

# **MODIFICAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO COM $\text{AgNO}_3$ E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DO INDICADOR VIRAL BACTERIÓFAGO T4**

Q. L. SHIMABUKU<sup>1</sup>, F. S. ARAKAWA<sup>1</sup>, F. P. CAMACHO<sup>1</sup>, T. R. T dos SANTOS<sup>1</sup>, N. U. YAMAGUCHI<sup>1</sup>, S. BAZANA<sup>1</sup>, L. O. R. MORETI<sup>1</sup>, O. A. A. dos SANTOS<sup>1</sup>, R. BERGAMASCO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: le.shimabuku@gmail.com

**RESUMO** – A busca por água de qualidade vem sendo um dos maiores objetivos em todo mundo, um dos problemas enfrentados é a contaminação por vírus entéricos, causando surtos de doenças por veiculação hídrica. A utilização de carvão ativado impregnado com prata foi estudada para determinar a eficiência de remoção do bacteriófago T4. Os ensaios foram realizados em filtros domésticos com o carvão ativado granular com e sem a impregnação de prata em uma concentração de 0,5 e 1,0% em massa. A água utilizada foi contaminada artificialmente, em uma concentração aproximada de  $4 \times 10^5$  UFP/mL. As propriedades estruturais e texturais foram analisadas para determinar as modificações na superfície do carvão ativado granular causados pela impregnação do metal. A eficiência de remoção do bacteriófago nas amostras para o filtro de carvão ativado granular sem impregnação de prata foi de 49,2%. Já nos filtros de carvão ativado granular impregnado com prata 0,5 e 1,0% a eficiência de remoção foi de 91,39 e 94,86% respectivamente. As amostras foram testadas para presença de metal proveniente da impregnação, estando todas dentro dos parâmetros exigidos na legislação vigente.

## **1. INTRODUÇÃO**

A água potável está se tornando um recurso cada vez mais escasso em decorrência do aumento da população e industrialização em todo o mundo, tornando necessário o desenvolvimento de métodos eficazes, simples e econômicos para a purificação de águas residuais, águas subterrâneas e de superfície contaminadas. Uma das principais questões é a presença potencial de vírus entéricos humanos, que têm sido a fonte de vários surtos graves de infecções virais em todo o mundo nas últimas décadas (Carter, 2005).

Os vírus entéricos são diretamente relacionados com essas doenças visto que são excretadas pelas fezes de indivíduos infectados e introduzidos no meio ambiente através do lançamento do esgoto doméstico e ou derivados de seu tratamento como lodo de esgoto e esgoto tratado, contaminando o solo, a água do mar, águas estuarinas e de rio. Os processos de tratamento disponíveis são muitas vezes insuficientes para remoção desses patógenos (Simmons; Xagorarakí, 2011).

Os vírus foram o foco deste trabalho porque eles são particularmente problemáticos devido ao seu pequeno tamanho (20-150 nm), mobilidade elevada em meios porosos e resistência à filtração e cloração quando comparados a bactérias (Jin; Flury, 2002).

Vírus que são transmitidos pela água em geral possuem superfícies carregadas negativamente (capsídeos) (Gerba, 1984). Arorino *et al.*, (2009) encontraram valores negativos para carga de superfície de bacteriófagos T4,  $\Phi$ X174 e MS2. O objetivo tem sido, e continua a ser, o desenvolvimento de um filtro altamente poroso que exibe uma carga superficial positiva que vai atrair as partículas de vírus em sua superfície (Wegmann *et al.*, 2008).

Este estudo apresenta a preparação, por meio da modificação da superfície do carvão ativado de coco de dendê, através da impregnação de prata, caracterização e avaliação dos meios porosos produzidos na remoção de vírus, e como indicador viral foi utilizado o bacteriófago T4.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Preparação do Carvão Ativado Impregnado com Ag**

Os filtros utilizados foram preparados com carvão ativado granular (20 x 40 mesh) de origem vegetal (coco de dendê) com e sem impregnação de prata na superfície do carvão ativado granular. Foi utilizado o método de impregnação úmida nas concentrações de 0,5 e 1,0 % (massa de prata em relação à massa de carvão).

