

Influência da concentração de carbono orgânico e diuron no tratamento de água

Influence of concentration of organic carbon and diuron in water treatment

- **Data de entrada:**
31/03/2017
- **Data de aprovação:**
18/01/2018

Matheus Vinícius de Oliveira*/Angela Di Bernardo Dantas/Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato/
Luiz Di Bernardo/Renan Henrique Rocha

DOI: 10.4322/dae.2019.013

Resumo

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência da concentração do diuron no processo de clarificação da água por meio da tecnologia por ciclo completo e, por meio de um balanço de massa, avaliar a remoção de carbono orgânico total (COT). Foram preparadas águas de estudo com características similares às do rio Pardo. Verificou-se que para diferentes concentrações de diuron não ocorreram alterações no processo de clarificação da água e na sedimentabilidade dos flocos. Observou-se que a tecnologia de tratamento de água em ciclo completo apresentou remoção do herbicida diuron entre 18,60% e 26,21%. Tal fato confirma a ineficiência da tecnologia para a remoção de diuron. Para a ausência de diuron na água de estudo, a remoção foi de até 53,23% de COT. Ao adicionar o herbicida nas diferentes concentrações analisadas, a remoção de COT foi reduzida significativamente, obtendo-se percentuais de remoção com variação de 8,72% a 18,34%.

Palavras-chave: Carbono orgânico total. Coagulação. Diuron. Tratamento de água.

Abstract

The objective of this study was to verify the influence of the diuron concentration in the process of the water clarifying using the full cycle technology and, through a mass balance, evaluate the total organic carbon (TOC). Water with similar characteristics as the Pardo River water was prepared. It was observed that for different diuron concentrations alterations in the process of the water clarifying and flock settling didn't occur. It was observed that the technology for water treatment in complete cycle presented diuron removal of 18.60% and 26.21%. Such a fact confirms the inefficiency of this technology to remove the diuron. For the absence of diuron in the sample, the removal was 53.23% of TOC. When the herbicide was added in different concentrations analyzed, the removal of TOC was reduced significantly, obtaining removal percentages of 8.72% to 18.34%.

Keywords: Coagulation; diuron; total organic carbon; water treatment.

Matheus Vinícius de Oliveira – Engenheiro Civil. Especialista em Saneamento Básico e Meio Ambiente pela (FESP/UEMG). Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP). Docente na Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG) - Unidade de Passos - MG.

Angela Di Bernardo Dantas – Engenheira Civil. Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP. Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto.

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato – Engenheira Química. Mestre e Doutora em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP. Docente do Curso de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto.

Luiz Di Bernardo – Engenheiro Civil. Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela EESC-USP. Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto.

Renan Henrique Rocha – Iniciação Científica de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

***Endereço para correspondência:** Rua dos Estudantes, 259, Bloco P, Apartamento 26 -Bairro Penha, Passos - MG - CEP: 37903-010. E-mail: matheusviniciuseng@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

A manutenção da qualidade e a crescente escassez das águas para consumo humano têm sido um desafio para os profissionais da área de saneamento básico, principalmente após o período de seca ocorrido em 2014 no Estado de São Paulo (CEMADEN, 2015). A emissão de poluentes, combinada com a redução de volumes dos mananciais, tem como consequência o aumento da concentração de microcontaminantes nas águas, destacando-se os agroquímicos, também conhecidos como defensivos agrícolas ou agrotóxicos.

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Brasil é destaque no cenário mundial como maior consumidor de agrotóxicos, cuja abrangência na América Latina foi de 86% dos produtos vendidos (IBGE, 2012).

Os estados de São Paulo e Mato Grosso ocuparam o 1º e 2º lugar no ranking por Unidade de Federação, respectivamente, liderando a comercialização nacional de produtos agrotóxicos e afins (IBAMA, 2012).

O herbicida diuron se encontra entre os dez ingredientes ativos mais comercializados no país, de 2009 a 2012, em décimo lugar no ano de 2010 e em oitavo lugar no ano de 2012 (IBAMA, 2012).

