

Avaliação do desempenho de carvões ativos usados na remoção de compostos orgânicos de águas naturais, provenientes de cianobactérias e suas toxinas

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre o emprego de carvões ativados pulverizados (CAP) no tratamento de água de reservatório urbano, que apresenta altas concentrações de algas cianofíceas ou Cianobactérias. As toxinas de cianobactérias constituem uma grande fonte de produtos naturais tóxicos. No procedimento descrito, uma amostra d'água passou por um pré - tratamento com posterior aplicação de CAP. Os ensaios foram realizados com três tipos distintos de carvões ativados, com tempos de contato de 20 e 30 minutos e concentrações de 0,2 % e 0,4% m/v. O uso dos carvões ativados pulverizados mostraram-se extremamente eficiente no estudo apresentando taxas de remoção de até 100%.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado pulverizado, eutrofização, toxinas.

ABSTRACT

This paper presents a study on the use of powdered activated carbon (PAC) in the treatment of urban water reservoir, which has high concentrations of cyanobacteria or blue-green algae. Toxins from cyanobacteria are a major source of toxic natural products. In the procedure, a sample of water passed through a pre - treatment with subsequent application of PAC. The tests were performed with three different types of activated carbons, with contact times of 20 and 30 minutes and concentrations of 0.2% and 0.4% m / v. The use of powdered activated carbons have proved extremely effective in the study showing removal rates of up to 100%.

KEYWORDS: powdered activated carbon, eutrophication, toxins.

Karina Guedes Cubas

Especialista, Tecnóloga em Química Ambiental, Consultora Ambiental, Curitiba-PR

E-mail: ka_cubas@hotmail.com

Gessé Jerônimo Santos Júnior

Tecnólogo em Química Ambiental

Thomaz Aurélio Pagioro

Doutor, Biólogo, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Campus Curitiba, UTFPR, Curitiba-PR

Livia Mari Assis

Doutora, Química, Programa de Pós-Graduação em Eng. Mecânica e Materiais (PPGEM), Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Campus Curitiba, UTFPR, Curitiba-PR

INTRODUÇÃO

Uma das conseqüências dos impactos antrópicos nos ecossistemas aquáticos é a ocorrência de acelerados processos de eutrofização, causando um enriquecimento artificial de nutrientes, principalmente compostos nitrogenados e fosfatados, que resultam num aumento dos processos naturais da produção biológica em rios, lagos e reservatórios (FUNASA, 2003). As principais causas desse enriquecimento têm sido identificadas como sendo a descarga de esgotos domésticos, industriais, dos centros urbanos e das regiões agrícolas.

Como conseqüência, tem-se a proliferação de cianobactérias e a produção de suas toxinas. A presença dessas toxinas em águas destinadas para consumo humano implica em sérios riscos a saúde pública, sendo importante o monitoração ambiental da densidade algácea e dos níveis de cianotoxinas nas águas.

A eutrofização pode causar um desequilíbrio ecológico quando ocorre de forma cultural, sendo acelerada, com o aumento desordenado na produção de biomassa, impossibilitando a sua incorporação pelo sistema aquático na mesma velocidade (BEM, 2009).

Apesar do rigoroso tratamento e monitoração pela empresa de abastecimento público, é necessário explicitar que a tecnologia convencional de tratamento de água não remove de maneira eficaz certas substâncias tóxicas e tem como finalidade principal a clarificação e destruição dos microorganismos patógenos (eliminando a possibilidade da água atuar como veículo de enfermidades agudas). Também é importante ressaltar que a existência de sistemas públicos de abastecimento de água, por si só, não é garantia automática de qualidade, pois os processos convencionais destinados ao tratamento da água para o consumo humano, como mencionado, não removem as microdoses originárias da dispersão ambiental das substâncias químicas no ambiente ou toxinas resultantes da proliferação de algas (MATTHIENSEN et al., 1997).

