

PRODUÇÃO DE MEIOS FILTRANTES PARA MELHORAR A QUALIDADE MICROBIOLÓGICA DA ÁGUA PARA CONSUMO

FLÁVIA V. DA SILVA¹, NATÁLIA U. YAMAGUCHI¹, ROSÂNGELA BERGAMASCO¹, ONÉLIA A. A. SANTOS¹, CELSO V. NAKAMURA²

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Avenida Colombo, 5790, Bloco D90.

²Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Análises Clínicas, Avenida Colombo, 5790, Blocos I90.

e-mail: flaviaeq@yahoo.com.br

RESUMO - Algumas atividades agrícolas podem causar a contaminação de águas superficiais por microorganismos patogênicos, como a *Escherichia coli*. Neste trabalho, é realizada a impregnação de íons prata na superfície de amostras de carvão ativado. Foram utilizadas duas concentrações diferentes, 0,10% e 5,0 % (p/p) de prata, com o objetivo de produzir materiais filtrantes com a capacidade de melhorar a qualidade microbiológica da água. A área superficial, área de microporos e o tamanho médio de poros foram determinados para cada uma das amostras. Foi verificado que as modificações não provocou alterações significativas na estrutura porosa do carvão. Um suspensão de *Escherichia coli* apresentando entre $1,0 \times 10^5$ e $1,0 \times 10^6$ UFC/100 mL foi utilizada nos ensaios de filtração. A amostra contendo 0,10% de prata mostrou apenas efeito bacteriostático, enquanto que a amostra com 5,0% de prata removeu 99,14% da contaminação inicial.

PALAVRAS-CHAVE - carvão ativado; prata; qualidade da água; bactérias; *E. coli*.

RESUMEN - Algunas actividades agrícolas puede provocar la contaminación de las aguas superficiales por microorganismos patógenos, tales como *Escherichia coli*. Esta labor se lleva a cabo la impregnación de iones de plata sobre la superficie de muestras de carbón activado. Dos concentraciones utilizadas fueron diferentes, el 0,10% y el 5,0% (w / w) de plata, con el objetivo de producir materiales de filtración con la capacidad para mejorar la calidad microbiológica del agua. La superficie, una zona de microporos y el tamaño medio de los poros se determinaron para cada muestra. Se comprobó que la modificações no causó cambios significativos en la estructura porosa del carbón. La suspensión de *Escherichia coli* mostrando $\times 10^5$ entre $1,0$ y $1,0 \times 10^6$ UFC/100 ml se utilizó en los ensayos de filtración. La muestra que contiene 0,10% de plata sólo demostraron efecto bacteriostático, mientras que la muestra con 5,0% a 99,14% de plata retirado de la contaminación original.

PALABRAS CLAVE - carbón activado, la plata, la calidad del agua, las bacterias, *E. coli*.

1. INTRODUÇÃO

A presença de *Escherichia coli* em reservatórios e mananciais de água tem se tornado uma grande preocupação, já que algumas cepas desta bactéria podem ser patogênicas e podem ser propagadas com outros organismos patogênicos (Orsi et al., 2007).

As origens da contaminação fecal de águas superficiais são diversas, podendo incluir pontos de descarga de águas residuárias provenientes do tratamento de esgoto, da criação de animais e de contaminação direta por animais selvagens. Contudo, existem grandes evidências que as fazendas de pastagem são uma importante fonte de contaminação fecal difusa de águas doces. Esta contaminação é resultado do escoamento do material fecal presente nas terras para o curso d'água, e por deposição direta onde o gado tem acesso ao manancial (Collins & Rutherford, 2004; Garcia-Armisen & Servais, 2007; Bertrand & Roig, 2007). Em alguns casos, a contaminação também pode ser proveniente do uso de dejetos animais na fertilização do solo (Garcia-Armisen & Servais, 2007; Bertrand & Roig, 2007).

Com a falta de saneamento, sobretudo nas áreas mais pobres, esta contaminação fecal de origem rural passa a ser um problema de saúde pública, considerando que grande parte desta população não tem acesso à água tratada.