A exposição crônica a inúmeros agrotóxicos é considerada a causadora de alguns tipos de cânceres, como leucemia e tumor no cérebro, e podem provocar abortos, infertilidade masculina, esterilidade, má formação congênita do aparelho genital masculino, entre outros, além de perturbação do sistema nervoso e do comportamento, como mal de Parkinson, Alzheimer e Esclerose Lateral Amiotrófica (SENS et al., 2009).

No Brasil, a Portaria MS nº 2.914 (2011), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece para o diuron o valor máximo permissível de 90 µg L⁻¹.

Em um estudo realizado por Jiang (2015), foi destacada a eficiência da associação da coagulação com outras tecnologias nos processos híbridos, como a coagulação integrada no processo de separação por membrana, cujo desempenho geral são a redução da pressão transmembrana e a melhoria de remoção de ácidos orgânicos, antimônio e micropoluentes (por exemplo, 17 beta-estradiol). O processo de coagulação com Fenton tem a função de envolver sais de ferro com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para a produção de radicais hidroxila, resultando em uma melhora no desempenho do tratamento, ou seja, degradando os poluentes orgânicos (por exemplo, pesticidas); reduzindo a toxicidade; removendo DBO, DQO, odor e cor e melhorando a biodegradação de poluentes. Cabe ressaltar também que a coagulação química multifuncional com ferrato, que possui um forte potencial de oxidação e o desempenho geral, resulta em desinfecção eficaz; oxidação dos poluentes inorgânicos; remoção de partículas coloidais e em suspensão, DBO e DQO e efetiva degradação das porções orgânicas micropoluentes rica em elétrons.

A Agência Nacional das Águas (ANA, 2010) aponta para a necessidade de novos mananciais para as cidades de Matão, Ribeirão Preto e Serrana, pois os atuais são subterrâneos e a estimativa de investimentos para essas localidades soma um total de 66,37 milhões de reais. Neste âmbito é imprescindível o desenvolvimento de pesquisas contemplando estudos sobre tecnologias adequadas ao tratamento de água. Considerando a extensiva área cultivada de cana-de-açúcar na referida região, infere-se sobre a provável presença de herbicidas do tipo diuron nos mananciais.

O município de Ribeirão Preto, pertencente à Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 4 (UGRHI 04-PARDO), é abastecido exclusivamente por água subterrânea. Há alguns anos, esse município vem registrando problemas ligados ao rebaixamento do lençol, sendo que em 2006 foi aprovada, pelo Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do rio Pardo (CBH-PARDO), em con-

junto com outros órgãos estaduais e municipais, a Deliberação PARDO 004/06, que restringe e limita o aumento do número de poços na área central do município e serviu como base para a formulação da Deliberação CRH 82/08 (SSRH, 2011).

Brito et al. (2012) avaliaram o risco de contaminação por herbicida diuron e ametrina no alto da sub-bacia do rio Poxim a montante das plantações de cana-de-açúcar. Foram encontrados resultados de diuron entre 0,2 a 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esses resultados confirmam que a qualidade das águas superficiais tem uma relação direta com o uso e a ocupação do solo da bacia hidrográfica.

Rodrigues; Pastich e Albuquerque Junior (2014) investigaram a ocorrência do herbicida diuron nas águas e sedimentos dos corpos hídricos do riacho Catucá e rios Pilão e Botafogo em Pernambuco. Os resultados mostraram que os níveis detectados nas estações de coleta, apesar de estarem de acordo com o permitido pela legislação brasileira, deixam evidente que o ambiente está sendo impactado pela presença deste herbicida.

Rigobello et al. (2013) realizaram uma pesquisa sobre a remoção de diclorofenaco em água empregando o tratamento em ciclo completo combinado com a adsorção em carvão ativado granular. Os resultados foram conclusivos, indicando a ineficiência do tratamento pela tecnologia de ciclo completo na remoção do microcontaminante, e o sucesso da combinação com o CAG, obtendo-se uma remoção de 99,7%.

