



## I-062 – ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO NA REMOÇÃO DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA SUPERFICIAL

**Ricardo de Jesus Ribeiro Faleiros**

Licenciado em Química pela Fundação Educacional de Barretos. Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Professor da Rede Pública (Estado de São Paulo) e Particular.

**Angela Di Bernardo Dantas<sup>(1)</sup>**

Engenheira Civil com Mestrado, Doutorado e Pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato**

Engenheira Química com Mestrado e Doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Professora da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Thais de Paula Silveira Mello**

Estudante de Engenharia Química da Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

**Luiz Di Bernardo**

Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Costáble Romano, 2.201 Ribeirânea - Ribeirão Preto- Unaerp/Bloco D Laboratório de Recursos Hídricos – SP CEP: 14096-520 Tel: (16) 3603 6718 (16) 9761 0983 - e-mail: [angeladb@terra.com.br](mailto:angeladb@terra.com.br)

### RESUMO

O Rio Pardo, principal manancial da região nordeste do Estado de São Paulo, passa pelo maior pólo sucro-alcooleiro do mundo e fica vulnerável à contaminação com os agrotóxicos utilizados nas plantações de cana-de-açúcar, como os herbicidas diuron e hexazinona. Visando a solução de possíveis problemas relacionados à contaminação com estes microcontaminantes, objetivou-se neste trabalho avaliar a eficácia da remoção destes herbicidas em água utilizando-se jarrete e filtros de laboratório, por meio da adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) e tratamento em ciclo completo. A água de estudo foi preparada com características semelhantes às do Rio Pardo e contaminada com 50 mg/L de um produto comercial, composto de diuron e de hexazinona. Verificou-se que o tratamento em ciclo completo removeu os herbicidas somente quando foi feito o uso do carvão ativado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Rio Pardo, diuron, hexazinona, carvão ativado pulverizado (CAP), adsorção, microcontaminantes.

### INTRODUÇÃO

O cultivo da cana-de-açúcar exige a utilização de agrotóxicos, como a ametrina, diuron, tebutiuron e hexazinona, que, por exibirem alto potencial de lixiviação, oferecem risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (JACOMINI, 2006). Dados do Instituto de Economia Agrícola (IEA, 2007) demonstram uma crescente utilização de agrotóxicos na cultura de cana-de-açúcar, principalmente de hexazinona e diuron.

Segundo Armas *et al.* (2007), os pesticidas são os produtos mais amplamente encontrados em águas superficiais e subterrâneas no mundo, em função da grande quantidade utilizada em áreas agrícolas e urbanas. A grande variedade de moléculas com distintas propriedades confere a esses produtos diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico carcinogênico, mutagênico, teratogênico ou algum efeito endócrino aos diversos organismos não-alvos, como o homem.

A Portaria 518 (Brasil, 2004) não faz menção aos herbicidas diuron e hexazinona. Existem algumas normas internacionais que limitam a concentração máxima destes herbicidas na água tratada, como por exemplo, a



canadense, com concentração máxima de diuron de 150 µg/L e a australiana, com concentração máxima de hexazinona de 300 µg/L (HAMILTON *et al.*, 2003).

A adsorção em carvão ativado é uma das tecnologias usadas com sucesso na remoção de compostos orgânicos (agrotóxicos, cianotoxinas, fármacos, etc), conforme estudos realizados por Miltner *et al.* (1989), Najm *et al.* (1991), Petrie *et al.* (1993), Coelho e Vazzoler (2005), Kuroda *et al.* (2005), Veras e Brandão (2007), Silva *et al.* (2007), Piza (2008) e Rueda (2008)). Miltner *et al.* (1989) avaliaram a eficiência do tratamento convencional (em ciclo completo) de três Estações de Tratamento de Água nos EUA na remoção de vários agrotóxicos (atrazina, metaclor, carbofuran, simazina, linuron, etc). Os autores observaram baixas porcentagens de remoção (da ordem de 1 a 11%) destes microcontaminantes no tratamento em ciclo completo e sugeriram o uso do carvão ativado pulverizado ou granular. Piza (2008) caracterizou e estudou a eficiência de adsorção de vários CAP e CAG de diferentes matérias-primas e fabricantes na remoção de diuron e hexazinona de águas contaminadas e concluiu que o CAP e o CAG de Babaçu foram os mais eficientes.

