

I-004 – AVALIAÇÃO DO EMPREGO DE AREIA RECOBERTA COM NITRATO DE PRATA PARA OTIMIZAÇÃO DO MEIO FILTRANTE GRANULAR

Alana Natalí Mânica ⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal da Fronteira Sul. Mestranda em Engenharia Civil, na área de concentração Saneamento e Ambiente, da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo/Unicamp.

Giovanna Mendes Ribeiro ⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Mestre em Engenharia Civil.

Larissa Silva Araújo ⁽³⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista e Mestranda em Engenharia Civil.

Ricardo de Lima Isaac ⁽⁴⁾

Engenheiro Civil, Mestre em Engenharia Civil, Hidráulica e Sanitária, Doutor em Engenharia Civil, Hidráulica e Saneamento e Pós-Doutor em Engenharia Civil e Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Rua Saturnino de Brito, 224 – Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas – SP – CEP 13083-889 – Brasil – e-mail: alana_manica@yahoo.com.br

RESUMO

O processo de filtração no tratamento de água para fins potáveis desempenha um papel de fundamental importância na retenção de microrganismos patogênicos resistentes ao processo de desinfecção, tais como o protozoário *Cryptosporidium*. Recobrir os grãos do meio filtrante granular com metais é uma alternativa de otimização para facilitar os mecanismos de aderência entre partícula e meio filtrante e promover maior remoção desses potenciais contaminantes na água. O objetivo do presente estudo foi investigar, em escala de bancada, a eficiência de areia revestida com nitrato de prata na remoção de microesferas de poliestireno, como substitutas aos microrganismos patogênicos. Os grãos de areia recobertos foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e eletroforese. Ensaios de filtração, em escala de bancada, foram realizados com suspensão de microesferas de poliestireno de diâmetro médio 2,0µm, força iônica 1mM de NaNO₃, pH 8,0, velocidade de filtração 0,0347cm.s⁻¹ e temperatura ambiente 20 (± 1) °C. A eficiência de remoção das partículas, no decorrer de 30 volumes de poros filtrados, foi mensurada por meio de contagem de partículas. As técnicas de EDS e MEV permitiram verificar a fixação, porém não uniforme, da prata nos grãos de areia. Além de prata, foram identificados ferro, carbono, alumínio, oxigênio e silício. As determinações do potencial zeta da areia recoberta e areia não recoberta permitiram inferir que o revestimento com a prata reduz a dupla camada elétrica dos grãos nos valores de pH de interesse para o tratamento de água. Em concordância com esses resultados, os ensaios de filtração apresentaram maior eficiência de remoção para o meio filtrante revestido com prata (56%), quando comparado ao meio filtrante não revestido (20%). Pode-se concluir, assim, que o revestimento do grão coletor com metais melhora a eficiência de remoção de partículas e microrganismos. Ainda que o procedimento utilizado no recobrimento não tenha promovido uma cobertura uniforme de prata nos grãos, observou-se uma redução do potencial zeta do meio filtrante, favorecendo a aderência e remoção das partículas do meio aquoso, isto é, representando uma alternativa não onerosa para a otimização de sistemas de tratamento já instalados.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, Filtração, Grão coletor revestido, Microrganismo patogênico, Microesferas.

INTRODUÇÃO

A ocorrência de surtos de doenças de veiculação hídrica está muitas vezes associada à ineficácia da técnica de tratamento adotada na remoção dos patógenos causadores de tais enfermidades. Diferentes técnicas são utilizadas para sua eliminação e remoção, sendo algumas mais eficientes para grupos específicos, a exemplos da cloração e da ozonização, as quais eliminam vírus e bactérias, porém não apresentam eficácia na remoção de protozoários nas condições operacionais aplicáveis em ETA convencional quanto a tempo de contato e dosagem (REYNOLDS, K. A. *et al.*, 2008; TORNEVI *et al.*, 2016).

