



ISSN: 1984-3151

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E ÓXIDOS METÁLICOS SUPOSTADAS EM CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE *ESCHERICHIA COLI* DA ÁGUA

SYNTHESIS OF METALLIC NANOPARTICLES SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON FOR *ESCHERICHIA COLI* REMOVAL OF DRINKING WATER

Flávia Sayuri Arakawa¹; Quelen Letícia Shimabuku²; Carole Silveira³; Simone de Lima Bazana⁴; Maicon Ramon Bueno⁵; Lívia de Oliveira Ruiz Moreti⁶; Franciele Pereira Camacho⁷; Giseli Heidemann⁸; Rosângela Bergamasco⁹

- 1 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2011. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. flaviasayuri@gmail.com.
- 2 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2011. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. le.shimabuku@gmail.com.
- 3 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2014. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. carole_silveira@hotmail.com.
- 4 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2014. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. slbazana@yahoo.com.br.
- 5 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2014. Professor da Faculdade de Telêmaco Borba - FATEB. Telêmaco Borba, PR. mramonbueno@hotmail.com.
- 6 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2014. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. li.moreti@hotmail.com.
- 7 Mestre em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, 2012. Doutoranda em Engenharia Química PEQ/UEM. Maringá, PR. franciele_camacho@hotmail.com.
- 8 Graduada em Engenharia de Produção. Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR. giseli.heidemann@hotmail.com.
- 9 Doutora em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 1996. Professora da Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá, PR. rosangela@deq.uem.br.

Recebido em: 18/03/2015 - Aprovado em: 23/05/2015 - Disponibilizado em: 30/05/2015

RESUMO: *Materiais antibacterianos para aplicação na purificação de água foram produzidos a partir de carvão ativado suportados com nanopartículas (NPs) de prata (Ag) e cobre (Cu). Os materiais foram produzidos utilizando-se o método de impregnação a vácuo com soluções aquosas dos sais metálicos de nitrato de prata*

(AgNO₃) e sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O) em diferentes concentrações, seguido da etapa de decomposição térmica para síntese das NPs de Ag e Cu no carvão ativado. A caracterização textural dos materiais foi realizada através de técnicas de medidas de área superficial específica BET, área de microporos (método t) e volume e diâmetro de poros (método HK); a caracterização estrutural foi realizada por análises de Difractometria de Raios-X (DRX) e a caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os materiais produzidos em diferentes concentrações: C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 %, foram avaliados em relação à atividade antibacteriana contra as bactérias *Escherichia coli* em filtros de purificação de água, conforme estabelecido pela norma ABNT NBR 16098:2012, nas condições de 5 % e 95 % da vida útil do filtro. Os materiais modificados somente com NPs de Ag (C/Ag 0,3 %) e NPs de Cu (C/Cu 1,0 %) mostraram uma atividade antibacteriana inferior a 2 log de remoção de (1,36 log/1,07 log) e (1,31 log/0,94 log), respectivamente. Em contrapartida, o material produzido com a combinação de NPs de Ag e Cu (C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %) mostrou uma elevada atividade antibacteriana (4,91 log/ 3,75 log), inibindo completamente o crescimento bacteriano e, por conseguinte, este pode ser considerado como potencial material antibacteriano na purificação da água.
PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado. Nanopartículas. Prata. Cobre. Atividade antibacteriana.

ABSTRACT: Antibacterial material for application in drinking water purification were produced from activated carbon supported with nanoparticles (NPs) of silver (Ag) and copper (Cu). The materials were produced using vacuum impregnation method with aqueous solutions of metallic salts of silver nitrate (AgNO₃) and copper sulfate (CuSO₄.5H₂O) in different concentrations, followed by thermal decomposition step for synthesis of NPs (Ag) and NPs (Cu) on activated carbon. The textural characterization was carried out by measurements techniques of BET specific surface area, micropore area (t method) and pore volume and diameter (HK method); the structural characterization was performed by Diffraction X-Ray analysis (XRD) and morphological characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM). The produced materials in different concentrations: C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % and C/Cu 1,0 %, were evaluated for antibacterial activity against *Escherichia coli* in water purification filters according to standard ABNT NBR 16098:2012, under the conditions of 5 % and 95 % of the filter life. The modified materials with single NPs of Ag (C/Ag 0,3 %) and NPs of Cu (C/Cu 1,0 %) showed an antibacterial activity less than 2 log reduction (1.36 log / 1.07 log) and (1.31 log / log 0.94), respectively. However, the produced material with combination of NPs of Ag and Cu (C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %) showed a high antibacterial activity (4.91 log / 3.75 log) completely inhibiting the bacterial growth, and therefore, this can be considered as potential antibacterial material for water purification.

KEYWORDS: Activated carbon. Nanoparticles. Silver. Copper. Antibacterial activity.