Di Bernardo e Dantas (2005) e Shwarzenbach *et al.* (2006) mencionam que várias tecnologias têm sido usadas para remoção de microcontaminantes na presença de matrizes orgânicas e inorgânicas na água, destacando-se a oxidação química, a adsorção, a sedimentação e a filtração. O grande desafio do tratamento de água, na opinião dos autores, é o projeto de unidades de tratamento capazes de remover diversos microcontaminantes com características químicas diferentes, possivelmente presentes concomitantemente nas águas.

O Rio Pardo, principal manancial da região nordeste do Estado de São Paulo, passa pelo maior pólo sucroalcooleiro do mundo, na região de Ribeirão Preto e está vulnerável à contaminação com os agrotóxicos utilizados nas plantações de cana-de-açúcar, como o diuron e a hexazinona. Neste contexto, na presente pesquisa foi avaliada uma técnica de tratamento de água com uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. Adicionalmente, foi realizado o monitoramento da qualidade da água do Rio Pardo para verificação da ocorrência da contaminação com estes herbicidas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Cromatografia

Os herbicidas diuron e hexazinona foram quantificados pela técnica analítica de cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG – NDP); a metodologia foi adaptada de USEPA 507 (1995). Foi utilizado cromatógrafo Varian modelo 3800 X.

### Preparação da água de estudo

A água sintética, com características similares às do Rio Pardo (turbidez e cor aparente), foi contaminada com produto comercial, composto pelos herbicidas diuron (46,8% massa/massa) e hexazinona (13,2% massa/massa), na concentração de 50 mg/L. Essa concentração do produto comercial foi fixada com base nos resultados dos bioensaios em ratos realizados por Trimailovas *et al.* (2008).

### Série I: Ensaios para construção dos diagramas de coagulação

Foram feitos 7 ensaios em jarrete para o sulfato de alumínio objetivando a remoção de cor aparente e de turbidez para duas velocidades de sedimentação. Para variação do pH de coagulação foi usado como alcalinizante o hidróxido de sódio. Nos ensaios foram utilizadas as seguintes condições: mistura rápida ( $T_{mr} = 10$  s e  $G_{mr} = 1000$  s<sup>-1</sup>); floculação ( $T_f = 20$  min e  $G_f = 25$  s<sup>-1</sup>); sedimentação ( $V_{s1} = 3,0$  cm/min e  $V_{s2} = 1,5$  cm/min). Parâmetros de controle: pH de coagulação, cor aparente e turbidez do sobrenadante. Selecionou-se 1 ponto (pH x dosagem de coagulante), baseado nos resultados de remoção de cor aparente e turbidez.

### Série II – Ensaio em Ciclo Completo sem CAP (Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração)

Neste ensaio foi verificado se o tratamento em ciclo completo era suficiente para a remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. Condições do ensaio: 6 jarros idênticos nas condições de coagulação definidas na Série I; mistura rápida ( $T_{mr} = 10$  s e  $G_{mr} = 1000$  s<sup>-1</sup>); floculação ( $T_f = 20$  min e  $G_f = 25$  s<sup>-1</sup>); sedimentação ( $V_{s2} = 1,5$  cm/min); filtração em FLA com areia tipo 1 ( $G = 100$  s<sup>-1</sup>); coleta da água filtrada a partir de 20 min com taxa 60 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.d. Os parâmetros de controle foram a concentração de carbono orgânico total (COT), absorbância a 254 nm e as concentrações de diuron e hexazinona da água filtrada.



### Série III – Ensaio em Ciclo Completo com CAP (Adsorção em CAP, Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração)

O CAP de Babaçu utilizado neste estudo foi pesquisado e caracterizado por PIZA (2008). Algumas das características deste CAP são: Número de Iodo = 940mg/g, Índice de Azul de Metileno = 120 mL/g e área específica BET 134,2 m<sup>2</sup>/g. Várias concentrações do CAP foram empregadas antecedendo a coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, na remoção de diuron e de hexazinona. A dosagem de coagulante e o pH de coagulação foram definidos na Série I. Características desse ensaio: adsorção ( $T_{ad} = 30$  min,  $G_{ox} = 100 \text{ s}^{-1}$ ); mistura rápida ( $T_{mr} = 10$  s e  $G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$ ); sedimentação ( $V_{s1} = 3,0$  cm/min e  $V_{s2} = 1,5$  cm/min). Parâmetros de controle: concentração de COT, absorvância a 254 nm e as concentrações de diuron e hexazinona da água filtrada. Após a definição da dosagem de CAP, reproduziu-se o experimento nas condições otimizadas.

