



Vértices (Campos dos Goitacazes)

ISSN: 1415-2843

ISSN: 1809-2667

essentia@iff.edu.br

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia

Fluminense

Brasil

Estudo de caso da eficiência do filtro de carvão ativado granular para remoção de ácidos haloacéticos em amostras sintéticas

Franco, Elton Santos; Camargo, Júlia Araújo; Hirle, Nathalia Pereira; Marques, Izabel Cristina
Estudo de caso da eficiência do filtro de carvão ativado granular para remoção de ácidos haloacéticos em amostras sintéticas

Vértices (Campos dos Goitacazes), vol. 23, núm. 2, 2021

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Fluminense, Brasil

Disponível em: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=625768460013>

DOI: <https://doi.org/10.19180/1809-2667.v23n22021p590-607>

Este documento é protegido por Copyright © 2021 pelos Autores.



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional.

Estudo de caso da eficiência do filtro de carvão ativado granular para remoção de ácidos haloacéticos em amostras sintéticas

Case study of the granular activated coal filter efficiency for removal of haloacetic acids in synthetic samples

Estudio de caso de la eficiencia del filtro de carbón activado granular para la eliminación de ácidos haloacéticos en muestras sintéticas

Elton Santos Franco ¹
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
(UFVJM), Brasil
elton.santos@ufvjm.edu.br

DOI: <https://doi.org/10.19180/1809-2667.v23n22021p590-607>
Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=625768460013>

 <https://orcid.org/0000-0001-5296-4790>

Júlia Araújo Camargo ²
Brasil
camarggo.julia@gmail.com
 <https://orcid.org/0000-0003-4602-1010>

Nathalia Pereira Hirle ³
Brasil
nathaliahirle@hotmail.com
 <https://orcid.org/0000-0003-0039-6298>

Izabel Cristina Marques ⁴
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
(UFVJM), Brasil
izabel.marques@ufvjm.edu.br
 <https://orcid.org/0000-0001-5322-1307>

Recepción: 17 Mayo 2019
Aprobación: 25 Junio 2020

RESUMO:

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do carvão ativado para remoção de ácidos haloacéticos em águas sintéticas a fim de simular sua formação nas redes de abastecimento. A partir de um método validado por extração líquido-líquido associado à cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (ELL-CG-EM), foram preparadas soluções sintéticas nas concentrações

NOTAS DE AUTOR

- ¹ Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Professor/Pesquisador no Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia (ICET) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) *Campus* do Mucuri – Teófilo Otoni/MG – Brasil. E-mail: elton.santos@ufvjm.edu.br.
- ² Bacharela em Ciência e Tecnologia; Bacharelada em Engenharia Civil pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) *Campus* do Mucuri – Teófilo Otoni/ MG – Brasil. E-mail: camarggo.julia@gmail.com.
- ³ Bacharelada em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) *Campus* do Mucuri – Teófilo Otoni/ MG – Brasil. E-mail: nathaliahirle@hotmail.com.
- ⁴ Mestre em Ciência Florestal pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM). Professora/ Pesquisadora no Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia (ICET) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) *Campus* do Mucuri – Teófilo Otoni/MG – Brasil. E-mail: izabel.marques@ufvjm.edu.br.

58 e 116 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo a primeira abaixo e a segunda acima do valor máximo permitido (80 $\mu\text{g.L}^{-1}$) pela Portaria da Consolidação n.º 5 de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde. As análises foram feitas em escala laboratorial e a partir dos resultados obtidos pode-se comprovar que a filtração com carvão ativado granular é eficiente na remoção dos ácidos haloacéticos, visto que houve remoção de no mínimo 77% dos subprodutos.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado, Ácidos haloacéticos, Remoção de subprodutos.

ABSTRACT:

This study aimed to evaluate the efficiency of activated carbon for removing haloacetic acids in synthetic water in order to simulate its formation in supply system. From a validated method by liquid-liquid extraction associated with gas chromatography coupled with mass spectrometry (LLE-GC-MS), synthetic solutions were prepared in concentrations 58 and 116 $\mu\text{g.L}^{-1}$, being the first below and the second above the maximum allowed value (80 $\mu\text{g.L}^{-1}$) by Consolidation Ordinance n.º 5 of September 28th, 2017 of de Ministry of Health. The analyzes were made on a laboratory scale and from the results obtained it can be proved that the filtration with granular activated carbon is efficient to remove haloacetic acids, since at least 77% of the by-products were removed.

KEYWORDS: Carbon activated, Haloacetic acids, Removal of chlorination by-products.

RESUMEN:

Este estudio tenía como objetivo evaluar la eficiencia del carbón activado para eliminar los ácidos haloacéticos en el agua sintética con el fin de simular su formación en el sistema de suministro. A partir de un método validado por extracción líquido-líquido asociada a la cromatografía de gases junto con espectrometría de masas (LLE-GC-MS), se prepararon soluciones sintéticas en las concentraciones 58 y 116, la primera es inferior y la segunda por encima del valor máximo permitido (80) por la Ordenanza de Consolidación No 5 del 28 de septiembre de 2017 del Ministerio de Salud. Los análisis se realizaron a escala de laboratorio y a partir de los resultados obtenidos se puede demostrar que la filtración con carbón activado granular es eficiente para eliminar los ácidos haloacéticos, ya que al menos el 77% de los subproductos fueron eliminados.

PALABRAS CLAVE: Carbón activado, Ácidos haloacéticos, Eliminación de subproductos de cloración.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, as águas destinadas ao consumo humano devem obedecer aos padrões de potabilidade especificados pela Portaria da Consolidação n.º 5, de 28 de setembro de 2017, do Ministério da Saúde (MS), a qual estabelece procedimentos de controle e vigilância de qualidade da água para consumo humano. Um dos procedimentos utilizados nas estações de tratamento de água (ETA) visando atender tal portaria é a desinfecção, que consiste em eliminar o risco de transmissão de doenças e inativar microrganismos patogênicos, além de controlar o odor e sabor da água, e pode ser realizada por agentes físicos ou químicos (PROSAB, 2001).

