



APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM ÍONS DE ZINCO PARA REMOÇÃO DE CISTOS DE *GIARDIA* SPP.

APPLICATION OF ACTIVATED CARBON IMPREGNATED WITH ZINC IONS FOR REMOVAL OF *GIARDIA* SPP. CYSTS

Quelen Letícia Shimabuku¹; Flávia Sayuri Arakawa²; Franciele Camacho³; Leticia Nishi⁴; Carole Silveira⁵; Rosangela Bergamasco⁶

- 1 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2011. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. le.shimabuku@gmail.com
- 2 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2011. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. flaviasayuri@gmail.com
- 3 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2012. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. franciele_camacho@hotmail.com
- 4 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2011. leticianishi@hotmail.com
- 5 Mestranda em Engenharia Química. PEQ/UEM. Universidade Estadual de Maringá, PR. carole_silveira@hotmail.com
- 6 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 1984. Professora da Universidade Estadual de Maringá, PR. ro.bergamasco@hotmail.com

Recebido em: 20/04/2013 - Aprovado em: 30/05/2013 - Disponibilizado em: 11/06/2013

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo o estudo de filtros de carvão ativado impregnado com zinco para remoção do protozoário parasita *Giardia*. Para a impregnação dos íons metálicos na superfície do carvão ativado foi utilizado o método de impregnação por excesso de solvente, para a caracterização textural do material produzido foram analisados os parâmetros: área superficial específica BET, área de microporos (método t), volume e diâmetro de microporos (método HK). A caracterização estrutural foi feita através de medidas de Difração de Raios-X (DRX). Os filtros de carvão ativado impregnado com zinco foram testados com água sintética (água deionizada contaminadas com cistos de *Giardia*, em uma concentração na ordem de 10^5 cistos/L). Os resultados desse trabalho mostraram que filtros de carvão ativado impregnados com zinco atingiram uma remoção de aproximadamente 100%, trazendo resultados promissores na remoção do protozoário parasita *Giardia*.

Palavras-chave: Carvão ativado. Impregnação. *Giardia*. Zinco.

ABSTRACT: This work aimed to study the activated carbon filters impregnated with zinc for removal of protozoan parasite *Giardia*. For impregnation of the metal ions on the surface of activated charcoal was used the method of impregnation by excess of solvent, for textural characterization of the materials produced were analyzed parameters: BET specific surface area, area of micropores (method t), diameter and volume micropores (HK method). Structural characterization was made through measurements of X-ray diffraction (XRD). The activated carbon filters impregnated with zinc were tested with synthetic water (water contaminated with *Giardia* cysts, with a concentration on the order of 10^5 cysts / L). The results of this study showed that activated carbon filters impregnated with zinc reached a removal of approximately 100%, bringing promising results in the removal of the protozoan parasite *Giardia*.

KEYWORDS: Activated carbon. Impregnation. *Giardia*. Zinc.

1 INTRODUÇÃO

Giardia e *Cryptosporidium* são protozoários patogênicos de importância mais expressiva na transmissão hídrica e apresentam distribuição mundial causando distúrbios gastrointestinais no homem e nos animais (THOMPSON, 2000; FAYER; MORGAN; UPTON, 2000; GARDNER; HILL, 2001; LUMADUE *et al.*, 2001).

Quando o tratamento da água potável é inadequado podem conter números de parasitas suficientes para causar doença. A maioria dos surtos notificados associados com estes agentes protozoários patogênicos ocorrem através da água (CARVALHO-ALMEIDA *et al.*, 2006;. FRANCO; CORDEIRO, 1996; GONÇALVES *et al.*, 2006).

No Brasil, criptosporidiose e giardíase representam uma importante causa de morbidade em crianças de 0 a 5 anos (CARVALHO-ALMEIDA *et al.*, 2006;. FRANCO; CORDEIRO, 1996; GONÇALVES *et al.*, 2006). De acordo com Mascarini e Donalísio (2006) há alta prevalência de giardíase entre crianças que são atendidas em creches no Brasil, principalmente nas localizadas em áreas de baixa renda econômica.

Destaca-se a preocupação com a presença de oocistos de *Cryptosporidium* spp. e cistos de *Giardia* spp., devido à resistência destas estruturas ao processo de desinfecção. Ambos são passíveis de remoção por meio da filtração, mas somente à custa de um rigoroso controle desse processo (LECHEVALLIER; KWOK-KEUG, 2004).