O carvão ativado foi colocado no balão do evaporador rotativo e foi adicionado água deionizada na proporção 1:1, sendo 200 gramas de carvão ativado em 200 ml de água. Em seguida, a solução contendo  $\text{AgNO}_3$  dissolvida em 30 ml de água deionizada foi colocada no balão. Essa mistura foi mantida sob rotação a 20 rpm à 60°C por 24 horas. O excesso de água foi retirado a vácuo e a amostra foi seca em estufa a 100°C por 24 horas. O carvão seco foi levado à mufla para calcinação, com a finalidade fixar os íons metálicos na sua superfície, bem como eliminar a água que não saiu durante a secagem e os ânions dos sais metálicos que ocupam sítios de adsorção que deveriam estar livres (Kumar *et al.*, 2004).

### **2.2 Caracterização do Carvão**

A caracterização textural do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com prata foi realizada em um sistema de sorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) a 77K, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosa de adsorventes (Gauden, 2006). Deste equipamento foram obtidos dados de isotermas de adsorção e dessorção das amostras, onde se obteve os parâmetros como área superficial BET, área de microporos (método t) e diâmetro de microporos (método HK).

As análises de difração de raios-X (DRX) para as amostras de carvão ativado com e sem impregnação de prata foram obtidas através de um Difractômetro de Raio-X (Modelo D6000, Marca Shimadzu). A técnica permite identificar as fases cristalográficas e/ou amorfas das

microestruturas do carvão ativado granular após a impregnação. Os difratogramas de Raio-X das amostras foram obtidos com ângulos de difração variando na faixa dos valores de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  a  $70^\circ$  a uma taxa de  $2^\circ/\text{min}$ , com radiação monocromática Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) (Arakawa *et al.*, 2013).

## 2.3 Bacteriófago T4

A eficiência de remoção de vírus (bacteriófago T4) da água foi avaliada em filtros gravitacionais (filtros comerciais) contendo carvão ativado puro e carvão ativado modificado com prata. Para os testes de eficiência dos filtros, foram percolados um volume de 10 L de uma água sintética preparada com água destilada contaminada artificialmente com o bacteriófago T4 de forma a apresentar uma concentração de aproximadamente  $4 \times 10^5$  UFP/mL (Templeton *et al.*, 2007).

A produção do bacteriófago T4 foi realizada de acordo com Russel *et al.*, (2004). A concentração do bacteriófago foi determinada por unidade formadora de placa (UFP), utilizando o método de dupla camada de sobreposição de ágar com o acolhimento adequado de *E. coli* cepa B como bactéria hospedeira (Adams, 1959).

## 2.4 Lixiviação de prata

Para verificar a lixiviação da prata extraída dos filtros produzidos, foram coletadas amostras da água filtrada. Cada amostra coletada com um volume de 250 mL, foi adicionado 5 mL de ácido nítrico e em seguida levado para chapa de aquecimento a uma temperatura de aproximadamente  $90^\circ\text{C}$  até atingir um volume inferior a 50 mL, o volume foi completado para 50 mL com água destilada. As concentrações dos metais foram determinadas por absorção atômica de chama, no equipamento SpetraAA 50 B Varian Atomic Absorption Spectrometer.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Seguem na Tabela 1, os dados de caracterização textural das amostras de carvão ativado puro e modificado com prata. Foram analisados área superficial BET, área de microporos  $t$  e diâmetro médio de poro.

