



I-101 - UTILIZAÇÃO DE FILTROS DE CARVÃO ATIVADO BIOLÓGICAMENTE NA REMOÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS E SALICÍLICO VISANDO SUA IMPLEMENTAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA.

Alessandro Minillo⁽¹⁾

Oceanólogo e Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica pela Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG) - Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) - Jovem Pesquisador FAPESP vinculado ao Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP

Natyara Lopes de Oliveira Barbosa

Acadêmica do curso de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP de Ilha Solteira

Edson Pereira Tangerino

Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia de Lins (EEL), SP - Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, RS – Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) – Professor do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP

Endereço⁽¹⁾: Alameda Bahia, 550 – DEC – FEIS – UNESP - Centro – Ilha Solteira - SP - CEP: 15385-000 - Brasil - Tel: (18) 3743 1137 - e-mail: alminillo@yahoo.com.br

RESUMO

Em decorrência da formação de subprodutos nocivos da desinfecção (SBND) como trihalometanos e ácidos haloacéticos devido a cloração da água durante o tratamento de água nas Estações de Tratamento de Água (ETAs), novos métodos têm sido desenvolvidos para redução deste problema. O uso de filtros de carvão granular com atividade biológica (CAB) representa uma proposta promissora, devido sua capacidade em remover constituintes da matéria orgânica, mantendo a qualidade da água potável. O presente estudo avaliou a eficiência de filtros de carvão ativado biologicamente (CAB) em remover o ácido húmico e salicílico em condições de laboratório. Filtros colonizados (CAB) e não colonizados (CAG) por microorganismos foram expostos a uma água reconstituída em laboratório, contendo um suplemento de ácido húmico (4,8 mg/mL) e outra com ácido salicílico (3,3 mg/mL) durante 90 e 80 dias, respectivamente. Amostras foram analisadas semanalmente para análise dos ácidos orgânicos, carbono orgânico total (COT) e cor aparente. Ficou demonstrado que os filtros CAB apresentaram os maiores remoções dos ácidos orgânicos, de COT, juntamente com os menores valores de cor aparente determinados. Estes resultados indicam que os filtros CAB podem representar um método alternativo para remoção da matéria orgânica, reduzindo os riscos na formação de SBND na água durante seu tratamento em ETAs.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido húmico, ácido salicílico, biofilme, biofiltração, água potável.

INTRODUÇÃO

Uma série de dificuldades normalmente pode ocorrer no processo de tratamento de águas para consumo humano. Em uma expressiva parcela destes existe a necessidade de tratamento específico, o que implica em custos adicionais por decorrência dessas alterações. Dentre os principais problemas observados nos sistemas de abastecimento de água, a presença de matéria orgânica natural (MON) na água bruta representa um parâmetro a ser controlado, tendo em vista que desinfecção realizada como cloro livre pode gerar subprodutos durante o tratamento com efeitos nocivos à saúde humana (Di Bernardo, 2003).

A matéria orgânica natural (MON) causa a coloração na água, que em contato com oxidantes produz subprodutos como trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAAs), e formação de biofilmes na tubulação de distribuição, dificultando o fluxo de água.

A matéria orgânica natural (MON) é tipicamente constituída por 40% de ácidos fúlvicos, 10% de ácidos húmicos e 50% de produtos indefinidos, dos quais 40% são ácidos de natureza hidrofílica, que dependendo da concentração destas substâncias a coloração da água é acentuada (Andrews e Huck, 1996; Collins e Vaughan, 1996).



No processo de tratamento convencional da água, o uso de técnicas como coagulação, floculação e sedimentação utilizadas nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) remove parte da MON, podendo ter eficiência de remoção de até 30% em muitos casos. Porém os ácidos húmicos são removidos apenas após uma série de processos devido ao seu peso molecular, o que requer o monitoramento contínuo da qualidade final da água tratada (Amy *et al.*, 1992).