A necessidade de desenvolver materiais que proporcionem a melhoria da qualidade microbiológica da água se torna uma necessidade evidente. Estes materiais devem ser baratos, para que a população tenha fácil acesso a eles. Carvões ativados têm sido aplicados com sucesso na purificação de águas residuárias e potáveis, com a vantagem de não introduzir na água substâncias prejudiciais à saúde (Razvigorova et al., 1998). A impregnação de metais de atividade antimicrobiana, particularmente a prata (Pelczar et al., 1980), na superfície do carvão ativado, podem oferecer uma alternativa para a melhoria da qualidade da água contaminada por microorganismos patogênicos. Acredita-se que estes íons interfiram na atividade de enzimas envolvidas na respiração celular. (Kim et al., 2002). O efeito antimicrobiano destes íons se dá mesmo a baixas concentrações, através de um efeito conhecido como oligodinâmico (Pelczar, 1980).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar meios filtrantes produzidos a partir de carvão ativado vegetal, modificado pela impregnação de íons prata, oferecendo assim uma alternativa atrativa e de baixo custo para a população que não tem acesso a água de qualidade, em especial a população rural.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Modificação do Carvão Ativado

Para a produção dos meios filtrantes foi utilizado carvão de granulometria 20X40 mesh, fabricado a partir da casca do coco de dendê. A

prata foi impregnada na superfície do carvão nas proporções de 0,1% e 5,0% (p/p). Foram escolhidas as proporções de 0,10% e 5,0% de prata em massa de carvão. Foi utilizado o método da impregnação úmida a quente, em rotoevaporador rotativo.

2.2. Caracterização da Amostras

Foram realizadas a adsorção e dessorção de N_2 a 77K, utilizando-se um sistema de sorção de gás Autosorb, da Quantachome Corporation. Com isso foram obtidas isotermas de adsorção para cada uma das amostras. Estas isotermas nada mais são que a quantidade de gás adsorvido a uma dada temperatura para diferentes pressões relativas. A análise das isotermas de adsorção fornecidas por este método permite a caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes, como recomendado pela IUPAC (Gauden et al., 2006). Também com dados obtidos pela sorção de N_2 a 77K em cada uma das amostras, foi determinada a área superficial, e para isso foi escolhido o método BET (Brunauer-Emmet-Teller). E, além disso, foi possível verificar a área de microporos pelo método t e o tamanho médio de poros pelo método HK (Horvath-Kawazoe). Para estes cálculos foi utilizado o software da Quantachome Corporation vinculado ao sistema de sorção. Esta avaliação é importante porque o carvão ativado, além de uma boa estrutura porosa, deve ter uma área superficial considerável para ser considerado um bom adsorvente (Crini, 2006).

Para observar a superfície do carvão ativado, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio eletrônico Shimadzu SS-550 Superscan. Estes ensaios foram realizados a 10 kV com magnitude de X 8000.

2.3. Verificação da Eficiência Antimicrobiana das Amostras

As amostras produzidas, C/Ag⁺_{0,10%} e C/Ag⁺_{5,0%}, e a amostra de carvão ativado puro foram empacotadas em leitos de 90 mm, simulando filtros domésticos. Para a verificação da eficiência antimicrobiana de cada leito, 10 litros de água estéril foram contaminados com *E. coli* ATCC 11229 na concentração variando entre $1,0 \times 10^5$ e $1,0 \times 10^6$ UFC/100 mL. A suspensão preparada foi filtrada nos leitos, e amostras da água antes e depois da filtração foram coletadas e analisadas pelo método da membrana filtrante, conforme descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2000).

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização da Amostras

A isoterma de adsorção obtida pelo método BET, para a amostra de carvão puro é mostrada na Figura 1.

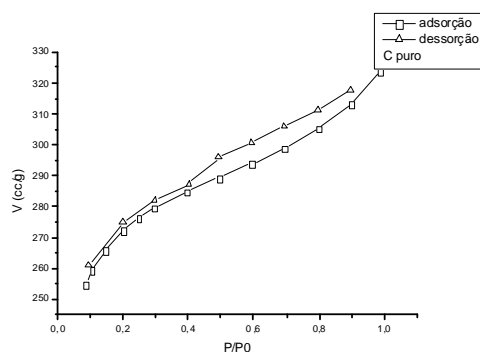


Figura 1 - Isotherma de adsorção do carvão puro

A isoterma obtida é aproximadamente de tipo 1, conhecida como isoterma de Langmuir, que é côncava para o eixo P/P_0 , e se aproxima de um valor limite conforme P/P_0 se aproxima de 1. As isotermas de fisiossorção de tipo 1 são apresentadas por sólidos microporosos, como carvões ativados, como descrito pelo Manual do Usuário dos Instrumentos Quantachrome. Isotermas do tipo 1 são frequentemente reversíveis, e para materiais microporosos podem apresentar histerese. No caso da amostra do carvão ativado puro utilizado neste trabalho, a histerese apresentada é atribuída a poros cilíndricos.