De acordo com Leão (2008), o oxidante a ser utilizado nessa etapa do tratamento de água é escolhido em função de fatores como a quantidade necessária de reagente, facilidade de operação, segurança e custo. Assim, o principal agente oxidante utilizado nas ETA é o cloro, devido ao seu baixo custo, praticidade de aplicação, residual persistente e efetividade na inativação de microrganismos patogênicos quando comparados aos demais oxidantes (LIBÂNIO, 2010).

Embora o cloro promova inúmeros benefícios no controle de patógenos, estudos demonstram que seu uso pode contribuir para a formação de subprodutos orgânicos halogenados (SOH) indesejados, como os trihalometanos (TAM) e ácidos haloacéticos (AHA), quando há matéria orgânica natural (MON) na água. A MON pode ser formada pela matéria orgânica algogênica (MOA), composta por algas e cianobactérias, e pela decomposição da vegetação terrestre e aquática. Além dos supracitados, há relatos na literatura de outros subprodutos provenientes da cloração que também são potencialmente prejudiciais à saúde humana, como os haloaldeídos (HAD), halocetonas (HK), halofenóis (HF), halopicrinas (HP) e tricloronitrometano (TCNM) (CARDADOR; SALGUERO; GALLEGU, 2015; FLORENTIN; HAUTEMANIÈRE; HARTEMANN, 2011; KIM; YU, 2005; LEGAY *et al.*, 2010; LIMA, 2014).

Segundo USEPA (2012) há poucos estudos a longo prazo relacionando os AHA ao câncer, todavia foram suficientes para comprovar a suscetibilidade do ácido dicloroacético (ADCA) e ácido tricloroacético (ATCA) na ocorrência de tumores malignos em cobaias. De acordo com Health Canada (2008), os efeitos à saúde ocasionados pela ingestão ou exposição de AHA varia de acordo com o composto. O ácido monocloroacético (AMCA) e ácido monobromoacético (AMBA), por exemplo, são improváveis de ocasionar câncer em humanos devido à falta de evidências relacionadas a carcinogenicidade. O ADCA e ATCA são considerados como possíveis carcinogênicos, devido a estudos realizados com camundongos que comprovaram a presença de tumor no fígado dos animais após os mesmos serem expostos a tais compostos. Ainda, há estudos que mostram a presença de tumores em diversos órgãos em ratos e camundongos após a exposição dos mesmos ao ácido dibromoacético (ADBA).

A metodologia mais usual para detecção e quantificação de SOH em amostras aquosas é a cromatografia gasosa (CG), a qual é reconhecida e recomendada por vários organismos relacionados com o tratamento de água, como o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e a USEPA. A metodologia normalmente é usada acoplada a detectores, como o espectrômetro de massas (EM), detector de ionização por chamas (DIC) e detector de captura eletrônica (DCE). Para a análise de SOH não voláteis como os AHA, devido a suas características ácidas e hidrofílicas, é necessária uma etapa de derivatização antes de realizar as análises através do equipamento. Ainda, para essa metodologia é necessária uma etapa de extração dos compostos, sendo os métodos de extração mais comuns aplicados na preparação de amostras de água com SOH: *Purge&Trap*, *Headspace*, microextração em fase sólida, extração em fase sólida e extração líquido-líquido (ELL) (LEITE, 2009; PAVON *et al.*, 2008; USEPA, 1995a, 1995b).

Os AHA, regulamentados no Brasil pela primeira vez pela Portaria 2.914/2011, são compostos derivados do ácido acético, em que os hidrogênios do grupo metilo podem ser substituídos por cloro e/ou bromo e iodo, acarretando na formação de espécies diferentes de AHA: ácido monocloroacético (AMCA), ácido monobromoacético (AMBA), ácido dicloroacético (ADCA), ácido dibromoacético (ADBA), ácido tricloroacético (ATCA), ácido tribromoacético (ATBA), ácido bromocloroacético (ABCA), ácido dibromocloroacético (ADBCA), ácido bromodicloroacético (ABDCA), ácido cloroiodoacético (ACIA), ácido bromoiodoacético (ABIA) e ácido diiodoacético (ADIA) (CARDADOR; SALGUERO; GALLEGOS, 2015). Eles passaram a ser regulamentados pela Portaria da Consolidação (2017) a qual estabelece que o valor máximo permitido para os ácidos haloacéticos totais na água destinada ao abastecimento público é $80 \mu\text{g.L}^{-1}$, sendo esse valor obtido pelo somatório do AMCA, AMBA, ADCA, ATCA, ABCA, ADBA, ABDCA e 2,2 - dicloropropiônico (DALAPON).

Estudos relacionados aos possíveis riscos à saúde dos seres humanos ocasionou a modificação da legislação de potabilidade de vários países, sendo incluídos alguns dos compostos como obrigatórios no processo de monitoramento nas ETA, visto que os AHA formam um grupo de substâncias de interesse para os gerenciadores das estações de tratamento de água, vigilância da qualidade da água e comunidade científica. A USEPA, por exemplo, estabelece um valor máximo permitido de $60 \mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto o Canadá permite um máximo de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ (HEALTH CANADA, 2019; USEPA, 1998).

Segundo Leão (2008), o controle de subprodutos pode ser feito a partir da remoção de seus precursores ou de sua remoção após os mesmos serem formados. A diminuição da concentração dos precursores pode ser feita através de técnicas como a clarificação, ultrafiltração, controle de precursores no manancial, resinas trocadoras de íons e uso de oxidantes alternativos como ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, entre outros. A remoção dos SOH após a formação pode ser feita por aeração, filtro de carvão ativado, biofiltração, osmose reversa ou sistemas de destilação (HEALTH CANADA, 2008; LEÃO, 2008). Alguns autores recomendam que a solução do problema seja feita a partir da aplicação de técnicas para a remoção após a formação, mesmo que inevitavelmente formados em situações específicas, como adsorção em carvão ativado (pó ou granular), aeração, agitação, membranas, entre outras (ABE *et al.*, 2014; CRINI, 2006; CUNHA, 2010; KRASNER, 2009; UYAK *et al.*, 2008).