Paschoalato et al. (2009), realizaram uma pesquisa com água sintética, de características semelhantes às do rio Pardo, contendo 50 mg L^{-1} de um produto comercial, composto por 46,8% de diuron e 13,2% de hexazinona, resultando em uma concentração de 23,40 mg L^{-1} de diuron e 6,60 mg L^{-1} de hexazinona na água de estudo. Nesse estudo ficou comprovado que o ciclo completo não foi eficiente na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. No entanto, o sucesso da remoção foi

obtido com o uso da tecnologia de adsorção em Carvão Ativado Granular (CAG) e Carvão Ativado Pulverizado (CAP). Os pesquisadores recomendaram a verificação do efeito da concentração de contaminação na eficiência de remoção dos herbicidas diuron e hexazinona no ciclo completo.

Martinez et al. (2011) realizaram uma pesquisa sobre a capacidade adsorptiva de CAG e CAP de babaçu para remoção de diuron e hexazinona. Os resultados foram mais efetivos na adsorção do herbicida diuron frente à hexazinona.

Segundo Voltan et al. (2016), em um estudo realizado em escala piloto, do tipo adsorção em coluna reduzida, sobre a performance do CAG na remoção de herbicidas, os resultados obtidos apontaram que a difusividade intrapartícula entre o carvão e os herbicidas diuron e hexazinona foi constante em relação à granulometria do CAG.

A maioria das estações de tratamento de água no Brasil emprega a tecnologia por ciclo completo. Em estudos já realizados, foi constatado que a tecnologia não apresenta eficiência para remoção de tais compostos. Nesse sentido, o presente artigo vem contribuir com a avaliação do efeito da concentração do herbicida diuron na água submetida ao tratamento pela tecnologia de ciclo completo simulado em escala de laboratório com água sintética, bem como a verificação da remoção de diuron e a avaliação da remoção do carbono orgânico total.

Para tanto, foram necessários os seguintes objetivos específicos: desenvolver uma metodologia de preparação da água de estudo, simulando a qualidade da água bruta do rio Pardo no período de chuvas; realizar estudo de tratabilidade para determinar condições otimizadas de coagulação; avaliar o efeito da concentração de diuron na água de estudo e seu desempenho da tecnologia de ciclo completo; verificar a interferência do herbicida diuron no processo de clarificação e na sedimentabilidade dos flocos na água; avaliar a remoção do carbono orgânico total em diferentes concentrações de diuron na água de estudo.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação e caracterização da água de estudo

As amostras de água de estudo foram preparadas em laboratório com o objetivo de simular os valores típicos de turbidez e cor verdadeira da água do rio Pardo na época de chuva. Em função dos resultados de monitoramento do rio Pardo obtidos por Bonádio (2005), Faleiros (2008) e Rosa (2008), a turbidez fixada para a preparação das amostras de água de estudo foi de 75 uT.

As amostras de água de estudo foram preparadas a partir da mistura de 1000 L de água de poço artesiano após descloração com tiosulfato de sódio, com sedimento do rio Pardo e suspensão de caulinita.

Os parâmetros empregados na caracterização das amostras da água de estudo seguiram a metodologia da APHA; AWWA e WPCF (2012), listados na Tabela 1.

Tabela 1– Parâmetros físico-químicos, unidades, métodos de medição e limites de detecção

Parâmetro	Unidade	Metodologia	Limite de detecção (LDM)	Referência APHA et al. (2012)
Absorbância UV 254 nm	cm ⁻¹	Espectrofotométrico-UV	0,001	5910B
Alcalinidade bicarbonato	mgL ⁻¹ CaCO ₃	Titrimétrico	1	2320B
Amônia	mgL ⁻¹ NH ₃	Espectrofotométrico	0,001	4500-NH3D
Condutividade Elétrica	µS cm ⁻¹	Potenciométrico	0,1	2510B
Cor Aparente	uH	Espectrofotométrico	1	2120E
Cor Verdadeira	uH	Espectrofotométrico	1	2120E
Diuron	mgL ⁻¹	Cromatografia à gás	0,01	(a)
Dureza Total	mgL ⁻¹ CaCO ₃	Titrimétrico	1	2340C
Ferro Total	mgL ⁻¹ Fe	EAA-Chama	0,01	3111B
Alumínio	mgL ⁻¹ Al	Espectrofotométrico	0,01	3111D
Manganês Total	mgL ⁻¹ Mn	EAA-Chama	0,01	3111B
pH	adimensional	Potenciométrico	0,01	4500H* B
Sólidos Dissolvidos Totais	mgL ⁻¹	Gravimétrico	1	2540C
Sólidos Suspensos Totais	mgL ⁻¹	Gravimétrico	1	2540C
Sólidos Totais	mgL ⁻¹	Gravimétrico	1	2540C
Turbidez	uT	Nefelométrico	0,1	2130B
Carbono Orgânico Total	mg L ⁻¹	Combustão infravermelho	0,1	(b)

