1989). Em *Future Industrial Prospects of membrane Processes*, Cecille, L., Toussaint J. C. (eds.). Commission of the European Communities, Elsevier Applied Science, p. 41.

TIMMER, J M.K. (2001). *Properties of nanofiltration membranes; model development and industrial application*. Technische Universiteit Eindhoven

VASCONCELOS, V. M., SIVONEN, O. K., EVANS, W. R., CARMICHAEL, W. W., NAMIKOSHI, M., (1996). Hepatotoxic microcystin diversity in cyanobacterial blooms collected in portuguese freshwaters. *Water Research*. **30** (10), 2377-2384

VUORI, E., PELANDER, A., HIMBERG, K., WARIS, M., NIINIVAARA, K., (1997). Removal of nodularin from brackish water with reverse osmosis or vacuum distillation. *Water Research*, **31**, 2922–2924.

WIESNER, M.R., APTEL, P. (1996). Mass transport and premeate flux and fouling in pressure-driven processes. In: *Water treatment Membrane Processes*. Mallevalle, J., Odendaal, P.P., Wiesner, M.R. (eds.). American Water Works Association Research Foundation – AWWARF, Lyonnaise des Eaux – LdE, Water Research Comission – WRC, McGraw-Hill, Nova Iorque, E.U.A.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION (1998). *Guidelines for drinking water quality*. Addendum to vol. 1. WHO, Genebra, 2ª Edição, p. 36

XIA, S., DONG, B., ZHANG, Q., XUA, B., GAO, N., CAUSSERANDA. C., (2007). Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China. *Desalination*, **204**, 374–379

YAROSHCHUK, A. E. (2002) Recent progress in the transport characterisation of nanofiltration membranes. *Desalination*, **149**, 423-428

YOO, R.S., CARMICHAEL, W.W., HOEHN, R.C., HRUDEY, S.E. (1995). *Cyanobacterial (Blue-Green Algal) Toxins: A Resource Guide*. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, E.U.A.

ZHANG, Y., VAN DER BRUGGEN B., CHEN, G. X., BRAEKEN, L., VANDECASTEELE, C., (2004). Removal pesticides by nanofiltration: effect of water matrix. *Separation and Purification Technology*, **38**, 163-172

ANEXOS

Anexo I. Resumo da comunicação oral

Anexo I.1. Resumo da comunicação oral
apresentada no 1º Congresso Ibérico de
Cianotoxinas no Porto, de 6 a 7 de Julho de 2009

Anexo I.1. Resumo da comunicação oral apresentada no 1º Congresso Ibérico de Cianotoxinas no Porto, de 6 a 7 de Julho de 2009

Efeito do tempo de operação na remoção de microcistina por nanofiltração

Mónica FERREIRA¹; Vânia SOUSA²; Margarida RIBAU TEIXEIRA³

¹ Estudante do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, +351.289.800900, ext. 7462, a26098@ualg.pt

² Eng.ª do Ambiente, Bolseira de Investigação, FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, +351.289.800900, ext. 7462, vssousa@ualg.pt

³ Eng.ª do Ambiente, Professora Auxiliar, FCT, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, +351.289.800900, ext. 7235, mribau@ualg.pt

Resumo

A presença de cianobactérias na massa de água altera o equilíbrio ecológico dos ecossistemas aquáticos, dando origem à formação de compostos que contribuem para o desenvolvimento de gosto e odor na água, para além de produzirem cianotoxinas que representam um elevado risco para a saúde pública. De modo a diminuir este risco, a concentração de cianotoxinas na água deve ser minimizada ou até mesmo eliminada. Para tal, devem ser desenvolvidas e adoptadas medidas preventivas para controlar o seu desenvolvimento, principalmente nas águas naturais utilizadas para consumo humano. O último nível de controlo de cianotoxinas está relacionado com o sistema de tratamento. A prioridade deverá ser a utilização de tecnologias de tratamento que removam células intactas e toxinas dissolvidas. É de aceitação geral que a nanofiltração é uma opção eficaz na remoção das cianotoxinas dissolvidas na massa de água. Com este trabalho pretendeu-se demonstrar a eficiência da nanofiltração na remoção de microcistina-LR dissolvida em águas naturais ao longo do tempo de operação, já que as membranas perdem eficiência com o tempo de operação. Pretende-se ainda simular a operação normal de uma etapa de tratamento de uma Estação de Tratamento de Águas em situações de *blooms* de cianobactérias. Os resultados obtidos evidenciam que, nas 100 h de operação da nanofiltração, a remoção destas toxinas mantêm-se elevada, com remoções na ordem dos 95 a 99%, e sem perda da qualidade de permeado, nem diminuição significativa de fluxo de permeado. Os valores obtidos no permeado para a microcistina-LR, após 100 h de operação, encontram-se abaixo do limite imposto pela OMS de 1 µg/L, e os baixos valores de matéria orgânica natural no permeado evidenciam o baixo potencial para formação dos subprodutos da desinfecção. Desta forma, a inclusão da nanofiltração no processo de tratamento das águas para consumo humano seria uma medida eficaz na redução do risco associado à presença das cianotoxinas nestas águas.