Em razão desta situação, vários estudos vêm sendo desenvolvidos para uma maior eficiência na remoção de matéria orgânica natural presente na água (Andrews e Huck, 1996; Collins e Vaughan, 1996), de modo minimizar a formação de subprodutos nocivos ao homem associados durante os processos de tratamento da água. Entre os métodos de remoção de ácidos húmicos no tratamento de água em ETAs, o uso de filtro de carvão ativado granular (CAG) esta entre os mais eficientes, porém dispendioso, além de requerer uma troca periódica no leito filtrante, devido a capacidade finita do carvão em adsorver os ácidos orgânicos.

Contudo, estudos demonstram a possibilidade de remoção de compostos orgânicos na água em filtros de carvão ativado granular, quando estes são naturalmente colonizados por microorganismos (Sobecka et al. 2006; Simpson, 2008). O uso de filtros de carvão biologicamente ativado (CAB) pode representar um método alternativo e complementar na remoção de compostos orgânicos, pois a biodegradação da matéria orgânica ocorre em sinergia com a adsorção destas, o que diminui ou elimina a necessidade de regeneração destes sistemas (Graham, 1999; Sobecka et al. 2006; Simpson, 2008).

Um benefício adicional no uso dos filtros CAB é também a possibilidade de reduzir expressivamente a formação de trihalometanos e demanda de cloro na água tratada devido o maior consumo da matéria orgânica na água bruta (Simpson, 2008). Durante o funcionamento de um filtro CAB os processos de adsorção e a de biodegradação ocorrem simultaneamente. A biodegradação dos compostos orgânicos pelos microrganismos presentes no biofilme permitem aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado, conseqüentemente, a remoção de inúmeros compostos na água torna-se ampliada (Sobecka et al. 2006). Alguns autores sugerem que a biosorção pode ser outro mecanismo adicional de remoção da matéria orgânica natural (MON) pelos microrganismos aderidos no biofilme dos filtros CAB (Simpson, 2008).

Por estes aspectos a importância de remoção das substâncias húmicas e conjuntamente a necessidade do controle dos THM, HAA e de outros subprodutos indesejados da cloração durante o processo de tratamento de água se faz necessária, o que tem incentivado o desenvolvimento e aprimoramento destes processos para redução desta problemática (Heinicke, 2005).

OBJETIVO

Este trabalho avaliou a remoção dos ácidos húmico e salicílico utilizando filtros de carvão ativados biologicamente em condições de laboratórios.

MATERIAL E MÉTODO

Preparo dos filtros de carvão:

Foram utilizados 3 filtros de carvão com atividade biológica (CAB), colonizados em condições de laboratório. Esses filtros constituem-se de colunas de policarbonato com 10 cm, com diâmetro interno de 2,2 cm, preenchidos por 4 cm de uma camada de carvão, com aproximadamente 5,5 gramas (peso húmido). Foi utilizado o carvão de origem vegetal obtido da casca de coco, com grânulos de tamanho de 0,35 a 0,50 mm. Para a colonização efetiva, estes filtros receberam água bruta de um lago próximo da cidade, por pelo menos 5 meses. Como controle, foram utilizados 3 filtros semelhantes não colonizados (CAG), acrescentando-se na água de alimentação uma solução de azida sódica (0,4 g/L) para inibir a atividade biológica. A atividade biológica dos filtros CAB foi estimada pela determinação da taxa do consumo do oxigênio, em comparação com o controle.



Desenvolvimento dos ensaios

Para este estudo foram realizados dois ensaios distintos (1 e 2), sendo utilizada para cada ensaio uma água de estudo reconstituída diferenciando apenas dos composto alvo a ser removido. Para ambos os ensaios, foram utilizados 3 filtros colonizados (CAB) e não colonizados (CAG) por microorganismos. Estes filtros foram expostos a uma água de estudo reconstituída (Tabela 1) em laboratório, de modo a estabelecer condições próximas da água usada para ativação biológica dos filtros CAB. Cada

Para o ensaio 1 foi fornecida juntamente com a água reconstituída uma solução contendo ácido húmico (4 mg/L) de modo que a de modo que esta atingi-se uma concentração final elevada (4,8 mg/mL) deste ácido. Com relação ao ensaio 2 foi adicionada a água de estudo uma solução com ácido salicílico (2 mg/L) de modo que esta atingi-se uma concentração final elevada (3,3 mg/mL) deste ácido, representando uma condição próxima a observada em águas captadas para o tratamento em ETAs no país.

