

AValiação DO DESEMPENHO DE CARVÕES ATIVOS USADOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGANICOS DE ÁGUAS NATURAIS, PROVENIENTES DE CIANOBACTERIAS E SUAS TOXINAS¹

Karina Guedes Cubas², Gessé Jerônimo Santos Júnior³, Livia Mari de Assis⁴, Thomaz Aurélio Pagioro⁵

RESUMO: Muitos reservatórios de águas e lagos apresentam altas concentrações de cianofíceas, também chamadas de cianobacterias, tendo como consequência o elevado teor de compostos orgânicos e toxinas. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o potencial de adsorção de carvões ativados pulverizados, com diferentes características, para remoção de algas e suas toxinas presentes em águas para o consumo humano e industrial. Como procedimento, amostras de água passam por um pré-tratamento com posterior aplicação de carvão ativado pulverizado que vai auxiliar na redução e/ou retirada das algas, da matéria orgânica e das toxinas por meio de adsorção. Os ensaios foram realizados com três tipos distintos de carvões ativados. Com base nos resultados obtidos das caracterizações das amostras d'água brutas e pré-tratadas analisadas foram avaliadas a eficiência dos carvões ativados pulverizados no tratamento por meio de uma posterior caracterização das alíquotas de água. Foram obtidos resultados satisfatórios, pois com tempos de contato mínimos e concentrações mínimas de carvões ativados, atingiram-se alguns dos objetivos, como 100% de remoção em alguns parâmetros avaliados.

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

EVALUATION OF PERFORMANCE ACTIVATED CARBONS USED IN THE REMOVAL OF VOLATILE ORGANIC WATER NATURAL CYANOBACTERIAL AND TOXINS

SUMMARY: Many water reservoirs and lakes have high concentrations of blue-green algae or cyanobacteria resulting in the high content of organic compounds and toxins. The aim of this work is focused on assessing the potential for adsorption of powdered activated carbons with different characteristics, for removal of algae and their toxins in water for human consumption and industrial use. In the procedure a sample of water goes through a pre - treatment with subsequent application of powdered activated carbon that will assist in the reduction and removal of algae, organic matter and toxins through absorption. The tests were performed with three different types of activated carbons. Based on the results of characterizations of raw water samples and pre - treated analysis were evaluated the effectiveness of powdered activated carbon treatment by a characterization of the posterior portions of water. Results were satisfactory, because with minimal contact times and minimum concentrations of activated carbons, has managed to obtain some of the goals, such as 100% removal in some parameters.

KEYWORDS: powdered activated carbon, eutrophication, toxins.

¹A contribuição é original e inédita, e não está sendo avaliada para publicação por outra revista/evento.

²Especialista, Tecnóloga em Química Ambiental, Consultora Ambiental, Curitiba-PR, ka_cubas@hotmail.com

³ Tecnólogo em Química Ambiental

⁴Doutora, Química, Prof^a. de Ensino Tecnológico, DAQBI, *Campus* Curitiba, UTFPR, Curitiba-PR

⁵Doutor, Biólogo, Prof^o. Coordenador do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, DAQBI, *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 à saúde pública, sendo, desta forma, importante o monitoramento ambiental da densidade algácea e dos níveis de cianotoxinas nas águas.

Apesar do rigoroso tratamento e monitoramento 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 patogênicos (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 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 carvão ativado pulverizado 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. É responsável por aproximadamente 40% da água tratada para consumo da população de Curitiba e sua 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 adsorção de carvões ativados pulverizados comercialmente já existentes e com características físico-químicas similares a carvões ativados pulverizados 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 mundiais.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliados o potencial de adsorção dos carvões ativados pulverizados na retenção de material orgânico solúvel proveniente das algas e suas toxinas, sob variadas concentrações e tempos de residência em alíquotas d'água, monitoramento da presença das algas presentes no meio através da determinação do teor de clorofila a e determinação da Feofitina, 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 concluí-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 tipos de Carvões Ativados, 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 usada para análise da clorofila-a e da feofitina foi o espectrofotométrico (UNESCO, 1966).

Para o cálculo foram utilizadas as equações 1 e 2.

$$\text{Eq. 1: Clorofila-a} = \frac{29,6 [(E665 - E750) - (E665a - E750a)] \times v}{V \times L}$$

$$\text{Eq. 2: feofitina} = \frac{27,9 \{ [1,7 (E665a - E750a)] - (E665 - E750) \} \times v}{V \times L}$$

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 utilizados três tipos de carvões ativados pulverizados, nacionais e similares aos carvões importados destinados para a adsorção em questão. As especificações dos carvões utilizados são mostradas a seguir na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações dos carvões ativados pulverizados.

