



I-033 – ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR NA REMOÇÃO DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA SUPERFICIAL

Idivaldo Divino Alves Rosa

Mestrando, Tecnologia Ambiental Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato⁽¹⁾

Engenheira Química, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Ângela Di Bernardo Dantas

Engenheira Civil, Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP) Ribeirão Preto-SP.

Luiz Di Bernardo

Prof. Titular departamento Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).

Aline Villerá Silveira

Aluna de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Química da UNAERP

Endereço⁽¹⁾: Rua Argeu Fuliotto, 419 Ribeirânia -Ribeirão Preto -SP CEP: 14096-520 Tel.: (16) 3603 6718. e-mail: cpaschoa@unaerp ou lrh@unaerp.br

RESUMO

O rio Pardo é afluente do rio Grande, classificado pela Resolução n.º 357/05 do CONAMA como classe II, tem extensão de 550 km e sua bacia hidrográfica abrange 39 municípios que enfrentam problemas de poluição com a agricultura, a agroindústria e o lançamento de esgotos. Atualmente o município de Ribeirão Preto, SP, possui 600 mil habitantes que utilizam o aquífero Guarani em 100% do abastecimento de água potável. A localização do município em zona de recarga associada à intensiva cultura de cana-de-açúcar, com o uso de diversos agroquímicos tais como os herbicidas diuron e hexazinona e a exploração desenfreada do aquífero Guarani para usos diversos levam a uma preocupação quanto à preservação da qualidade e da quantidade desse aquífero. Tendo em vista a preservação da importante reserva de água doce subterrânea, futuramente Ribeirão Preto poderá utilizar as águas do rio Pardo como manancial de abastecimento. Para viabilizar a potabilização das águas do rio Pardo, faz-se necessário a realização de estudos sobre técnicas adequadas de tratamento para a remoção de possíveis microcontaminantes (diuron e hexazinona). Para a realização da presente pesquisa, foi efetuado um monitoramento da qualidade da água do rio Pardo durante 12 meses, com base nos resultados obtidos, preparou-se uma água sintética com adição de argila e dos contaminantes diuron e hexazinona. Em seguida foram realizados ensaios em reatores estáticos do tipo jarreste simulando a tecnologia de tratamento por ciclo completo: coagulação com sulfato de alumínio líquido comercial; floculação; sedimentação e desinfecção. Definidas as condições de tratabilidade, a água em estudo foi submetida ao tratamento em ciclo completo sem carvão ativado granular (CAG) e em um segundo ensaio foi incluído a tecnologia de adsorção em CAG antes da desinfecção. Em cada fase do processo, foram recolhidas alíquotas para a verificação da eficiência de remoção dos herbicidas em estudo, para tal foi utilizada técnica de cromatografia a gás com uso de detector de nitrogênio e fósforo. Nas condições de realização dos experimentos, a inclusão da tecnologia de adsorção em CAG foi eficiente na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona.

PALAVRAS-CHAVE: agroquímicos, adsorção, carvão ativado granular, rio Pardo

INTRODUÇÃO

O abastecimento de água da cidade de Ribeirão Preto, SP, atualmente é realizado pelo Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto (DAERP), onde 100% da população é abastecida de água subterrânea proveniente do aquífero Guarani.



A crescente demanda de água subterrânea e conseqüente rebaixamento dos níveis estáticos e dinâmicos do aquífero têm preocupado o DAERP. Além disso, há a presença de possíveis microcontaminantes que podem afetar a qualidade da água.

Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de estratégias para viabilizar o abastecimento da cidade através de uma futura captação em mananciais de superfície, o que provavelmente seria o rio Pardo, classificado pela Resolução nº 357/05 CONAMA, como classe II. A sua Bacia Hidrográfica abrange 39 municípios e enfrenta problemas de poluição com a intensiva cultura canavieira, agroindústria e lançamento de esgotos de diversas cidades, inclusive de Ribeirão Preto, que, segundo Bonadio (2005), possui 84% de esgoto tratado.

Ribeirão Preto é a 9ª (nona) maior cidade em população do Estado de São Paulo, com 559.650 habitantes (IBGE, 2006). A atividade econômica do município é pujante e diversificada destacando-se um dos principais pólos de geração tecnológica do país. Isto se deve à lavoura canavieira, à fertilidade da terra e à diversidade de cultura: soja, amendoim, laranja, feijão, manga, limão e abóbora. A região é a maior produtora mundial de açúcar e álcool, comportando 21 usinas que utilizam agroquímicos no cultivo da cana-de-açúcar, que são os herbicidas constituídos de misturas contendo principalmente diuron e hexazinona.