Dentre as técnicas de remoção supracitadas, o carvão ativado tem sido cada vez mais utilizado no tratamento de água, pois elimina cor, odor e gostos indesejáveis, e remove substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas, além de ser uma alternativa eficiente a baixo custo, podendo ser implantadas em domicílios e, assim, assegurar a remoção de tais substâncias após sua formação nas redes de abastecimento (GOLIN, 2007). A eficiência do carvão ativado não está relacionada somente com sua área superficial, mas também com o volume de distribuição dos poros, o diâmetro dos poros e as propriedades químicas do mesmo (OLIVEIRA, 2014).

Meyer (1994) aborda que o uso do carvão granular ativado é uma forma eficaz para a remoção da concentração de subprodutos, porém a necessidade de regenerar o meio filtrante com frequência para garantir a eficiência é uma desvantagem. As informações fornecidas pelos fabricantes são de que o filtro deve ser substituído considerando o tempo de uso (6 meses), ou volume máximo que pode ser filtrado (3000 L), a partir do primeiro dia de uso, sugestão dada para o monitoramento dentro de domicílios.

De acordo com o estudo de Kuroda (2006), os resultados obtidos mostraram que o uso do carvão ativado granular como pós-tratamento foi bastante eficiente para assegurar a qualidade final das amostras analisadas, principalmente com relação à remoção de células de *Microcystis ssp*, que são precursoras para a formação de subprodutos como os AHA.

Ainda, é importante ressaltar que outra alternativa para o controle de SOH em águas de abastecimento é o uso de oxidantes alternativos ao usual cloro e derivados, como por exemplo, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e ultravioleta (UV). De acordo com Silva *et al.* (2011), o ozônio é uma ótima alternativa na substituição do cloro nas estações de tratamento, pois apresenta conformidade a todas as exigências da legislação; porém ele pode promover a formação de outros subprodutos diferentes dos AHA. Sanches *et al.* (2003) relatam que o ozônio já está sendo utilizado em outros países, como França, Alemanha e Estados Unidos, entretanto, para o Brasil, há falta de investimentos na área, uma vez que a implantação do oxidante é onerosa, sendo de 10 a 15 vezes maior que do cloro. Chu *et al.* (2014) opta pelo uso do UV como pré-oxidante, porém ele só possui resultados positivos quando aliado ao peróxido de hidrogênio na remoção de algumas espécies de AHA, e como não há muitos estudos sobre a utilização dessa técnica, é imprescindível o desenvolvimento de pesquisas para avaliar a técnica.

Após pesquisar o preço das velas do carvão ativado em *sites* de buscas, foi observado o preço médio de R \$10,00. A instalação da vela nos filtros caseiros, com a troca em determinada faixa de tempo (8 a 12 meses de uso), pode ser uma alternativa para a remoção dos AHA formados após a cloração. Por fim, torna-se primordial avaliar a eficiência de técnicas de baixo custo, como o carvão ativado, para a remoção dos AHA.

2 METODOLOGIA

2.1 Reagentes e materiais

De acordo com a Portaria da Consolidação (2017), o valor correspondente ao somatório do AMCA, ADCA, ATCA, AMBA, ABCA, ADBA, ABDCA e DALAPON não deve ultrapassar $80 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água destinada ao abastecimento público. Como não foi possível a aquisição de um padrão em que apenas os compostos da portaria supracitada estivessem contidos, procedeu-se a aquisição de um padrão com nove espécies de AHA em que os compostos monitorados pela portaria estivessem presentes. Foram adquiridos padrões certificados de pureza cromatográfica de AHA (AMCA, AMBA, ADCA, ADBA, ATCA, ATBA, ABCA, ADBCA e ABDCA) (4-7787, TraceCERT®) e do padrão interno 1,2,3 - tricloropropano (47669-U, TraceCERT®), ambos diluídos em éter metil terc-butilico (MTBE, *methyl tert-butyl ether*) da marca Sigma. Para a extração líquido-líquido (ELL), foram utilizados metanol (646377), MTBE (34875), também da Sigma, H₂SO₄ destilado (obtido através do destilador sub-ferroso de quartzo Kurner - *Analysentechnik*,

Rosenheim, Alemanha, para aumento de pureza), Na_2SO_4 e Cu_2O_4 (agentes secantes da fase orgânica) e NaHCO_3 .

2.2 Preparo e extração/derivatização para a curva de calibração

Os parâmetros utilizados para a validação do método são apresentados por Franco *et al.* (2019). A curva analítica é a capacidade do método de apresentar resultados diretamente proporcionais à concentração da substância analisada. A correlação entre o sinal medido e a concentração do composto pode ser expressa por uma equação da reta. De acordo com os autores, essa correlação foi maior que 0,99, respeitando as recomendações de ANVISA (2017) e INMETRO (2016). Ainda, é importante ressaltar que os erros residuais foram distribuídos aleatoriamente em torno de zero, com valores residuais padronizados inferiores a 2.

Para a determinação cromatográfica, o método utilizado foi determinado com base nas recomendações da USEPA 552.2 (USEPA, 1995b) e 552.3 (USEPA, 2003). A etapa de derivatização, efetuada por uma metilação ácida, foi necessária para transformar os ácidos carboxílicos em ésteres.

Como as concentrações originais dos padrões são elevadas, foi necessário fazer a diluição dos mesmos. As diluições do padrão combinado de AHA (200-2000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) (4-7787, TraceCERT®) foram feitas em MTBE, com as seguintes concentrações: ATCA e ADBA: 200 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; AMBA, ABCA e ABDCA: 400 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; AMCA e ADCA: 600 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; ADBCA: 1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; ATBA: 2000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, assim como do padrão interno 1,2,3 - tricloropropano (1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$).

Em balões volumétricos alongados de 50 mL, foram adicionadas alíquotas de água isenta de compostos orgânicos voláteis em concentrações distintas, que variaram de 200 a 2000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo a primeira correspondente às menores concentrações (ATCA e ADBA) e a segunda para a maior concentração (ATBA). Foram realizadas a ELL e a derivatização, para escolher a melhor sensibilidade e identificar os tempos de retenção livre de interferências dos compostos. Foi gerado o cromatograma modo TIC (*total ion current*, respostas correspondentes a todas substâncias eluídas), com as respostas da sensibilidade (intensidade) de nove espécies-alvo de AHA e do 1,2,3 - tricloropropano, além de cada modo SIR (*selected ion recording*), construído a partir do TIC, mas apenas usando fragmentos dos compostos de interesse) separadamente. As respostas obtidas para algumas espécies apresentaram interferências nessas primeiras corridas cromatográficas, também relatadas por Xie (2001), e para minimizá-las procedeu-se à destilação do H_2SO_4 .