Anexo II. Caracterização das membranas

Anexo II.1. Permeabilidade de hidráulica

Anexo II.2. Determinação *Cut-off* molecular

Anexo II.1. Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica determina-se experimentalmente a partir do declive da recta de ordenada na origem nula que relaciona o fluxo volumétrico de permeado, J_v , com a pressão aplicada, ΔP , dado pela expressão 2.

Quadro II.1. apresenta os valores de fluxo permeado em função da pressão (NF99; 21 °C)

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Peso Inicial (pi)	Peso Final (pf)	Área da Membrana (m ²)	FLUXO	Fluxo 21°C
0	0	0	0	0,072	0,00	0,00
2	25	108,54	134,6	0,072	21,72	19,78
5	25	109,22	216,80	0,072	44,83	40,84
10	26	109,2	215,93	0,072	88,94	79,19
15	27	109,18	262,83	0,072	128,04	111,44
20	27	109,36	320,03	0,072	175,56	152,79

ANEXO II.2. Determinação do *cut-off* molecular

Quadro II.2.1. solutos utilizados na determinação do *cut-off*

Reagente	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07
Glicerol	C ₃ H ₅ (OH) ₃	92,094
DL-Phenylalanine	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165,19
D-Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,16
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342,3
Raffinose (pentahydrate)	C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆	594,52
Polietilenoglicol (PEG)		1500

Quadro II.2.2. determinação do *cut-off*

	Peso Molecular (g/mol)	C _b	C _p	f	log (f/(1-f))
Etanol	46,07	6,722	6,122	0,09	-1,01
Glicerol	92,094	39,40	18,99	0,52	0,03
DL-Phenylalanine	165,19	70,48	4,491	0,94	1,17
D-Glucose	180,16	47,29	2,707	0,94	1,22
Sucrose	342,3	46,66	1,763	0,96	1,41
Raffinose	594,52	39,58	1,341	0,97	1,46
PEG	1500	56,76	1,051	0,98	1,72

Considerado uma rejeição de 91%.

Anexo III. Ensaios

Anexo III.1. Ensaios de água decantada

Anexo III.2. Ensaios de água ozonizada

Anexo III.3. Ensaios de água decantada
com adição de MC-LR

Anexo III.4. Ensaios de água ozonizada
com adição de MC-LR

Anexo III.1. Ensaios de água decantada

O quadro III.1.1. apresenta os valores de fluxo permeado a 21°C durante as 100h de operação. O fluxo permeado foi obtido pela expressão (1).

Quadro III.1.1. Fluxo permeado de água decantada em função do tempo (NFT99, 10bar, 21° C)

Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)
0,5	64,50	16	65,41	39	64,38	66	64,13
0,75	65,48	18,5	65,97	39,5	64,22	67	64,30
1	66,74	19	66,44	40	64,48	67,5	64,08
1,5	66,48	21	66,19	40,25	63,56	68	63,88
1,75	66,83	21,5	65,93	41,00	63,55	69	61,85
2	67,13	22	66,04	42,00	63,70	70	61,80
2,25	67,03	Lavagem das membranas		42,50	63,90	71	61,82
2,5	66,91	26	63,98	43,00	63,85	72	61,98
2,75	66,69	26,5	64,00	45,00	63,94	72,5	62,16
3	67,57	27	63,91	45,50	62,59	73	62,80
3,5	67,23	27,5	64,13	46	63,26	77	62,45
4,5	66,78	28	64,10	47	63,42	77,5	62,75
5	66,94	28,5	63,87	48	63,27	79	62,76
5,5	66,50	29	63,89	48,5	63,01	80	61,28
6	66,42	29,5	64,02	49	62,98	81	60,82
6,5	66,23	30	63,97	49,5	62,68	83	61,10
7	66,84	30,5	63,78	50	62,47	83,5	61,90
7,5	66,11	31	63,65	51	62,33	84	61,93
8	66,24	31,25	64,32	53	62,33	85	62,13
8,25	64,60	31,5	63,95	54	66,00	86	61,91
8,5	65,32	31,75	64,93	55	65,90	92	60,84
8,75	64,72	32	64,82	56	66,11	93	61,23
9	64,96	33	63,78	57	66,21	94	61,15
9,5	65,43	33,5	64,53	58	65,86	95	60,75
10	65,33	34	64,43	59	66,04	95,25	64,28
12,75	65,58	34,5	64,74	60	65,86	95,5	64,05
13	65,28	35	64,85	61	65,95	96,5	63,60
13,5	65,22	35,75	64,84	62	65,76	97	63,92
14	65,90	36	64,50	Lavagem das membranas		97,5	64,05
14,5	65,53	37	64,58	62,25	64,76	98	64,08
15	65,74	37,5	64,93	62,5	65,08	99,5	63,65
15,5	65,76	38	64,69	63	64,29	100	63,35

Anexo III.2. Ensaios de água Ozonizada.

O quadro III.2.1. apresenta os valores de fluxo permeado a 21°C durante as 100h de operação. O fluxo permeado foi obtido pela expressão (1).

Quadro III.2.1. Fluxo permeado de água ozonizada em função do tempo (NFT99, 10bar, 21° C)

Tempo (h)	Fluxo 21°C (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo 21°C (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo 21°C (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo 21°C (kg/h m ²)
0,5	63,66	21	60,85	48	58,31	73	55,28
0,75	62,95	23	60,97	48,5	58,98	74,5	54,87
1	62,76	23,5	61,03	51	57,95	75	54,42
1,5	62,96	24	60,97	51,5	57,44	Lavagem das membranas	
2	62,46	24,5	60,73	52	57,30	77	55,38
2,25	61,05	25	60,76	52,5	57,54	79	54,73
3	60,33	25,5	60,80	53	57,02	79,5	54,77
3,5	60,15	26	60,51	54	56,93	81	54,84
4	60,23	27,5	59,60	56	57,68	81,5	54,28
4,5	59,94	28	59,80	56,5	57,46	83	54,20
6	59,72	28,5	59,55	58	56,76	84	54,39
7	61,17	29	59,88	59	56,93	89	54,18
7,5	61,19	30	59,89	59,5	56,12	90	53,97
8	61,09	31	59,69	60	56,35	90,5	54,09
9	60,81	33	60,31	61	56,09	91	54,03
10	60,43	33,5	59,95	62	55,72	91,5	53,89
10,5	58,92	34,5	60,13	63	56,31	92	53,92
11	58,56	35	59,86	64	55,74	92,5	54,69
12	58,74	35,5	60,55	66	56,16	93	53,89
14	60,67	36	60,62	67	56,31	94	53,99
15	60,66	36,5	60,72	67,5	56,15	94,5	53,93
15,5	60,80	38	60,55	68	56,09	95	53,61
16	60,56	Lavagem das membranas		68,5	55,53	96	53,68
17	60,75	42	60,95	69	55,70	96,5	53,45
17,5	59,71	43	61,33	70	55,57	97	53,46
18	60,00	44	61,04	71	54,50	97,5	53,39
19	59,27	44,5	61,10	71,5	55,23	99	52,97
Lavagem das membranas		46	60,47	72	54,84	99,5	52,90
20	60,63	47	58,48	72,5	55,27	100	52,93

Anexo III.3. Ensaios de água decantada com adição de MC-LR

O quadro III.3.1. apresenta os valores de fluxo permeado a 21°C durante as 100h de operação. O fluxo permeado foi obtido pela expressão (1).

Os valores [MC-LR] do ensaio de água decantada estão representados no quadro III.3.2

Quadro III.3.1. Fluxo permeado de água decantada em função do tempo (NFT99, 10bar, 21° C)

Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)
0,25	61,18	Lavagem das membranas		47	56,22	74	55,23
0,75	62,07	23	56,28	48,5	55,30	77	54,59
1,25	62,80	23,5	59,27	49	54,93	78,5	54,60
1,75	62,03	24	59,09	50	54,91	81	53,62
Lavagem das membranas		27	57,39	51	56,59	82	52,68
3	63,13	28	56,72	53,5	56,57	85,5	52,04
4	61,99	29	56,89	54	54,40	86,5	51,62
5	61,17	30	56,12	55,5	54,32	87	51,52
7	60,23	34	55,07	56	54,24	88	51,59
7,5	59,11	35,5	54,86	56,5	53,84	89	50,64
8	59,73	37	54,66	57	53,89	90	50,79
10	59,06	37,5	56,67	58	53,85	91	50,34
11	58,76	38	55,72	59	54,52	92	50,08
11,5	59,96	40,5	55,09	Lavagem das membranas		Lavagem das membranas	
12	59,78	41,5	54,77	65	54,86	93,5	51,61
14	58,84	42	54,12	66	55,60	94	51,70
15	57,94	43	54,18	70	53,71	95,5	51,51
16	57,68	Lavagem das membranas		71	53,58	96	51,06
17	57,62	44	57,01	72	53,02	97	50,50
18	59,55	46	56,16	73	52,94	100	49,97

Quadro III.3.2. Valores da concentração de MC-LR no ensaio de água decantada (NF99; 10 bar; 21 °C)

Tempo (h)	Permeado [MC-LR] µg/l	Tempo (h)	Permeado [MC-LR] µg/l
0,75	0,066	38	0,095
1,25	0,089	43	0,083
1,75	0,061	Lavagem das membranas	
Lavagem das membranas		44	0,121
2	0,072	47	0,116
3	0,077	50	0,065
4	0,056	51	0,000
5	0,090	54	0,062
7	0,073	57	0,081
8	0,068	58	0,093
10	0,087	61	0,036
11	0,069	Lavagem das membranas	
12	0,077	65	0,088
14	0,063	66	0,133
15	0,075	70	0,179
16	0,046	73	0,155
18	0,105	74	0,127
19	0,108	77	0,167
Lavagem das membranas		81	0,190
23	0,130	82	0,166
24	0,048	89	0,093
27	0,066	Lavagem das membranas	
30	0,071	96	0,039
34	0,062	100	0,034

Anexo III.4. Ensaios de água ozonizada com adição de MC-LR

O quadro III.4.1. apresenta os valores de fluxo permeado a 21°C durante as 100h de operação. O fluxo permeado foi obtido pela expressão (1).

Os valores [MC-LR] do ensaio de água ozonizada estão representados no quadro III.4.2

Quadro III.4.1. Fluxo permeado de água ozonizada em função do tempo (NFT99, 10bar, 21° C)

Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)	Tempo (h)	Fluxo (kg/h m ²)
0,25	64,17	19	57,63	54	56,83
0,75	61,79	21	56,97	56	55,85
1,75	62,55	22	56,37	57	55,50
2	62,31	23	56,06	62	53,30
2,5	62,19	Lavagem das membranas		65	52,44
3	61,97	24	60,11	69	52,29
4	60,81	25,5	59,60	71	51,37
Lavagem das membranas		26	59,16	72	50,45
4,5	61,75	27,5	58,29	73	49,69
5	62,45	28,5	58,27	76	49,30
5,5	62,98	29,5	58,31	79	49,96
7	61,70	30	57,67	Lavagem das membranas	
8	61,59	31	58,75	80	57,77
9	61,30	31,5	58,66	83	54,95
10	60,74	33	57,38	85	53,28
11	58,60	34	57,30	87	52,94
12	58,63	36	55,48	89	52,24
13,5	58,70	43	54,57	92	50,29
14	59,05	47	53,01	93	50,34
15	58,85	48,5	53,29	94	51,47
17	58,16	51	51,90	98	49,57
18	58,49	Lavagem das membranas		100	48,24

Quadro III.4.2. Valores da concentração de MC-LR no ensaio de água ozonizada (NF99; 10 bar; 21 °C)

Tempo (h)	Permeado [MC-LR] µg/l	Tempo (h)	Permeado [MC-LR] µg/l
0,25	não detectado	26	não detectado
0,75	0,09	30	não detectado
2	não detectado	33	0,09
3	0,10	36	0,07
4	0,11	43	0,07
5	0,12	47	não detectado
7	não detectado	54	0,04
8	0,12	57	0,03
9	não detectado	69	não detectado
11	0,13	73	não detectado
12	0,08	76	não detectado
15	não detectado	79	não detectado
17	0,13	85	não detectado
18	0,05	87	0,07
19	0,19	89	0,12
21	0,13	93	0,06
22	0,06	98	não detectado
23	0,09	100	não detectado