1 INTRODUÇÃO

A cada ano, milhões de pessoas morrem devido à falta de acesso à água potável segura e livre de microrganismos patogênicos, e uma grande porcentagem delas se encontra nos países em desenvolvimento (MONTGOMERY; ELIMELECH, 2007; PETER-VARBANETS *et al.*, 2009). Aproximadamente duas dúzias de doenças infecciosas estão relacionadas com a qualidade da água, e estas enfermidades podem ser causadas por agentes microbiológicos patogênicos como bactérias, vírus, protozoários ou larvas (ex.: cólera, febre tifoide, disenteria, hepatite infecciosa, leptospirose, giardíase e gastroenterite) (ARNAL *et al.*, 2009).

Devido às complexidades associadas com a tentativa de detectar todos os agentes patogênicos possíveis em fontes de água, bactérias indicadoras fecais como a *Escherichia coli* têm sido muito utilizada para avaliar a qualidade microbiológica das águas naturais e para consumo humano (PETER-VARBANETS *et al.*, 2009). Bactérias *Escherichia coli* fazem parte da microbiota intestinal do homem e outros animais de sangue quente e quando detectados esses microrganismos em uma amostra de água, podem fornecer evidência direta de contaminação fecal recente, e por sua vez podem indicar a presença de outros microrganismos patogênicos, especialmente protozoários e vírus entéricos (POPE *et al.*, 2003; HÖRMAN *et al.*, 2004; MCQUAIG *et al.*, 2006; PETER-VARBANETS *et al.*, 2009).

Portanto, devido à insegurança dos níveis de qualidade da água em relação ao controle do risco microbiológico, a necessidade de intervenções e aplicação de tecnologias com abordagens inovadoras para desinfetar a água torna-se cada vez mais importante (LI *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2009).

As tecnologias de fabricação e engenharia de nanomateriais tem despertado interesse significativo nas aplicações ambientais especialmente no tratamento de água. Os nanomateriais possuem potencialidade para substituir ou melhorar os métodos de desinfecção convencional, devido à elevada área superficial específica, alta reatividade e as excelentes propriedades antibacterianas e antimicrobianas (SHANNON *et al.*, 2008).

As nanopartículas (NPs) de prata (Ag) e cobre (Cu) têm demonstrado desempenho extraordinário como agentes antibacterianos e antimicrobianos no tratamento de água (RUPARELIA *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2008; BLOSI *et al.*, 2011; SINGH *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2014).

As NPs de prata têm sido extensivamente estudadas devido à rápida, eficiente e ampla atividade antibacteriana (LI *et al.*, 2008; RAI; YADAV; GADE, 2009; CHEN *et al.*, 2012; YOOSEFI BOOSHEHRI; WANG; XU, 2013). Porém, existe uma desvantagem associada a sua utilização para desinfecção da água, o seu custo, já que os sais de prata precursores necessários para a obtenção de prata metálica normalmente apresentam valor um pouco elevado.

Contudo, uma interessante alternativa as NPs de Ag são as NPs de cobre (Cu) (KHARE; SHARMA; VERMA, 2014). O cobre apresenta um custo muito inferior ao da prata, e é também muito eficaz em relação à eliminação de agentes patógenos. Estudos reportam a eficácia de NPs de cobre na atividade antibacteriana em relação à *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella enterica* e *Staphylococcus aureus*

(RISPOLI *et al.*, 2010; SHAH *et al.*, 2010; ARIJIT KUMAR *et al.*, 2012; DIAZ-VISURRAGA *et al.*, 2012). Portanto, compostos metálicos de cobre nanoparticulados apresentam potencial aplicação como agentes antibacterianos na purificação de água.

Para potencializar a ação antibacteriana, o cobre pode se combinar com a prata, resultando em um efeito sinérgico de desinfecção das células bacterianas. O mecanismo de atuação das NPs metálicas ainda não é totalmente conhecido, porém alguns estudos explicam que as nanopartículas (NPs) de Ag e Cu são capazes de romper a membrana da célula bacteriana quando colocadas em contato, devido à elevada reatividade com os compostos de enxofre e fósforo presentes na membrana bacteriana, este processo desnatura os ácidos nucleicos (DNA e RNA) da bactéria, rompendo a sua replicação e parando a respiração e síntese das proteínas das bactérias (SINGH *et al.*, 2014).