A utilização de carvão ativado

pulverizado (CAP) destinado para o tratamento d'água sofreu uma importante expansão na Europa e na América do Norte nas duas últimas décadas, porque a maioria de outros processos de tratamento de água não garante eficiência na remoção da matéria orgânica solúvel. Uma das principais vantagens da sua utilização, é que o CAP pode ser utilizado intermitentemente quando há necessidade, em comparação ao carvão ativado granular (ASTM D 2652/76 Reapproved 1982).

Os reservatórios existentes em Curitiba e Região Metropolitana apresentam como características a baixa profundidade média, grande tempo de residência da água e extensa lâmina de água, que os tornam susceptíveis à eutrofização. A eutrofização acelerada é problemática, porque resulta na retirada de oxigênio da água, a ponto de provocar a morte lenta de diversos seres vivos, como peixes e outras formas de vida aquática não-vegetais (ESTEVES, 1988). O reservatório do Rio Iraí, local no qual foram coletadas as amostras de água, fica localizado no município de Pinhais - PR, sendo responsável por aproximadamente 40% da água tratada para consumo da população de Curitiba e Região Metropolitana, e desde o término do seu enchimento, no início de 2001, está sofrendo processo contínuo de degradação ambiental, devido principalmente a sucessivas e massivas florações de Cianobactérias. Esta proliferação ou explosão sazonal da biomassa de fitoplâncton conduz, dentre outros efeitos, a uma perda de transparência, alteração de coloração e presença de odor e sabor nas águas. O que diferencia as Cianobactérias das bactérias heterotróficas é um pigmento comum às algas eucarióticas e plantas vasculares, que é a clorofila a (MAIER et al., 2002). Existem duas espécies de Cianobactérias predominantes no reservatório do Iraí, *Anabaena* sp. e *Microcystis* sp., que têm comprometido seriamente a qualidade da água, resultando em elevados custos de tratamento por parte da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR, responsável pelo abastecimento público de Curitiba e Região Metropolitana (ANDREOLI & CARNEIRO, 2005).

Diante da problemática apresentada, o objetivo geral deste trabalho

foi avaliar o potencial de aplicação de CAP, comercialmente disponíveis e com características físico-químicas similares aos CAP importados, que são utilizados como uma das soluções para a questão das florações de Cianobactérias, que atualmente esta recebendo atenção mundial, por se tratar de um problema de saúde pública evidente nos grandes reservatórios que abastecem as grandes metrópoles.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi avaliado o potencial de aplicação de amostras de CAP nacionais e disponíveis comercialmente, na retenção de material orgânico solúvel, proveniente das algas e suas toxinas dentre outras, sob variadas concentrações e tempos de residência em alíquotas d'água, monitoração das algas presentes no meio através da determinação do teor de clorofila a e Feoftina, caracterização da amostra d'água, determinação da matéria orgânica em meio ácido expressa em mg de O₂ por litro d'água, das toxinas através da extração com metanol e posterior determinação da matéria orgânica em meio ácido, e concluiu-se sobre o potencial de aplicação dos carvões ativados pulverizados para a remoção da matéria orgânica solubilizada proveniente das algas, remoção das próprias algas e das suas toxinas. Foram realizadas apenas coletas simples, que consiste na retirada de uma porção diretamente de um corpo d'água selecionando um ponto representativo do corpo d'água (NBR9898/87).

Para a análise de clorofila a, feofitina, toxinas, matéria orgânica ou oxigênio consumido em meio ácido e demais parâmetros físico-químicos, foram selecionados pontos representativos do reservatório. Para a determinação da alcalinidade, pH, e O₂ dissolvido, os pontos selecionados da barragem do Iraí foram três: no local da amostragem, margem direita, próximo ao Vertedouro d'água e na margem esquerda. Para a caracterização da amostra d'água, a coleta foi realizada em um ponto na margem direita do reservatório, onde não há a ação do vento e a profundidade máxima chega a 1m, considerando também o local de acesso para a coleta que foi mais