O carvão ativado é conhecido como um material poroso de elevada área superficial específica, representando um dos grupos de adsorventes mais importantes do ponto de vista industrial. Este tipo de material possui atraentes propriedades de adsorção, que têm sido utilizadas para purificação e eliminação de componentes tóxicos em fases líquidas e gasosas, além do emprego em reações de catálise. Devido à

degradação progressiva do meio ambiente, é esperado que o carvão ativado passe a desempenhar um importante papel na redução de poluentes (HAYASHI *et al.*, 2002, ISMADJI *et al.*, 2005).

Tem sido sugerido que os metais pesados podem bloquear os sistemas enzimáticos de microrganismos ou interferir com alguns metabólitos essenciais celulares de bactérias e protozoários (MORGAN; LACKEY, 1958).

No presente estudo foi utilizado carvão ativado modificado com íons metálicos zinco no procedimento de filtração para remoção de *Giardia* da água e foi comparada com o carvão ativado sem a impregnação de íons metálicos, avaliando a influência dos íons metálicos na remoção do protozoário.

2 METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM Zn^{2+}

Os filtros utilizados para avaliação da eficiência de remoção de *Giardia* foram preparados com carvão ativado granular (20x40 mesh) de origem vegetal (casca de coco de dendê) com e sem impregnação de íons de zinco na superfície do carvão ativado granular. Foi utilizado o métodos de impregnação por excesso de solvente e empregadas concentrações de 0,5, 1,0, 3,0 e 5,0% em massa de zinco em relação à massa de carvão.

O carvão ativado foi colocado no balão do evaporador rotativo e foi adicionada água deionizada em proporção 1:1, sendo 200 g de carvão ativado em 200 mL de água. Em seguida, o sal $ZnCl_2$ foi dissolvido em 30 mL de água deionizada e a solução foi colocada no balão. Essa mistura foi mantida sob rotação de 20 rpm a 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 de fixar os íons metálicos na sua superfície e eliminar os ânions dos sais metálicos que ocupam os sítios de adsorção, os quais deveriam estar livres (KUMAR *et al.*, 2004).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A caracterização textural do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com os íons metálicos foi realizada em um Sistema de sorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) a 77K, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosa de adsorventes (GAUDEN *et al.*, 2006). Deste equipamento foram obtidos dados da área superficial BET, área de microporos (método t), volume e diâmetro de microporos (método HK).

As análises de difração de raios-X (DRX) para as amostras de carvão ativado com e sem a impregnação de íons metálicos foram obtidas através de um difratômetro (Shimadzu) utilizando radiação CuK α (PARK; JANG, 2003).

2.3 PREPARO DA SUSPENSÃO DE GIARDIA

A água deionizada foi contaminada artificialmente com solução de *Giardia* spp. em uma concentração que variava entre 2,0x10⁵ e 2,5x10⁵ cistos/L, respectivamente (EMELKO, 2004; GITS; HAUGHT; KRISHNAN, 2002).

Os ensaios para avaliação da eficiência microbiológica foram realizados através de uma adaptação da Norma Brasileira ABNT NBR 15176 - Aparelho para melhoria da qualidade da água de uso doméstico - Aparelho por gravidade (ABNT, 2004), onde as análises são realizadas no início (5%) e final (95%) da vida útil dos filtros, onde a vida útil considerada foi de 400 litros, conforme marca de filtros existentes no mercado consumidor.

2.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE GIARDIA

As amostras de água foram coletadas na saída do filtro e avaliadas em relação à presença de *Giardia* spp. pela Técnica de Filtração em Membrana com extração mecânica e eluição (CANTUSIO NETO; FRANCO, 2004). A técnica consiste em filtrar as amostras em membranas de acetato de celulose (Millipore®) de 47 mm de diâmetro e 1,2 μ m de porosidade. Em seguida é feita a extração mecânica do material retido na membrana com o auxílio de espátulas plásticas, alternando com lavagens da superfície da membrana durante 10 minutos em placa de Petri com solução de eluição de Tween 80 a 1% (v/v) por 2 minutos, aspergindo com a Pipeta Pasteur, repetindo esse procedimento 2 vezes para extrair a maior quantidade possível do material retido.

A suspensão celular foi centrifugada a 600 x g por 15 minutos. O sobrenadante foi descartado com auxílio de Pipetas Pasteur até o volume de 3 mL e o sedimento suspenso novamente em água destilada, completando 15 mL do tubo de centrífuga e, a seguir, centrifugado novamente a 600 x g por 15 minutos. O sobrenadante foi descartado até obter um volume de 1 mL no tubo de centrífuga e o sedimento novamente suspenso nesse volume, sendo acondicionados em microtubos de 1,5 mL.