No entanto, as NPs metálicas não podem ser aplicadas diretamente como agentes antibacterianos para a purificação de água, devido ao seu risco inerente de eluição com o fluxo de água, de modo que as NPs podem ser suportadas e ou incorporadas em matrizes (KHARE; SHARMA; VERMA, 2014). Vários estudos reportam nanomateriais suportados com NPs metálicas de Cu e Ag, como por exemplo: nanotubos de carbono (BANDYOPADHYAYA; SIVAIAH; SHANKAR, 2008; TIRAFERRI; VECITIS; ELIMELECH, 2011), carbonos aerogel (YOON *et al.*, 2008), fulereno - nanocarbono sob a forma de uma esfera oca, elipsóide, tubo e outras formas (LYON; BROWN; ALVAREZ, 2008), nanofibras de carbono (PARK e JANG, 2003; SINGH *et al.*, 2014) e o carvão ativado, que tem se destacado como promissor na utilização em processos ambientais e na purificação de água (KENNEDY *et al.*, 2008; MOLLOY *et al.*, 2008; MPENYANA-MONYATSI *et al.*, 2012;

SRINIVASAN; SHANKAR; BANDYOPADHYAYA, 2013).

O carvão ativado tem sido reconhecido como um adsorvente eficiente no tratamento de água, devido a sua elevada área superficial e estrutura porosa altamente desenvolvida, também possui uma grande capacidade adsorvente para remover o sabor e o odor da água, eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos (ADHOUM; MONSER, 2002; CHENG; DASTGHEIB; KARANFIL, 2005; HAMD AOUI; NAFFRECHOUX, 2007).

Combinando as propriedades adsorventes do carvão ativado e as diferenciadas propriedades das NPs metálicas da Ag e do Cu, o presente estudo tem como objetivo a produção de materiais antibacterianos, a partir da modificação do carvão ativado com NPs de Ag e Cu para aplicação em sistemas de purificação de água domiciliar e avaliação destes materiais em relação à eficiência de remoção de contaminantes microbiológicos da água, especificamente bactérias *Escherichia coli*.

2 METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PRATA E COBRE SUPOSTADAS EM CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado de coco de dendê (Bahiacarbon, Brasil) foi modificado com nanopartículas (NPs) metálicas de Ag e Cu utilizando o método de impregnação a vácuo seguido da etapa de decomposição térmica para a síntese das NPs de Ag e Cu. Foram utilizados como precursores os sais de nitrato de prata (AgNO_3) e sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), onde quantidades pré-determinadas dos sais foram dissolvidas em água destilada para atingir a concentração de Ag e Cu a ser impregnada no carvão ativado. Foram preparadas três amostras em

diferentes concentrações: C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 % m/m. Em uma unidade experimental em escala piloto, esta semelhante ao funcionamento de um evaporador rotativo em escala de bancada, o carvão ativado e as soluções metálicas foram mantidas sob mistura e em seguida, as amostras foram submetidas ao método de impregnação a vácuo a temperatura de 80°C e pressão reduzida de 0,68 bar por 30 min. Posteriormente, para obtenção das NPs de Ag e Cu suportadas no carvão ativado, as amostras foram submetidas a etapa de decomposição térmica dos sais metálicos em forno mufla (Modelo Q318J3ST, Marca Quimis) a temperatura de 350 °C por 5 h.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM NPs METÁLICAS DE AG E CU

2.2.1 ÁREA SUPERFICIAL E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS

A caracterização textural do carvão ativado sem modificação (CA) e das amostras de carvão ativado modificado com NPs metálicas de Ag e Cu (C/Ag-Cu) foi realizada em um sistema de sorção de gases (Modelo Autosorb Nova 1200 Series, Marca Quantachrome). Das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K foram obtidas propriedades como área superficial BET (S_{BET}) calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), área de microporos (S_m) determinada através do método de t de Halsey (HALSEY, 1948), volume de poros (V_p) e o diâmetro médio dos poros (d_p) foram calculados utilizando-se a equação de Horvath-Kawazoe (HK) (HORVÁTH; KAWAZOE, 1983).

2.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A caracterização estrutural foi realizada em um difratômetro de raios-X (Modelo D6000, Marca Shimadzu). Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidas com ângulos de difração variando na faixa de 2θ entre 20° a 80° a uma taxa de 2° min^{-1} , com radiação monocromática Cu- K_α ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). Os difratogramas foram interpretados utilizando o banco de dados do software *MDI Jade 5 XRD Pattern Processing & Identification*, versão 5.0.0.37. Os tamanhos dos cristalitos das NPs de Ag e Cu foram estimados pela Equação de Scherrer (Eq. 1) (Xu *et al.*, 2012), onde foram utilizados para o cálculo, os picos de difração mais intensos de cada componente do sistema estudado.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Onde d é o diâmetro médio dos cristais, k é a constante que depende da forma dos cristais (esfera = 0,94), λ (0,154 nm) é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β (radianos) é a linha de ampliação da largura na metade da altura da intensidade do pico de difração e θ o ângulo de Bragg.