Como forma de prevenir a colonização por microorganismos dos filtros CAG, foi adicionada à água de estudo uma solução de azida de sódio (6 mM). Estes ensaios foram realizados a 25 ± 2 °C, com um tempo de contato da água, sendo a água de estudo bombeada para os filtros em fluxo contínuo por uma bomba peristáltica, com vazão de 0,5 mL/min e um tempo de contato desta água de estudo no leito dos filtros entre 15 e 18 minutos. Cada ensaio teve a duração de 90 dias, sendo recolhidas amostras (120 mL) afluentes e efluentes destes filtros semanalmente para quantificação do carbono orgânico dissolvido total, e amostras (100 mL) complementares para análise de absorvância ($\lambda = 254$ nm – ácido púmico e $\lambda = 294$ nm – ácido salicílico), fazendo-se também leituras do pH e do oxigênio dissolvido.

Como uma forma de estimar os níveis de presença do ácido húmico na água de estudo, foram realizadas leituras de sua absorvância, como método indireto de determinação de concentração. Foi selecionado comprimento de onda de 254 nm, o que é geralmente usado para quantificar este ácido orgânico na água (Edzwald e Benschoten, 1990). Para o ácido salicílico foi utilizado o comprimento de onda de 294 nm, este selecionado como melhor para sua detecção.

Tabela 1 – Componentes e suas concentrações utilizadas para preparação da água de estudo utilizada durante experimento com filtros de carvão colonizados e não colonizados.

Componentes utilizados	Concentração (g/L)
Ácidos salicílico	1,31
Ácido oxálico	4,2
Ácido tânico	1,4
Ácido acético	4,5
Ácido húmicos	0,8
Cloreto de potássio	0,075
Cloreto de cálcio	0,055
Cloreto de amônia	0,066

Como forma de estabelecer a avaliação de remoção do carbono orgânico total entre as amostras recolhidas afluentes e efluentes dos filtros por meio da equação (1).

$$R = \frac{G - F}{G} \times 100 \quad (01)$$

onde:

R= remoção dada em porcentagem (%);

G= valores quantificados na amostra afluente do filtro;

F= valores quantificados na amostra efluente do filtro.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados demonstram que ambos os ensaios realizados apresentaram uma pequena variação nos dados de oxigênio. O oxigênio dissolvido no ensaio com ácido húmico variou entre 5,60 a 6,77 ppm nos galões apresentando uma redução de 18% nos filtros CAB e de 6% nos filtros CAG (Tabela 2), enquanto que o ensaio com ácido salicílico oscilou entre 5 e 6,51 ppm, apresentando uma redução de 6% para os filtros CAB e de 5% para os filtros CAG (Tabela 3). De modo geral, os maiores valores de oxigênio consumido entre os filtros testados foram registrados para os filtros CAB, o que pode ser decorrente a atividade biológica dos microrganismos formadores do biofilme nestes.

Tabela 2 – Valores médios de oxigênio dissolvido (mg/L) da água de estudo afluyente e efluente dos filtros testados durante o ensaio com ácido húmico.

Tempo (dias)	Galão CAB	Filtros CAB	Galão CAG	Filtros CAG
30	5,84	5,10	6,77	6,31
60	5,75	4,68	6,55	6,14
90	5,60	4,59	6,60	6,04

Tabela 3 – Valores médios de oxigênio dissolvido (mg/L) da água de estudo afluyente e efluente dos filtros testados durante o ensaio com ácido salicílico.