## RESULTADOS

### Monitoramento do rio Pardo

Na Figura 1 são apresentados os resultados do monitoramento da qualidade da água do rio Pardo no ano de 2007. Na maior parte das amostras não foi detectado o herbicida diuron (valores abaixo do limite de detecção do método 0,01µg/L). Já para a hexazinona, foram detectados traços nos meses de janeiro a junho de 2007. Foram observados picos dos dois herbicidas estudados nos meses de estiagem (julho e agosto), com valores máximos de 408,0µg/L de diuron em 05/07/07 e de 50,53µg/L de hexazinona em 02/08/07.

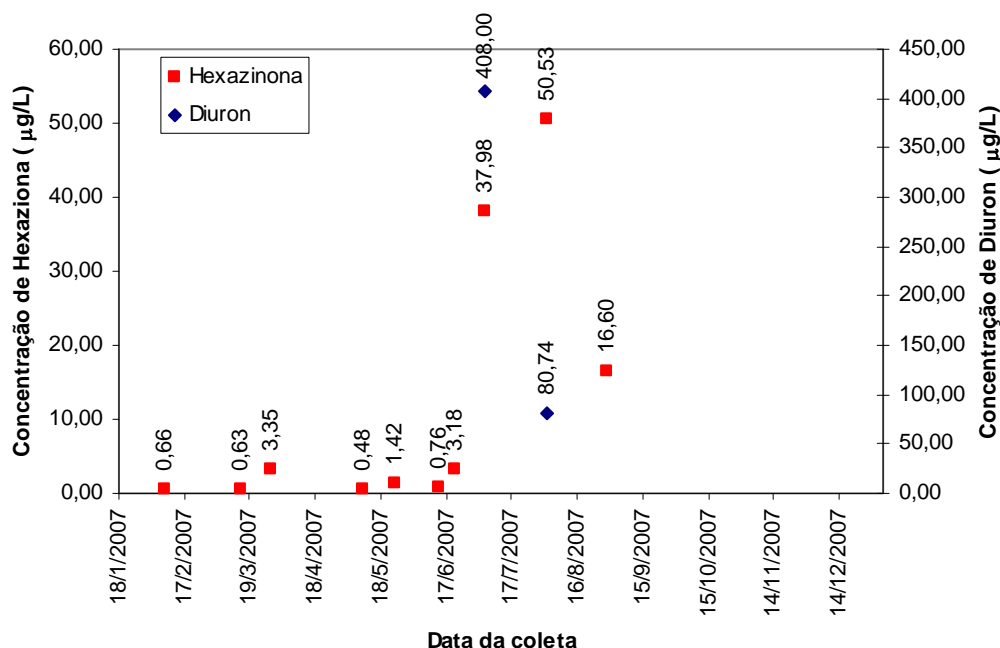


Figura 1 – Concentrações de diuron e de hexazinona na água do rio Pardo

### Água de estudo

A água de estudo apresentou as seguintes características: pH = 6,53, cor aparente = 253 uH, cor verdadeira = 3 uH, turbidez = 62,2 uT, alcalinidade (bicarbonatos) = 16,1 mg/L, absorvância a 254 nm = 1,34, COT = 17,23 mg/L, diuron = 16,67 mg/L e hexazinona = 5,34 mg/L.

### Série I

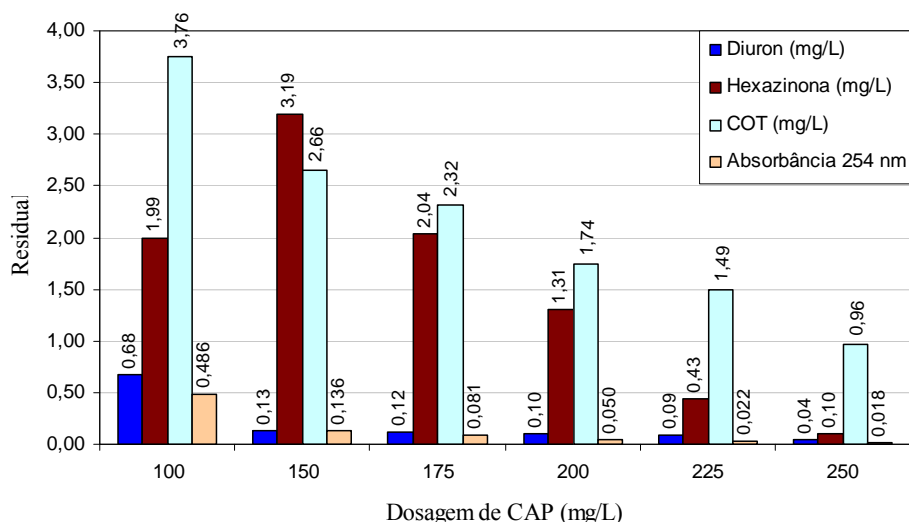
Com base nos diagramas de coagulação construídos, foi escolhido o ponto com dosagem de sulfato de alumínio de 40 mg/L (produto comercial líquido) e pH de coagulação de 6,67 (com adição de 10 mg/L de hidróxido de sódio). Os resultados obtidos foram: turbidez = 3,54 uT e cor aparente = 9 uH para a  $V_{s1}$  e turbidez = 3,37 uT e cor aparente = 9 uH para a  $V_{s2}$ .