2.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A caracterização morfológica dos materiais modificados foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL, JEM-1400) com voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras dos materiais foram preparadas por dispersão em metanol e sonicação dos grânulos por 2 minutos em banho de ultrassom. Após decantação por 5 minutos, uma gota da solução foi depositada sobre uma grade suporte de Cu/formvar, com 250 mesh de malha recoberta com filme fino de carbono puro (200 FCF-Cu, EMS).

2.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Os testes experimentais de atividade antibacteriana foram realizados em um sistema gravitacional de purificação de água domiciliar. As amostras foram colocadas em filtros cilíndricos com dimensões de 90 mm de altura por 72 mm de diâmetro e com uma massa de 150 g. Os testes foram realizados em réplicas para determinar a reprodutibilidade dos resultados e avaliados conforme a ABNT NBR 16098:2012 (ABNT, 2012) na condição de 5 % e na condição de 95% da vida útil dos filtros, estipulando um volume de filtração de 600 L. A avaliação foi realizada por meio da percolação de água sintética preparada com a bactéria *Escherichia coli* (ATCC 11229) a uma concentração inicial de aproximadamente $10^6 \text{ UFC} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$. As análises das amostras de água foram coletadas antes e após a filtração e analisadas utilizando a técnica da membrana filtrante conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). A ABNT NBR 16098:2012 estabelece um critério de eficiência antibacteriana mínima de 2 log de remoção e de acordo com a legislação brasileira que estabelece o padrão de potabilidade de água para consumo humano, Portaria 2914:2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), esta estabelece ausência de bactérias *Escherichia coli* em uma amostra de 100 mL de água.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM NPs METÁLICAS DE AG E CU

3.1.1 ÁREA SUPERFICIAL E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS

Os parâmetros da caracterização textural como área superficial específica BET (S_{BET}), área de microporos

(S_m), volume de poros (V_p) e diâmetro de poros (d_p) dos materiais modificados (C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 %) e da amostra de carvão ativado sem modificação (CA) estão apresentados na TAB. 1.

Tabela 1

Propriedades texturais das amostras CA, C/Ag 0,3 % Cu 1 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 %

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_m (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	d_p (nm)
CA	625,9	435,7	0,23	1,16
C/Ag 0,3 %Cu 1,0%	514,1	374,7	0,21	1,38
C/Ag 0,3 %	582,4	418,1	0,22	1,46
C/Cu 1,0%	593,0	403,9	0,21	1,20

De acordo com os dados mostrados na TAB. 1, os materiais modificados apresentaram uma redução nas suas áreas superficiais específicas (S_{BET}), área de microporos (S_m) e no volume total dos poros (V_p) quando comparadas com o carvão ativado sem impregnação (CA) com S_{BET} ($625,9 m^2 g^{-1}$), S_m ($435,7 m^2 g^{-1}$) e V_p ($0,23 cm^3 g^{-1}$), isto provavelmente

deve-se à incorporação das NPs de Ag e Cu na sua estrutura, ocorrendo uma obstrução parcial dos poros do carvão original diminuindo assim seu volume e área superficial (GOSCIANSKA *et al.*, 2012). Com relação ao diâmetro das partículas (d_p), observou-se que os materiais modificados apresentaram poros com diâmetro entre 1,20 a 1,46 nm, ou seja, as amostras obtidas são predominantemente microporosas (< 2 nm).

3.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As fases cristalógicas da microestrutura dos materiais modificados (C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 %, C/Cu 1,0 %) e do material sem modificação (CA) foram determinadas através dos difratogramas de raios-X e identificadas utilizando o banco de dados do software *MDI Jade 5*, e estão mostradas na FIG. 1. Os tamanhos médio dos cristalitos das NPs dos compostos metálicos de Ag e Cu impregnadas no carvão ativado estimados pela equação de Scherrer e seus respectivos picos encontrados nos ângulos de 2θ referentes ao plano de difração hkl estão apresentados na TAB. 2.