A partir desse volume final foi realizada a leitura de *Giardia* spp. pela análise da solução por imunofluorescência direta (IF) com a utilização do Kit comercial Merifluor (Meridian Bioscience, Cincinnati, Ohio).

Para estimar a recuperação e eficiência de remoção de cistos/L foi utilizada as equações 1 e 2, respectivamente (CANTUSIO NETO; FRANCO, 2004):

$$X = \frac{\text{n}^\circ \text{ de cistos} \times 10^6 \times \text{volume do pellet (1mL)}}{\text{volume utilizado/lâmina} \times \text{volume da amostra (mL)}} \quad (1)$$

$$Y = \frac{n^{\circ} \text{ de cistos} \times 100}{n^{\circ} \text{ de cistos semeados}} \quad (2)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Os efeitos da impregnação de Zn^{2+} nas propriedades texturais do carvão ativado são mostrados na Tab. 1. Foram analisados a área específica de superfície (S_{BET}), área de microporos (S_m), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p), para as amostras de carbono sem, e com impregnação de íons Zn^{2+} . A área superficial específica do carvão ativado impregnado com o íon metálico diminuiu em relação ao carvão

ativado sem a impregnação, como era esperado, estes valores foram coerentes com valores encontrados para carvão ativado comercial como reportado por Freitas, Mendes e Coelho, (2007). Analisando os valores de área de superfície específica e a área de microporos observam-se que as amostras têm principalmente microporos, que de acordo com a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), possuem diâmetro de poros inferior a 20 Å (GREGG; SING, 1982). O volume de poros nas amostras impregnadas diminuiu sugerindo que os íons metálicos foram depositados nos poros.

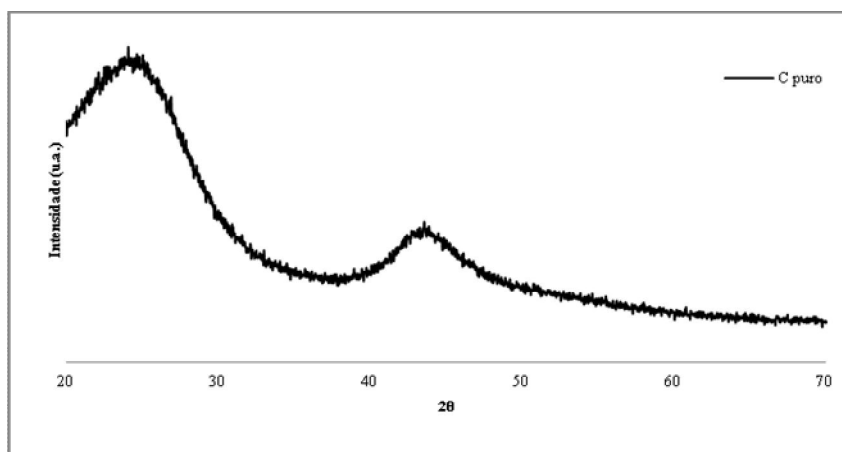
Tabela 1

Propriedades texturais do carvão com e sem a impregnação de íons metálicos Zn^{2+}

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_m (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	d_p (Å)
C puro	870,00	743,00	0,4227	16
C/Zn0,5%	823,00	737,00	0,3266	15
C/Zn1,0%	723,00	671,00	0,3433	15
C/Zn3,0%	691,00	596,00	0,3405	14
C/Zn5,0%	667,00	579,00	0,3601	14

Os difratogramas de raios-X são mostrados na Fig. 1. Os picos foram localizados nos valores de 2θ variando entre 20 a 70°. Na Tab. 2, seguem as atribuições dos

resultados das medidas de difração de raios-X fornecida pelo software JCPDS.