## Série II

Os resultados deste ensaio mostraram que o tratamento em ciclo completo não foi suficiente para remover os herbicidas diuron e hexazinona da água em tratamento, com eficiência da ordem de 5% de remoção para diuron e de 40% para hexazinona.

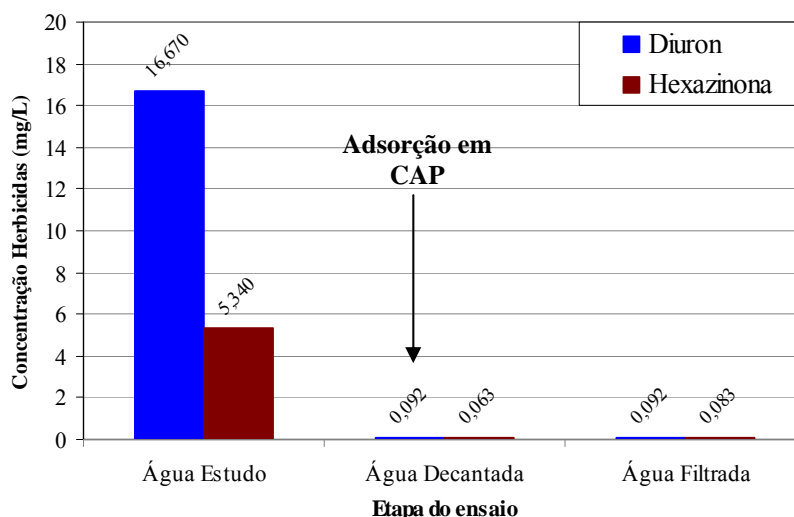
## Série III

Na Figura 2 são mostrados os residuais dos herbicidas diuron e hexazinona, COT e a absorbância a 254 nm obtidos nas amostras de água filtrada. Percebe-se nesta figura que com o aumento da dosagem de CAP ocorreu a diminuição dos residuais de diuron, hexazinona, COT e absorbância da água tratada. Foi escolhida a dosagem de CAP de 250 mg/L, visto que os residuais de hexazinona e diuron obtidos resultaram abaixo dos limites das normas internacionais (norma canadense, concentração máxima de diuron de 150 µg/L e norma australiana, concentração máxima de hexazinona de 300 µg/L), usadas como referência neste trabalho.



**Figura 2 - Concentrações dos herbicidas, COT e absorbância da água filtrada – Resultados da Série III.**

O ensaio em ciclo completo com a dosagem de 250 mg/L de CAP foi feito, cujos resultados dos residuais dos herbicidas nas águas de estudo, decantada e filtrada são mostrados na Figura 3.



**Figura 3 – Concentração dos herbicidas nas etapas do tratamento**

Percebe-se na Figura 3 que com a aplicação do CAP antecedendo a coagulação, floculação, sedimentação e filtração, os herbicidas foram removidos eficientemente (remoção de 99,45% para diuron e de 98,45% para hexazinona). Os residuais na água tratada resultaram abaixo dos limites máximos permitidos por normas



internacionais adotados como referência neste trabalho (norma canadense, concentração máxima de diuron de 150 µg/L e norma australiana, concentração máxima de hexazinona de 300 µg/L).