No Brasil e em outros Países muitas estações de tratamento de água (ETA) têm deparado com a presença de compostos orgânicos e xenobióticos (pesticidas e solventes), exigindo tecnologia eficiente para auferir os padrões de potabilidade. Além disso, órgãos governamentais de vigilância sanitária determinam novos parâmetros e ajustes exigindo maior rigor na qualidade da água de abastecimento público.

O carvão ativado granular (CAG) com suas propriedades físicas e químicas é considerado um adsorvente universal muito utilizado na adsorção de cloro e compostos orgânicos no tratamento de água, é uma alternativa tecnológica eficiente na remoção de agrotóxicos.

Nos estudos que envolvem um sistema de tratamento de água para o abastecimento público, torna-se necessário a realização de ensaios preliminares em sistemas pilotos determinando parâmetros a serem aplicados na prática.

Neste trabalho baseou-se na qualidade da água do rio Pardo, obtida por um monitoramento de 12 meses e preparou-se uma água sintética contaminada com diuron e hexazinona. Foram realizados ensaios de tratabilidade de ciclo completo em equipamento de reatores estáticos do tipo Jarteste com adsorção em CAG. O objetivo foi avaliar a remoção de um herbicida comercial (diuron 46,8% p/p e hexazinona 13,2% p/p) de água uma sinteticamente preparada através da tecnologia em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular (CAG).

MATERIAIS E MÉTODO

Na metodologia empregada para a realização da presente pesquisa foi efetuado um monitoramento da qualidade da água do rio Pardo, SP, pelo período de 1 ano. Com vistas à tratabilidade, foram monitorados os seguintes parâmetros: pH; condutividade; cor real e aparente; turbidez; alcalinidade total; sólidos totais dissolvidos; ferro; manganês (APHA, *et al.*, 1998); diuron e hexazinona (USEPA 1995).

Devido às dificuldades de manutenção da qualidade da água do rio em reservatório durante os ensaios, optou-se por utilizar água de poço sinteticamente preparada com adição argila até obtenção de turbidez típica baseada nos resultados do monitoramento. A concentração do herbicida comercial utilizado na contaminação foi de 50 mg/L considerando informações do fabricante em que a toxicidade em organismos do gênero *Hyphessobrycon callistus* onde, a CL₅₀ (96 h) é de 46,15 mg/L.

Foram realizados ensaios de tratabilidade em bancada simulando a tecnologia de ciclo completo com a inclusão da tecnologia de adsorção carvão ativado granular após filtração em areia de visando à remoção dos microcontaminantes em estudo, um herbicida comercial, contendo no seu princípio ativo os compostos diuron e hexazinona.

O carvão ativado granular utilizado na etapa de adsorção dos microcontaminantes foi escolhido com base em estudos realizados em cinco amostras de CAG, oriundos de diversas matérias primas, PIZA (2008). Com base nos melhores resultados obtidos na adsorção dos compostos em estudo, foi selecionado o CAG de babaçu,



com especificação 20x50 mesh (%), área específica BET-N2 118,639m²/g, número de iodo 1028,80mg/g; índice de azul de metileno 170.

A quantificação dos microcontaminantes diuron e hexazinona, foi realizada com a metodologia recomendada pela USEPA 507-2.1 (1995), sendo uma técnica analítica de cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG DNP), utilizou-se um cromatógrafo a gás da marca Varian, modelo 3800. As condições analíticas otimizadas foram: temperatura do injetor de 250°C e detector de 300°C, corrente da pérola: 3.300 A, coluna capilar VF-5ms de 30m x 0,25mm x ID 0,25mm, o gás de arraste foi o nitrogênio com 19 psi, rampa de aquecimento com 120°C por 1 minuto, aquecimento a 180°C na razão de 6°C por minuto, aquecimento a 300°C na razão de 15°C por minuto durante 2,5 minutos. A extração das amostras foi realizada pela técnica da fase sólida com cartuchos do tipo C18 e a eluição com metanol.

Preliminarmente foram realizados ensaios em jarreste para construção de quatro diagramas de coagulação utilizando-se o sulfato de alumínio líquido comercial para remoção de cor aparente e de turbidez em duas velocidades de sedimentação. Para variação do pH de coagulação foi usado como alcalinizante o hidróxido de sódio. As seguintes condições foram fixadas: mistura rápida (T_{mr} = 10 s e G_{mr} = 1000 s⁻¹); floculação (T_f = 20 min e G_f = 25 s⁻¹); sedimentação (V_{s1} = 3,0 cm/min e V_{s2} = 1,5 cm/min). Os parâmetros de controle foram: pH de coagulação, cor aparente e turbidez do sobrenadante.