(a)

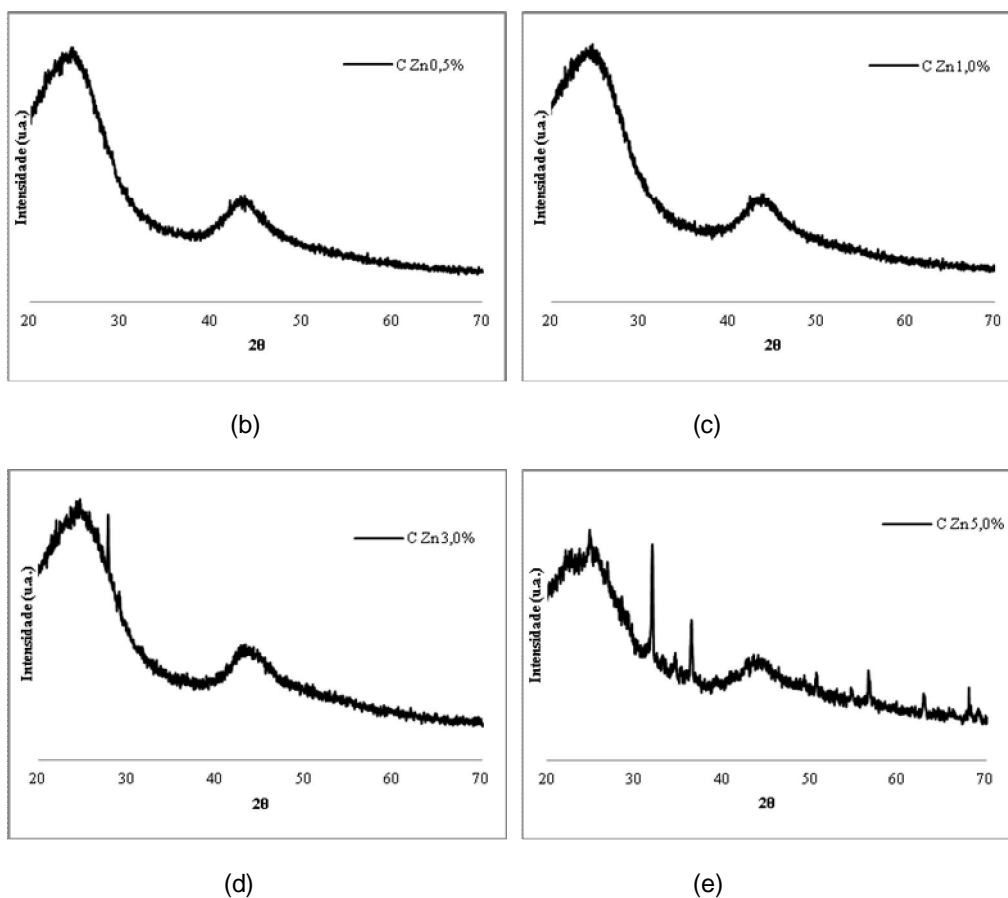


Figura 1 – Difratoigramas de raios-X para amostras de carvão ativado puro (a) e impregnadas com 0,5% (b), 1,0% (c), 3,0% (d) e 5,0% (e) de Zn^{2+}

Tabela 2

Medidas de difração de raios-X para as amostras impregnadas com íons Zn^{2+}

Amostra	2θ	$d(\text{Å})$	I	Atribuição
C puro	27,43	3,249	6	Carbono
	44,39	2,039	6	Carbono grafite
C/Zn 0,5%	23,98	3,710	40	Carbono
	44,39	2,039	6	Carbono grafite
C/Zn 1,0%	23,98	3,710	40	Carbono
	44,39	2,039	6	Carbono grafite
C/Zn 3,0%	23,98	3,710	40	Carbono
	26,26	3,390	10	Óxido de zinco
	44,39	2,039	6	Carbono grafite
C/Zn 5,0%	23,98	3,710	40	Carbono
	26,62	3,348	100	Carbono
	27,43	3,249	6	Carbono

31,77	2,814	57	Óxido de zinco
34,42	2,603	44	Óxido de zinco
36,25	2,475	100	Óxido de zinco
44,39	2,039	6	Carbono grafite
50,72	1,800	5	Carbono grafite
54,62	1,680	50	Óxido de zinco
56,60	1,625	32	Óxido de zinco
62,86	1,477	29	Óxido de zinco
66,38	1,407	4	Óxido de zinco
67,96	1,378	23	Óxido de zinco
69,10	1,358	11	Óxido de zinco

As amostras de carvão ativado puro, 0,5 e 1,0% de zinco apresentaram em sua estrutura os mesmos planos basais em valores 2θ próximos a 27° correspondente ao carbono e em 44° correspondente ao carbono grafite. Nestas amostras nenhuma interferência de zinco foi encontrada, a impregnação dos íons metálicos pode não ter ocorrido de forma homogênea e, assim, a amostra utilizada para análise não apresentou traços de zinco. Para a amostra de 3,0% de zinco, foi identificado um pico de óxido de zinco em $26,26^\circ$. Para a amostra impregnada com 5,0% de zinco, foram encontrados picos entre $31,77^\circ$ e $69,10^\circ$ correspondentes a óxido de zinco.