Tempo (dias)	Galão CAB	Filtros CAB	Galão CAG	Filtros CAG
30	5,22	4,91	5,51	5,27
60	4,62	4,87	5,52	5,45
90	4,63	4,38	4,76	4,37

Em relação ao pH observou-se que ambos os ensaios apresentaram os valores nas amostras afluentes e efluentes dos filtros CAG apresentaram níveis próximos da neutralidade, enquanto que o efluente dos filtros CAB demonstraram valores ligeiramente ácidos (Tabela 4 e 5). Um possível explicação para os valores de pH menores nos efluentes dos filtros CAB pode estar associada devido à liberação para o meio de substâncias acidificadas produzidas pelos microrganismos que se desenvolvem no biofilme (Caldwell *et al.*, 1992). Este padrão de redução do pH apresentou concordância o um estudo realizado por Sobecka *et al.* (2006) em ensaios de laboratório com filtros CAB.

Tabela 4 - Valores médio de pH da água de estudo afluyente e efluente dos filtros testados durante o ensaio com ácido húmico.

Tempo (dias)	Galão CAB	Filtros CAB	Galão CAG	Filtros CAG
30	6,03	5,35	6,84	6,55
60	6,19	4,10	6,16	6,15
90	6,46	4,39	6,68	6,54

Tabela 5 - Valores médio de pH da água de estudo afluyente e efluente dos filtros testados durante o ensaio com ácido salicílico.

Tempo (dias)	Galão CAB	Filtros CAB	Galão CAG	Filtros CAG
30	6,62	4,08	6,92	6,51
60	6,67	4,34	6,10	6,86
90	6,25	4,67	6,97	6,52

Os resultados obtidos no ensaio com ácido húmico demonstram que ambos os filtros testados apresentaram remoção do carbono orgânico total, porém os filtros CAB apresentaram melhor desempenho para remoção do carbono (Figura 1). Com as leituras de absorbância também relatam que a eficiência de remoção da matéria orgânica, representada pela presença do ácido húmico foi maior para os filtros CAB quando comparada com os filtros de carvão não colonizados (Figura 2).



Figura 01. Valores de carbono orgânico total na água de estudo afluente e efluente dos filtros testados com ácido húmico

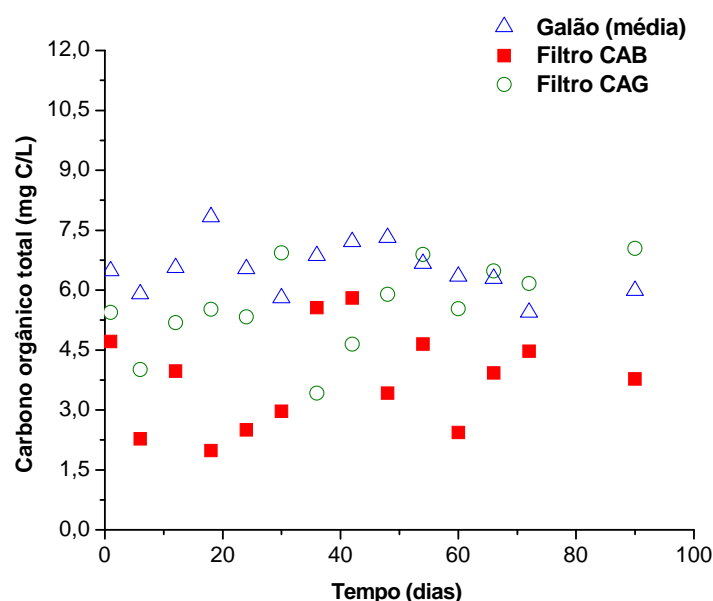
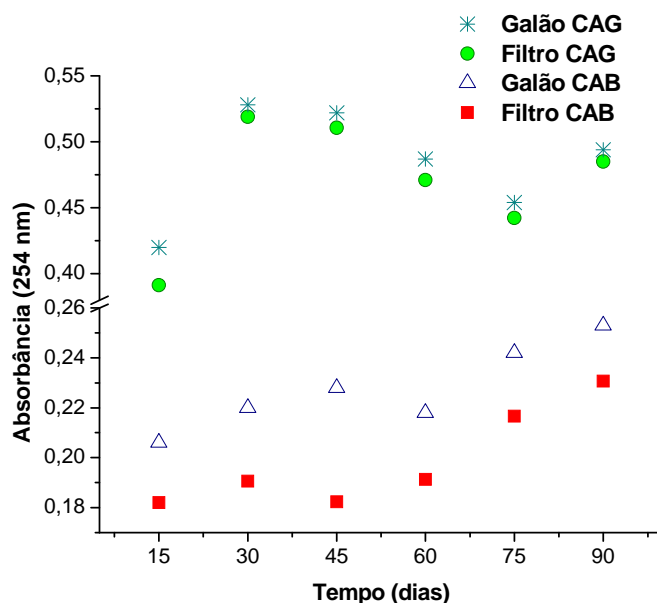