(a) Método USEPA 507 revisão 2.1 (1995); (b) Método de leitura direta TOC-L Shimadzu; EAA-Chama: Espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar e acetileno.

O sedimento do rio Pardo foi coletado no ponto localizado a montante do município de Ribeirão Preto - SP (aproximadamente 100 m da ponte Serrana). Foi preparada uma suspensão a partir da mistura de 4,47 kg de sedimento seco, macerado e peneirado, e 50 L de água de poço artesiano (após descloração com tiosulfato de sódio). Em seguida, a suspensão foi mantida sob agitação por 5 h, e após 7 dias de repouso, o sobrenadante foi coletado e utilizado na preparação da água de estudo. A suspensão de caulinita (modo de preparo conforme Dantas, 2004) foi usada para incrementar a turbidez, sem aumento da cor verdadeira.

Para determinar a concentração do herbicida diuron, utilizou-se a técnica de CG-DNF, com uso de cromatógrafo modelo 3800, marca Varian. A otimização das condições operacionais ocorreram em conformidade com a metodologia adaptada da USEPA 507-2.1. (1995), sendo: temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 300°C; corrente da pérola: 3.300 A; tempo total: 9,5 min; Range:12; coluna capilar modelo CP8944, marca Varian, fase estacionária: VF-5ms, espessura do filme: 0,25 µm, comprimento: 30 m, diâmetro interno: 0,25 mm e diâmetro externo: 0,39 mm. A etapa de extração em fase sólida foi necessária para a obtenção de extrato em meio orgânico. As amostras fo-

ram extraídas através da técnica de fase sólida com cartuchos do tipo C18 e a eluição com metanol.

2.2 Preparação da água de estudo com diuron

Para a preparação das amostras de água de estudo nas concentrações de diuron de 0,5, 2,0 e 5,0 mg L⁻¹, foi utilizado um produto comercial composto de 80% em massa de diuron, conhecido pelo nome comercial “Karmex”, de composição: 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) 800 g kg⁻¹ e outros ingredientes 200 g kg⁻¹. O Karmex está registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) sob n° 01198902, lote 076-12-2240.

Com o intuito de confirmar a composição do produto Karmex, foram preparadas duas soluções aquosas do produto, com concentrações de 10 e 20 mg L⁻¹. Após extração em fase sólida, quantificou-se por cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG-DNF) as concentrações de diuron das soluções.

2.3 Ensaios em jarreste para definição das condições de coagulação

Os ensaios para definição das condições de coagulação foram executados em equipamento de jarreste da marca Nova Ética, modelo 218-6 LDB.

Os parâmetros dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação foram: tempo de mistura rápida de 10 s; gradiente de velocidade de mistura rápida de 1000 s⁻¹, tempo de floculação de 20 min, gradiente de velocidade de floculação de 25 s⁻¹, velocidade de sedimentação de 3,0 cm min⁻¹. Foram realizadas medidas de turbidez da água decantada e pH de coagulação. Seguindo as recomendações de Rosa (2008) e Faleiros (2008), foi utilizado o policloreto de alumínio (PAC) como coagulante (preparo da solução a partir do produto comercial líquido com 10% Al₂O₃), e para o ajuste do pH de coagulação utilizou-se o hidróxido de sódio (preparo da solução a partir do produto em escamas). Para a preparação do coa-

gulante e alcalinizante, bem como a realização dos ensaios, foram observados os procedimentos descritos por Di Bernardo; Dantas e Voltan (2011).