facilitado, de acordo com os procedimentos padrões de coleta e preservação das amostras (Standard, 1998). Na amostra bruta foram realizados os ensaios de: Temperatura, pH, O₂, DQO, Oxigênio consumido, Nitrito, Nitrato, Nitrogênio Kjeldahl, Nitrogênio Orgânico, Nitrogênio Amoniacal, Fosfato Solúvel, Clorofila-a e feofitina. Após a caracterização da água bruta retirada diretamente do reservatório foi realizada a filtração da água em papel com porosidade média de 28 mm e realizada a caracterização da amostra filtrada com a análise dos parâmetros: Oxigênio consumido, Clorofila-a e feofitina. Após a filtração foram realizados os ensaios de adsorção com 3 diferentes amostras de CAP, em tempos de contatos e concentrações

diferentes e realizado a caracterização da amostra tratada, com a análise dos seguintes parâmetros: Oxigênio consumido, Clorofila-a e feofitina.

A metodologia empregada para análise da clorofila-a e da feofitina foi o espectrofotométrico (UNESCO, 1966).

Para o cálculo foram utilizadas as equações 1 e 2.

Eq. 1:

$$\text{Clorofila-a} = \frac{29,6 [(E665 - E750) - (E665a - E750a)] \times v}{V \times L}$$

Eq. 2:

$$\text{Feofitina} = \frac{27,9 \{ [1,7 (E665a - E750a)] - (E665 - E750) \} \times v}{V \times L}$$

Onde:

E : extinção da amostra não acidificada;

a: Amostra acidificada;

v: volume do extrato (acetona 90%);

V: volume da amostra filtrada em L;

L: abertura ótica da cubeta em cm;

1,7 = valor máximo da razão E665/E665a, na ausência de feopigmentos, determinado experimentalmente, com clorofila a pura; 29,6/27,9 = fator destinado a restabelecer a concentração inicial em clorofila-a a partir da redução da absorvância.

Foram utilizadas três amostras de CAP nacionais, similares aos CAP importados destinados para os tratamentos em questão. As especificações das amostras de carvões utilizados são mostradas a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações dos carvões ativados pulverizados (CAP).

| Amostra | Especificação Do fabricante | Análise | Especificações |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------|
| | | Nº de lodo (mg I ₂ /g) | Min 800 |
| 1 | 108-90 | Índice de Fenol (g/L) | Máx 2,5 |
| | | # 325 mesh | Min 90 |
| | | Nº de lodo (mg I ₂ /g) | Min 600 |
| 2 | 106 – 90 | Índice de fenol (g/L) | Máx 12 |
| | | # 325 mesh | Min 90 |
| | | Nº de lodo (mg I ₂ /g) | Min 800 |
| | 118-CB | Índice de Fenol (g/L) | - |
| 3 | | # 325 | 50-80 |

Fonte: CARBOMAFRA

Adotaram-se duas concentrações de carvão ativado pulverizado, 0,2 % e 0,4% de massa de carvão sobre o volume da amostra d'água a ser tratada. Foram adicionados 200 mL de água (filtradas em papel tarja preta, simulando um pré tratamento) às alíquotas de carvão secas a 150°C durante um período de 3 horas. As amostras foram submetidas à agitação em shaker à temperatura ambiente (27 °C).

As variações de tempo de contato

utilizadas foram: 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Passado o tempo determinado, as amostras imediatamente passaram pelo processo de filtração gravitacional, em papel tarja preta de 28 mm. O filtrado foi coletado de formas distintas, e na seqüência foram realizados os ensaios de oxigênio consumido em meio ácido, expresso em mg O₂ L⁻¹, clorofila a e feofitina determinados por espectrofotometria. Os resultados estão descritos e discutidos a seguir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com o CONAMA 397/ 2008, a água da barragem do Iraí é classificada como Classe I, pois se destina ao consumo humano após tratamento simplificado (1º e 2º); à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças. De acordo com Resolução CONAMA 91/2008 a classificação leva em conta o uso

preponderante mais restritivo e corresponde ao estabelecimento de objetivos de qualidade a serem alcançados através de metas progressivas intermediárias e finais de qualidade de água. Para isso deve seguir os parâmetros estabelecidos como mostra a Tabela 2, onde também é demonstrado os resultados obtidos da análise da água bruta coletada na margem direita da barragem do Rio Iraí.