Através de ensaios de sensibilidade, conforme estudo de Franco *et al.* (2019), foram definidos seis ($p=6$, para a curva de calibração) pontos em concentrações variadas para cada espécie de AHA em triplicata ($n=3$) para o processo de extração e derivatização, e posteriormente, elaboração da curva de calibração:

- AMCA: 6, 12, 18, 24, 30, 45 $\mu\text{g.L}^{-1}$
- AMBA: 4, 8, 12, 16, 20, 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ADCA: 6, 12, 18, 24, 30, 45 $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ATCA: 2, 4, 6, 8, 10, 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ABCA: 4, 8, 12, 16, 20, 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ADBA: 2, 6, 8, 15, 40, 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ABDCA: 4, 12, 16, 20, 80, 120 $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ADBCA: 10, 30, 40, 50, 200, 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ATBA: 20, 40, 60, 80, 100, 600 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Assim, para a extração em cada concentração e do branco ($n=10$, sem adição de concentrações de AHA), as alíquotas foram transferidas para balões volumétricos alongados de 50 mL e imediatamente foi adicionado o volume de 500 μL do padrão interno 1,2,3 - tricloropropano (através da diluição do padrão para 20 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$). Em seguida, a amostra foi acidificada com 1 mL de H_2SO_4 destilado e acrescentaram-se 2 g de CuSO_4 , 16 g de Na_2SO_4 e 3,5 mL de MTBE (resfriado) para posterior agitação por 3 minutos para ser resfriado em geladeira por 5 minutos (repouso para a separação das fases). Esse procedimento ocasiona uma reação exotérmica, então o resfriamento é muito importante para que não haja perdas dos compostos na amostra (Figura 1A).

Em seguida, para a derivatização, transferiram-se 2 mL da fase orgânica para um frasco âmbar com tampa rosqueável, no qual foi adicionado 1 mL de solução ácida de metanol 10% (utilizando-se H_2SO_4 destilado). Após fechamento, o mesmo foi mantido sob aquecimento imerso em banho de água a 50 °C por 2 horas. Depois, o frasco foi resfriado e adicionaram-se 4 mL de solução saturada de NaHCO_3 em incrementos de 1 mL e depois agitado por 3 minutos, seguido pelo mesmo tempo de repouso em *freezer*. O extrato obtido, conforme apresentado na Figura 1B, foi transferido para um frasco *vial* de 2 mL e armazenado em *freezer* (validade analítica de 14 dias); um volume de 3,5 μL foi injetado no CG-EM.

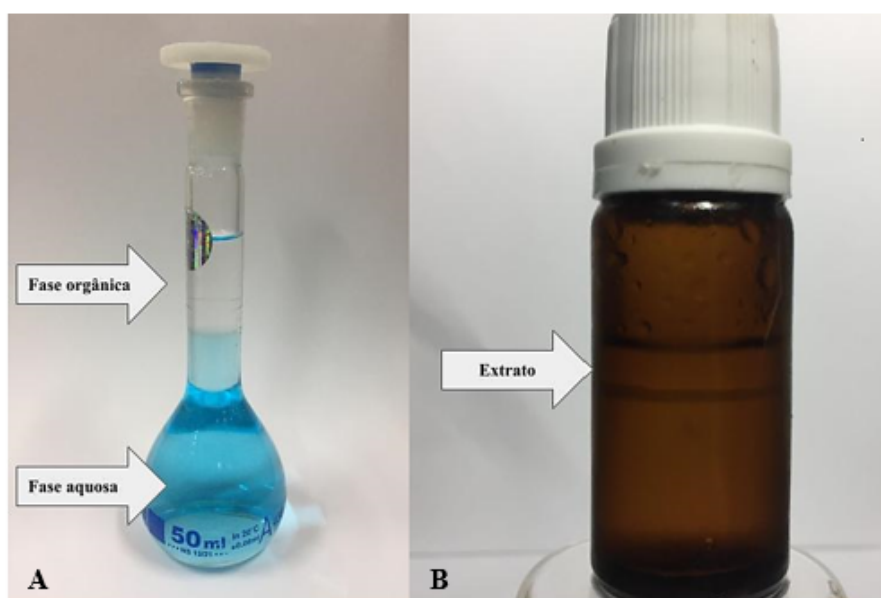


FIGURA 1.
(A) Extração dos AHA e (B) extrato obtido após a etapa de derivatização

Fonte: Os autores (2020)

2.3 Instrumentação e condições cromatográficas

Para as análises utilizou-se o CG CLARUS 680 SQ 8PerkinElmer (USA), nas seguintes condições otimizadas: volume de extrato injetado: 3,5 μL ; modo de injeção: *splitless*; temperatura do injetor: 280 °C; coluna capilar ZEBRON ZB - 5MS 30 m *length* x 0,25 mm *diameter* x 0,25 μm *film*; fase G27 – 5% fenil arileno e 95% dimetilpolisiloxano; programação do forno: 30 °C por 8 minutos, com taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ até 35 °C, seguido de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até 90 °C; acompanhado de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ até 200 °C; gás de arraste: hélio de grau de pureza 99,9995% (*Air Products*); fluxo do gás de arraste: 1,2 mL.min⁻¹ (constante). O EM foi usado no modo de impacto de elétrons (EI+) e nas seguintes condições: tempo de corte do solvente: 2,7 minutos; velocidade de aquisição: 0,5 s.scan⁻¹; modo de ionização: impacto

eletrônico 70 eV; intervalo de leitura $m.z^{-1}$: 50 a 260 u.m.a.; temperatura do *trap*: 210 °C; temperatura do *Manifold*: 70 °C; temperatura da linha de transferência: 280 °C.

2.4 Remoção de AHA por adsorção por carvão ativado granular domiciliar

Para essa etapa, foram preparadas amostras em concentrações de subprodutos que estivessem próximas ou acima do valor máximo permitido pela Portaria da Consolidação (2017). A capacidade de retenção dos AHA foi avaliada de acordo com os procedimentos detalhados a seguir.