Com base nos resultados obtidos foi selecionado 1 ponto do diagrama (pH x dosagem de coagulante), no qual se obteve boas eficiências na remoção de turbidez e cor aparente (DI BERNARDO *et al*, 2005).

Com estes resultados realizou-se ensaios de ciclo completo onde foram coletadas amostras entre as diversas etapas do tratamento (bruta, decantada, filtrada em areia e adsorvida em CAG, pós clorada após 30 min e 24h) para avaliar a remoção dos compostos diuron e hexazinona. Na etapa de filtração foi utilizado um conjunto de filtros de laboratório acoplados ao Jarreste, a areia utilizada foi classificada na granulometria tipo 1 de 0,30 a 0,59 mm, D₁₀ de 0,42 mm e D₉₀ de 0,60 mm. A adsorção em CAG foi realizada em um conjunto de colunas acopladas ao jarreste logo após os filtros de areia. Foi preparada uma suspensão de carvão ativado granular de babaçu e previamente submetido ao vácuo para expulsar o ar preso nos poros. A coluna com 40 cm de altura e 2 cm de diâmetro foi preenchida com CAG molhado até atingir 15 cm, tendo o cuidado de não deixar ar no interior do leito.

Os parâmetros de controle foram: Água coagulada: pH de coagulação; Água decantada: turbidez, cor aparente, absorvância a 254 nm, diuron e hexazinona; Água filtrada: turbidez, cor aparente, absorvância a 254 nm, ferro, manganês, alumínio, diuron e hexazinona; Água pós-clorada: 30 minutos: turbidez, cor aparente e real, absorvância a 254 nm, cloro residual, diuron, hexazinona; 24 horas: turbidez, cor aparente e real, absorvância a 254 nm, cloro residual, diuron, hexazinona.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A qualidade da água do Rio Pardo durante o período monitorado apresentou-se em conformidade com os padrões estabelecidos pelo CONAMA 357/2005 para rios da Classe II. No período monitorado, em algumas amostras foram identificados e quantificados os compostos diuron e hexazinona (microcontaminantes em estudo). O maior valor encontrado foi de diuron 69,64 µg/L em uma amostra do mês de julho/2007, enquanto que a presença de hexazinona foi detectada em menor quantidade, o maior valor mensurado de 6,22 µg/L no mês de dezembro/2007.

Resultados dos ensaios de coagulação

Para os ensaios de tratabilidade com velocidade de sedimentação de 3,0 cm/min, os menores valores de turbidez remanescente, foram obtidos na região compreendida entre pH 6,6 a 6,9, com respectiva dosagem de coagulante entre 35 a 45 mg/L de sulfato de alumínio e turbidez remanescente <4 uT. Para a velocidade de sedimentação de 1,5 cm/min a região compreendida entre os valores de pH de 6,6 a 6,9, apresentou dosagem de coagulante entre 35 a 45 mg/L de sulfato de alumínio, teve os valores de turbidez remanescente entre 2,32 uT a 2,61 uT.

Resultado dos ensaios de ciclo completo

O valor da concentração do hexazinona na água filtrada em CAG foi de 0,0107 mg/L, após os 30 minutos de cloração as análises apontam para uma redução de aproximadamente 79%, e após as 24 horas atingiu valores abaixo do limite de detecção do método (<0,001 mg/L).

Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os resultados graficamente com os valores de concentração de diuron e hexazinona no decorrer dos ensaios em ciclo completo sem e com CAG.

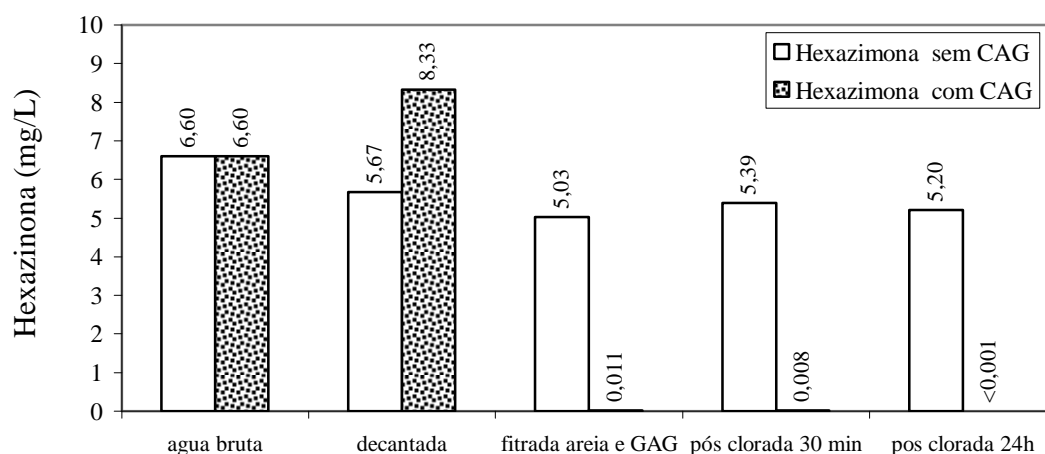


Figura 1: Concentração de hexazinona nos ensaios de ciclo completo sem e com CAG.

A concentração de diuron na água filtrada, ainda, sem passar pela coluna de adsorção de CAG foi de 25,17 mg/L, após adsorção em CAG passou para 0,011 mg/L, e após os 30 minutos, e as 24 horas, a concentração atingiu valor menor que o limite de detecção do método, 0,01 mg/L.

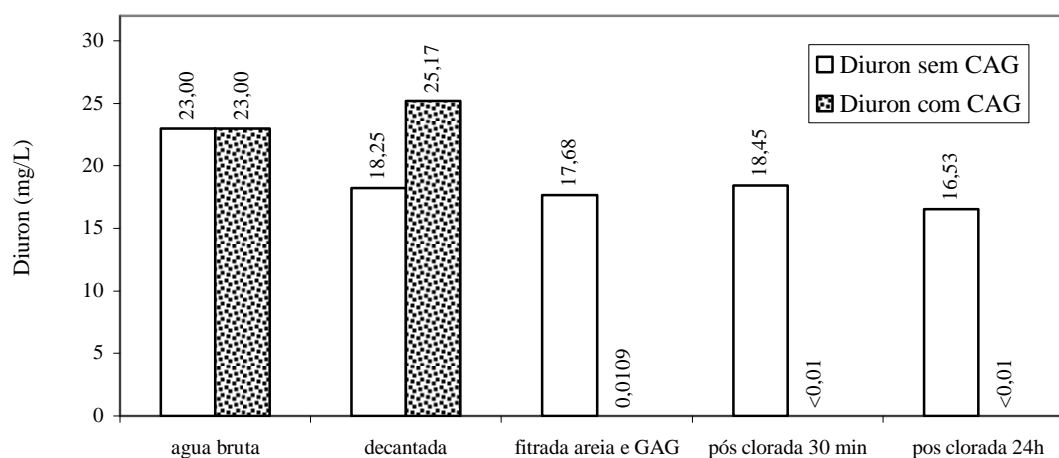


Figura 2: Concentração de diuron nos ensaios de ciclo completo sem e com CAG.

A presença do cloro residual pode ter provocado uma possível oxidação na quantidade remanecente de hexazinona e diuron após adsorção.



CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nas análises dos resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que:

- Os compostos diuron e hexazinona foram observados em algumas amostras, mostrando que é realmente um microcontaminante presente nesse corpo de água superficial, uma consequência do uso na cultura de cana-de-açúcar;
- O coagulante sulfato de alumínio apresentou bom desempenho sobre a água de estudo, com remoção de turbidez e cor aparente;
- O procedimento empregado de tecnologia de tratamento por ciclo completo, sem a inclusão da técnica de adsorção em CAG não foi eficiente na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona;
- O uso da tecnologia de tratamento de água em ciclo completo associada à técnica de adsorção em CAG mostrou-se eficiente na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona, obedecendo ao padrão de potabilidade recomendado no Canadá, com VMP de 150 µg/L para o diuron e na Austrália com a concentração máxima aceitável de 300 µg/L para hexazinona.
- Devido ao uso intensivo de herbicidas na cultura da cana de açúcar, sugere-se que na próxima revisão dos padrões de potabilidade do Brasil, sejam incluídos nos padrões os compostos diuron e hexazinona;
- Realizar pesquisas com concentrações menores e maiores dos herbicidas diuron e hexazinona, fazer uso de outros coagulantes, para verificar a eficiência do tratamento em ciclo completo sem CAG e com CAG na remoção dos herbicidas;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition, Washington, USA. 1998.
2. BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Portaria MS n.º 518 de 25/03/2004, Brasília, Editora do Ministério.
3. BONADIO, S. L. Avaliação da Qualidade das Águas do Rio Pardo no Trecho Situado entre o Clube de Regatas de Ribeirão Preto e a Ponte da Rodovia Vicinal Pontal/Candia. Dissertação de mestrado UNAERP Ribeirão Preto SP. 2005.
4. DI BERNARDO, L; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. Ed. Rima, 2ª ed. São Carlos, SP. p. 1510 – 1535. 2005.
5. U. S. Environmental Protection Agency. Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in water by gás chromatography with a nitrogen-phosphorus detector. Method 507 Revision 2.1. Ohio USA. 1995.
6. PIZA, A.V.T. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona. Dissertação (mestrado) Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, 103f 2008