Observa-se que o oxigênio dissolvido apresentou um valor menor que o estabelecido na legislação no ponto

amostral, isto se deve à alta concentração de matéria orgânica presente na água e à direção do vento, sugerindo que a taxa de decomposição da matéria orgânica, incluindo a taxa de respiração dos microorganismos é maior que a taxa de produção de oxigênio fotossintético, como demonstrado na Tabela 2.

Na água bruta, no ponto coletado (margem direita), foi observado uma concentração de algas e de produtos de degradação elevados, dadas às elevadas concentrações de clorofila-a (182,3 µg L-1)

e feofitina (471 µg L-1). Como observado na Tabela 2, os valores estão muito acima do padrão estabelecido pelo CONAMA 357/2005. Outros parâmetros determinados foram na amostra de água bruta, DQO: 94mg L-1, Oxigênio consumido: 95mg O₂ L-1, sendo que os valores para descarte em um corpo hídrico classe II não deve ultrapassar os valores de 125mg L-1 para DQO, com base nos valores obtidos, demonstra-se o excesso de matéria orgânica.

Tabela 2 - Resultados das análises da água na barragem do rio Iraí.

| PARÂMETRO | UNIDADE | LEGISLAÇÃO* | MARGEM DIREITA |
|------------------------|--------------------------|-------------|----------------------|
| Temperatura | °C | - | 29,2 |
| Oxigênio Dissolvido | mg de O ₂ / L | >6 | 1,4 |
| pH | - | Entre 6 e 9 | 7,9 |
| DQO | mg de O ₂ / L | - | 94 |
| Oxigênio consumido | mgO ₂ /L | - | 95 |
| Nitrito | mg/L | 1 | 1,1.10 ⁻² |
| Nitrato | mg/L | 10 | <2.10 ⁻² |
| Nitrogênio Kjeldahl | mg/L | - | 5,0 |
| Nitrogênio Orgânico | mg/L | - | 4,9 |
| Nitrogênio Amoniacal | mg/L | 2 | 7,1.10 ⁻² |
| Fosfato Solúvel | mg/L | - | 9,2.10 ⁻³ |
| Alcalinidade (teste 1) | mg CaCO ₃ / L | - | 195,6 |
| Alcalinidade (teste 2) | mg CaCO ₃ / L | - | 181,0 |
| Clorofila -a | µg/L | 10 | 182,3 |
| Feofitina | µg/L | - | 471,0 |

*De acordo com o Conama 397/2008

As análises demonstram uma elevada carga de nitrogênio orgânico, que de acordo com os valores de matéria orgânica são fortes indicativos de poluição antrópicas, o que colabora com a floração, pois de acordo com CHARLES & CARNEIRO (2005) os cistos de Cianobactérias tem capacidade de fixar o nitrogênio na forma molecular.

A Tabela 2 mostra uma distribuição das formas de nitrogênio, no ponto amostral é possível verificar que em relação às formas orgânicas de nitrogênio, onde há uma tendência de aumento da concentração de nitrogênio total, que é o principal fator que resulta na presença de algas. Como citado anteriormente, a concentração limitante normalmente aceita para lagos onde não

ocorrem florações constantes de algas situa-se próximo de 0,3mg L-1 de nitrogênio Amoniacal + nitratos, o que não foi observado na amostra d'água, porem a forma primária (orgânica) encontra-se com valores elevados (ANDREOLI, & CARNEIRO, 2005).

De acordo com a Tabela 2, observando-se valores de pH e alcalinidade, nota-se claramente a tendência de alcalinização das águas devido à presença de esgoto urbano introduzidos no reservatório a partir de tributários principais, principalmente nos meses mais quentes. Embora a presença de sais de bases fortes possa contribuir, o aumento do pH em águas naturais em geral ocorre pela presença de sais de ácidos fracos. Na faixa

de pH observado, os bicarbonatos representam a maior parte da alcalinidade existente, uma vez que é formada em quantidades consideráveis a partir da ação do CO₂, sobre materiais básicos do solo. A presença de CO₂ está principalmente ligada a respiração dos microorganismos, que é tanto maior quanto mais intensa a quantidade de matéria orgânica de esgotos. Após a realização da filtração convencional, a amostra foi caracterizada, obtendo-se os valores: 9,472 µg L-1 para clorofila-a, 4,464 µg L-1 para e feofitina e 37 mgO₂ L-1 para oxigênio consumido, o que demonstra que ainda são valores consideráveis e próximos do limite da legislação.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos dos ensaios empregando carvões

com diferentes características, empregados na remoção de matéria orgânica solúvel, proveniente da presença de cianobactérias e suas toxinas, dentre outras, na amostra de água do rio Irai (filtrada).

Todos os carvões empregados apresentaram elevadas taxas de remoção de clorofila e feofitina nas condições utilizadas para os ensaios.

Empregando-se 0,2 % m/v de CAP e tempo de contato de 20 minutos as taxas de remoção de clorofila e feofitina pelas

amostras de CAP 118-CB e 106-90 estiveram no mesmo patamar, 87,7% e 81,2% para a clorofila e 100% e 99,8% para a feofitina, respectivamente. A amostra de CAP 108-90 apresentou o melhor desempenho na remoção da clorofila, entretanto para a feofitina a taxa de remoção foi de apenas 63,6%.

O aumento do tempo de contato (30 min.) das amostras de CAP com água não promoveu melhoria expressiva nas taxas de remoção dos contaminantes, excetuando a

remoção de clorofila com as amostras 106-90 e 118-CB.

Quando as doses de CAP foram incrementadas para 0,4% m/v, independentemente do tempo de contato empregado, as taxas de remoção foram próximas às observadas para as doses de 0,2% m/v, excetuando para a remoção de feofitina quando usado o CAP 108-90, que foi próxima a 100%.

Tabela 3- Resultados da adsorção de compostos orgânicos, provenientes da presença de cianobactérias e suas toxinas, em águas naturais em três carvões com diferentes características

| | Amostra CAP | T min. | M g/100 mL | C _r µg/L | C _r xV µg/100mL | X µg | % | |
|--------------------|------------------|--------|------------|---------------------|----------------------------|--------|-------|------|
| Clorofila a | Branco | - | - | 9,47 | 0,947 | - | - | |
| | 1 | 20 | 0,2 | 0,02 | 0,002 | 0,945 | 99,8 | |
| | | | 0,4 | 0,334 | 0,0334 | 0,9136 | 96,5 | |
| | | 30 | 0,2 | 0,01 | 0,001 | 0,946 | 99,9 | |
| | | | 0,4 | 0 | 0 | ≥0,947 | ≥100 | |
| | 2 | 20 | 0,2 | 1,776 | 0,1776 | 0,7694 | 81,2 | |
| | | | 0,4 | 0,88 | 0,088 | 0,859 | 90,7 | |
| | | 30 | 0,2 | 0,03 | 0,003 | 0,944 | 99,7 | |
| | | | 0,4 | 0 | 0 | ≥0,947 | ≥100 | |
| | 3 | 20 | 0,2 | 1,184 | 0,1184 | 0,8286 | 87,5 | |
| | | | 0,4 | 0,592 | 0,0592 | 0,8878 | 93,7 | |
| | | 30 | 0,2 | 0,28 | 0,028 | 0,919 | 97,0 | |
| | | | 0,4 | 0 | 0 | ≥0,947 | ≥100 | |
| | Feofitina | Branco | - | - | 4,464 | 0,464 | - | - |
| | | 1 | 20 | 0,2 | 1,69 | 0,169 | 0,295 | 63,6 |
| 0,4 | | | | 0,01 | 0,001 | 0,463 | 99,8 | |
| 30 | | | 0,2 | 1,6461 | 0,16461 | 0,2994 | 64,5 | |
| | | | 0,4 | 0 | 0 | ≥0,464 | ≥100 | |
| 2 | | 20 | 0,2 | 0,01 | 0,001 | 0,463 | 99,8 | |
| | | | 0,4 | 0,159 | 0,0159 | 0,4481 | 96,5 | |
| | | 30 | 0,2 | 0,92 | 0,092 | 0,372 | 80,2 | |
| | | | 0,4 | 0 | 0 | ≥0,464 | ≥100 | |
| 3 | | 20 | 0,2 | 0 | 0 | ≥0,464 | ≥100 | |
| | | | 0,4 | 0 | 0 | ≥0,464 | ≥100 | |
| | | 30 | 0,2 | 0 | 0 | ≥0,464 | ≥100 | |
| | | | 0,4 | 0 | 0 | ≥0,464 | ≥100 | |

T = tempo de contato do carvão ativo com a água que contém o contaminante orgânico (clorofila -a e feofitina)

M = massa de carvão ativo

C_r = concentração do contaminante na amostra de água após o tratamento com carvão

X = massa do contaminante orgânico adsorvido pelo carvão

% = porcentagem do contaminante orgânico removido da água (relação massa:massa)

CONCLUSÕES

Nas condições do presente trabalho, os resultados obtidos com amostras de CAP comerciais apresentaram-se positivos com relação à redução de matéria orgânica solúvel presente na água destinada ao consumo humano.

Os objetivos foram atingidos, visto que pudemos comparar o potencial de adsorção de diferentes tipos de carvões e concentrações, obtendo-se resultados satisfatórios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREOLI, C.; CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR e FINEP. 2005
- BEM, C.C. **Determinação do Estado de Eutrofização de um lago raso: Estudo de caso do Lago Barigui - Curitiba**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná - PR, 2009
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 397**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, Diário Oficial da União, 7 de abril de 2008.
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 91**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília, Diário Oficial da União, 6 de fevereiro de 2009.
- EIA - RIMA Da Barragem do IRAÍ
- MATTHIENSEN, A., YUNES, J.S., CODD, G.A. **Ocorrência, Distribuição e Toxicidade de Cianobactérias no Estuário da Lagoa dos Patos**. Departamento de Química da FURG. Rio Grande, RG. 1997.
- DI BERNARDO, L. 1995. **Algas e suas influencias na qualidade das águas e nas tecnologias de tratamento**. ABES. Rio de Janeiro.
- ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: interciência/FINEP, 1988.
- KALFF, J. 2002. **Limnology: inland water eco-systems**. Prentice-Hall Inc.: Upper Saddle River.
- JULIO-JUNIO, H.F.; THOMAZ, S.M.; AGOSTINHO, A.A.; LATINI, J.D. **Distribuição e caracterização dos reservatórios**. In: **Biocenoses em Reservatórios: padrões espaciais e temporais** - Ed.São Carlos : Rima, 2005.
- AMBRÓSIO JR., O. 1989. **Estudos sazonais sobre distribuição de alguns fatores físicos, químicos e da clorofila-a na Enseada das Palmas** - Ilha Anchieta
- MAIER, R. M.; PEPPER, I.L.; GERBA, C.P. 2002 **Environmental Microbiology. International Standard Book N° 0-12-497570-4**
- UNESCO, 1966. **Determination of photosynthetic pigments in seawater**. Report of the SCOR-UNESCO working group 17.
- LORENZEN, C. J. & JEFFREY, S.W. 1980. **Determination of chlorophyll in seawater**. Report of intercalibration tests.
- APHA, AWWA, WEF - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005.