As isotermas obtidas para $C/Ag^{+}_{0,10\%}$ e $C/Ag^{+}_{5,0\%}$ são mostradas a seguir, respectivamente nas Figuras 2 e 3.

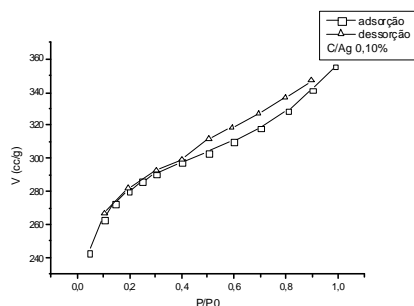


Figura 2 - Isotherma de adsorção da amostra $C/Ag^{+}_{0,10\%}$

As isotermas obtidas para as amostras de carvão impregnado com prata são similares à obtida para a amostra de carvão puro, ou seja, associadas a microporos, e a histerese apresentada por elas também está relacionada a poros cilíndricos (Fig. 2 e 3), indicando que o a impregnação de prata e o tratamento térmico aplicado às amostras praticamente não modificaram as características da estrutura porosa do carvão.

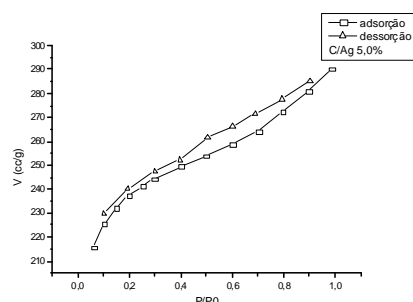


Figura 3 - Isoterma de adsorção da amostra C/Ag⁺_{5,0%}

Os dados de área superficial e tamanho de poros determinados pela adsorção de N₂ a baixas temperaturas, das amostras de carvão puro e das amostras impregnadas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características das amostras de carvão puro e impregnado

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Área microporos (m ² /g)	Tamanho médio de poros (Å)
Carvão puro	869,9	743,0	15,62
C/Ag ⁺ _{0,10%}	848,4	828,9	14,17
C/Ag ⁺ _{5,0%}	773,1	688,3	14,45

Da Tabela 1, é possível observar que todas as amostras analisadas apresentaram áreas superficiais relativamente altas quando comparadas com outros autores (Jaguaribe, 2005; Razvigorova et al., 1998; Sorlini et al., 2005; Yamamoto et al., 2001; Gauden et al., 2006). Sendo a mais alta naturalmente apresentada pelo carvão ativado puro, de 869,9 m²/g, ocorrendo uma ligeira diminuição da área superficial do carvão depois do processo de impregnação.

A porcentagem de mesoporos e microporos para cada uma das amostras analisadas está apresentada na Tabela 2. Estes resultados reforçam a possibilidade da prata ter sido impregnada no interior dos poros, diminuído seu diâmetro, sobretudo para a amostra C/Ag⁺_{0,10%}. Para a amostra C/Ag⁺_{5,0%}, a impregnação pode ter sido favorecida também em outros pontos da superfície do carvão que não o interior dos poros, pois o aumento da área de microporos foi ligeiramente menor.

Tabela 2: Porcentagens de meso e microporos

Amostra	% Microporos	% Mesoporos
Carvão puro	85,41	14,59
C/Ag ⁺ _{0,10%}	97,70	2,30
C/Ag ⁺ _{5,0%}	89,03	10,97

A Figura 4 a seguir mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostra de carvão ativado puro, e permite observar a estrutura porosa já estudada na análise da isoterma (Figura 1).

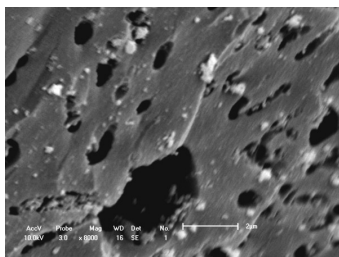


Figura 4 - MEV do carvão ativado

3.2. Verificação da Eficiência Antimicrobiana das Amostras

Os resultados dos ensaios microbiológicos para cada um dos leitos estudados neste trabalho estão apresentados na Figura 5.