2.5 Determinações da concentração de subprodutos antes dos ensaios

Foram preparadas amostras de 200 mL contendo concentrações de AHA obtidas a partir dos padrões certificados de pureza cromatográfica e do padrão interno especificados na subseção 2.2. Na Tabela 1 estão apresentadas as concentrações de estudo de cada espécie de AHA.

TABELA 1.
Concentrações das amostras nos ensaios de remoção de
AHA por carvão ativado granular domiciliar e agitação

AHA	Concentrações de estudo ($\mu g.L^{-1}$)	
	A	B
AMCA	6	12
AMBA	4	8
ADCA	6	12
ATCA	2	4
ABCA	4	8
ADBA	2	4
ABDCA	4	8
ADBCA	10	20
ATBA	20	40
AHA ₉	58	116

Fonte: Os autores

2.6 Determinações da concentração de subprodutos antes dos ensaios

O carvão utilizado neste estudo é também utilizado em filtros em bebedouros e purificadores de água, e tem por finalidade reter as impurezas presentes na água, reduzir concentração de cloro, odores e sabores na água. O filtro de carvão ativado que foi utilizado é da marca Líder; apresenta vida útil de 6 meses ou 3000 L, a contar do primeiro dia de uso; e deve ser conservado em local limpo, seco e sem exposição à luz solar, conforme orientações do fabricante. As amostras foram submetidas a filtração em um filtro contendo uma vela de carvão ativado granular adquirido comercialmente (suspensão por uma garra de condensador, presa a um suporte) e coletadas em recipiente âmbar para análise, conforme mostrado na Figura 2. Foi conectada uma mangueira,

junto à parte superior de um kitassato, para conexão de uma bomba a vácuo e, desta maneira, criar a pressão diferencial necessária para remover o filtrado.

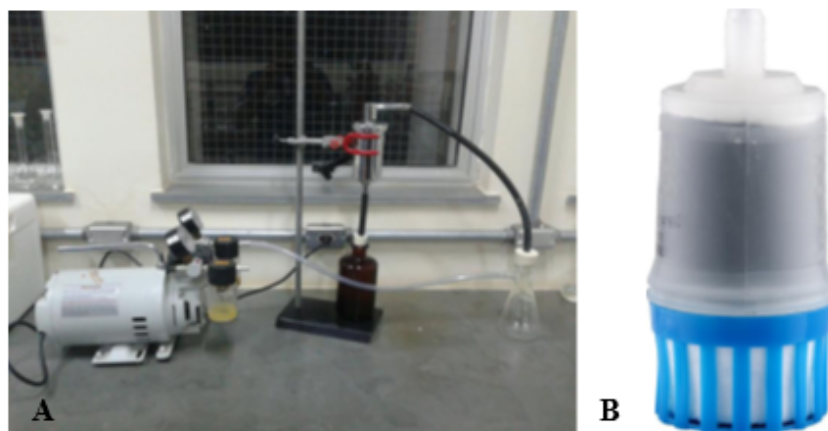


FIGURA 2.
(A) Aparato para os ensaios de adsorção por filtro de carvão ativado granular e (B) vela de carvão ativado

Fonte: Os autores (2020)

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Otimização das condições cromatográficas, precisão e limites de detecção e quantificação

Para identificação das espécies dos AHA, foram realizadas seis extrações para obter os parâmetros iniciais da rampa da corrida cromatográfica do método, e para isso utilizaram-se como referência os valores monitorados por Xie (2001). Depois de identificar a massa ($m.z^{-1}$) de cada composto, procedeu-se à otimização da rampa, através dos modos TIC e SIR, para separação de cada destes e do padrão interno 1,2,3-tricloropropano. Na Figura 3 é apresentado o cromatograma obtido no modo TIC e SIR, inclusive do padrão interno supracitado, que foi obtido por injeção a partir de uma extração nas variadas concentrações de AHA ($80-800 \mu g.L^{-1}$).

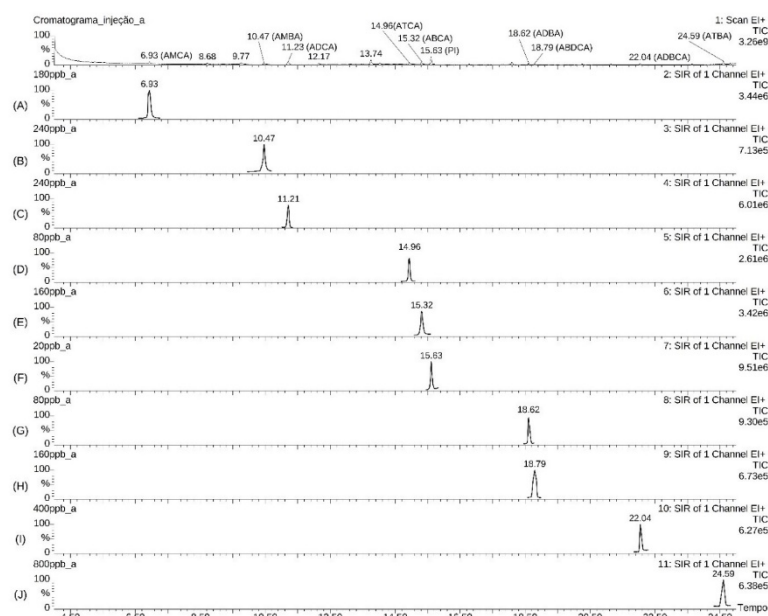


FIGURA 3.