	Análise	Especificações
	CA 108-90	Nº de lodo mg I ₂ /g
Índice de Fenol g/l		Máx 2,5
# 325 mesh		Min 90
CA 106 - 90	Nº de lodo mg I ₂ /g	Min 600
	Índice de fenol g/l	Máx 12
	# 325 mesh	Min 90
CA 118-CBCA	Nº de lodo mg I ₂ /g	Min 800
	Índice de Fenol g/l	N fornecido
	# 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 357/2005, 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. 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.

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	7,89
DQO	mg de O ₂ / L	-	94
Oxigênio consumido	mgO ₂ /L	-	95
Nitrito	mg/L	1	0,0108556
Nitrato	mg/L	10	<0,02
Nitrogênio Kjeldahl	mg/L	-	5,0
Nitrogênio Orgânico	mg/L	-	4,9289315
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	2	0,0710685
Fosfato Solúvel	mg/L	-	0,00922450
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

*De acordo com o Conama 357/2005

Observa-se que o oxigênio dissolvido obteve 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 ($182,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e feofitina ($471 \mu\text{g L}^{-1}$). 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: $95\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$, 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.

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 $0,3\text{mg L}^{-1}$ 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 CO_2 , sobre materiais básicos do solo. A presença de CO_2 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, a amostra foi caracterizada, obtendo-se os valores: $9,472 \mu\text{g L}^{-1}$ para clorofila-a, $4,464 \mu\text{g L}^{-1}$ para e feoftina e $37 \text{mgO}_2 \text{L}^{-1}$ 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 porosidades para a retenção da matéria orgânica, proveniente da presença de cianobactérias e suas toxinas, na amostra de água do rio Irai (filtrada).

Inicialmente foi realizado o teste com cinco amostras distintas, partindo do tempo de contato de 20 minutos até 60 minutos. Observou-se que após o tempo de contato de 30 minutos, os parâmetros de oxigênio consumido, feoftina e clorofila-a, tomados como base, apresentou-se nulo para todas as amostras.

Empregando-se 0,2 % m/v de carvão e tempo de contato de 20 minutos, o carvão ativado que apresentou o maior percentual de retenção de clorofila-a, conforme figura 4, foi o CA 108-90, que possui número de iodo superior a 800, indicando uma área superficial

semelhante ao CA 118-CB, cujo percentual de retenção da clorofila-a foi 87,5%, aproximadamente 12% inferior.

O carvão CA 106-90, de menor área superficial (menor) índice de iodo, apresentou os piores resultados para a retenção da clorofila-a, 81,2%, ou seja, 19% inferior ao melhor resultado.

Na retenção da feofitina, o carvão que apresentou o melhor resultado foi o 118-CB, que em todos os tempos de contato e concentração apresentou um percentual de remoção de 100%, devido ao alto número de iodo, porém o carvão 108.90, que apresentou o mesmo número de iodo, não apresentou resultados tão satisfatórios, com uma baixa concentração e tempo de contato mínimo. Isto provavelmente se deve às outras características superficiais do carvão, como por exemplo, o índice de fenol, que não foi obtido do fornecedor.

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.

CARVÃO ATIVO	T min.	M g/100 mL	C _r µg/L	C _i xV µg/100ml	X µg	%
Clorofila - a						
Branco	-	-	9,47	0,947	-	-
CA 108-90 II = min 800	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
CA 106-90 II = min 600	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
CA 118-CB II = min 800	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
		0,4	0	0	≥0,947	≥100
Feofitina						
Branco	-	-	4,464	0,464	-	-
CA 108-90 II = min 800	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
CA 106-90 II = min 600	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
CA 118-CB II = min 800	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 apresentaram-se positivos com relação à redução de matéria orgânica presente na água destinada ao consumo humano.

Com relação ao ensaio utilizando carvão ativado os resultados também mostraram-se satisfatórios. O Carvão Ativado 108-90 foi o que se apresentou mais eficaz na remoção das algas, podendo ser justificada por seu alto número de iodo. No entanto o Carvão Ativado 118-CB foi o que se demonstrou mais eficiente na remoção da matéria orgânica e das toxinas. O Carvão Ativado 118 - CB com maior número de iodo, índice de porosidade relativo à pequenos poros, mostrando-se desta forma mais eficiente uma vez que é constituído por poros menores, o que facilita a retenção do material orgânico e das toxinas.

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

REFERÊNCIAS

ANDREOLI, C.; CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR e FINEP. 2005

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 ecosystems**. 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** Nº 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.