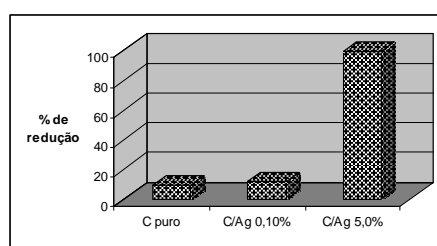


Figura 5 - Porcentagem de redução microbiológica

A amostra de carvão puro ofereceu uma redução pouco significativa do nível de contaminação por *E. coli* encontrado na água utilizada neste experimento (9,44%). Esta redução acontece principalmente por retenção de parte das bactérias nos poros do carvão. A amostra C/Ag⁺_{0,10%} teve um desempenho muito próximo ao apresentado pelo carvão ativado puro, ou seja, a impregnação com apenas 0,10% de prata não é suficiente para eliminar um número razoável de microorganismos coliformes, mas apenas para fazer com que não se multipliquem no interior do leito (efeito bacteriostático).

Já a amostra C/Ag⁺_{5,0} eliminou grande parte das bactérias presentes na água contaminada para este ensaio, com uma eficiência de 99,14%. A impregnação com 5,0% de prata pode ser viável não apenas para evitar que as bactérias se multipliquem no interior dos leitos, mas também melhorando a qualidade da água para o consumo, promovendo uma efetiva remoção dos níveis de bactérias coliformes que podem estar presentes na água que parte da população tenha acesso.

4. CONCLUSÕES

A impregnação de prata, em qualquer uma das concentrações utilizadas, não promoveu modificações significativas na estrutura porosa do carvão ativado. Porém, um aumento significativo na eficiência bacteriológica foi observado para a amostra preparada com 5,0% de prata. Os resultados apresentados mostraram que a utilização do carvão ativado impregnado com prata (na concentração de 5,0% p/p) reduz significativamente a contaminação por *E. coli* da água. Este trabalho oferece uma alternativa de baixo custo e fácil

de ser produzida, ideal para ser utilizada pela população que não tem acesso a água tratada, principalmente a população rural.

5. REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), 20th edition, Washington D. C.

Bertrand R.; Roig, B. (2007) Evaluation of enrichment-free PCR-based detection on the *rfbE* gene of *Escherichia coli* O157 – Application to municipal wastewater. *Water Research*, 41, 1280-1286.

Collins, R.; Rutherford, K. (2004) Modelling bacterial water quality in streams draining pastoral land. *Water Research*, 38, 700-712.

Crini G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biochemical Technology*, 97, 1061-1085.

Garcia-Armisen, T., Servais, P. (2007) Respectives contributions of point and non-point sources of *E. coli* and enterococci in a large urbanized watershed (the Seine river – France). *Journal of Environmental Management*, 82, 512-518.

Gauden, P.A.; Szmechtig-Gauden, E.; Rychlicki, G.; Duber, S.; Garbacz, J.K.; Buczkowski, R. (2006) *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, 327-347.

Jaguaribe, E.F.; Medeiros, L.L.; Barreto, M.C.S.; Araújo, L.P. (2005) The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22 (1), 41-47.

Kim, B.R.; Anderson, J.E., Muller, S.A.; Gaines W.A.; Kendall, A. M. (2002) Literature review – efficacy of various disinfectants against *Legionella* in water systems. *Water Research*, 36, 4433-4444.

Orsi, R. H.; Stoppe, N.C.; Sato, M.I.Z.; Gomes, T.A.T.; Prado, P.I.; Manfio, G.P.; Ottoboni, M.M. (2007) *Research Microbiology*, (article in press), 1-8.

Pelczar, M.; Reid, R.; Chan, E.C.S. (1980) *Microbiologia*, Vol. 1, 1.ed. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil.

Quantachrome Instruments (2002), NovaWin v. 1.11, User Manual.

Razvigorova, M.; Budinova, T.; Petrov, N.; Minkova, V. (1998) Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites, and anthracite. *Water Research*, 32, 2135-2139.

Sorlini, S.; Collivignarelli, C. (2005) Chlorite removal with granular activated carbon. *Desalination*, 176, 255-265.

Yamamoto, O.; Kyoko, N.; Sasamoto, T.; Nakagawa, H.; Miura, K. (2001) Adsorption and growth inhibition of bacteria on carbon containing zinc oxide. *Carbon*, 39, 1643-1651.