Cromatograma nos modos TIC e SIR obtidos através da otimização da rampa dos AHA, inclusive do padrão interno 1,2,3-tricloropropano, conforme método validado por Franco *et al.* (2019)

Fonte: Os autores (2020)

Pode-se observar o primeiro composto a ser identificado foi o AMCA, com tempo de retenção de 6,93 minutos; o segundo foi o AMBA, com 10,47 minutos; o terceiro foi o ADCA, com 11,23 minutos; o quarto foi o ATCA, com 14,96 minutos; o quinto foi o ABCA, com 15,32 minutos; o sexto foi o padrão interno, com 15,63 minutos; o sétimo foi o ADBA, com 18,64 minutos; o oitavo foi o ABDCA, com 18,79 minutos; o nono foi ADBCA, com 22,04 minutos; e o último foi o ATBA, com 24,59 minutos. Essa sequência de compostos de AHA nas corridas cromatográficas pode ser explicada devido às características químicas distintas dos compostos. O AMCA foi detectado primeiro, pois apresenta menor massa molar, enquanto o ATBA foi o último a ser identificado por apresentar maior massa molar. Outras respostas que podem ser identificadas no modo TIC se devem a interações físicas com a composição da coluna, e não influencia na sensibilidade do método. A precisão do método, de acordo com Franco *et al.* (2019), foi determinada pela estimativa do desvio padrão em níveis de repetitividade e intermediária, e apresentou valores inferiores que 20%; portanto encontra-se dentro do limite aceitável.

Conforme Franco *et al.* (2019), a partir do método utilizado e de parâmetros da curva analítica foi possível obter os limites de detecção e de quantificação. O limite de detecção ($n=10$) foi calculado pela relação de 3,3 vezes do desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica, obtido por equações da reta. O limite de quantificação ($n=10$) foi determinado pela relação de 10 vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica. Assim, os autores mostraram que o método é capaz de detectar e quantificar baixas concentrações em todas as espécies. Na Tabela 2 são apresentados os limites de detecção e quantificação obtidos para cada espécie de AHA.

TABELA 2.
Limites de detecção e quantificação obtidos através
da curva analítica, conforme Franco et al. (2019)

	LIMITE DETECÇÃO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DE QUANTIFICAÇÃO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
AMCA	0,52	1,57
AMBA	0,08	0,25
ADCA	0,02	0,06
ATCA	0,04	0,14
ABCA	0,01	0,01
ADBA	0,13	0,43
ABDCA	0,11	0,33
ADBCA	0,86	1,98
ATBA	2,64	3,90

Fonte: Adaptado de Franco *et al.* (2019)

3.2 Remoção de AHA com filtro de carvão ativado domiciliar

Na Tabela 3 são apresentados os valores de concentrações obtidos de AHA, após o processo de remoção através da adsorção por carvão ativado granular, e nas Figuras 4 e 5 é apresentada a distribuição das concentrações restantes obtidas em cada amostra.

TABELA 3.
Concentrações de AHA9 obtidas após o processo de remoção por carvão ativado granular

Concentração AHA ₉	Amostra/concentração restante $\mu\text{g.L}^{-1}$							Desvio Padrão	Remoção média (%)
	1	2	3	4	5	6	7		
58 $\mu\text{g.L}^{-1}$	9,51	9,28	9,5	9,56	9,47	7,41	7,57	0,97	84,66
116 $\mu\text{g.L}^{-1}$	26,19	26,54	29,22	28,06	27,18	26,87	27,88	1,04	76,36

Fonte: Os autores (2020)

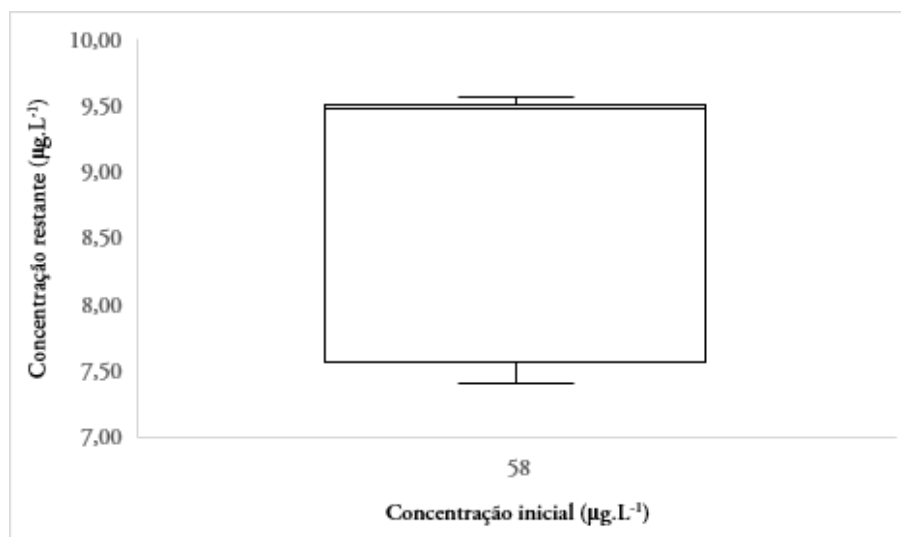


FIGURA 4.

Distribuição das concentrações restantes nas amostras com concentração inicial de 58 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Fonte: Os autores (2020)

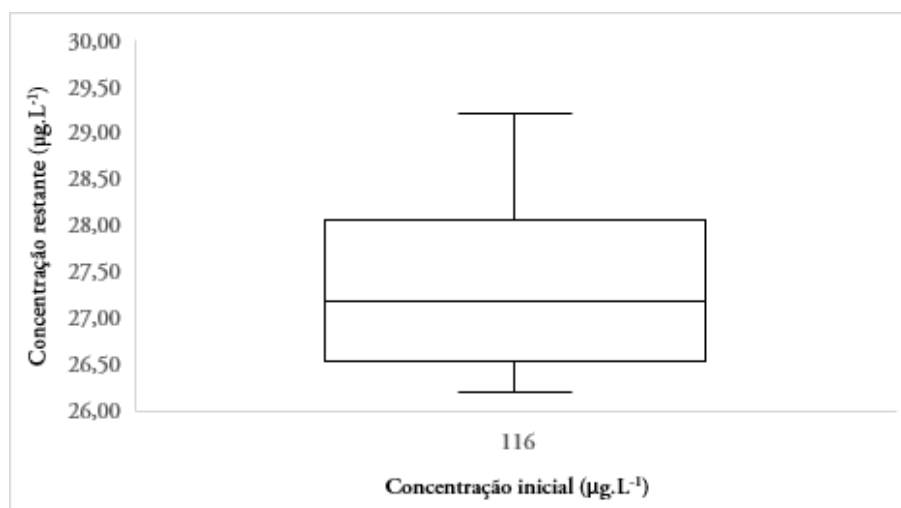


FIGURA 5.