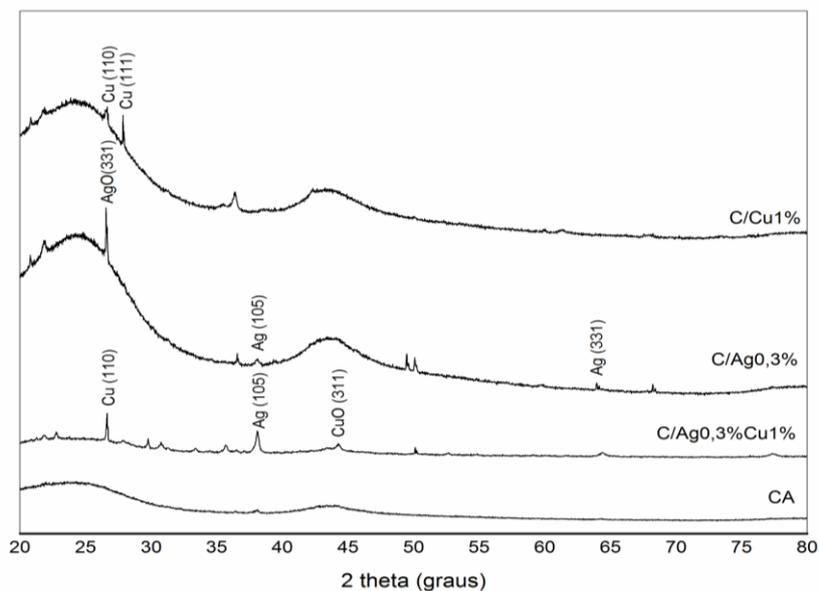


Figura 1 - Difratogramas de raios-X do CA, C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 %

Na FIG. 1, os difratogramas de todas as amostras produzidas indicaram a presença de picos de difração largo de SiO₂ em $2\theta = 25,18^\circ$ e em $45,5^\circ$ presente na composição do carvão ativado. As fases cristalográficas de SiO₂ também foram reportadas por (ZAINUDIN *et al.*, 2005) presentes no carvão de coco de dendê. Nos difratogramas de raios-X dos materiais modificados com NPs de Ag e Cu foram identificados

planos com interferência de Ag e Cu na forma metálica (Ag e Cu) e nas formas de óxidos de cobre (II) (CuO) e óxido de prata (AgO), indicando que a impregnação com NPs metálicas alterou a estrutura basal do carvão ativado in natura. Nos meios porosos modificados foram identificados planos referentes a Ag metálica na forma cúbica (Prata-3C) e na forma hexagonal (Prata-4H).

Tabela 2

Tamanho médio dos cristalitos das NPs dos compostos metálicos e óxidos de Ag e Cu impregnados no carvão ativado, estimado pela equação de Scherrer a partir dos picos encontrados na angulação de 2θ , e respectivos planos de difração hkl

2 θ (graus)	h k l	Diâmetro médio dos		Composto metálico	Banco de dados MDI Jade 5
		cristalitos	d (nm)		
22,90	220	25,18		Cristobalita, cúbico (SiO ₂)	PDF#27-0605
26,53	331	21,78		Óxido de prata (AgO)	PDF#40-0909
26,71	110	20,88		Cobre-3C, cúbico (Cu)	PDF#04-0836
27,71	111	20,88		Cobre-3C, cúbico (Cu)	PDF#04-0836
37,36	105	15,66		Prata-4H, hexagonal (Ag)	PDF#41-1402
44,95	311	13,01		Óxido de cobre II (CuO)	PDF#44-0706
64,46	331	83,78		Prata-3C, cúbico (Ag)	PDF#04-0783

Portanto, observa-se que o AgNO₃ foi convertido totalmente na sua forma metálica (Ag⁰) na etapa de decomposição térmica a 350 °C, e de acordo com Huang *et al.* (2011), o sal se decompõe completamente por volta de 300 °C, reduzindo e se convertendo em óxidos de prata e/ou prata metálica. O tamanho médio dos cristalitos das NPs de Ag⁰ estimado pela equação de Scherrer foi entre 15,6 nm (105) e 83,78 nm (331) para a Prata-4H e Prata-3C, respectivamente. Planos referentes a Cu metálicos na forma cúbica (Cu-3C) também foram identificados nos

difratogramas, o tamanho médio dos cristalitos das NPs de Cu estimado pela equação de Scherrer foi de 20,88 nm para ambos os picos nos planos em (111) e (110). Compostos nanoparticulados na forma de óxidos também foram identificados: óxido de prata (AgO) (331) com tamanho de cristalitos de 21,78 nm e óxido cúprico (CuO) (311) com tamanho de cristais estimado em 13,01 nm. De acordo com os resultados apresentados na TAB. 2, observou-se que os tamanhos estimados dos cristalitos das NPs de Ag e Cu variaram entre 13 a 84 nm. Portanto, o método de

decomposição térmica na etapa de impregnação foi eficiente na redução dos sais metálicos em NPs na forma metálica ou na forma de óxidos.

3.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Os materiais modificados foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e as micrografias estão apresentadas na FIG. 2.