Figura 02. Valores de absorbância ($\lambda=254$ nm) na água de estudo afluente e efluente dos filtros testados com ácido húmico.



Com relação aos resultados encontrados no ensaio com ácido salicílico, foi demonstrado que ambos os filtros testados apresentaram remoção do carbono orgânico total, porém os filtros CAB destacam-se na remoção do carbono (Figura 3). Com as leituras de absorbância certifica-se o melhor desempenho dos filtros CAB quando analisada e comparada as diferenças de absorbância entre os efluentes e afluentes (Figura 4).



Figura 03. Valores de carbono orgânico total na água de estudo afluente e efluente dos filtros testados com ácido salicílico.

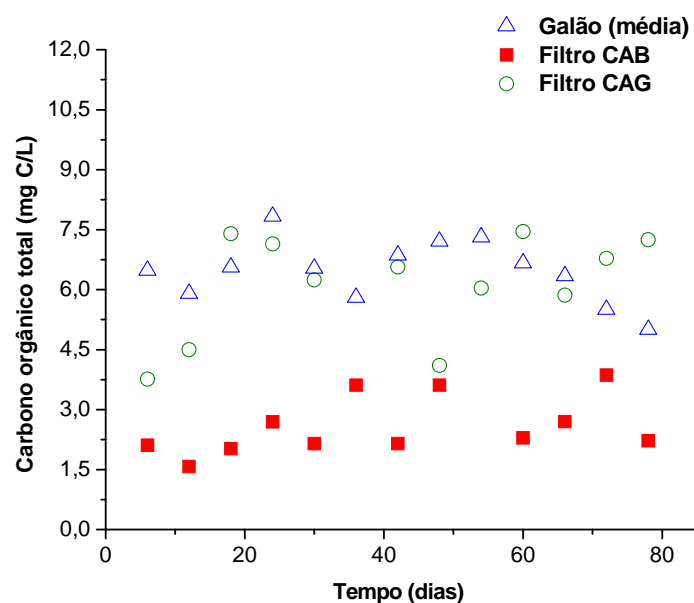
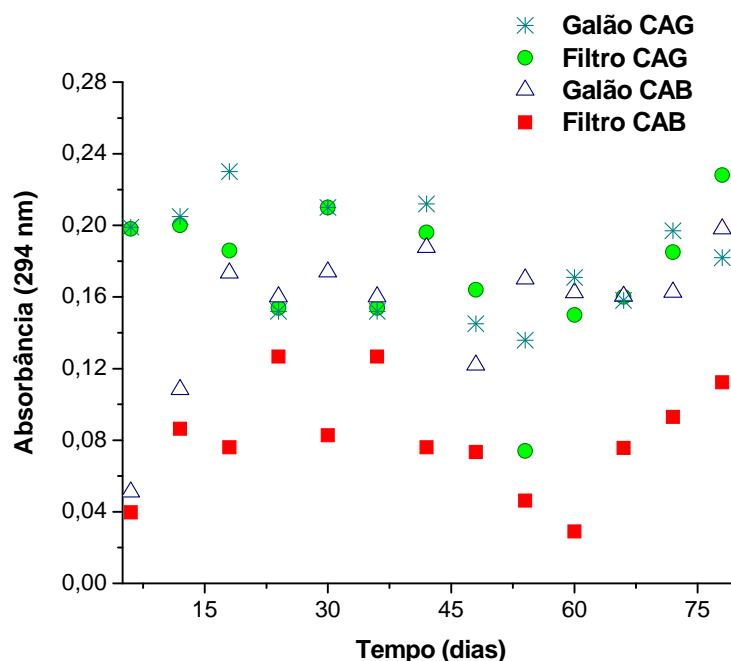