Tabela 1 – Parâmetros da Caracterização Textural

Amostra	Área BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área de microporos $t$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diâmetro médio ( $\text{\AA}$ )
C. puro	575	456	12,0
C/Ag 0,5%	567	409	11,6
C/Ag 1,0%	497	374	11,6

A modificação da superfície do carvão ativado pela impregnação de prata causou uma diminuição nos parâmetros analisados, no entanto, não modificou a característica microporosa

predominante das amostras. Esta diminuição, sugere o bloqueio total e/ou parcial de alguns poros por deposição de prata pelo processo de impregnação (Depci, 2012).

Os valores para área superficial específica BET encontradas para as amostras produzidas com a impregnação de íons metálicos observados na Tabela 1, foram coerentes com valores encontrados para carvão ativado comercial e carvão ativado modificado com metais como reportado por Freitas *et al.*, (2007) e Srinivasan *et al.*, (2013).

Na Figura 1, seguem os difratogramas de raios-X das amostras de carvão ativado puro e modificado com prata.

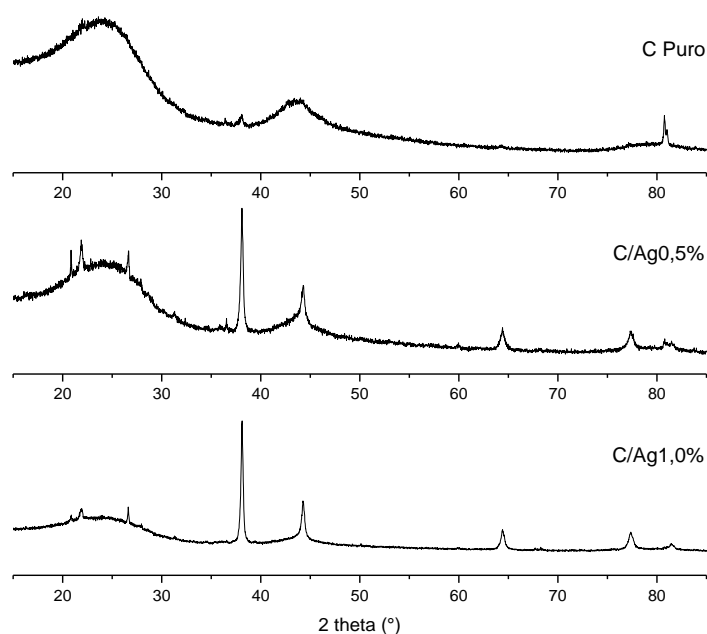


Figura 1 - Difratogramas de raios X para amostras de carvão ativado puro e modificado com prata

Na amostra de carvão ativado puro foram identificados picos em 27,4° correspondente ao plano de carbono e em 44,4° correspondente ao plano de carbono grafite. Os picos de difração larga são considerados de natureza amorfa de carbono (Zhang *et al.*, 2004), estrutura que não possui uma ordenação espacial a longa distância. Picos de dióxido de silício foram identificados em 21,2°, 36,9° e 81,2°. Para as amostras de carvão ativado Ag 0,5% e Ag 1,0% foram identificados picos de prata entre 38,1° e 82,4°. Goscianska *et al.*, (2012) encontraram em seu estudo com carvão ativado modificado com prata, picos de prata localizados em 38,1° (111) e 44,1° (200)° em difratograma de 2θ variando de 20 a 60°. Srinivasan *et al.*, (2013) localizaram

picos de prata em 34,5° (111), 44,5° (200), 64,8° (220) e 77,6° (311) em seu estudo com carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata.

De acordo com Huang *et al.*, (2011) a temperatura de degradação da prata na forma metálica é na faixa de 350°C. Como a temperatura utilizada no processo de impregnação foi até 350°C, justifica-se a presença de prata metálica nas amostras analisadas.

A Figura 2 apresenta os resultados da porcentagem de remoção do bacteriófago T4.

