



Laboratório de Tecnologias Ambientais  
Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente  
Universidade do Algarve  
Campus de Gambelas  
8005-139 Faro



# Alterações Tecnológicas a Implementar na Linha de Tratamento para Cumprimento da Nova Legislação Relativa à Qualidade de Água para Consumo Humano

Maria João ROSA, Margarida CAMPINAS, Sara SOARES e Teresa CECÍLIO  
(mjrosa@ualg.pt)

***SEMINÁRIO SOBRE APLICAÇÃO EM PORTUGAL E NA UNIÃO EUROPEIA DAS  
DIRECTIVAS INCIDENTES NO CICLO URBANO DA ÁGUA***

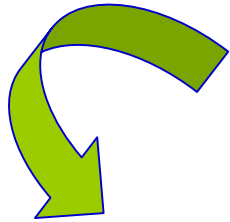
Covilhã, 19 - 21 de Setembro de 2005

ETA tratamento convencional  
(Oxidação química + C/F/S + Filtração)



matéria particulada  
matéria coloidal  
microrganismos

No presente...



- Crescente exigência do consumidor final
- Legislação cada vez mais rigorosa
- Comunidade científica aponta para novos compostos

- Pressão sobre as entidades gestoras (quantidade e qualidade da água distribuída)
- Necessidade de optimização/alteração tecnológica das linhas de tratamento das ETA
- Necessidade de adequado plano de monitorização (origens de água, água final tratada e água(s) do(s) processo(s) de tratamento)

- Identificar contaminantes emergentes  $\Rightarrow$  ETA com tratamento convencional apresentam limitações na sua remoção
- Sistematizar procedimentos de optimização das condições de operação numa ETA com tratamento convencional
- Propor esquemas de tratamento alternativos, contemplando novas tecnologias.

# Os contaminantes emergentes em ETA convencionais...

- Directiva 98/83/CE → D.L. n.º 243/2001
- **Outros contaminantes problemáticos**

## **Suspensos:**

*Clostridium perfigens* (incluindo esporos)  
*Escherichia coli*  
***Cryptosporidium parvum* \***  
***Giardia lamblia***  
***Legionella pneumophila***  
**Cianobactérias**

Contaminantes

## **Dissolvidos:**

Pesticidas totais  
Acrilamina  
Benzeno  
Benzo(a)pireno  
Tetracloroetano e Tricloroetano  
Trítio  
Cloreto de vinilo  
Epicloridrina  
1-2 dicloroetano  
Dose Indicativa Total  
Bromatos, THM  
**Disruptores Endócrinos**  
**Cianotoxinas**

## **Coloidal:**

Matéria Orgânica Natural (COT)

\* Investigado caso se verifique incumprimento de *Clostridium perfigens*

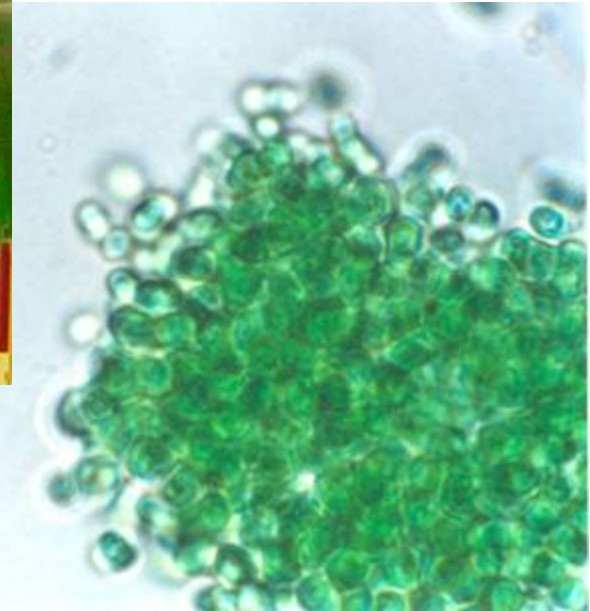
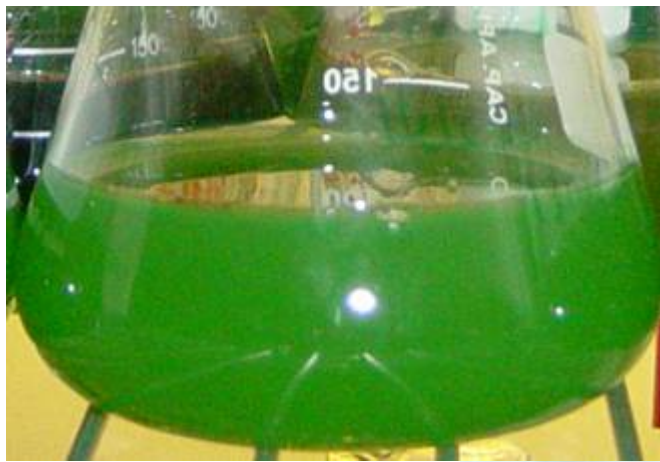
***CIANOACTÉRIAS*** microalgas azuis-verdes, procariotas fotossintéticos que possuem clorofila *a*

---



Morfologia básica: formas unicelulares, coloniais e filamentosas

Colónias



*Microcystis aeruginosa*  
(PCC 7820)