Figura 04. Valores de absorbância ($\lambda=294$ nm) na água de estudo afluente e efluente dos filtros testados com ácido salicílico.



De modo geral, os resultados demonstraram que os filtros colonizados por microorganismos (CAB) tiveram melhor desempenho na remoção dos ácidos orgânicos testados, isto provavelmente decorrente da adsorção do carvão associada à biodegradação por microorganismos destes compostos.



Este estudo deixa evidente que os microorganismos associados aos filtros de carvão promoveram um efeito complementar na remoção da matéria orgânica presente na água reconstituída, esta decorrente provavelmente da biodegradação de seus constituintes. Este estudo evidencia a capacidade dos microorganismos associados aos biofiltros de carvão em utilizarem as substâncias orgânicas, especialmente o ácido húmico e salicílico, como uma fonte de carbono para manterem seu metabolismo microbiano. De acordo Aktas e Çeçen (2007) durante o tratamento de água em uma ETA, os sítios disponíveis de adsorção do carvão ativado granular (CAG) diminuem sua adsorção aos poluentes, resultando na perda de capacidade adsorptiva deste carvão. Consequentemente, este carvão deve ser substituído ou regenerado. Além disso, a capacidade de adsorção do CAG é reduzida depois de cada ciclo de regeneração.

A biodegradação da matéria orgânica adsorvida no carvão representa uma alternativa no processo de regeneração utilizando o carvão ativado. Este processo é conhecido como bioregeneração; caso ocorra durante o tratamento de água usando filtros de carvão biológico (CAB) pode diminuir os custos de regeneração e substituição de carvão ativado através do alargamento do tempo de vida de carvão granular ativado no leito filtrante (Aktas e Çeçen, 2007).

A bioregeneração é um fenômeno que ocorre em conjunto entre o processo de tratamento biológico e a adsorção do carvão ativado. Esta bioregeneração possibilita a renovação de atividade do carvão pela atividade microbiana. A bioregeneração pode ser alcançada através da mistura de bactérias em sistemas saturados de carvão ativado durante o tratamento biológico (Speitel e Digiano, 1987), como ocorrem no caso dos filtros CAB. Por estes aspectos, a possibilidade do uso de filtros de colonizados por microorganismos pode representar uma proposta promissora no processo de tratamento de água, principalmente quando houver uma compreensão aprofundada da ecologia microbiana “in situ”, e as condições adequadas para a biodegradação da matéria orgânica puderem ser identificadas e impostas sobre estes filtros biológicos de carvão.

O uso de biofiltros de carvão em uma ETA pode representar uma barreira eficiente para remoção da matéria orgânica contida na água bruta (Heinicke, 2005). O aprimoramento deste sistema biológico no tratamento de água pode representar um maior controle à presença de substâncias orgânicas na água, minimizando a geração de subprodutos indesejados da cloração (THM, HAA e de outros) durante seu tratamento, possibilitando um padrão satisfatório sobre a qualidade desta água potável.