## CONCLUSÕES

O tratamento em ciclo completo removeu pequenas quantidades dos herbicidas diuron e hexazinona, enquanto que o tratamento em ciclo completo associado à adsorção em CAP removeu significativamente estes herbicidas, resultando concentrações menores que os limites máximos permitidos por padrões internacionais. Ressalta-se a importância do monitoramento da qualidade da água em áreas com riscos de contaminação por agrotóxicos, uma vez que apenas o tratamento em ciclo completo pode não ser suficiente para remoção destes microcontaminantes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FINEP e ao CNPq pelo financiamento das pesquisas na rede PROSAB5.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R.T.R.; ANTUNES, A. S.; CAMARGO, P.B.; ABAKERLI, R.B. (2007). Diagnóstico Espaço-Temporal da Ocorrência de Herbicidas nas Águas Superficiais e Sedimentos do Rio Corumbataí e Principais Afluentes. *Química Nova*. v. 30, n. 30, p. 1119-1127, 2007.
2. BRASIL (2004). Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 518/GM. 25 de março de 2004, Brasília, Brasil.
3. DI BERNADO, L., DANTAS, A.B. (2005). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos, Segunda edição, RiMa. v. 2, p. 1160.
4. COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H. (2005). Capacidade de Adsorção Frente às isotermas de Langmuir e Freundlich para Atrazina em Materiais Zeolíticos e Carbonosos Utilizados em Tratamento de Água na Remoção de Matéria Orgânica Natural e Sintética. Anais 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande.
5. FALEIROS, R. D. J. R. (2008). Uso de Carvão Ativado Pulverizado para Remoção dos Herbicidas Diuron e Hexazinona de Água Superficial. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo, 2008.
6. HAMILTON, D.J., AMBRUS, A., DIETERLE, R. M., FELSOT, A. S., HARRIS, C. A., HOLLAND, P. T., KATAYAMA, A., KURIHARA, N., LINDERS, J., UNSWOTH, J., WONG, S., S. (2003). Regulatory limits for pesticides in water (IUPAC Technical Report) – Pure and Applied Chemistry, 2003, vol 75, number 8, pp 1123-1155.
7. IEA – Portal instituto de Economia Agrícola (2007). [www.iea.sp.gov.br/bancodedados](http://www.iea.sp.gov.br/bancodedados), acesso em agosto 2007.
8. JACOMINI, A. E. (2006). Estudo da presença de herbicida ametrina em águas, sedimentos e moluscos, nas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. 257p. Tese de doutorado Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto SP.
9. KURODA, E.K. et AL. (2005). Caracterização e Escolha do Tipo de Carvão Ativado a Ser Empregado no Tratamento de Águas Contendo Microcistinas. Anais 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande.
10. MILTNER, R. J., BAKER, D. B., SPETH, T. F., FRONK, C. A. (1989). Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters. Journal American Water Works Association - AWWA. v. 81, n. 1, p-43-52
11. NAJM, I. N et al. (1991). Using powdered activated carbon: a critical review. Journal American Water Works Association - AWWA. v.83. p-65-76.
12. PETRIE A. J. et al. (1993) The effectiveness of water treatment process for removal of herbicides. The science of the Total Environment. v. 117, n.1, p. 80-100.
13. PIZA, A. V. T. (2008). Estudo da capacidade de adsorção dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo, 2008.
14. RUEDA, R. B. (2008). Pré-Oxidação e Adsorção em Carvão Ativado Granular para Remoção de Herbicidas Diuron e Hexazinona de Águas Subterrâneas. 2008. 175p. Dissertação (Mestrado em



Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo.

15. SCHWARZENBACH, R. P.; BEATE I. E., FENNER, K., HOFSTETTER, T.; JOHNSON, C. A., GUNTEN, U., WEHRLI, B. (2006). The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. Science. V. 313. Aug. p. 1072 a 1077.
16. SILVA, A. S.; BRANDÃO, C. C. S. ; PIRES JR, O. R. (2007). Remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil. Anais 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte.
17. TRIMAILOVAS, M. R.; PASCHOALATO, C. F.P. R.; DANTAS, A. D. B; BALLEJO, R. R.; DI BERNARDO, L. (2008). Avaliação da Toxicidade e da Mutagenicidade de Águas contaminadas com os Herbicidas Diuron e Hexazinona. Anais do XXXI Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, out./08, Santiago, Chile.
18. U.S. EPA. (1995). Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in water by gás chromatography with a nitrogen-phosphorus detector. 1995. Method 507 Revision 2.1. Ohio USA.
19. VERAS, D. F.; BRANDÃO, C. C. S. (2007). Remoção do perturbador endócrino 17 $\beta$ -estradiol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil: Avaliação em escala de bancada. Anais 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte.