

I-170 - AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS DE CARVÕES ATIVADOS DE CASCA DE COCO DE DENDÊ NA REMOÇÃO DE MICROCISTINA- LR

Alaine de Brito Guerra ⁽¹⁾

Bióloga pela UEPB e mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental da UEPB.

Marcelo Libânio ⁽²⁾

Engenheiro Civil e Mestre em Engenharia Sanitária pela UFMG. Doutor em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Pós-doutorado pela Universidade de Alberta. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos da UFMG.

Beatriz Suzana Ovruski de Ceballos ⁽³⁾

Bióloga pela Universidade Nacional de Tucumán/UNT-Argentina, Mestre em Microbiologia pela Universidade Federal de São Paulo/UFSP, Doutora em Microbiologia Ambiental pela Universidade de São Paulo/USP e Professora Titular da Universidade Estadual da Paraíba/UEPB

Sergio Francisco de Aquino ⁽⁴⁾

Químico pela Universidade Federal de Viçosa, Mestre em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP e Doutor em Engenharia Química pela Universidade de Londres – Inglaterra. Professor Adjunto do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Wilton Silva Lopes ⁽⁵⁾

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba e Professor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

Endereço ⁽¹⁾: Rua Odon Bezerra, n° 274 B - Bairro Liberdade- Campina Grande - Paraíba - CEP: 58414-160 – Brasil - Tel: +55 (83) 81166632 - e-mail: alaineguerra@gmail.com

RESUMO

O emprego do carvão ativado isoladamente ou em complemento ao tratamento convencional tem sido considerado efetivo na remoção das cianotoxinas. As características físico-químicas do carvão e da substância a ser adsorvida influenciam diretamente no processo adsorptivo e precisam ser avaliadas. Neste estudo, buscou-se avaliar em escala de bancada a influência das características de carvões ativados de casca de coco de dendê utilizados após as etapas de coagulação/floculação, sedimentação e filtração em areia, na remoção de microcistina-LR na água do açude Acauã/PB. O experimento iniciou-se a partir da realização de ensaios de coagulação/floculação e sedimentação (de acordo com condições previamente definidas), utilizando água bruta com adição de concentração definida de extrato de microcistina-LR proveniente do cultivo de *Microcystis aeruginosa*. O efluente final decantado nos jarros do *Jar Test* foi armazenado, e em seguida aduzido a filtros de areia cujo efluente se distribuía para duas colunas em paralelo de carvão ativado granular de casca de coco de diferentes granulometrias (0,42 - 1,40 e 0,60 - 2,36 mm). Os resultados mostraram que o transpasse no carvão de maior granulometria ocorreu em menor tempo de contato (2 h), quando comparado ao de menor granulometria. Estima-se que o PCZ (pH para o qual o balanço de cargas é nulo) e a elevada superfície específica dos carvões utilizados tenham contribuído positivamente com o processo adsorptivo. Embora a superfície específica seja um dos parâmetros mais importantes na determinação de capacidade adsorptiva do carvão, a presença dos microporos secundários com tamanho compatível com a molécula a ser adsorvida parece ter atuado como indicador mais relevante no processo adsorptivo de MC-LR.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Microcistina-LR, Carvão ativado granular, Tratamento de água.

INTRODUÇÃO

As microcistinas são as cianotoxinas isoladas com maior frequência e que têm provocado maior número de intoxicações humanas em todo o mundo. Estruturalmente essas toxinas são heptapeptídeos monocíclicos compostos por sete aminoácidos, incluindo um aminoácido incomum (ADDA – 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenil-deca-4,6-dienóico), determinado como um dos responsáveis pela atividade biológica dessas hepatotoxinas. Dentre as mais de 80 variantes moleculares de microcistinas isoladas, a variante que contém a leucina e arginina (MC-LR) é a mais abundante (SIVONEN; JONES, 1999).

Uma das rotas mais comuns de exposição humana às cianotoxinas é a ingestão de água contaminada. E o tratamento convencional (clarificação/filtração/desinfecção) embora seja a tecnologia de tratamento de água de uso predominante no Brasil tem-se mostrado pouco eficiente na remoção das cianotoxinas dissolvidas. Processos adicionais comumente tornam-se necessários, e o uso da adsorção por carvão ativado é considerado medida eficaz na solução deste problema (DRIKAS *et al.*, 2009).

A adsorção de contaminantes por carvão ativado é um processo complexo podendo ser classificado como físico ou químico. A adsorção física é reversível e ocorre quando forças de atração molecular entre o soluto e o adsorvente são maiores do que as forças de atração entre soluto e solvente. Assim, o soluto será adsorvido pela superfície do carvão através das forças de atração de van der Waals. Na adsorção química, a reação ocorre entre a superfície do carvão e o soluto adsorvido, sendo a reação geralmente irreversível (BRADY, 1990).

O pH, a área superficial, a distribuição de tamanho dos poros e as características químicas da superfície do carvão ativado são os principais fatores que afetam o processo de adsorção (SNOEYING; SUMMERS, 1990). O primeiro fator manifesta-se ao determinar a carga de superfície do carvão ativado e da molécula a ser adsorvida, governando assim as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. O pH_{pcz} pode ser interpretado como o pH cujo balanço de cargas é nulo. Acima do pH considerado de carga zero a superfície do carvão se apresentará negativa, enquanto que abaixo deste valor será positiva. A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática. Entretanto, cabe destacar que a interação eletrostática é importante para aproximar o adsorvente do adsorvato, mas não é condição obrigatória para a adsorção ocorrer. Há vários exemplos de adsorção de solutos que não desenvolvem carga no pH de trabalho (TOLEDO *et al.*, 2005).

A área superficial específica do carvão constitui um dos parâmetros mais importantes na determinação de sua capacidade adsorptiva. Geralmente, quanto maior seu valor, maior a capacidade de adsorção. Carvões ativados utilizados como adsorventes apresentam área na ordem de 800 a 1500 m².g⁻¹.

A maioria dos estudos relacionados à adsorção de microcistina-LR sugere carvões à base de madeira como mais adequados à adsorção devido ao grande volume de mesoporos. A conformação das moléculas, juntamente às características de volume de poros do carvão, especialmente o predomínio de microsporos secundários e mesoporos, são características de fundamental importância na adsorção das microcistinas (PENDLETON *et al.*, 2001; KURODA *et al.*, 2005; SATHISHKUMAR *et al.*, 2010). Como as moléculas de MC-LR e MC-RR apresentam comprimento na faixa de 1,4 a 2,94 nm, há maior possibilidade de ambos serem facilmente adsorvidos pelos microsporos secundários (0,8 – 2,0 nm) e mesoporos (2 – 50 nm) (SATHISHKUMAR *et al.*, 2011).

Nesse sentido, o presente trabalho busca avaliar em escala de bancada a influência das características de carvões ativados de casca de coco de dendê utilizados após as etapas de coagulação/floculação, sedimentação e filtração em areia, na remoção de microcistina-LR na água do açude Acauã/PB.

MATERIAS E MÉTODOS

1) Preparação e caracterização da água de estudo

À água bruta do reservatório de Acauã, coletada na entrada da estação de tratamento de água de Itatuba, adicionou-se 22,30 mL.L⁻¹ de extrato bruto de MC-LR obtida de cultura pura mantida em laboratório lisada (congelamento/descongelamento por três vezes) e filtrada (membrana de 0,45 µm). O volume do extrato adicionado corresponde à concentração de aproximadamente 20 µg.L⁻¹ de MC-LR. A análise prévia desse extrato evidenciou concentração de 881 µg.L⁻¹ de MC-LR.

A água de estudo foi caracterizada quanto à temperatura, pH, turbidez e cor utilizando métodos padrões (APHA, 2005) e quantificada a concentração de microcistina-LR (Kit ELISA/Beacon). Essas análises de caracterização também foram realizadas nos efluentes de cada fase do tratamento aplicado.

2) Características dos carvões ativados avaliados

Foi utilizado carvão ativado granular (CAG) comercial de casca de coco do dendê, produzido na Região Nordeste, de duas granulometrias: CAG1 de 12 x 40 mesh (0,42 - 1,40 mm) e CAG2 de 8 x 30 mesh (0,60 - 2,36 mm). Os CAG foram caracterizados quanto à densidade (g.cm^{-3}), superfície específica BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), volume ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), área e tamanho médio de microporos, volume total ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), diâmetro máximo e diâmetro médio de poros. Na Tabela 1 apresentam-se informações das colunas de CAG utilizadas.

Tabela 1 - Informações das colunas de CAG utilizadas no aparato experimental

Características	Coluna de carvão ativado granular	
	CAG1	CAG2
Granulometria (mm)	0,42 – 1,40	0,60 – 2,36
Massa (g)	30,63	31,79
Tempo de contato teórico(s)	45	45
Altura (cm)	15	15
Volume da coluna (mL)	52	52
Volume de vazio na coluna (mL)	26	26

3) Descrição do aparato experimental

O sistema em escala de bancada foi composto por equipamento de *Jar test* (A) onde se simulavam as etapas de coagulação, floculação e sedimentação (de acordo com parâmetros previamente definidos), seguido de tanque (B) para armazenamento de água decantada (20L), bomba dosadora para recalque da água decantada aos filtros de areia (C) e do efluente destes para as colunas (D) de carvão ativado granular (Figura 1).

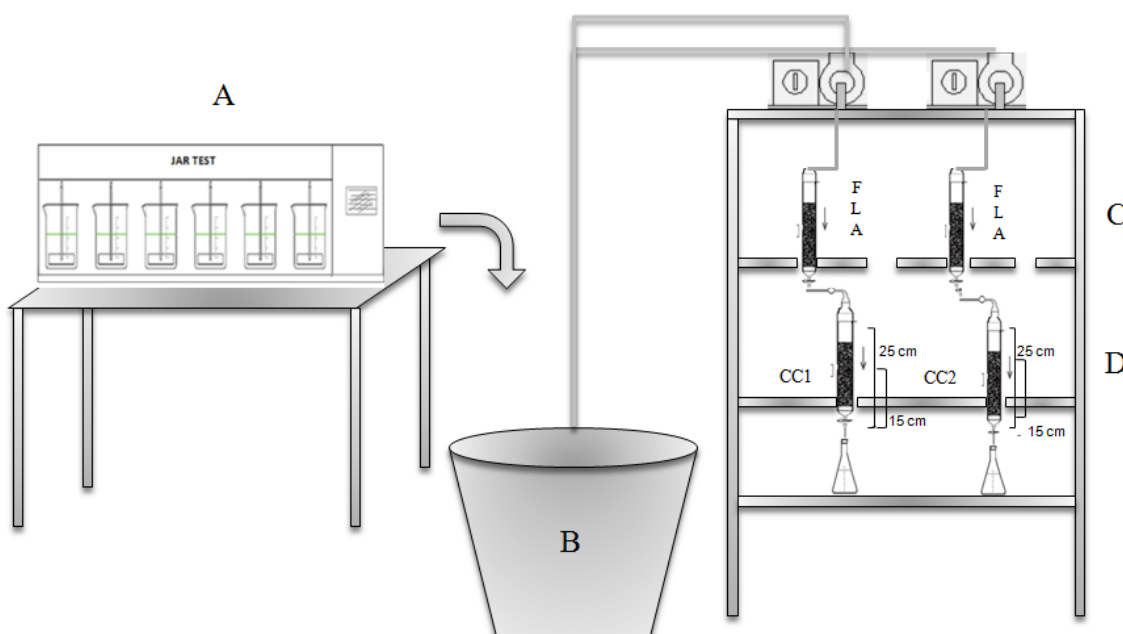


FIGURA 1 – Desenho esquemático do aparato experimental da pesquisa.

Os filtros de areia e as colunas de CAG foram montados em tubos de PVC com diâmetro interno de 21 mm e altura útil de areia e de carvão fixada em 15 cm. A vazão afluyente fixada para cada filtro de areia e para cada coluna de carvão ativado foi de $2,0\text{L.h}^{-1}$. O sistema foi operado durante 72 horas e a coleta da amostras dos efluentes e sua análise eram realizadas a cada 2 horas.

RESULTADOS

1) Caracterização da água

Os valores médios dos principais parâmetros de qualidade da água no sistema em bancada estão apresentados na Tabela 2. Conforme previsto, as etapas que compõem o tratamento convencional se mostraram eficientes na remoção de turbidez e cor aparente, e pouco eficientes na remoção de MC-LR (Tabela 2). Verificaram-se remoções médias de 13 a 14% após a sedimentação e de apenas 6 a 7% após a filtração em areia, afluindo às colunas de CAG efluente com concentração média de MC-LR 18 vezes maior do permitido pela Portaria 2914/2011 ($1,0 \mu\text{g/L}$). Tal constatação evidencia a limitação do tratamento convencional na remoção de compostos dissolvidos e a necessidade de eventual adequação ao padrão de potabilidade.

Tabela 2 – Valores médios dos parâmetros de qualidade da água nas etapas do sistema em bancada

Etapas	Valores médios			
	Turbidez (uT)	Cor Aparente (uH)	pH	MC-LR ($\mu\text{g/L}$)
Água Bruta	4,49	77	7,74	22,4
Coagulação/floculação e sedimentação	2,73	20	6,69	19,5
Filtro de areia 1	0,76	9	6,79	18
Filtro de areia 2	0,70	9	6,79	18,3
Coluna de CAG 1	0,45	3	6,90	3,3
Coluna de CAG 2	0,50	4	6,89	4,4
Número de dados	36	36	36	13

O uso do carvão ativado promoveu a remoção média de 75 a 85% de MC-LR durante as 72 horas de monitoramento (Tabela 2). A diminuição da capacidade de remoção com o tempo foi atribuída à matéria orgânica natural da água e à toxina não purificada, que certamente competiu pelos sítios de adsorção na superfície do CAG.

2) Influência das características do CAG na adsorção de MC-LR

As concentrações de MC-LR no efluente das colunas com carvões de distintas granulometrias são apresentadas na Figura 2. O efluente do CAG1 após as 10 horas de funcionamento apresentou concentração de MC-LR próxima ao dobro ($1,9 \mu\text{g.L}^{-1}$) do valor limite estabelecido pela Portaria MS 2914/11 ($1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$), enquanto na coluna com CAG2 concentrações acima deste limite foram observadas após 2 horas de funcionamento (concentrações de $1,9 \mu\text{g/L}$ após 4 horas e $1,2 \mu\text{g/L}$ após 6 horas de funcionamento).

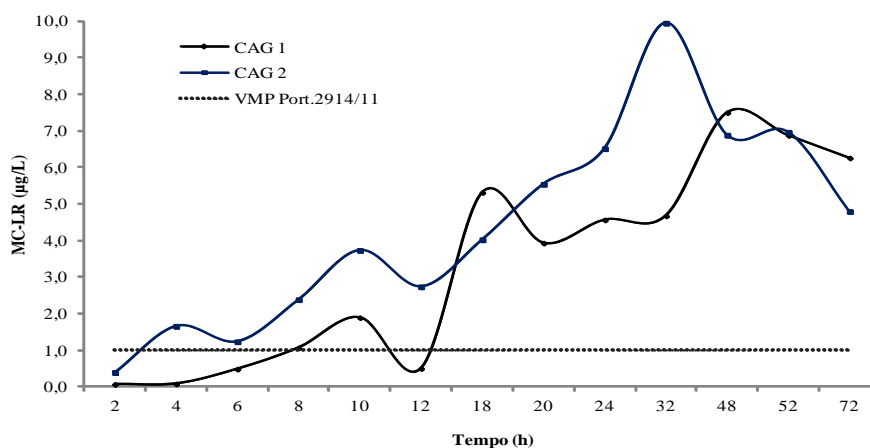


Figura 2: Concentração de MC-LR no efluente da coluna de CAG 1 e CAG 2 em função do tempo de coleta.

Os carvões avaliados apresentaram valores de superfície específica muito próximos entre si (Tabela 3) e que não foram compatíveis com as informações fornecidas pelo fabricante ($850 \text{ a } 1.000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Veronezi-Viana *et al.* (2009) já alertavam sobre a importância da caracterização do carvão uma vez que as informações fornecidas pelos fabricantes diferiram significativamente às características determinadas.

Os PCZ dos CAG de diferentes granulometrias foram superiores a 9,0 (Tabela 3), ou seja, maior que o pH do afluente (média de 6,7). Sendo, portanto esperado que o CAG em estudo apresente-se com carga positiva, fato que favorece a adsorção de microcistina-LR por interações eletrostáticas, já que em solução alcalina (pH 6,0 a 8,5) a molécula de microcistina-LR apresenta-se carregada negativamente.

Observa-se na Tabela 3 que os valores de superfície específica dos CAG apresentaram pequenas variações quanto às diferentes granulometrias avaliadas. O diâmetro médio dos poros ficou numa faixa menor que 20 \AA , o que classifica os dois carvões como microporosos. Como o comprimento máximo da MC-LR em qualquer ângulo é de 29 \AA e o menor é de 14 \AA , é possível que a MC-LR apresente maiores dificuldades em penetrar nos microporos do CAG1, cujo tamanho médio é de 8 \AA (Tabela 3). Tal constatação pode explicar a menor capacidade de adsorção obtida para o CAG2.

Tabela 3: Caracterização dos CAG de distintas granulometrias.

CARACTERÍSTICAS	CAG1	CAG 2
pH _{pcz}	9,58	9,11
Densidade ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	1,607	1,674
Superfície Específica BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	374,036	402,641
Volume de Microporos ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,20900	0,21000
Tamanho médio dos Microporos (\AA)	14,202	8,565
Volume Total de Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,22510	0,22860
Diâmetro Máximo dos Poros (\AA)	754,00	637,00
Diâmetro Médio dos Poros (\AA)	18,22	12,03

CONCLUSÕES

O carvão ativado granular de casca de coco de dendê manteve elevados percentuais de remoção da MC-LR mesmo com concentrações de toxina que representam casos extremos de contaminação. É provável que o PCZ e a elevada superfície específica dos carvões utilizados tenham contribuído positivamente com o processo adsorativo.

O transpasse no carvão de maior granulometria (CAG2) ocorreu em menor tempo de contato (2 horas) quando comparado ao de menor granulometria (CAG1) que apresentou melhor desempenho confirmando seu uso em escala real, uma vez que garante um efluente com concentração de microcistina - LR inferior ao limite estabelecido pela Portaria 2914/11 por mais tempo.

O funcionamento do sistema durante 72 horas não foi suficiente para observar a saturação dos carvões (momento em que não há mais adsorção do composto, ou seja, quando a taxa de desorção é igual à taxa de adsorção). Quantidades relativamente altas e superiores ao limite permitido pela Portaria 2914/2011 (concentração máxima de $7,5 \text{ }\mu\text{g/L}$ em CAG1 e $9,95 \text{ }\mu\text{g/L}$ em CAG2) já se apresentavam no efluente após esse tempo.

Embora a superfície específica seja um dos parâmetros mais importantes na determinação de capacidade adsorativa do carvão, a presença dos microporos secundários com tamanho compatível com a molécula a ser adsorvida parece ter atuado como indicador mais relevante no processo adsorativo de MC-LR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF – American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 2005.
2. BRADY, R.D. Activated Carbon Process. In: Water treatment Plant design. AWWA e ASCE, Califórnia, EUA. p. 14.1-14.38, 1990.
3. BRASIL. Ministério da Saúde. Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Portaria 2914. Brasília, 2011.
4. DRIKAS, M ; DIXON, M ; MORRAM, J. Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEEX pre-treatment. Water Research. v. 43, p. 5151-5159, 2009.
5. KURODA, E.K. et al. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de água contendo microcistins. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande. Anais Eletrônicos, Campo Grande, 2005.
6. MINISTÉRIO DA SAÚDE – Portaria 2914: Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano, Brasília, dezembro 2011.
7. PENDLETON, P.; SCHUMANN, R.; WONG, S.H. Microcystin adsorption by activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science, v. 240, 2001.
8. SATHISHKUMAR, M. et al. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. Journal of Hazardous Materials. n.184, p. 417–424, 2010.
9. SATHISHKUMAR, M. et al. Concomitant uptake of microcystin-LR and -RR by peat under various environmental conditions. Chemical Engineering Journal. v.172, p.754– 762, 2011.
10. SIVONEN, K.; JONES, G. Cyanobacterial toxins. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (ed.). Toxic cyanobacteria in water. London: E & FN Spon. p.41-112,1999.
11. SNOEYINK, V. SUMMERS, R. S. Adsorption of organic compounds. In: Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. Mc Graw Hill, Nova York, EUA, p. 13.1 -13.76, 1990.
12. TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry, Environmental Science Technology. v.39, p. 6245, 2005.
13. VERONESI - VIANA, M. et al. Avaliação da remoção de saxitoxinas por meio de técnicas de tratamento das águas de abastecimento. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. v.14 n.2, p. 193-204, 2009.