O desenvolvimento de novas tecnologias que aumentem a eficiência do tratamento de água, como a seleção de bactérias integrantes do biofilme em filtros biológicos de areia e carvão compreende uma etapa sequencial desta pesquisa, objetivando a perspectiva de remoção de compostos nocivos à saúde (*e.g.*, microcistinas, SBND), além de promover reduções significativas dos custos envolvidos no tratamento e uma disposição segura de água para o consumo humano (Wang *et al.*, 2007).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

Os filtros de carvão colonizados (CAB) e não colonizados (CAG) por microorganismos apresentaram remoção da matéria orgânica reconstituída;

Os filtros CAB demonstraram uma maior remoção da matéria orgânica quando comparados com os filtros CAG nos ensaios com os ácidos húmico e salicílico;

Os filtros CAB apresentaram as maiores remoções do ácido húmico e salicílico e tânico, estes representados segundo as absorbâncias analisadas;

Foi verificado um aumento da perda de carga para os filtros CAB, em decorrência do crescimento de microorganismos em seu interior;

Após períodos de lavagem dos filtros CAB ocorreu uma redução em sua eficiência em remover formas de carbono, necessitando assim de um tempo para sua readaptação;



O uso de filtros colonizados por microorganismos (CAB) pode representar um método alternativo e/ou complementar para a remoção da matéria orgânica, diminuindo a necessidade de regeneração periódica do carvão no leito de filtros CAG durante o tratamento de água;

Novos estudos são necessários para caracterização dos microorganismos associados ao biofilme formado nos filtros biológicos de carvão, de modo a verificar possíveis riscos de contaminação por patógenos na produção e consumo de água potável.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (*Processo nº: 06/53502-0*) pela bolsa concedida e o financiamento do projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKTAS, O.; ÇEÇEN, F., Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 59: 257–272, 2007.
2. ANDREWS, S.A.; HUCK, P.M., Using fractionated natural organic matter to study ozonation by-product formation. In: Minear, R.A. and Amy, G.L., Editors, 1996. *Disinfection By-products in Water Treatment: Chemistry of their Formation and Control*, Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 411–447, 1996.
3. AMY, G.L.; SIERK, R.A.; BEDESSEM, J.; PRICE, D.; TAU, L., Molecular size distributions of dissolved organic matter. *J. Am. Water Works Assoc.* 84 (6), 67–75, 1992.
4. DI BERNARDO, L. ; MENDES, C. G. N.; BRANDAO, C. C. S. ; SENS, M. L. & PÁDUA, V. L., **Tratamento de Água para Abastecimento por Filtração Direta**. 1. ed. RIO DE JANEIRO: ABES, 2003. v. 01. 480 p., 2003.
5. CALDWELL, D. E.; KORBER, D. R.; LAWRENCE, J. R., Imaging of Bacterial Cells by Fluorescence Exclusion Using Confocal Laser Microscopy. *J. Microbiol. Methods*, 15: 249, 1992.
6. COLLINS, M.R.; VAUGHAN, C.W., Characterization of NOM removal by biofiltration: impact of coagulation, ozonation, and sand media coating. In: Minear, R.A. and Amy, G.L., Editors, 1996. *Disinfection By-products in Water Treatment: Chemistry of their Formation and Control*, Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 449–476, 1996.
7. GRAHAM, N., Removal of humic substances by oxidation/ biofiltration processes—a review. *Water Sci. Technol.* 40, (9), 141–148, 1999.
8. HEINICKE, G., Biological pre-filtration and surface water treatment - Microbial barrier function and removal of natural inorganic and organic compounds. Ph.D. thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2005.
9. SIMPSON, D., Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Res.*, 42, 2839 – 2848, 2008.
10. SOBECKA, B., S.; TOMASZEWSKA, M.; JANUS, M., Biological activation of carbon filters. *Water Res.*, 40, 355–363, 2006.
11. SPEITEL, G.E. & DIGIANO, F.A., *The bioregeneration of GAC used to treat micropollutants*, *J. Am. Water Works Assoc.*, 79(1): 64–73, 1987.
12. WANG, H.; HOB, L.; LEWISA, D.M.; BROOKESB, J.D.; NEWCOMB, G., Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Res.*, 41: 4262 – 4270, 2007.