Dentre os protozoários, grupo de microrganismos unicelulares cujo tamanho varia na faixa de 1µm a 100µm, o *Cryptosporidium* apresenta grande preocupação, não apenas por sua ampla distribuição ao redor do mundo e ocorrência tanto em amostras de água bruta quanto de água potável, mas principalmente pela elevada resistência aos processos usuais de desinfecção durante o tratamento de água e a baixa dose infectante, tornando necessária a sua remoção por processos físico-químicos, notadamente a filtração (REYNOLDS, K. A. *et al.*, 2008; SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000).

Tanto as superfícies dos grãos do material filtrante quanto dos microrganismos possuem carga elétrica superficial negativa nas condições usuais de pH da água a ser tratada, logo, essas partículas se repelem. Com o intuito de reduzir a repulsão eletrostática e favorecer o processo de filtração, além das variações de pH e força iônica do meio aquoso (NEWBY; PEPPER; MAIER, 2009), a otimização do meio granular funciona como uma barreira particularmente efetiva contra a passagem de protozoários para a água potável (EMELKO; HUCK; COFFEY, 2005). Estudos sobre a influência do revestimento do meio granular com metais – óxido de ferro, óxido de alumínio e prata – mostraram melhor eficiência de remoção de partículas em meios revestidos, quando comparados a meios filtrantes não revestidos, devido principalmente à redução da dupla camada elétrica do grão e consequente aumento na tendência de aderência de partículas ao meio filtrante (NGWENYA; CURRY; KAPETAS, 2015; SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000; TRUESDAIL *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2012).

O custo elevado, os riscos à saúde e a dificuldade de manipulação de microrganismos viáveis torna desejável o estabelecimento de parâmetros substitutos quantitativamente confiáveis para avaliação de sua remoção por filtração em meio granular. Pesquisas utilizam microesferas de poliestireno como indicadores quantitativos confiáveis de microrganismos, principalmente de oocistos de *Cryptosporidium* – destacando-se pelo menor custo associado, ausência de risco à saúde e maior facilidade de manipulação e enumeração – e, também como parâmetro para avaliação do desempenho do processo de filtração em modificação das condições filtrantes (EMELKO; HUCK; DOUGLAS, 2003; KNAPPETT *et al.*, 2008; LEE *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2017; PAPINEAU; TUFENKJI; BARBEAU, 2013; PELLEY; TUFENKJI, 2008; QUEVEDO; TUFENKJI, 2012; TUFENKJI *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2017).

Objetivando otimizar o meio filtrante para remoção de microrganismos patogênicos resistentes ao processo de desinfecção, o presente estudo investigou a eficiência de areia revestida com nitrato de prata na remoção de microesferas de poliestireno, como substitutas aos microrganismos patogênicos.

METODOLOGIA

Os ensaios de filtração foram realizados em colunas de borosilicato de 1cm de diâmetro interno e altura 50cm preenchidas até a altura de 10cm de meio filtrante (sendo três colunas de areia revestida com nitrato de prata e uma coluna com areia convencional – não revestida, como controle) com as características granulométricas: D_{MAX} 0,25mm, D_{MIN} 0,15mm, D_{MEDIO} 0,194mm, obtida a porosidade 0,38 do meio granular. O meio suporte foi composto por uma camada de 4,5cm de pedrisco (D_{MAX} 4,8mm, D_{MIN} 2,4mm e D_{MEDIO} 3,4mm). Durante o preenchimento dos filtros as colunas permaneceram saturadas com água desionizada e foi realizada vibração para acomodação do meio. Antes do preenchimento dos filtros, o meio filtrante passou por um processo de limpeza com base e ácido para remoção de matéria orgânica e metais, sendo que parte da areia limpa foi separada para uso nos filtros controle e a outra fração prosseguiu para revestimento com nitrato de prata. O revestimento com nitrato de prata foi realizado a partir da imersão da areia em uma solução 0,2 M de $AgNO_3$ de pH 4,13 na proporção 1:1 (m/v) por 24 horas em mesa agitadora. A solução foi então drenada e a areia seca em estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, a areia foi imersa em uma solução a 2% de Fixacor (Guarany®) de pH 4,83 na proporção 1:1 (m/v) por uma hora em agitação. Esse composto constitui um fixador (ligante) para tecidos derivado da condensação de metanal-amida. A solução foi então drenada e a areia seca em estufa a 100°C por 24 horas. Por fim, a areia foi lavada com água desionizada e seca em estufa por 24 horas.