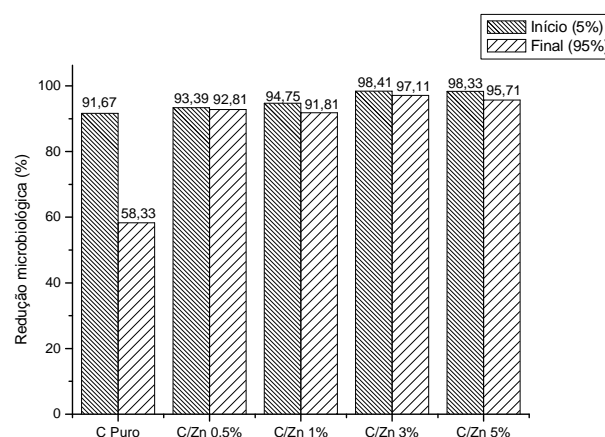


Figura 2 – Eficiência de remoção para amostras de carvão ativado puro e impregnadas com 0,5%, 1,0%, 3,0% e 5,0% de Zn^{2+}

3.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE *GIARDIA*

A Fig. 2 mostra a porcentagem de remoção de *Giardia* spp. para as amostras em diferentes concentrações de Zn^{2+} .

Para os ensaios com carvão ativado granular, sem a presença de Zn^{2+} foi observada uma redução de 91,67% e 58,33% no início e no final do experimento, respectivamente. Para as amostras de carvão ativado impregnado com íons Zn^{2+} em uma concentração de 0,5, 1,0, 3,0 e 5,0% em massa, foram obtidas reduções de 93,39 e 92,81%, 94,75 e 91,81%, 98,41 e 97,71%, 98,33 e 95,71% no início (5%) e final (95%) da vida útil do filtro, respectivamente.

Através dos resultados obtidos observou-se que a presença do metal no carvão ativado influenciou a eficiência de remoção dos filtros, uma vez que utilizando o carvão ativado sem a presença dos íons metálicos houve uma grande redução na eficiência de remoção no final de sua vida útil. Ao contrário, as amostras com a presença dos íons Zn^{2+} se mostraram eficientes na remoção do protozoário, tanto no início (5%) como no final (95%) da vida útil do filtro.

Estudos com carvão ativado impregnado com íons metálicos para remoção de protozoários da água estão em desenvolvimento, não sendo encontrados resultados para comparação de eficiência de remoção.

As eficiências de remoção obtidas foram superiores a 91%, resultados semelhantes foram reportado por Cheng et al. (2009); Medena e Schijven (2001) em seus estudos para remoção de protozoários, com diferentes processos de tratamento.

4 CONCLUSÕES

A caracterização dos meios porosos produzidos mostrou que a impregnação de íons metálicos em sua superfície causou um comportamento geral para todas as amostras, os parâmetros estudados diminuíram de acordo com o aumento das concentrações utilizadas,

quando comparadas a amostras de carvão ativado sem o íon metálico impregnado.

Através dos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se afirmar que a presença de metais na superfície do carvão ativado influenciou a remoção de *Giardia* da água, apresentando resultados significativos quando comparadas a sistemas de tratamento utilizados para remoção dos mesmos. Assim, podem-se utilizar esses filtros como um tratamento alternativo ou complementar ao tratamento convencional na remoção de protozoários para obtenção de água livre destes contaminantes.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15176: Aparelho para melhoria da qualidade da água de uso doméstico – Aparelho por gravidade, 2004.

BARWICK, R. S., LEVY, D. A., CRAUN, G. F., BEACH, M. J., CALDERON, R. L. Surveillance for waterborne-disease outbreaks-United States, 1997–1998. *MMWR* 49, 1–21, 2000.

CANTUSIO NETO, R.; FRANCO, R. M. B. Ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* spp. e cistos de *Giardia* spp. em diferentes pontos do processo de tratamento de água, em Campinas, São Paulo, Brasil. *Rev Hig. Aliment.*, n. 118, p. 52-59, 2004.

CARVALHO-ALMEIDA, T. T., PINTO, P. L. S., QUADROS, C. M. S., TORRES, M. A. G. V., KANAMURA, H. Y., CASIMIRO, A. M. Detection of *Cryptosporidium* sp. in non-diarrheal faeces from children in a day care center in the city of São Paulo, Brazil. *Rev Inst Med Trop Sao Paulo*; 48(1):27–32, 2006.

CHENG, H. W.; LUCY, F. E.; GRACZYK, T. K.; BROADERS, M. A.; TAMANG, L.; CONNOLLY, M. Fate of *Cryptosporidium parvum* and *Cryptosporidium hominis* oocysts and *Giardia duodenalis* cysts during secondary wastewater treatments. *Parasitology Reseach*. v. 105, p. 689-696, 2009.

CRAUN, G. F., HUBBS, S. A., FROST, F., CALDERON, R. L., VIA, S. H. Waterborne outbreaks of cryptosporidiosis. *J. Am. Water Works. Assoc.* 90, 81–91, 1998.

EMELKO, M. B. Removal of viable and inactivated *Cryptosporidium* by dual and tri media filtration. *Water Research*. v. 37, p. 2998-3008, 2004.

FAYER, R., MORGAN, U., UPTON, S. J. Epidemiology of *Cryptosporidium*: transmission, detection and identification. *International Journal for Parasitology*, n.30, p. 1305-1322, 2000.

FRANCO, R. M. B., CORDEIRO, N. S. S. Giardiasis and cryptosporidiosis in day-care centers in the municipality Campinas SP. *Rev Soc Bras Med Trop*; 29(6):585–91, 1996.

FREITAS, A. F.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L. V. Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 39, p. 1027–1037, 2007.

GARDNER, T. B., HILL, D. R. Treatment of giardiasis. *Clin. Microbiol. Rev.* 14, 114–128, 2001.

GAUDEN, P. A., SZMECHTIG-GAUDEN, E., RYCHLICKI, G., DUBER, S., GARBACZ, J. K., BUCZKOWSKI, R. Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 295, p. 327-347, 2006.

GITS, V., HAUGHT, R. C., KRISHNAN, E. R. Depressed filtration ripening enhances removal of *Cryptosporidium parvum*. *Water Science and Technology: Water Supply*. v. 2, n. 3, p. 159-168, 2002.

GONÇALVES, E. M. N., SILVA, A. J., EDUARDO, M. B. P., UEMURA, I. H., MOURA, I. N. S., CASTILHO, V. L. P., CORBETT, C. E. P. Multilocus genotyping of *Cryptosporidium hominis* associated with diarrhea outbreak in a day care unit in São Paulo. *Clinics*; 61(2):119–26, 2006.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2ª Ed. London - England. Academic Press. p. 40-48, 1982.

HAYASHI, J., HORIKAWA, T., MUROYAMA, K., GOMES, V. G. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 55, p. 63-68, 2002.

ISMADJI, S., SUDARYANTO, Y., HARTONO, S. B., SETIAWAN, L. E. K., AYUCITRA, A. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. *Bioresource Technology*. v. 96, p. 1364-1369, 2005.

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.

LeCHEVALLIER, M. W., KWOK-KEUNG, A. U. Water treatment and pathogen control Process: Efficiency in achieving safe drinking water. London: WHO/IWA, 2004.

LEE, S. H., LEVY, D. A., CRAUN, G. F., BEACH, M. J., CALDERON, R. L. Surveillance for waterborne-disease outbreaks-United States, 1999–2000. *MMWR* 51, 1–47, 2002.

LUMADUE, J. A., MANABE, Y. C., MOORE, R. D., BELITSOS, P. C., SEARS, C. L., CLARK, D. P. A clinicopathologic analysis of AIDS-related cryptosporidiosis. *AIDS* 12, 2459–2466, 2001.

MASCARINI, L.M., DONALISIO, M. R. Giardiasis and cyptosporidiosis in children institutionalized at daycare centers in the state of São Paulo. *Rev Soc Bras Med Trop*; 39(6): 577–9, 2006.

MEDENA, G. J., SCHIJVEN, J. F. Modelling the Sewage Discharge and Dispersion of *Cryptosporidium* and *Giardia* in Surface Water. *Water Research*. v. 35, n. 18, p. 4307-4316, 2001.

MORGAN, G. B., LACKEY, J. B. BOD determination in wastes containing chelated copper and chromium. *Sewage Ind. Wastes*. v. 30, p. 283-286, 1958.

PARK, S.-J., JANG, Y.-S. Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 261, p. 238-243, 2003.

THOMPSON, R. C. A. Giardiasis as re-emerging infectious disease and its zoonotic potential. *International Journal for Parasitology*. v. 30, p. 1259-1267, 2000.