Inicialmente foram executados 20 ensaios com a amostra da água de estudo, sem a adição de diuron, objetivando otimizar a dosagem de coagulante em função do pH de coagulação. Com os resultados, foram escolhidas algumas condições (dosagem de coagulante e pH de coagulação), com as quais foram obtidos valores de turbidez da água decantada inferiores a 5,0 uT, e repetidos os ensaios com as amostras de água de estudo preparadas com as concentrações de diuron de 0,5 mg L⁻¹; 2,0 mg L⁻¹ e 5,0 mg L⁻¹ (amostras preparadas diariamente para evitar a degradação do diuron). Foram preparados, para cada concentração, 40 L de água de estudo, e o volume foi transferido para um reservatório. A massa de diuron sólido, macerado, foi adicionada com constante agitação para total solubilização. A massa de diuron foi obtida a partir do cálculo da concentração desejada, baseando-se nos testes de confirmação da concentração do produto Karmex.

2.4 Ensaios em jarreste para verificação da influência da concentração de diuron na água de estudo na eficiência do tratamento em ciclo completo

Com os resultados dos ensaios de definição das condições de coagulação, foram escolhidas duas condições (dosagem de coagulante e pH de coagulação) para cada amostra de água de estudo (sem diuron e com as concentrações de diuron de 0,5 mg L⁻¹; 2,0 mg L⁻¹ e 5,0 mg L⁻¹), e executados ensaios em jarreste de coagulação, floculação, sedimentação (em jarreste) e filtração em filtros de laboratório de areia (foto da Figura 1), conforme procedimentos de Di Bernardo; Dantas e Voltan (2011).

Os parâmetros analisados da água decantada foram a turbidez e a cor aparente. Na água filtrada, foram feitas medidas de turbidez, cor aparente, COT e diuron.



Figura 1 – Reator estático do tipo jar teste acoplado aos filtros de laboratório com areia.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização das águas de estudo

A água de estudo foi preparada com características bem similares às das águas do rio Pardo, por meio do monitoramento realizado por Bonádio (2005), Faleiros (2008) e Rosa (2008).

Entre os resultados obtidos no período de 12 meses, pode-se destacar a turbidez, na qual o menor valor foi de 3,39 uT, e o maior valor foi de 90,30 uT. Em função dos resultados de monitoramento do rio Pardo obtidos por Bonádio (2005), Faleiros (2008) e Rosa (2008), a turbidez adotada para a preparação das águas de estudo foi de aproximadamente de 75 uT.

Por meio de um tratamento estatístico analisado no trabalho de Rosa (2008), observou-se que

34,48% das amostras apresentaram valores de cor verdadeira entre 10 e 19,99 uH. Confirmando ainda mais a escolha desse parâmetro, no trabalho de Faleiros (2008) observou-se que 25,81% das amostras apresentaram valores entre 10 e 19,99 uH. Sendo assim, optou-se por adotar o valor de cor verdadeira da água de estudo igual a 19 ± 1 uH.

Por fim, os resultados da caracterização das águas de estudo ficaram bem similares às características da água bruta do rio Pardo, por meio do monitoramento realizado por Rosa (2008) e Faleiros (2008).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização das amostras de água de estudo preparadas.

Tabela 2 - Resultados da caracterização das águas de estudo

Parâmetro	Unidade	Água de estudo (sem diuron)	VMP CONAMA 357 Classe 2 (2005)
pH	adimensional	6,30 a 6,47	-
Turbidez	uT	66,9 a 71,4	< 100
Cor aparente	uH	305 a 312	-
Cor verdadeira	uH	18 a 20	< 75
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ L ⁻¹	14,2 a 40,7	-
Dureza Total	mg CaCO ₃ L ⁻¹	9,69 a 13,29	-
Amônia	mg N-NH ₃ L ⁻¹	0,018 a 0,263	3,7
Sólidos Totais	mg L ⁻¹	85 a 98	-
Sólidos suspensos Totais	mg L ⁻¹	22 a 55	-
Sólidos dissolvidos Totais	mg L ⁻¹	43 a 63	500
Absorbância 254 nm	cm ⁻¹	0,1946 a 0,2296	-
Condutividade Elétrica	µS cm ⁻¹	52,7 a 55,0	-
Manganês Total	mg Mn L ⁻¹	<0,01	0,1
Ferro Total	mg Fe L ⁻¹	0,32 a 0,66	0,3 *
Alumínio	mg Al L ⁻¹	0,07 a 0,12	0,1
COT	mg C L ⁻¹	1,223	-