Distribuição das concentrações restantes nas amostras com concentração inicial de 116 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Fonte: Os autores (2020)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, a remoção de AHA₉ através da adsorção por carvão ativado foi eficiente tanto para a concentração 58 $\mu\text{g.L}^{-1}$, que é o valor abaixo do permitido pela atual portaria vigente (80 $\mu\text{g.L}^{-1}$), quanto para 116 $\mu\text{g.L}^{-1}$, que é acima do valor permitido. Para o ensaio com a menor concentração, houve uma remoção máxima de cerca de 87,5% de AHA₉, enquanto que para a maior concentração, foi de 77,5%, aproximadamente. A partir da Figura 4, pode-se observar que para os ensaios com amostras contendo concentração inicial igual a 58 $\mu\text{g.L}^{-1}$, o conjunto de dados apresentou pouca variabilidade e ausência *outliers* (dados discrepantes). Como a mediana está posicionada próxima ao terceiro quartil, pode-se afirmar que até 50% dos resultados obtidos foram menores que 9,47 $\mu\text{g.L}^{-1}$, os quais apresentaram maior discrepância. Com relação a Figura 5, que apresenta os resultados das amostras contendo concentração inicial de 116 $\mu\text{g.L}^{-1}$, há maior dispersão nos dados e, assim como na Figura, não há *outliers*. A partir da posição da mediana pode-se observar que a maior variabilidade de dados encontra-se acima de 27,18 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Segundo Cunha (2010), o tipo de carvão ativado a ser utilizado é escolhido de acordo com sua aplicação, pois alguns possuem área superficial maior, atingindo maiores eficiências na remoção de subprodutos. O autor ressalta ainda a importância de se escolher adequadamente o tipo de carvão, pelo fato de alguns poderem apresentar baixa eficiência quando utilizados para a remoção de subprodutos, fazendo-se necessários estudos complementares para verificar sua viabilidade a longo prazo no ponto de consumo. Mesmo neste estudo tendo sido utilizado o carvão ativado granular, que apresenta área superficial menor quando comparado ao carvão ativado em pó, os resultados obtidos foram satisfatórios pois as amostras que apresentavam concentração inicial de $116 \mu\text{g.L}^{-1}$, acima do limite estabelecido pela Portaria da Consolidação (2017), após a filtração apresentaram redução de até 77,5%, que equivale a concentração final de $26,19 \mu\text{g.L}^{-1}$.

O sistema abordado por Kim e Kang (2008), também utilizando adsorção por carvão ativado granular em um sistema de tratamento de água, para remoção de AHA. (AMCA, AMBA, ADCA, ADBA e ATCA), apresentou reduções significativas (maiores que 99%) nos primeiros três meses de operação do sistema. Porém, após 3 meses e meio de funcionamento foi observado um aumento na concentração desses subprodutos nos efluentes que eram filtrados com carvão ativado granular, mostrando que a capacidade de adsorção do carvão diminuiu com o tempo. Diante disso, o carvão ativado granular deste estudo, que é comumente utilizado como filtros para bebedouros e purificadores de água, se apresenta como solução eficiente e de baixo custo (preço médio de R\$10,00), para remoção dos subprodutos quando esse sistema, ao ser utilizado em ETA, não apresentar mais a eficiência inicial.

Silva *et al.* (2012) utilizaram o filtro de carvão ativado granular para analisar a remoção de AHA₉ em ETA, os quais foram formados a partir da cloração de amostras contendo cianobactérias. Para uma cloração com tempo de contato de 24 horas, após a filtração através do carvão ativado granular a amostra apresentou concentração de AHA máxima de $27,01 \mu\text{g.L}^{-1}$. Apesar de o valor obtido já estar em conformidade com o estabelecido pela atual portaria, o uso do filtro de carvão ativado granular domiciliar, utilizado nas análises deste estudo, torna-se importante visto que pode ocorrer a formação desses subprodutos, os quais podem estar relacionados a cânceres, ao longo da rede de abastecimento.

O estudo de Franquini (2010) analisa a remoção de subprodutos com carvão ativado em pó e apresenta uma estimativa de custo para aplicação deste recurso nos sistemas de tratamento de água. De acordo com o autor, o custo para tratar 1 m^3 de água é R\$0,50 e para um ETA que opere, por exemplo, com uma vazão nominal de $3 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e 100 mg.L^{-1} do carvão, haveria um custo de R\$129.600,00 por dia para remoção de TAM, e R\$4.017.600,00 por mês, considerando 31 dias, fazendo com que o processo de tratamento se torne mais oneroso. Por outro lado, o filtro de carvão ativado granular domiciliar utilizado no presente estudo custa em média R\$10,00 e apresenta vida útil de 6 meses ou 3000 L, além de ter se mostrado eficiente para remoção de AHA e, segundo Boneberg (2013), também apresenta elevada eficiência na remoção de TAM. Ainda, o uso deste filtro domiciliar pode auxiliar na remoção de subprodutos que se formem ao longo da rede de distribuição.

Outros estudos realizados para remoção de subprodutos da cloração, como o de Uyak *et al.* (2008), a partir da filtração com membrana e nanofiltração, não apresentaram eficiência na remoção dos AHA pois os mesmos não são compostos voláteis. Demonstrando que para tais subprodutos, o sistema que se apresenta maior eficiência de remoção é o de adsorção por carvão ativado.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso do filtro de carvão ativado granular se mostrou eficiente na remoção de AHA., visto que em todos os ensaios a concentração final foi menor que o estabelecido pela Portaria da Consolidação (2017), que é de $80 \mu\text{g.L}^{-1}$. Entretanto, é importante ressaltar a necessidade de se fazer a análise com amostras extraídas da rede de abastecimento para analisar se demais compostos presentes na água influenciam na remoção dos AHA