Na FIG. 2, observa-se que em todas as micrografias da matriz carbonácea, de coloração acinzentada,

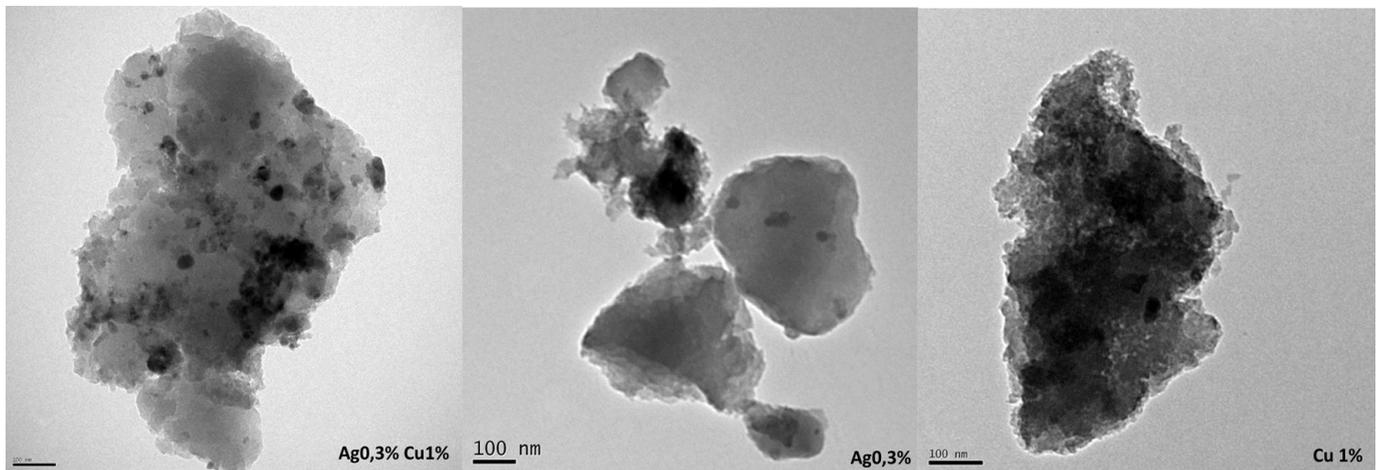


Figura 2 - Micrografias de MET dos materiais modificados com NPs de Ag e Cu com concentrações de C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 %

3.2 EXPERIMENTOS DE ATIVIDADE ANTIBACTERIANA

Os experimentos de atividade antibacteriana, especificamente em relação à eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água foi avaliada nos filtros com o carvão ativado sem modificação (CA) e nos filtros com o carvão ativado modificado (C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 %). Os testes foram realizados na condição de 5 % em 95 % da vida útil dos filtros e os resultados estão mostrados

podem ser vistos aglomerados de forma esférica com coloração mais escura, características de partículas metálicas, neste caso, NPs metálicas e ou óxidos de Ag e Cu. Observa-se ainda que as partículas apresentaram tamanho entre 10 a 100 nm, indicando que o método de síntese das NPs suportadas em carvão ativado por decomposição térmica foi eficiente na obtenção das NPs. Alguns estudos reportaram a mesma técnica para visualizar a presença de metais e óxidos metálicos na superfície do carvão ativado (FIERRO *et al.*, 2009; SRINIVASAN; SHANKAR; BANDYOPADHYAYA,2013).

na TAB. 3, em termos de remoção em log. A concentração inicial de *Escherichia coli* utilizada nos ensaios variou entre $2,70 \times 10^6$ a $8,80 \times 10^6$ UFC 100 mL^{-1} , aproximadamente 6 log. Como mostrado na TAB. 3, a eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água foi consideravelmente superior nos filtros com os materiais modificados com

NPs de Ag e Cu: C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %, C/Ag 0,3 % e C/Cu 1,0 % em comparação à eficiência do filtro com carvão ativado sem impregnação, CA (0,19 log/ 0,05

log). O material modificado com NPs de Ag e Cu em combinação (C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %) mostrou uma atividade antibacteriana superior a 2 log de remoção, na condição inicial (4,91 log) e na condição de 95 % (3,75 log) da vida útil dos filtros, e podem ser considerados eficientes em relação ao critério de eficiência bacteriológica estipulado pela ABNT

16098:2012 e também de acordo com o padrão de potabilidade exigido pela Portaria 2914:2011. A elevada atividade antibacteriana obtida na amostra modificada (C/Ag 0,3 % Cu 1,0 %) pode ser explicada devido à potencialização do efeito antibacteriano na ação sinérgica das NPs de Ag e Cu.

Tabela 3

Eficiência de remoção de bactérias *Escherichia coli* da água das amostras de C/Ag 0,3%Cu 1%, C/Ag 0,3% e Cu 1,0% em comparação com a amostra CA

Filtro	Condição de 5% (log)	Condição de 95% (log)	Critério de eficiência bacteriológica NBR 16098:2012	Padrão de potabilidade Portaria 2914:2011 MS
CA	0,19	0,05		
C/Ag 0,3%Cu 1,0%	4,91	3,75	Remoção mínima de 2 log	Ausência em 100 mL
C/Ag 0,3%	1,36	1,07		
C/Cu 1,0%	1,31	0,95		

As reduções bacteriológicas na condição de 95 % da vida útil dos filtros foram menores em relação à condição de 5 % da vida útil dos filtros. Essas menores reduções, segundo Mpenyana-Monyatsi *et al.* (2012) e Zhao *et al.* (2013), provavelmente deve-se a menor quantidade de metais presentes no carvão durante a percolação dos 570 L de água de abastecimento, ocasionada pela lixiviação das NPs de Ag e Cu fracamente suportadas na superfície do carvão ativado.