Os grãos de areia revestidos com nitrato de prata foram caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e imagens por elétrons retroespalhados geradas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JSM-6010 LA da Jeol®. Os potenciais zeta (PZ) da areia revestida (A-R) e não revestida (A-N) foram medidos com o equipamento Zetasizer Nano ZS90 da Malvern® em suspensões de 1mM de NaCl na faixa de pH de 3 a 11.

Ensaio de filtração: Microesferas de poliestireno carboxilado fluorescentes da Sigma-Aldrich® com diâmetro médio de 2,0µm na concentração, da ordem de, 10⁵ microesferas.ml⁻¹ foram inseridas na água afluyente aos filtros com força iônica (FI) 1mM de NaNO₃ e pH 8,0. Previamente a cada ensaio, 10 volumes de poros (VP) – cada volume de poros corresponde a 3mL – foram passados nas colunas com as soluções de interesse livres de microesferas (1mM de NaNO₃ e pH 8,0) para atingir o equilíbrio químico no meio filtrante. A taxa de filtração, embasada no estudo de Tufenkji *et al.* (2004), foi de 30m³/m².dia (0,0347cm.s⁻¹) e temperatura ambiente do ensaio 20 (± 1) °C. O desempenho das colunas filtrantes foi avaliado em termos de concentração relativa de partículas (C/C₀) com o auxílio do contador de partículas HIAC 9703+ da Hach® e foram filtrados 30 volumes de poros a cada carreira.

RESULTADOS

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram pontos na superfície da areia revestida A-R (Figura 1.a e b), identificados como partículas de prata pela análise qualitativa por EDS (Figura 2). As áreas de prata impregnada apresentaram tamanho variado e uma morfologia característica de prata cristalizada. Observou-se uma distribuição não uniforme majoritariamente associada às fissuras das superfícies dos grãos, sugerindo que as partículas de prata se fixaram nessas rugosidades (Figura 1.c e d).

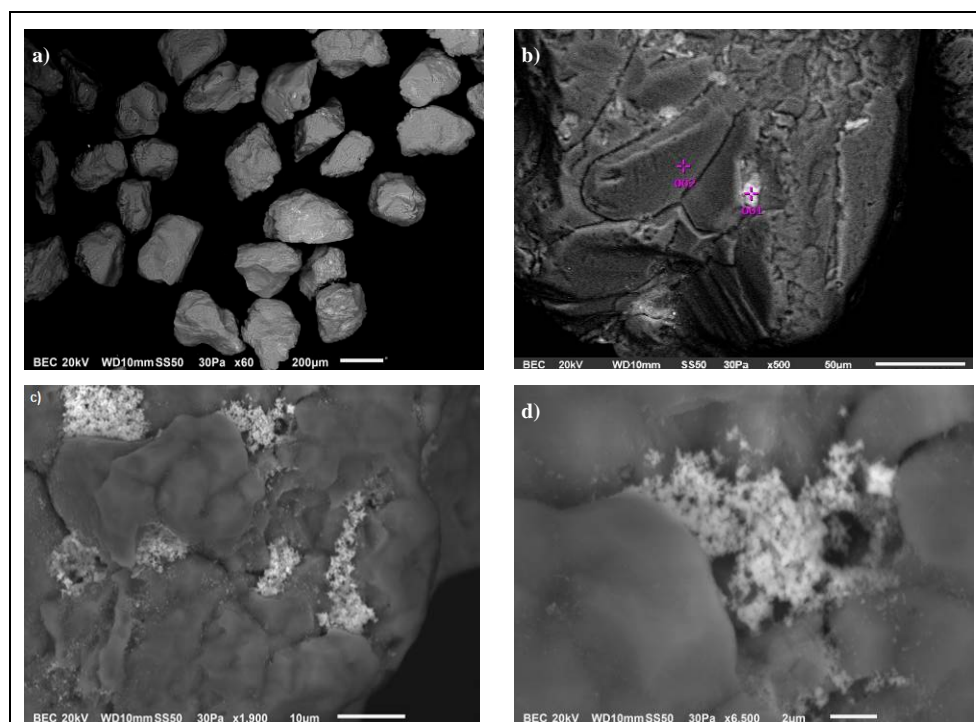


Figura 1. Micrografias eletrônicas de varredura da A-R. a) Aumento de 60x. b) Aumento de 430x. c) Aumento de 1900x. d) Aumento de 6500x.

A análise qualitativa por EDS confirmou a presença da prata nos grãos da areia e identificou Prata (Ag), Ferro (Fe) e Alumínio (Al) (Figura 2. a) no ponto 001 (Figura 1.b), além de Carbono (C), Oxigênio (O) e Silício (Si) nos pontos 001 e 002. A presença do carbono em todos os pontos analisados (pontos 001 e 002 Figura 1.b) sugere um recobrimento uniforme dos grãos pelo composto orgânico. Como o único composto orgânico utilizado nos processos pelos quais a areia passou foi o ligante, um polímero derivado da condensação de metanal-amida, presume-se que essa seja a fonte do Carbono. A dispersão da prata diretamente no composto polimérico para o revestimento dos grãos de areia pode ser mais eficiente, melhorando a aderência do metal à sua superfície.

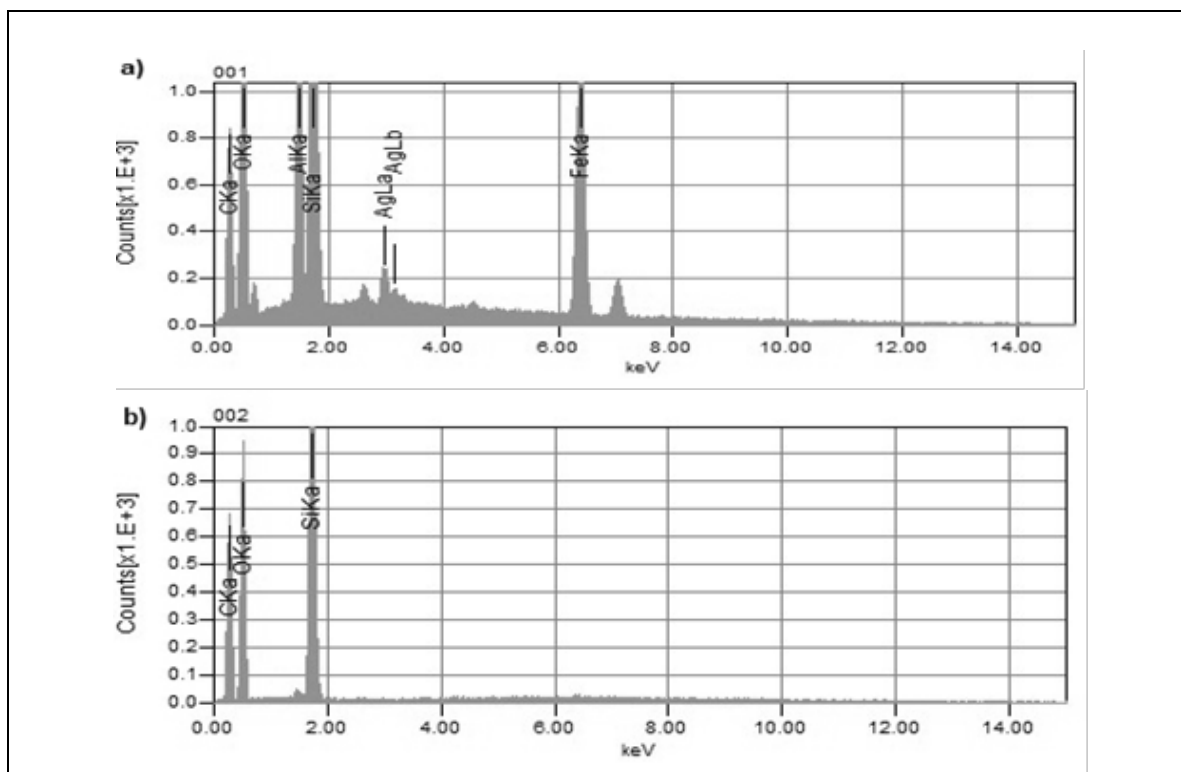


Figura 2. Espectros de EDS dos pontos marcados na Figura 1.b). a) Ponto 001 com Ag, Al, Fe, C, O e Si. b) Ponto 002 com C, O e Si.

Em relação à eletronegatividade dos grãos de areia, observa-se que, com o aumento do pH, o valor do potencial zeta fica mais eletronegativo (Figura 3), porém o revestimento da areia com prata (A-R) diminuiu a eletronegatividade dos grãos do meio filtrante quando comparada aos valores obtidos com a areia não revestida (A-N). No pH 8,0 usado para os ensaios de filtração em bancada, a A-N apresentou PZ de -25,3mV e a A-R de -13,3mV. A transição do potencial zeta do meio filtrante para valores menos eletronegativos aumenta a tendência de aderência das partículas negativamente carregadas ao diminuir a repulsão eletrostática entre elas.

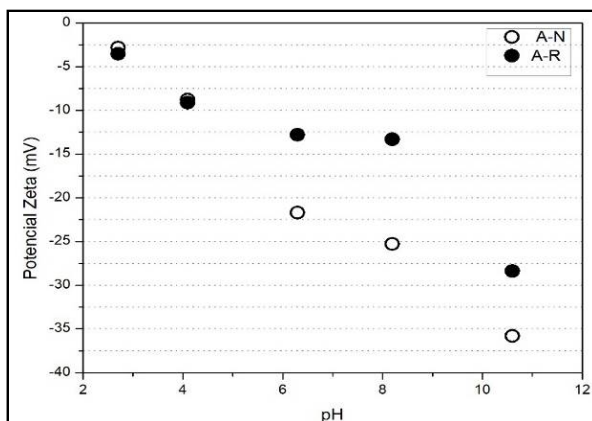


Figura 3. Potencial Zeta da Areia Revestida (A-R) e Areia Não-Revestida (A-N) em 1 mM de NaCl.

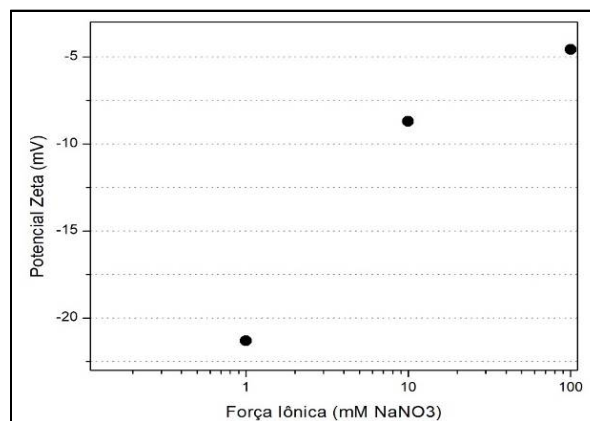


Figura 4. Potencial Zeta das microesferas de poliestireno em função da força iônica em pH 8,0.

Outros estudos com impregnação de metais (NGWENYA; CURRY; KAPETAS, 2015; SHAW; WALKER; KOOPMAN, 2000; TRUESDAIL *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 2012) corroboram a mudança da carga superficial do grão coletor, tornando-a mais positivamente carregada quando comparada aos grãos não impregnados. Como o revestimento com prata dos grãos do presente estudo não foi uniforme na superfície, menor variação do potencial zeta foi observada neste caso.

O potencial zeta das microesferas medidos em suspensões com pH 8,0 e 1mM, 10mM e 100mM de NaNO₃ foram de -21,3mV, -8,70mV e -4,57mV, respectivamente (Figura 4). Apesar dos resultados reportados correspondentes ao ensaio de filtração serem somente com água de força iônica de 1mM de NaNO₃, para fins de investigação do comportamento das microesferas, o potencial zeta das microesferas nos demais valores de força iônica foram determinados. Os valores absolutos de potencial ficaram menores com o aumento da força iônica devido à redução da espessura da camada difusa da dupla camada elétrica das partículas (compressão da dupla camada elétrica). Essa redução encurta a distância na qual se verifica a sobreposição das duplas camadas elétricas e diminui a barreira de energia a ser superada para a desestabilização da suspensão e consequente agregação das partículas. Essa constatação foi realizada em outros trabalhos, Knappett *et al.* (2008) também verificaram que o potencial zeta das microesferas diminuiu de $-44,6 \pm 2,7$ mV para $-27,2 \pm 2,1$ mV, com variação da força iônica de 5mM a 34mM. Em Papineau *et al.* (2010), o potencial zeta das microesferas em pH 8,2 e força iônica virtualmente nula, foi $-41,4 \pm 0,7$ mV demonstrando maior estabilidade das microesferas com a redução da força iônica da solução. E, em Zhang *et al.* (2017), o potencial zeta de microesferas em força iônica 1mM e pH 6,0 foi de, aproximadamente, -30 mV.

Os ensaios de filtração com objetivo de determinar a eficiência de remoção de microesferas de 2,0 μ m nas colunas preenchidas com areia revestida e areia não revestida, nas condições experimentais de diâmetro médio do meio filtrante 0,194mm, pH inicial da suspensão 8,0 e força iônica 1mM NaNO₃, velocidade de filtração 0,0347cm.s⁻¹ e temperatura 20 (\pm 1) °C, resultaram em valores de retenção de microesferas maiores para a areia revestida, com média de eficiência de remoção de 56%, enquanto que para a areia não revestida a eficiência de remoção foi de 20%.

Outros autores que avaliaram a remoção de microesferas em areia sem nenhum revestimento, com solução de força iônica de 1mM, obtiveram eficiência de remoção próxima à verificada no presente estudo: 20% (PELLEY; TUFENKJI, 2008; QUEVEDO; TUFENKJI, 2012), confirmando maior eficiência da areia revestida com prata na retenção das microesferas. Tais resultados são compatíveis com a teoria da filtração, uma vez que nessas condições de pH a areia revestida apresentou menor eletronegatividade que a areia não revestida, propiciando melhores interações eletrostáticas e, conseqüentemente, maior aproximação e retenção das microesferas à superfície do grão coletor.

CONCLUSÕES

O presente estudo permite inferir que, comparado ao meio filtrante convencional, o grão coletor revestido com nitrato de prata apresentou maior eficiência de remoção de microesferas de poliestireno, ratificando as constatações de estudos anteriores que também utilizaram metais na otimização do desempenho do meio filtrante. O revestimento do grão coletor com metais conjuntamente com as variações de pH e força iônica do meio aquoso, colabora para a maior retenção de microrganismos no meio filtrante.

A despeito do grão coletor não apresentar revestimento de prata uniforme, a simples impregnação do metal foi suficiente para reduzir a carga elétrica superficial dos grãos de areia, aumentando a tendência de aderência das partículas ao meio filtrante. É possível que a adoção de outra metodologia para o processo de recobrimento do grão coletor aumente a uniformidade de distribuição das partículas metálicas e, conseqüentemente, otimize a eficiência da filtração.

O presente estudo traz uma contribuição ao aperfeiçoamento do processo de filtração em meio granular para o tratamento de água, na busca pela ampliação da eficiência de remoção de microrganismos patogênicos resistentes ao processo de desinfecção, deste modo melhorando a qualidade da água de abastecimento público sem requerer modificações onerosas em sistemas de tratamento já instalados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EMELKO, M. B.; HUCK, P. M.; COFFEY, B. M. A review of *Cryptosporidium* removal by granular media filtration. *Journal American Water Works Association*, v. 97, n. 12, p. 101–115, 2005.
2. EMELKO, M. B.; HUCK, P. M.; DOUGLAS, I. P. *Cryptosporidium* and microsphere removal during late in-cycle filtration. *Journal American Water Works Association*, v. 95, n. 5, p. 173–182, 2003.



3. KNAPPETT, P. S. K. *et al.* Transport and retention of a bacteriophage and microspheres in saturated, angular porous media: Effects of ionic strength and grain size. *Water Research*, v. 42, n. 16, p. 4368–4378, 2008.
4. LEE, H. *et al.* Liquid filtration of nanoparticles through track-etched membrane filters under unfavorable and different ionic strength conditions: Experiments and modeling. *Journal of Membrane Science*, v. 524, p. 682–690, 2017.
5. LU, P. *et al.* Removals of cryptosporidium parvum oocysts and cryptosporidium-sized polystyrene microspheres from swimming pool water by diatomaceous earth filtration and perlite-sand filtration. *Journal of Water and Health*, v. 15, n. 3, p. 374–384, 2017.
6. NEWBY, D. T.; PEPPER, I. L.; MAIER, R. M. *Microbial Transport*. In: *Environmental Microbiology*. 2. ed. Academic Press Inc, 2009. p. 365–383.
7. NGWENYA, B. T.; CURRY, P.; KAPETAS, L. Transport and viability of *Escherichia coli* cells in clean and iron oxide coated sand following coating with silver nanoparticles. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 179, p. 35–46, 2015.
8. PAPINEAU, I. *et al.* Impact of media aging on granular filtration performance for the removal of *Cryptosporidium*. *Water Quality Technology Conference and Exposition 2010*, v. 139, n. May, p. 603–611, 2010.
9. PAPINEAU, I.; TUFENKJI, N.; BARBEAU, B. Impact of kaolinite clay particles on the filtration of *Cryptosporidium*-sized microspheres. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 13, n. 6, p. 1583–1592, 2013.
10. PELLEY, A. J.; TUFENKJI, N. Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 321, n. 1, p. 74–83, 2008.
11. QUEVEDO, I. R.; TUFENKJI, N. Mobility of functionalized quantum dots and a model polystyrene nanoparticle in saturated quartz sand and loamy sand. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 8, p. 4449–4457, 2012.
12. REYNOLDS, K. A. *et al.* Risk of Waterborne Illness Via Drinking Water in the United States. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 192, p. 117–158, 2008.
13. SHAW, K.; WALKER, S.; KOOPMAN, B. Improving filtration of cryptosporidium. *Journal / American Water Works Association*, v. 92, n. 11, p. 103–111, 2000.
14. TORNEVI *et al.* Efficacy of water treatment processes and endemic gastrointestinal illness: A multi-city study in Sweden. *Water Research*, v. 102, p. 263–270, 2016.
15. TRUESDAIL, S. E. *et al.* Analysis of Bacterial Deposition on Metal (Hydr)oxide-Coated Sand Filter Media. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 203, p. 369–378, 1998.
16. TUFENKJI, N. *et al.* Transport of *Cryptosporidium* Oocysts in Porous Media: Role of Straining and Physicochemical Filtration. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 22, p. 5932–5938, nov. 2004.
17. WANG, D. *et al.* Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 5, p. 2738–2745, 2012.
18. ZHANG, H. *et al.* Filtration of Glycoprotein-Modified Carboxylated Polystyrene Microspheres as *Cryptosporidium* Oocysts Surrogates: Effects of Flow Rate, Alum, and Humic Acid. *Journal of Environmental Engineering*, v. 143, n. 8, p. 1–9, 2017.