# CIANOBACTÉRIAS

Filamentosa




*Planktotothrix rubescens*

**CIANOACTÉRIAS** microalgas azuis-verdes, procariotas fotossintéticos que possuem clorofila a


---



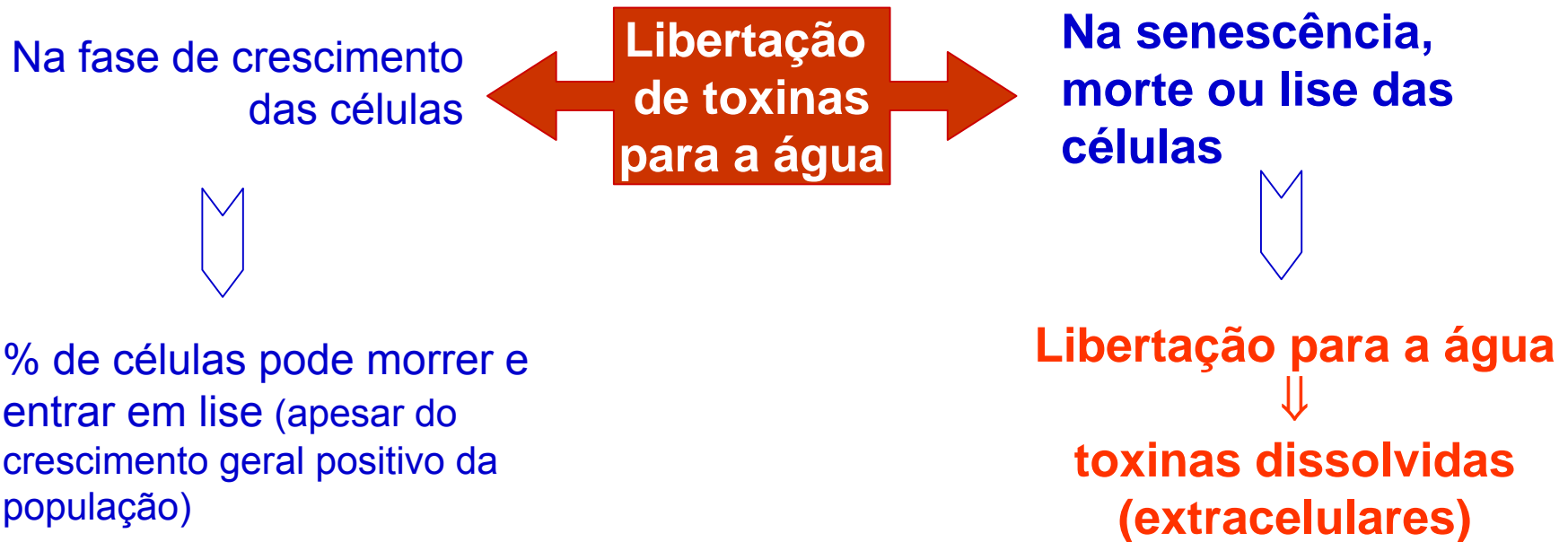
Morfologia básica: formas unicelulares, coloniais e filamentosas



Muitas espécies possuem vesículos de gás que proporcionam a regulação na flutuação (cianobactérias são capazes de ajustar a sua posição vertical na coluna de água)



Produzem uma variedade de metabolitos, tanto tóxicos, **CIANOTOXINAS**, como não tóxicos, e cuja função não é conhecida

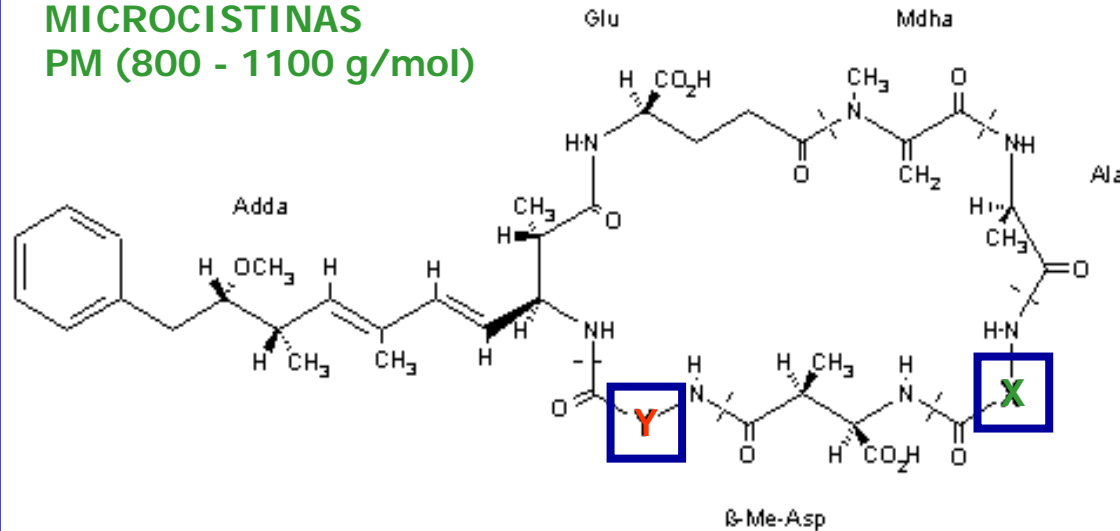


**CYN** – afasta-se deste comportamento, maiores %s extra



Grupo	Efeitos	Gêneros cianobactéria
<b>Péptidos cíclicos</b>		
Microcistinas	Fígado	<i>Microcystis, Anabaena, Oscillatoria, Nostoc, Hapalosiphon, Anabaenopsis</i>
Nodularinas	Fígado	<i>Nodularia</i>
<b>Alcalóides</b>		
Anatoxina-a	Sist. nervoso	<i>Anabaena, Oscillatoria, Aphanizomenon</i>
Anatoxina-a(S)	Sist. Nervoso	<i>Anabaena, Oscillatoria, Aphanizomenon</i>
Apliasiotoxina	Pele	<i>Lyngbya, Schizotrix, Planktothrix</i>
Cilindrospermopsina	Fígado, cito- e genotóxica	<i>Cylindrospermopsis, Aphanizomenon, Umezakia, Anabaena, Raphidiopsis</i>
Saxitoxina	Sist. nervoso	<i>Anabaena, Oscillatoria, Aphanizomenon</i>
<b>Lipopolissacarídeos</b>		
LPS	Potencial/ irritante	<i>Todos os gêneros</i>

## MICROCISTINAS PM (800 - 1100 g/mol)



Adda: Ácido 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenildeca-4,6-dienoico  
 Mdha: N-Metil-dehidro-alanina  
 Glu : Ácido γ-glutaminico  
 Ala: Alanina  
 β -Me-Asp : Ácido β-β- metil-aspártico

X

Y

**Microcistina- LR**

Leucina

Arginina



**1 µg/L** água para consumo humano  
(OMS)

Microcistina- RR

Arginina

Arginina

Microcistina -YR

Triptofano

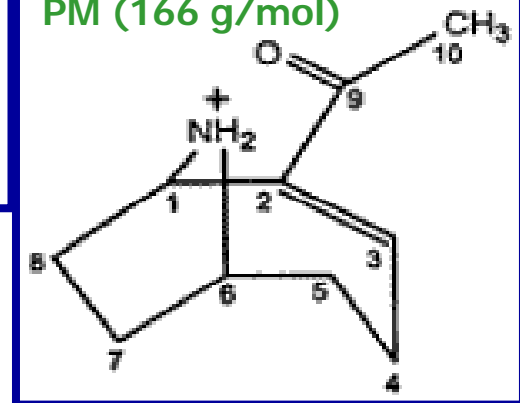
Arginina

Microcistina -LA

Leucina

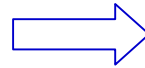
Alanina

## ANATOXINA-a PM (166 g/mol)



**SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

50-90%



**BAIXO A ELEVADO PM (300-30 000 Da)**

**CARGA MÉDIA NEGATIVA**

**DIFICILMENTE BIODEGRÁDAVEIS**

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

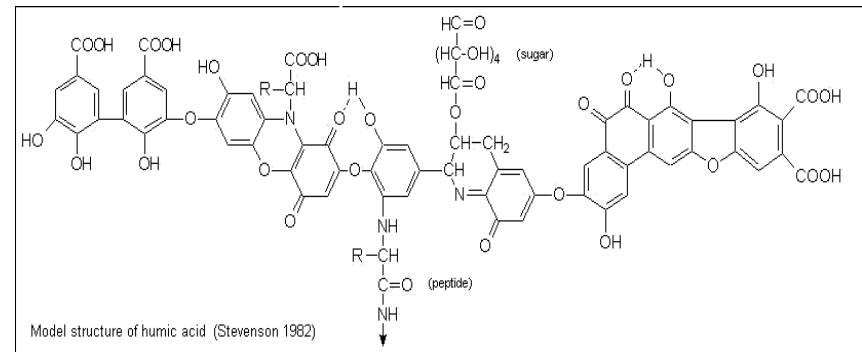
AMINOÁCIDOS

HIDROCARBONETOS

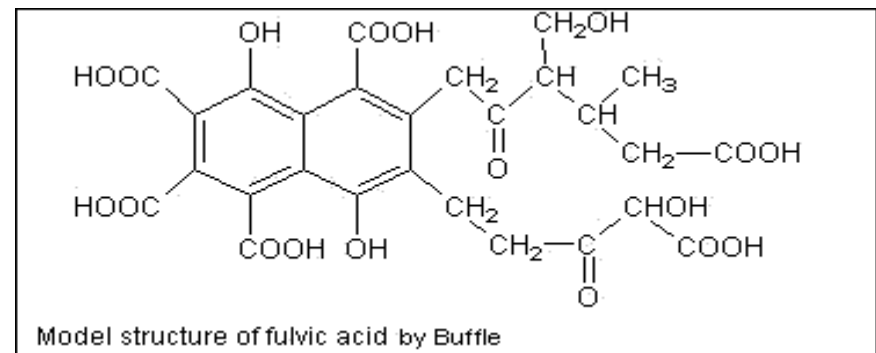
HIDRATOS DE CARBONO

PROTEÍNAS

## ÁCIDOS HÚMICOS

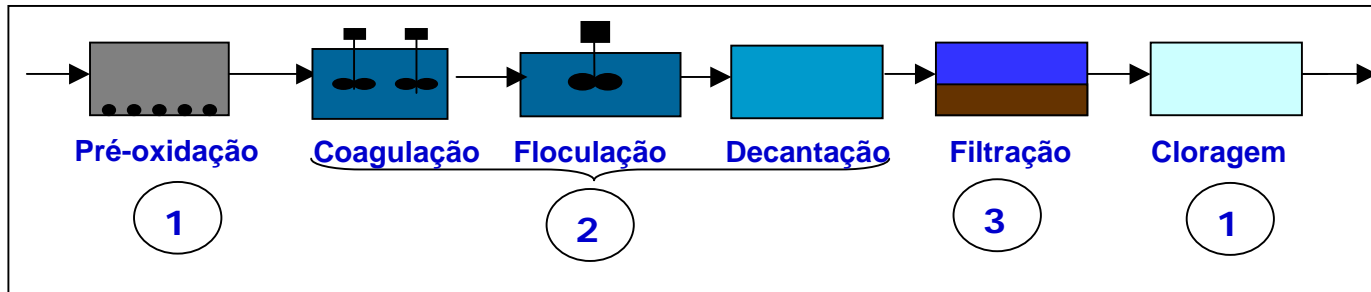


## ÁCIDOS FÚLVICOS



# Optimização das condições de operação das ETA

## Tratamento convencional e identificação de pontos críticos



- 1** Aspectos críticos dos processos de **oxidação**: **DBP, Mn, cianotoxinas, m.o. resistentes oxid. química**
- 2** Aspectos críticos da etapa de **C/F/S**: **matéria orgânica, lamas**
- 3** Aspectos críticos da etapa de **filtração**: **ciclos de filtração**

### **DBP:**

$MON + Cl_2 = DBP$  e.g. clorofórmio, ác. di- e tricloroacético

$MON + Cl_2 + Br^- = DBP$  e.g. bromodiclorometano, ác. bromodicloroacético

$ClO_2$ : cloratos e cloritos (-)

$O_3 + Br^- = DBP$  organobromados (pH ácido), bromatos (pH elevado)  
(remoção por permuta iónica ou processos de membranas)

### Formas de minimizar formação DBPs:

- **↓ MON na AB** (mudar origem) e/ou **remover MON** na ETA e **mudar desinfecção p/ jusante**
- **↓ dose de desinfectante**, **alterar desinfectante** e **optimizar condições de desinfecção** (pH, tempo contacto, razão oxidante/DOC)

### Formas de remover DBPs:

- "*Enhanced coagulation*", adsorção carvão activado, oxidação, membranas

### **Manganês** (águas com elevadas $[Mn^{2+}]$ ):

---

- (-) **Sobredosagem de  $O_3$**  ( $> 0,88$  mg  $O_3$ /mg Mn)  $\Rightarrow Mn^{2+}$  é oxidado a  **$MnO_4^-$**   
 $\Rightarrow$  água cor rosa

### Formas de minimizar a sua formação:

- Utilizar **oxidante mais fraco que  $O_3$**  ou **dosagens  $O_3$  mais baixas**
- Permitir que **filtros** sejam **cobertos por  $MnO_2$**   $\Rightarrow Mn^{2+}$  adsorve à camada de  $MnO_2$  e pode ser oxidado no filtro utilizando cloro ou permanganato ("*manganese – greensand filtration*").

### **Cianotoxinas:**

---

(+)  $O_3$   $\Rightarrow$  eficiente na destruição da maioria das cianotoxinas, f (dose, tempo contacto)

- **Completa oxidação** pode requerer **doses muito elevadas**  $\Rightarrow$  Riscos: **libertação de toxinas** intra s/ que estas sejam oxidadas, eventual **formação de compostos bromados** ou **ressolubilização do Mn**
- Subprodutos formados  $\Rightarrow$  toxicidade ?...

$\Rightarrow$  A **remoção das cianobactérias** deve ser **antes da oxidação** ou utilizar **dosagens baixas de oxidante** p/ potenciar remoção por C/F/S.

### Matéria Orgânica (percursora DBP):

- “Enhanced coagulation” remoção de MON por coagulação a pH 5,5 – 6,5 ⇒ sobredosagem coagulante

### Remoção de COT exigida pela EPA para ETA convencionais (Estágio 1 da DBP Rule de 1998)

COT da Água Bruta (mg/L)	Alcalinidade da Água Bruta (mg/L CaCO <sub>3</sub> )		
	0-60	> 60-120	> 120
> 2,0-4,0	35%	25%	15%
> 4,0-8,0	45%	35%	25%
> 8,0	50%	40%	30%

Alcalinidade ↑, dificuldade remoção COT ↑



### Matéria Orgânica (percursora DBP):

- **Adição de PAC** na etapa de **mistura rápida** com coagulante e **remoção por floculação/sedimentação e filtração**.
- (+) remoção microcontaminantes (pesticidas, VOCs, EDCs, cianotoxinas, ...)
- (+) adaptação fácil a ETAs existentes
- (-) dosagem (10-40 mg/L) varia com qidd AB, tipo carvão (tamanho adsorbato/poro adsorvente, granulometria, ...)
- (-) aumento volume de lamas e custos associados (classificação resíduos quando há micropoluentes)
- (-) dosagem e granulometria PAC estão limitados pela capacidade da sua remoção nos tratamentos a jusante

### **Matéria Orgânica (percursora DBP) :**

---

(-) dosagem e granulometria PAC estão limitados pela capacidade da sua remoção nos tratamentos a jusante

- **Adição de PAC antes, em simultâneo ou após coagulante ?**

**Antes:** se maior tempo de contacto e boa incorporação nos flocos compensa competição com matriz orgânica da água

**Após:** evita-se competição com matriz orgânica da água mas não se garante eficiente incorporação nos flocos e remoção por sedimentação ou filtração



**Realizar ensaios lab p/ cada aplicação – tipo, dose e local de adição PAC**

### *Lamas e sobrenadantes:*

---

#### **(-) concentração de cianobactérias** nas lamas e águas do tratamento de lamas

- **Lamas:** lise celular (libertação toxinas para a água) depende do tempo de retenção nos tanques de sedimentação e agitação. Maior problema nas lamas da desidratação (centrifugação, filtros prensa).
- **Sobrenadante das lamas e águas do tratamento de lamas:** não devem ser reintroduzidos na linha de tratamento de água, mas caso não haja alternativa ⇒ garantir produção de um sobrenadante de qualidade; introduzir a montante da etapa de pré-oxidação, a uma taxa reduzida, e garantir que a linha de tratamento é capaz de remover toxinas dissolvidas (oxidação, adsorção, membranas).
- **Destino final lamas** (toxinas-intra & PAC+toxinas-extra): informação Mapas Registo; (+) armazenamento prolongado (biodegradação toxinas).

### **Ciclos de filtração:**

---

(-) "**breakthrough**" e **redução** dos ciclos de filtração

- Maior frequência de lavagem e arranque de filtração  $\Rightarrow$  ocorrência de picos de turvação na AF (incl. **cianobactérias** ou outros m.o. e partículas)
- Operação dos filtros deve maximizar tempo de filtração (não caudal), minimizar arranques e mudanças de caudal p/ outros filtros, *i.e.*:
  1. Arranques lentos, c/ aumento gradual da taxa filtração na 1ª hora
  2. Atraso (minutos) do arranque após lavagem
  3. Paragens lentas

### **Ciclos de filtração:**

---

- **Blooms cianobactérias** ⇒ eventual lise celular e libertação de toxinas (-)

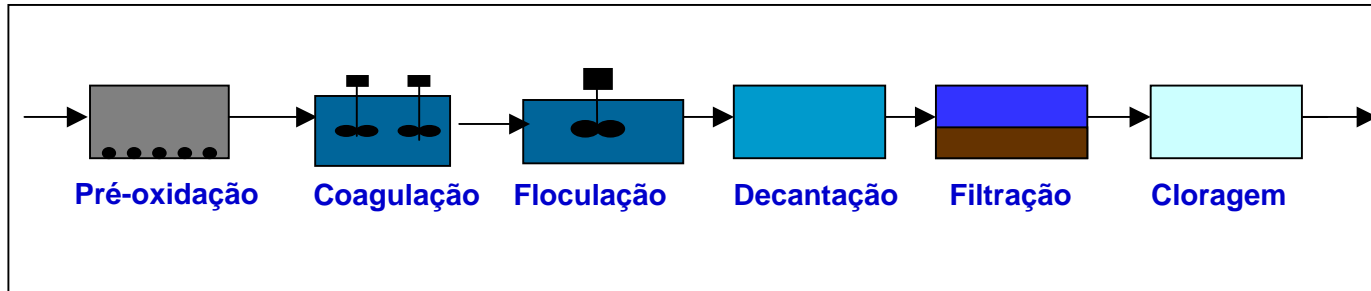


(+) **Lavagem de filtros mais frequente** p/ remoção de biomassa de microalgas acumulada

(-) **Estações quentes:** ciclos > **24h** podem conduzir à **lise celular** de cianobactérias e de outras algas concentradas nos filtros !

# Alterações a implementar na linha de tratamento

Mesmo optimizado, o tratamento convencional ...



... apresenta limitações p/ os contaminantes emergentes (m.o. resist. oxid. química, MON, THM, e microcontaminantes médio-baixo PM)

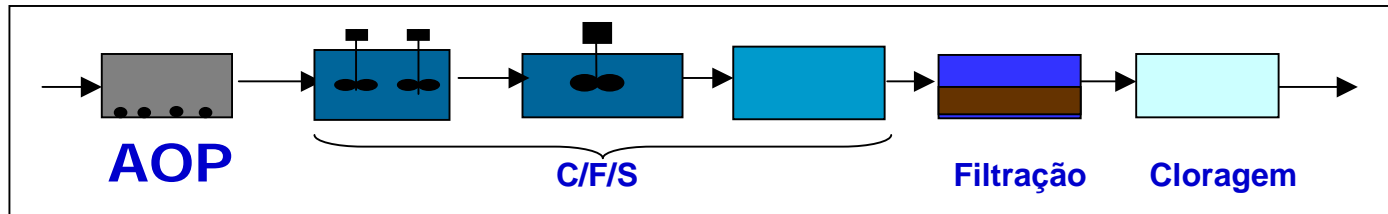
## Introdução de novas tecnologias:

- ✓ Flotação por ar dissolvido (DAF)
- ✓ Processos de oxidação avançada (AOP)
- ✓ Adsorção de carvão activado em pó (PAC)
- ✓ Filtros de carvão activado granulado (GAC)
- ✓ Filtros GAC c/ actividade biológica (BAC)
- ✓ Processos de separação por membranas

# Alterações a implementar na linha de tratamento

## AOP na pré-oxidação

Advanced Oxidation Process (radical  $\text{OH}\cdot$ )



### Objectivo:

Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas, cianobactérias, m.o. resist. oxid. química

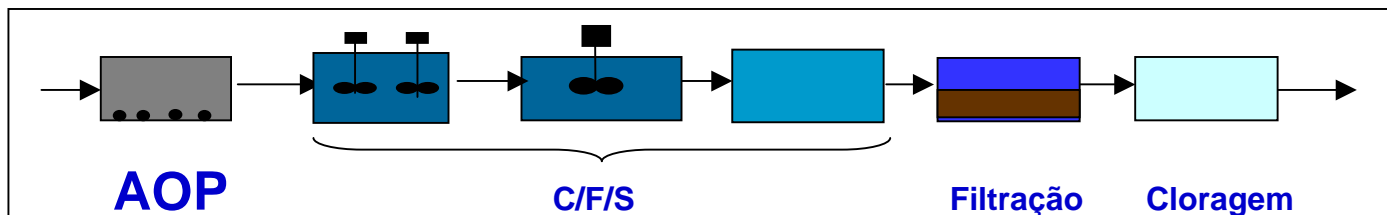
- Conversão pre- $\text{O}_3$  em AOP → elevar pH (> 8 - 10) ou adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ...

(+) Controlo inicial dos contaminantes alvo e diminuição dose desinfectante 2<sup>ário</sup>

(-) Competição dos constituintes da matriz ( $\text{MON}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) pelo  $\text{OH}\cdot$  e consequente aumento da dose de oxidante ⇒ **Adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após o consumo inicial de  $\text{O}_3$  pelos constituintes da matriz**

# Alterações a implementar na linha de tratamento

## AOP na pré-oxidação



- $\text{OH}\cdot$  promove a formação de **AOC**  $\Rightarrow$  formação de **biofilmes** nas redes de distribuição de água (-), mas com **menor THMFP** (+)

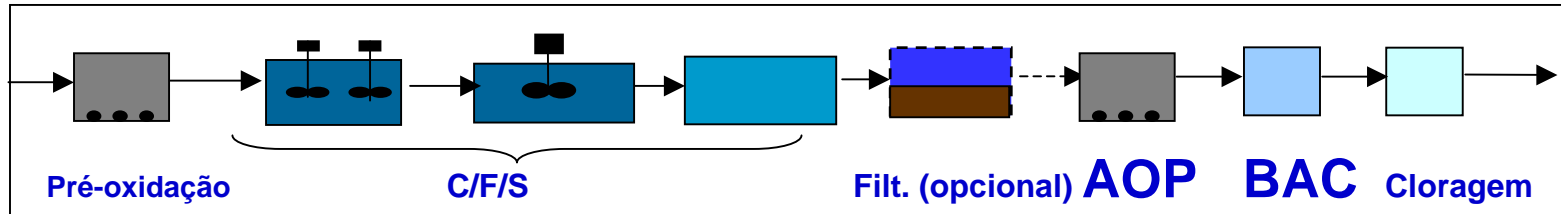
(-) Probabilidade de formação de **DBPs halogenados**, incluindo os **bromatos**

(+/-)  $\text{OH}\cdot$  insolubiliza Fe, Mn  $\Rightarrow$  remoção por sedimentação e/ou filtração  $\Rightarrow$  aumento da carga afluyente aos filtros e da frequência de lavagem dos filtros



# Alterações a implementar na linha de tratamento

## AOP 2<sup>ário</sup> seguido de filtros BAC



### Objectivo:

Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas, cianobactérias, m.o. resist. oxid. química

(+) Minimiza competição entre MON e contaminantes alvo pelo  $\text{OH}\cdot$  (MON parcialmente removida por O/C/F/S (F))

(+) Pré-oxidação visa fundamentalmente pré-desinfecção  $\Rightarrow$  menores doses oxid. 1<sup>ário</sup>

(+) Utiliza oxidante convencional menos reactivo a montante de C/F/S  $\Rightarrow$  diminui ressolubilização Mn ( $\text{MnO}_4^-$ , água cor rosa)

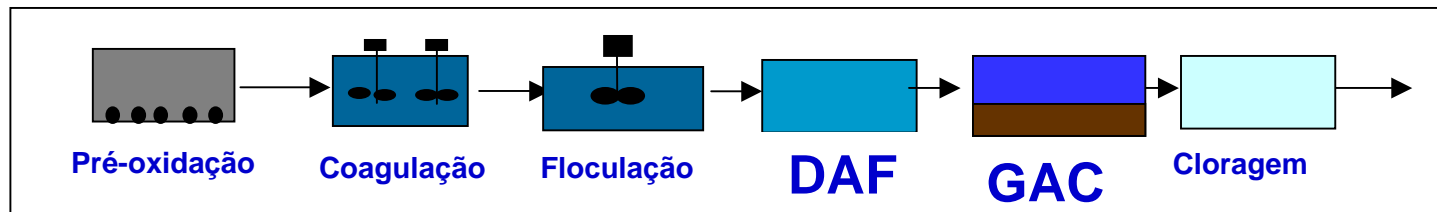
• Aumenta AOC afluyente aos filtros BAC  $\Rightarrow$  potencia actividade biológica BAC  $\Rightarrow$

(+) eficiente remoção de AOC  $\Rightarrow$  diminui THMFP e biofilmes nas redes

(-) aumenta crescimento biológico nos BAC  $\Rightarrow$  aumenta frequência de lavagens

# Alterações a implementar na linha de tratamento

## Filtração GAC e/ou clarificação por DAF



### Objectivo:

Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas (intra + extra) & cianobactérias, microalgas

- (+) Remoção acrescida de DBP, pesticidas, cianotoxinas extracelulares e outros microcontaminantes
- (+) Pré-oxidação visa fundamentalmente pré-desinfecção ⇒ menores doses oxid. 1ário
- (+) DAF remove microalgas & cianobactérias + toxinas intracelulares (unicel. ou coloniais com vacúolos (*Microcystis*) & filamentosas (*Plankthotrix*, *Oscillatoria*))
- (+) GAC remove toxinas dissolvidas na água

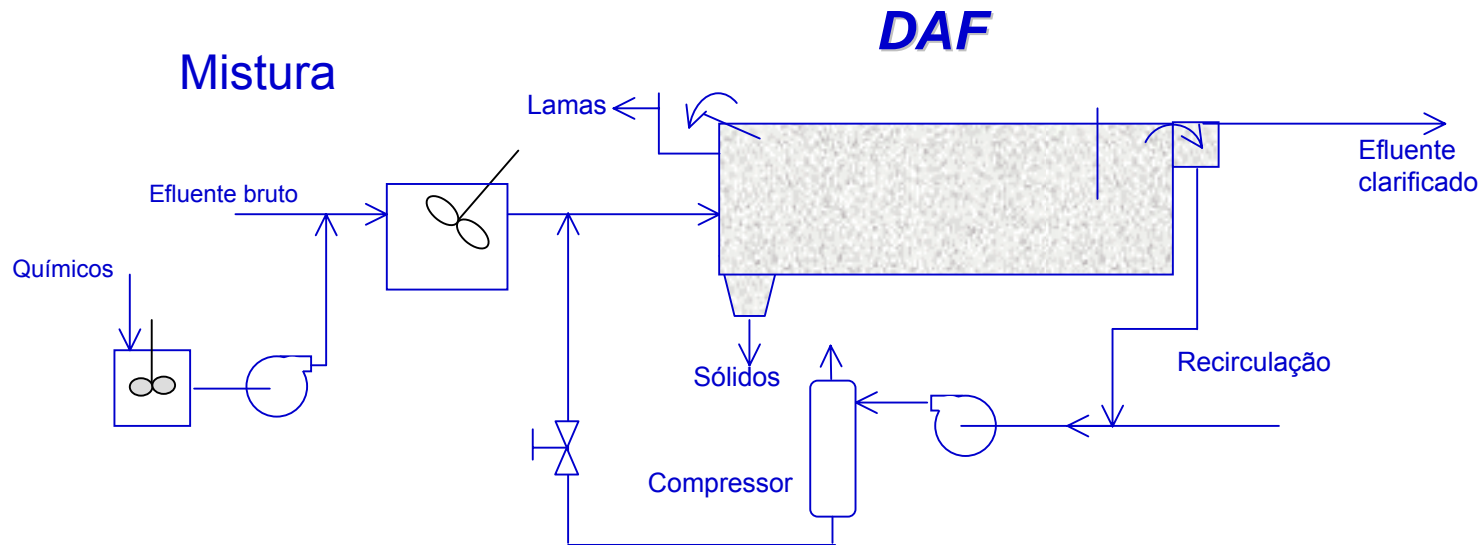
## Objectivo:

Tirar partido e estimular a capacidade de flutuação das cianobactérias, removendo-as sem provocar a sua lise e consequente libertação de cianotoxinas para a água

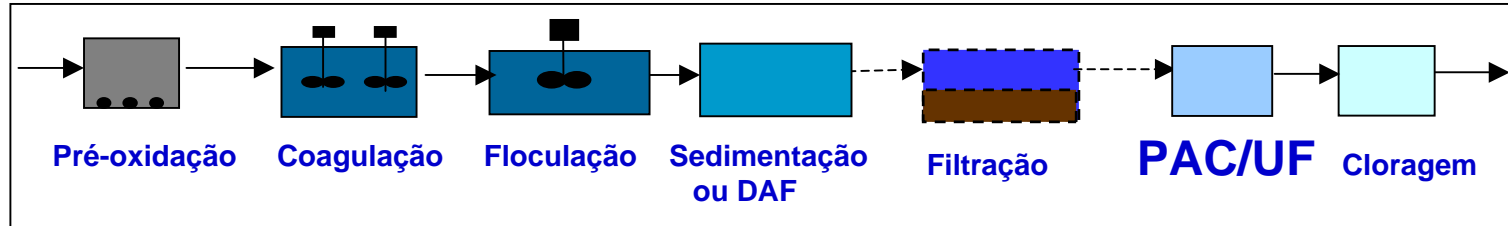
Partículas c/ carácter floculante e/ou susceptíveis de destruição (flocos de cianobactérias)

⇒ não submeter a tensões de corte (pressurização)

⇒ flotação por ar dissolvido (DAF) com recirculação



# Alterações a implementar na linha de tratamento PAC/UF após sedimentação ou filtração



## Objectivo:

Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas, cianobactérias e m.o. resist. oxid. química

## UF:

# ULTRAFILTRAÇÃO

**Partículas sólidas**  
**Óleo**  
**Coloides (turvação)**  
Macromoléculas

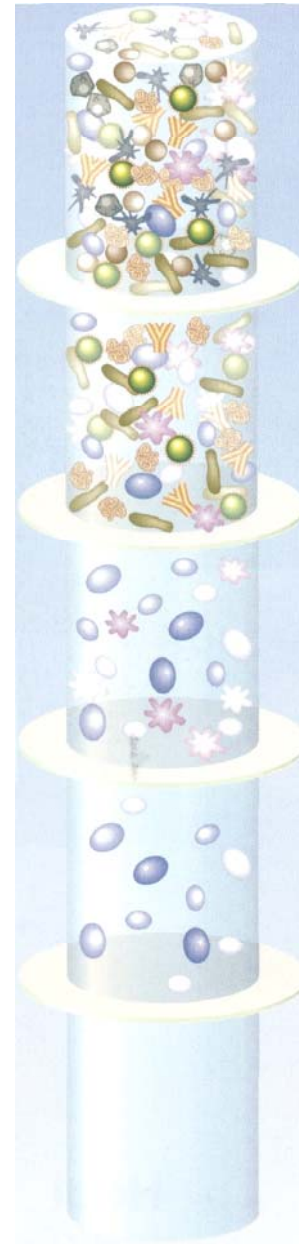
Bactérias  
Vírus  
Proteínas  
Componentes de < PM  
Iões

Macromoléculas

Bactérias  
Vírus  
Proteínas  
Componentes de < PM  
Iões

Componentes de < PM  
Iões multivalentes  
Iões monovalentes

Iões monovalentes



## MICROFILTRAÇÃO (MF)

> 0,6  $\mu\text{m}$   
> 500 000 Da  
0,1 - 1 bar

## ULTRAFILTRAÇÃO (UF)

0,01 - 0,1  $\mu\text{m}$   
1000 - 500 000 Da  
0,5 - 5 bar

## NANOFILTRAÇÃO (NF)

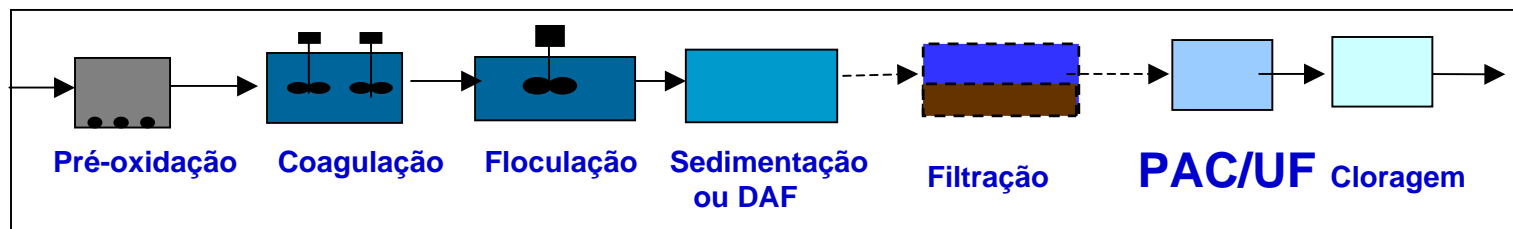
1 - 10 nm  
100 - 1000 Da  
10 - 40 bar

## OSMOSE INVERSA (RO)

< 10 nm  
< 100 Da  
20 - 100 bar

# Alterações a implementar na linha de tratamento

## PAC/UF após sedimentação ou filtração



### Objectivo:

Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas, cianobactérias e m.o. resist. oxid. química

**UF:** (+) excelente capacidade para remover partículas (e.g. m.o. resist. oxid. química)  
(-) remoções baixas de orgânicos de baixo PM (e.g. pesticidas, THM, cianotoxinas)

**PAC:** (+) elevada capacidade de adsorção de orgânicos de baixo PM, incl. MON (percursora de THM e colmatante das membranas UF)

(-) doses elevadas e utilização única ⇒ volumes elevados lamas e custos associados



### Processo combinado PAC/UF

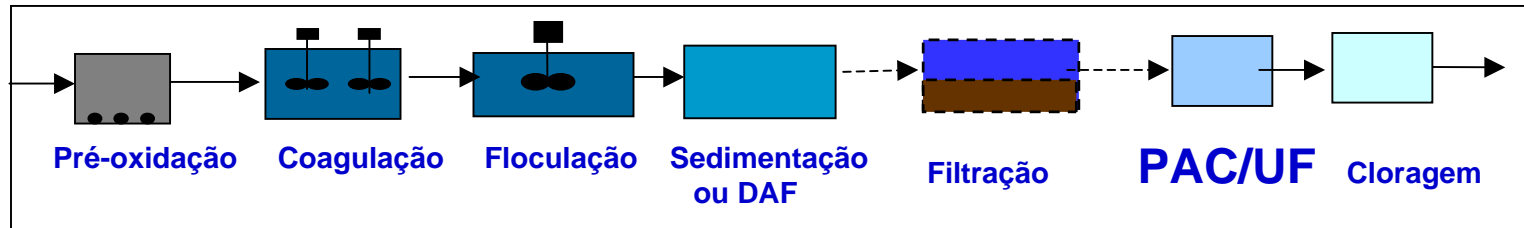
- Alterações Tecnológicas a Implementar na Linha de Tratamento para Cumprimento da Nova Legislação Relativa à Qualidade de Água para Consumo Humano -

SEMINÁRIO SOBRE APLICAÇÃO EM PORTUGAL E NA UNIÃO EUROPEIA DAS DIRECTIVAS INCIDENTES NO CICLO URBANO DA ÁGUA  
Covilhã, 19-21 de Setembro de 2005



# Alterações a implementar na linha de tratamento

## PAC/UF após sedimentação ou filtração



### Objectivo:

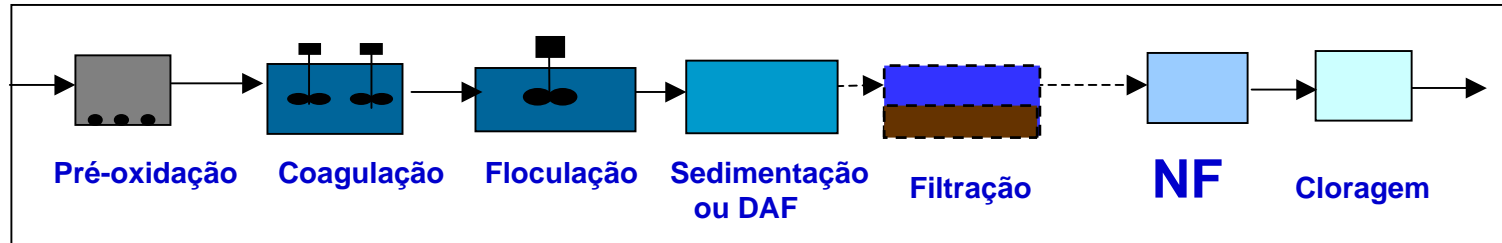
Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas, cianobactérias e m.o. resist. oxid. química

### Processo combinado PAC/UF:

- (+) Processo de membranas de baixa pressão que remove simultaneamente matéria particulada, incl. PAC, e orgânicos adsorvidos no carvão (MON, pesticidas, cianotoxinas, ...)
- (+) Tipo e dose de PAC ajustados de acordo com contaminante alvo e variações de qualidade da AB
- (+) Dosagens de PAC podem ser ajustadas rapidamente
- (+) PAC concentrado na corrente de recirculação da UF (optimização; minimização de custos e de lamas)

# Alterações a implementar na linha de tratamento

## NF após filtração



### Objectivo:

Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas, cianobactérias e m.o. resist. oxid. química



# NANOFILTRAÇÃO

Partículas sólidas  
Óleo  
Coloides (turvação)  
Macromoléculas

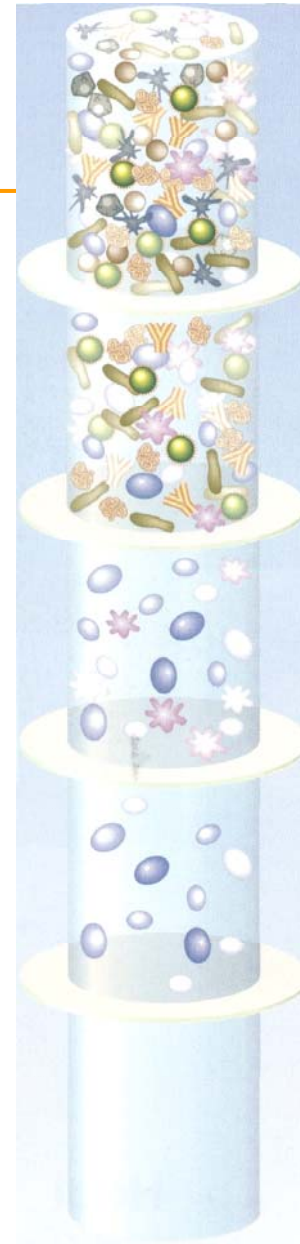
Bactérias  
Vírus  
Proteínas  
Componentes de < PM  
Iões

Macromoléculas

Bactérias  
Vírus  
Proteínas  
Componentes de < PM  
Iões

Componentes de < PM  
Iões multivalentes  
Iões monovalentes

Iões monovalentes



## MICROFILTRAÇÃO (MF)

> 0,6  $\mu\text{m}$   
> 500 000 Da  
0,1 - 1 bar

## ULTRAFILTRAÇÃO (UF)

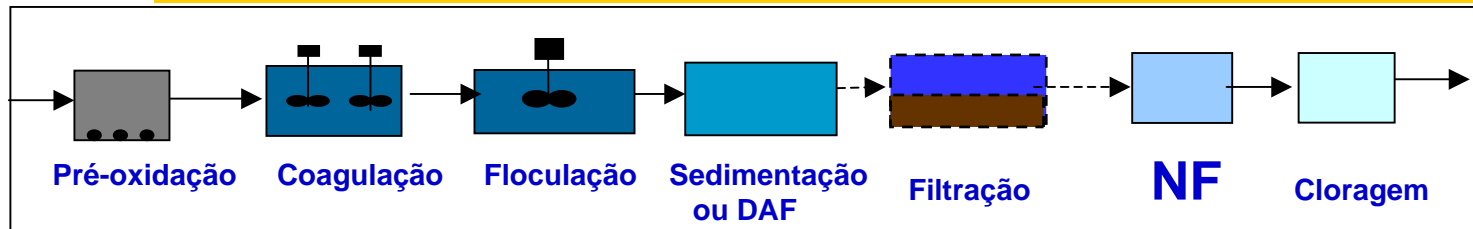
0,01 - 0,1  $\mu\text{m}$   
1000 - 500 000 Da  
0,5 - 5 bar

## NANOFILTRAÇÃO (NF)

1 - 10 nm  
100 - 1000 Da  
10 - 40 bar

## OSMOSE INVERSA (RO)

< 10 nm  
< 100 Da  
20 - 100 bar



### Objectivo:

Controlar DBPs, pesticidas, cianotoxinas, cianobactérias e m.o. resist. oxid. química

(+) desinfecção segura

(+) elevada remoção de orgânicos de baixo PM (sem a competição que existe no PAC),  
iões multivalentes e remoção parcial de monovalentes

(+) excelente resistência a variações de qualidade da AB

(+) dispensa PAC ⇒ dispensa optimização tipo e dose PAC, gera menor volume lamas

(-) limitações na remoção de orgânicos de PM muito baixos (< 200 Da), eficiência de  
remoção depende da membrana e das condições de operação utilizadas

(-) pressões mais elevadas do que PAC/UF

(-) maior pré-tratamento (?) do que PAC/UF

## Planos de Monitorização:

⇒ às origens de água

⇒ às Estações de Tratamento de Água

que incluem



⇒ Análises aos compostos legislados

⇒ Análises aos contaminantes emergentes:

Cianotoxinas, Cianobactérias, Disruptores Endócrinos,  
Pesticidas e *microrganismos resistentes à oxidação química*  
(*Legionella pneumophila*, *Cryptosporidium parvum*, *Giardia lamblia*)

- ❑ **Optimização sistemas convencionais**
  - ❑ **Desenvolvimento e integração novas tecnologias**
- 



- ❑ **Acordo Específico de Cooperação Águas do Algarve S.A./Universidade do Algarve “CIANOTOX – Tratamento”**



- ❑ **Projecto europeu “TOXIC” EVK1-CT2002-00107**  
*Barriers against cyanotoxins in drinking water*  
[www.cyanotoxic.com](http://www.cyanotoxic.com)

Projecto POCTI-FCT (LNEC/UALG): *“Remoção de Carbono Orgânico Assimilável de Águas para Consumo Humano em Filtro de Carvão Activado com e sem Actividade Biológica”*