As atividades antibacterianas das NPs de Ag e de Cu e foram avaliadas individualmente, e o filtro com o material modificado com NPs de Ag (C/Ag 0,3 %) mostrou uma atividade antibacteriana superior (1,36 log/ 1,07 log) em relação ao filtro com o material modificado com NPs de Cu (C/Cu 1,0 %) (1,31 log/

0,95 log). Porém, ambos os filtros não alcançaram a eficiência bacteriológica mínima exigida pela ABNT NBR 16098:2012, que estabelece o critério de 2 log de remoção. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o elevado efeito antibacteriano com o material modificado com C/Ag 0,3%Cu 1% foi devido à ação sinérgica das NPs de Ag e Cu. Nota-se que apesar das NPs de Ag serem conhecidas por suas propriedades antibacterianas mesmo na presença de pequenos traços, as NPs de Cu mostraram elevada capacidade antibacteriana, e como seu valor é economicamente mais viável que a prata, a sua substituição e/ou diminuição por cobre pode ser uma alternativa que acarretará na redução de custos na produção destes materiais.

4 CONCLUSÕES

As características originais do carvão ativado *in natura* foram ligeiramente modificadas após o processo de impregnação com NPs metálicas de Ag e Cu, havendo a obstrução parcial dos poros e diminuição do volume e área superficial. As NPs de Ag e Cu sintetizadas pelo método de decomposição térmica se reduziram nas suas formas metálicas e na forma de óxidos, apresentando tamanho de cristalitos entre 13 a 84 nm. O material modificado com C/Ag 0,3 % Cu 1,0 % mostrou elevada atividade antibacteriana (> 2 log), em relação aos materiais modificados somente com NPs

Ag ou com NPs de Cu. A elevada eficiência pode ser devido a potencialização do efeito sinérgico na ação antibacteriana das NPs de Ag e Cu, proporcionando uma melhoria na qualidade microbiológica da água.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, e ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pela realização das análises de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

REFERÊNCIAS

ABNT. **NBR 16098: Aparelho para melhoria da qualidade da água para consumo humano – Requisitos e métodos de ensaio.** Rio de Janeiro, 2012. 34.

ADHOUM, N.; MONSER, L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 41, 17-21, 2002.

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, American Public Health Association. Washington, 2005.

ARIJIT KUMAR, C. *et al.* A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against *E. coli*, **Nanotechnology**, 23, 085103, 2012.

ARNAL, J. *et al.* Ultrafiltration as an alternative membrane technology to obtain safe drinking water from surface water: 10 years of experience on the scope of the AQUAPOT project, **Desalination**, 248, 34-41, 2009.

BANDYOPADHYAYA, R.; SIVAIAH, M. V.; SHANKAR, P. A. Silver embedded granular activated carbon as an antibacterial medium for water purification, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 83, 1177-1180, 2008.

BLOSI, M. *et al.* Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles, **Journal of Nanoparticle Research**, 13, 127-138, 2011.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Portaria nº 2914: Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília - DF, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of the American Chemical Society**, 60, 309-319, 1938.

CHEN, C. *et al.* Silver Nanoparticles Deposited Layered Double Hydroxide Nanoporous Coatings with Excellent Antimicrobial Activities, **Advanced Functional Materials**, 22, 780-787, 2012.

CHENG, W.; DASTGHEIB, S. A.; KARANFIL, T. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons, **Water research**, 39, 2281-2290, 2005.

DIAZ-VISURRAGA, J. *et al.* Study on antibacterial alginate-stabilized copper nanoparticles by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy, **International Journal of Nanomedicine**, 7, 3597-3612, 2012.

FIERRO, V. *et al.* Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis, **Journal of Hazardous Materials**, 168, 430-437, 2009.

GOSCIANSKA, J. *et al.* The influence of silver on the physicochemical and catalytic properties of activated

carbons, **Chemical Engineering Journal**, 189, 422-430, 2012.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces, **The Journal of Chemical Physics**, 16, 931-937, 1948.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, **Journal of Hazardous Materials**, 147, 381-394, 2007.

HORMAN, A. *et al.* *Campylobacter* spp., *Giardia* spp., *Cryptosporidium* spp., noroviruses, and indicator organisms in surface water in southwestern Finland, 2000-2001, **Applied and Environmental Microbiology**, 70, 87-95, 2004.

HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 16, 470-475, 1983.