pelo filtro de carvão. O método utilizado para identificar e quantificar os compostos em questão se mostrou simples e eficiente, se apresentando como alternativa a métodos mais onerosos, como a cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura eletrônica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CNPq), as bolsas de iniciação científica vinculadas à pesquisa; e à Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ABE, S. A. L. *et al.* Avaliação do processo de microfiltração quanto à remoção de matéria orgânica natural (mon) com a finalidade de minimizar a formação dos Trihalometanos. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 10., 2014, Universidade Severino Sombra, Vassouras, RS.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 166, de 24 de julho de 2017.** Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Brasília, 2017.
- BONEBERG, D. G. **Remoção de compostos orgânicos da água do rio Uberabinha por filtração em carvão ativado reciclado.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria da Consolidação n.º 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da União**, 28 set. 2017.
- CARDADOR, M. J.; SALGUERO, J. F.; GALLEGU, M. Simultaneous quantification of trihalomethanes and haloacetic acids in cheese by on-line static headspace gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1408, p. 22-29, 2015.
- CHU, W. *et al.* Impact of UV/H₂O₂ Pre-Oxidation on the Formation of Haloacetamides and Other Nitrogenous Disinfection Byproducts during Chlorination. **Revista Environmental Science e technology**, p. 48, 2014.
- CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresour. technol.**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.
- CUNHA, G. C. **Avaliação da potencialidade da humina na adsorção/dessorção dos Trihalometanos.** 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2010.
- FLORENTIN, A.; HAUTEMANIÈRE, A.; HARTEMANN, P. Health effects of disinfection by-products in chlorinated swimming pools. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 461-469, 2011.
- FRANCO, E. S. **Avaliação da formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos decorrentes da cloração de águas de abastecimento contendo cianobactérias.** 2018. 244 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- FRANCO, E. S. *et al.* A simple liquid-liquid extraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of haloacetic acids in environmental samples: Application in water with *Microcystis aeruginosa* cells. **Microchemical Journal**, v. 150, p. 104088, 2019.
- FRANQUINI, P. E. **Estudo de formação e remoção de subprodutos da desinfecção, em águas de abastecimento com ácidos húmicos tratadas com cloro.** 2010. 181 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** 2007. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

- HEALTH CANADA. **Guidelines for Canadian drinking water quality: Summary table.** Ottawa, Ontario: Health Canada, 2019. 26 p. (Water, Air and Climate Change Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch).
- HEALTH CANADA. **Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline Technical Document: Haloacetic acids.** Ottawa, Ontario: Health Canada, 2008. 90 p. (Water, Air and Climate Change Bureau, Healthy Environments and Consumer Safety Branch).
- INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia. **Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos.** DOQ-CGCRE-008, 2016.
- KIM, H-C; YU, M-J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. **Water Research**, v. 39, p. 4779-4789, 2005.
- KIM, J.; KANG, B. DBPs removal in GAC filter-adsorber. **Water Research**, 42, v. 1-2, p.145 -152, 2008.
- KRASNER, S. W. The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 367, n. 1904, p. 4077-4095, 2009.
- KURODA, K. E. **Remoção de células e subprodutos de microscystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção.** 2006. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, 2006.
- LEÃO, V. G. **Água Tratada: Formação de Trihalometanos pelo uso de cloro e os riscos potenciais à saúde pública em cidades da mesorregião do leste rondoniense.** 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- LEGAY, C. *et al.* Estimation of chlorination by-products presence in drinking water in epidemiological studies on adverse reproductive outcomes: A review. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 456-472, 2010.
- LEITE, R. W. **Validação de um método de extração gás-líquido "headspace" acoplado a um CG-EM para determinação de THM em água potável da região de Maringá.** 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água.** 3. ed. Campinas: Editora Átomo, 2010. v. 1, 444 p.
- LIMA, G. M. **Desenvolvimento de correlação da formação de ácidos haloacéticos em água contendo substância húmica oxidada com cloro.** 2014. 109f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2014.
- MEYER, S. T. O Uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno de Saúde Pública**, v. 10, n. 1, p. 99-110, 1994.
- OLIVEIRA, L. R. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado.** 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.
- PAVON, J. L. P. *et al.* Determination of trihalomethanes in water samples: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 629, n. 1-2, p. 6-23, 2008.
- PROSAB. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico. **Métodos alternativos de desinfecção da água.** 1. ed. São Carlos: Rima artes e textos, 2001. 149 p.
- SANCHES, S. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento da água. **Revista Química Nova na Escola**, n. 17, maio 2003.
- SILVA, B. S. *et al.* Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciência Agrárias**, v. 32, n. 2, p. 659-682, abr./jun. 2011.
- SILVA, G. G. *et al.* Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 1, jan./mar. 2012, p. 71-80.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories.** Washington, DC: USEPA, 2012. 20 p.

- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection.** Ohio: USEPA, 1995a. 61 p.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 552.2. Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection.** Washington, DC, Ohio: USEPA, 1995b. 32 p.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 552.3 -Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection.** Washington, DC: USEPA, 2003. 55 p.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Regulation: Disinfectants and Disinfection Byproducts.** Washington, DC: USEPA, 1998. 87 p.
- UYAK, V. *et al.* Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes. **J. Hazard Mater**, v. 152, p. 789-794. 2008.
- XIE, Y. Analyzing Haloacetic Acids Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Water Research**, v. 35, n. 6, p. 1599-1602, 2001.

NOTAS

NOTA DE TÍTULO: O conteúdo deste artigo é fruto da Tese de Doutorado intitulada “Avaliação da formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos decorrentes da cloração de águas de abastecimento contendo cianobactérias”, defendida no Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, em março de 2018.

INFORMACIÓN ADICIONAL

COMO CITAR (ABNT): FRANCO, E. S. *et al.* Estudo de caso da eficiência do filtro de carvão ativado granular para remoção de ácidos haloacéticos em amostras sintéticas. *Vértices (Campos dos Goitacazes)*, v. 23, n. 2, p. 590-607, 2021. DOI: <https://doi.org/10.19180/1809-2667.v23n22021p590-607>. Disponível em: <http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/vertices/article/view/14002>.

COMO CITAR (APA): Franco, E. S., Camargo, J. A., Hirle, N. P. & Marques, I. C. (2021). Estudo de caso da eficiência do filtro de carvão ativado granular para remoção de ácidos haloacéticos em amostras sintéticas. *Vértices (Campos dos Goitacazes)*, 23(2), 590-607. <https://doi.org/10.19180/1809-2667.v23n22021p590-607>