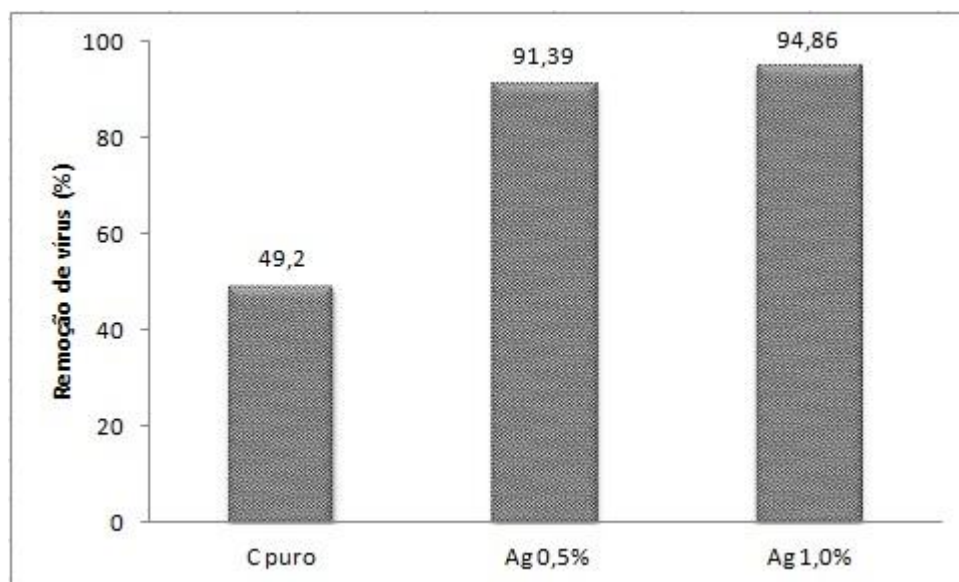


Figura 2: Remoção do bacteriófago T4 em filtro de carvão ativado puro e modificado com prata

O filtro de carvão ativado puro apresentou remoção de 49,2% do bacteriófago T4, enquanto o filtro de carvão ativado modificado com 0,5% de prata mostrou um aumento de remoção para 91,39% e no filtro de carvão ativado com 1,0% de prata foi de 94,86%. Esse aumento na eficiência de remoção pode ser atribuído à modificação da superfície do carvão ativado com a incorporação de prata, o que torna a superfície mais positiva, aumentando a atração com os bacteriófagos que são carregados negativamente.

As porcentagens de remoção obtidas foram satisfatórias quando comparadas a outros trabalhos com filtros de areia e carvão para remoção de bacteriófagos. Arorino *et al.*, (2009) estudaram a remoção de vírus através dos bacteriófagos T4 por filtração rápida em filtros de areia, com a utilização de água da torneira. A porcentagem de redução viral da água da torneira filtrada foi de 74%.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que os filtros produzidos atendem aos critérios estabelecidos na NBR 16098:2012, quanto à concentração de metais presentes na água filtrada, sendo que o valor máximo permitido é de 0,10 mg/L de prata.

Tabela 2 – Concentração de prata na água filtrada

Amostras	Lixiviação (mg/L)	ABNT 16098:2012
C puro	---	< 0,1mg/L
C/Ag 0,5%	---	< 0,1 mg/L
C/Ag 1,0%	0,0420	< 0,1 mg/L

## 4. CONCLUSÃO

O processo de modificação da superfície do carvão ativado não alterou significamente as características texturais e estruturais analisadas. Sendo assim, a presença da prata foi determinante para o aumento da eficiência de remoção. O carvão ativado modificado com Ag mostrou-se eficiente para a remoção do bacteriófago T4 da água, podendo ser utilizado como uma promissora alternativa ao tratamento convencional para a remoção de vírus da água.

## 5. REFERÊNCIAS

- ADAMS, M. H. *Bacteriophages*. New York: Interscience Publishers, Inc., p. 443–451, 1959.
- ARAKAWA, F. S.; SHIMABUKU, Q. L.; COLDEBELLA, P. F.; CAMACHO, F. P.; SILVA, F. A.; WURZLER, G. T.; MARTINS, T. B.; BAZANA, S. L.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. Carvão ativado granular impregnado com zinco para remoção de bactérias da água para consumo humano. *e-xacta*, v.6, p.1-11, 2013.
- ARONINO, R.; DLUGY, C.; ARKHANGELSKY, E.; SHANDALOV, S.; ORON, G.; BRENNER, A.; GITIS, V. Removal of viruses from surface water and secondary effluents by sand filtration. *Water Research*, v. 43, p. 87-96, 2009.
- CARTER, M. Enterically infecting viruses: pathenogenicity, transmission and significance for food and waterborne infection. *J. Appl. Microbiol*, v. 98, p. 1354–1380, 2005.
- DEPCI, T. Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Golbası lignite to remove cyanide from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 181– 182, p. 467– 478, 2012.
- FREITAS, V. P. S.; BRÍGIDO, B. M.; BADOLATO, M. I. C.; ALABURDA J. Padrão físico-químico da água de abastecimento público da região de Campinas. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*. v. 61, n. 1, p. 51-58, 2002
- GAUDEN, P. A.; SZMECHTIG-GAUDEN, E.; RYCHLICKI, G.; DUBER, S.; GARBACZ, J. K.; BUCZKOWSKI, R. Changes of the porous estrutura of activated carbons applied in a



filter bed pilot operation. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 295, p. 327-347, 2006.

GOSCIANSKA, J.; NOWICKI, P.; NOWAK, I.; PIETRZAK, R. Thermal analysis of activated carbons modified with silver metavanadate. *Thermochimica Acta*, v. 541, p. 42– 48, 2012.

GERBA, C. P. Applied and theoretical aspects of virus adsorption to surfaces. *Adv. Appl. Microbiol.*, v. 30, p. 133–168, 1984.

HUANG, X.; DONG, W.; WANG, G.; YANG, M.; TAN, L.; FENG, Y.; ZHANG, X. Synthesis of confined Ag nanowires within mesoporous silica via double solvent technique and their catalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 359, p. 40–46, 2011.

JIN, Y.; FLURY, M. Fate and transport of viruses in porous media. *Adv. Agron.*, v. 77, p. 39–102, 2002.

KUMAR, V.S.; NAGARAJA, B.M.; SHASHIKALA, V.; PADMASRI, A.H.; MADHAVENDRA, S.S.; RAJU, B.D.; RAO, K.S.R. Highly efficient Ag/C catalyst prepared by electro-chemical deposition method in controlling microorganisms in water. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v. 223, pp. 313–319, 2004.

RUSSEL, M.; LOWMAN, H. B.; CLACKSON, T. *Introduction to phage biology and phage display*. In: CLACKSON, T., LOWMAN, H. B. *Phage Display*. 1<sup>a</sup> ed., United States, Oxford University Press Inc., New York, cap. 1, p. 1-26, 2004.

SIMMONS, F. J.; XAGORARAKI, I. Release of infectious human enteric viruses by full-scale wastewater utilities. *Water Research*, v. 45, p. 3590-3598, 2011.

SRINIVASAN, N. R.; SHANKAR, P. A.; BANDYOPADHYAYA, R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. *Carbon*, v. 57, p. 1–10, 2013.

TEMPLETON, M. R.; ANDREWS, R. C.; HOFMANN, R. Removal of particle-associated bacteriophages by dual-media filtration at different filter cycle stages and impacts on subsequent UV disinfection. *Water Research*, v. 41, p. 2393-2406, 2007.

WEGMANN, M.; MICHEN, B.; GRAULE, T. Nanostructured surface modification of microporous ceramics for efficient virus filtration. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, n. 8, p. 1603–1612, 2008.

ZHANG, S.; FU, R.; WU, D.; XU, W.; YE, Q.; CHEN, Z. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. *Carbon*, v.42, p.3209–3216, 2004.