HUANG, X. *et al.* Synthesis of confined Ag nanowires within mesoporous silica via double solvent technique and their catalytic properties, **Journal of Colloid and Interface Science**, 359, 40-46, 2011.

KENNEDY, L. J. *et al.* Copper impregnated mesoporous activated carbon as a high efficient catalyst for the complete destruction of pathogens in water, **Environmental Progress**, 27, 40-50, 2008.

KHARE, P.; SHARMA, A.; VERMA, N. Synthesis of phenolic precursor-based porous carbon beads in situ dispersed with copper-silver bimetal nanoparticles for antibacterial applications, **Journal of Colloid and Interface Science**, 418, 216-224, 2014.

LI, Q. *et al.* Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications, **Water Research**, 42, 4591-4602, 2008.

LYON, D.; BROWN, D.; ALVAREZ, P. Implications and potential applications of bactericidal fullerene water suspensions: effect of nC60 concentration, exposure conditions and shelf life, **Water Science and Technology**, 57, 1533-1538, 2008.

MCQUAIG, S. M. *et al.* Detection of human-derived fecal pollution in environmental waters by use of a PCR-based human polyomavirus assay, **Applied and Environmental Microbiology**, 72, 7567-7574, 2006.

MOLLOY, S. *et al.* The use of copper and silver in carbon point of use filters for the suppression of *Legionella* throughput in domestic water systems,

Journal of Applied Microbiology, 104, 998-1007, 2008.

MONTGOMERY, M. A.; ELIMELECH, M. Water and sanitation in developing countries: including health in the equation, **Environmental Science & Technology**, 41, 17-24, 2007.

MPENYANA-MONYATSI, L. *et al.* Cost-effective filter materials coated with silver nanoparticles for the removal of pathogenic bacteria in groundwater, **International journal of environmental research and public health**, 9, 244-271, 2012.

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

PETER-VARBANETS, M. *et al.* Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology, **Water Research**, 43, 245-265, 2009.

POPE, M. L. *et al.* Assessment of the effects of holding time and temperature on *Escherichia coli* densities in surface water samples, **Applied and Environmental Microbiology**, 69, 6201-6207, 2003.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, **Biotechnology Advances**, 27, 76-83, 2009.

RISPOLI, F. *et al.* Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against *Escherichia coli*, **Journal of Hazardous Materials**, 180, 212-216, 2010.

RUPARELIA, J. P. *et al.* Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, **Acta Biomaterialia**, 4, 707-716, 2008.

SHAH, V. *et al.* Influence of iron and copper nanoparticle powder on the production of lignocellulose degrading enzymes in the fungus *Trametes versicolor*, **Journal of Hazardous Materials**, 178, 1141-1145, 2010.

SHANNON, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades, **Nature**, 452, 301-310, 2008.

SINGH, S. *et al.* Preparation of surfactant-mediated silver and copper nanoparticles dispersed in hierarchical carbon micro-nanofibers for antibacterial applications, **New biotechnology**, 30, 656-665, 2013.

SINGH, S. *et al.* An efficient antibacterial multi-scale web of carbon fibers with asymmetrically dispersed Ag-Cu bimetal nanoparticles, **Colloids and Surfaces**

A: Physicochemical and Engineering Aspects, 443, 311-319, 2014.

SRINIVASAN, N.; SHANKAR, P.; BANDYOPADHYAYA, R. Plasma treated activated SU, Z. J. *et al.* Cement/activated-carbon solidification/stabilization treatment of phenol-containing soil, **2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, Vols 1-11**, 4437-4440, 2009.

TIRAFERRI, A.; VECITIS, C. D.; ELIMELECH, M. Covalent binding of single-walled carbon nanotubes to polyamide membranes for antimicrobial surface properties, **ACS Applied Materials & Interfaces**, 3, 2869-2877, 2011.

XU, P. *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*. 424: 1-10, 2012.

YOON, K. Y. *et al.* Antimicrobial effect of silver particles on bacterial contamination of activated carbon fibers, **Environmental Science & Technology**, 42, 1251-1255, 2008.

carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection, **Carbon**, 57, 1-10, 2013.

YOOSEFI BOOSHEHRI, A.; WANG, R.; XU, R. The effect of re-generable silver nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes coating on the antibacterial performance of hollow fiber membrane, **Chemical Engineering Journal**, 230, 251-259, 2013.

ZAINUDIN, N. F. *et al.* Study of adsorbent prepared from oil palm ash (OPA) for flue gas desulfurization, **Separation and Purification Technology**, 45, 50-60, 2005.

ZHANG, Y. *et al.* Facile preparation and characterization of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles, **Journal of Colloid and Interface Science**, 325, 371-376, 2008.

ZHAO, Y. *et al.* Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation, **Applied Surface Science**, 266, 67-72, 2013.