* Dissolvido.

3.2 Verificação da pureza do Karmex

Os resultados dos testes com o Karmex comprovaram as especificações fornecidas pelo fabricante referentes ao percentual existente do diuron no produto, ou seja, 80% é composto por diuron. Para a solução aquosa contendo 10 mg L⁻¹ de Karmex, extração em 10 mL de solução e eluição em 10 mL de metanol, o resultado foi de 7,99 mg L⁻¹ de diuron. Para a solução aquosa contendo 20 mg L⁻¹ de Karmex com extração de 5 mL de solução e eluição em 10 mL de metanol, o resultado foi de 16,00 mg L⁻¹ de diuron.

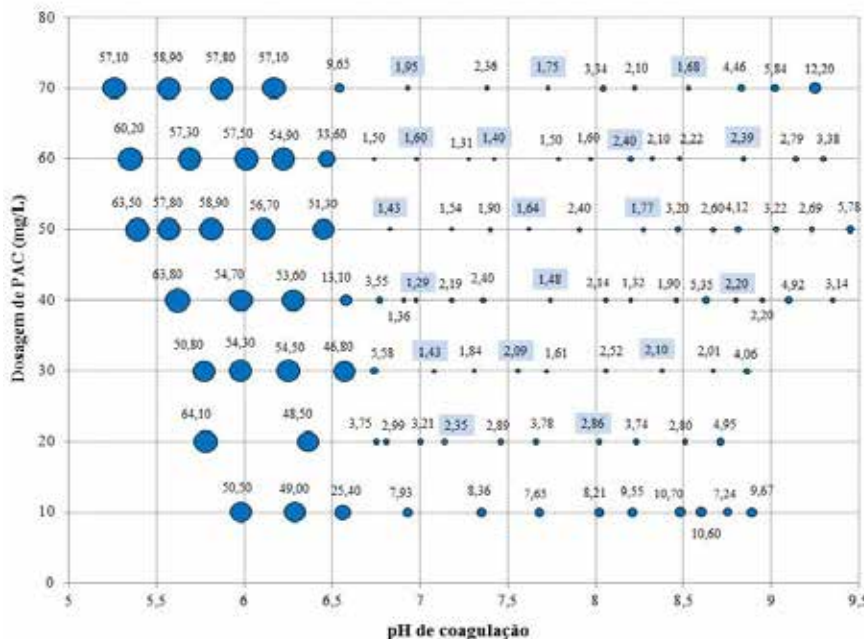
3.3 Ensaios para definição das condições de coagulação

Foi construído o diagrama de coagulação para a velocidade de sedimentação de 3,0 cm min⁻¹ (Fi-

gura 2), no qual tem-se a turbidez da água decantada em função da dosagem de coagulante e do pH de coagulação. Os menores valores de turbidez remanescente (< 5,0 uT) resultaram na região com valores de pH entre 6,80 e 8,30 e dosagens de coagulante PAC entre 20 e 60 mg L⁻¹.

Por meio dos ensaios de otimização da dosagem de coagulante em função do pH de coagulação, sem a adição de diuron, foram selecionadas algumas condições (dosagem de coagulante e pH de coagulação) com as quais foram obtidos valores de turbidez da água decantada inferiores a 5,0 uT. Encontram-se em destaque na Figura 2 as 18 condições de coagulação que foram selecionadas sem a adição de diuron, para a posterior execução dos ensaios com as amostras da água de estudo contendo diuron.

Figura 2 - Turbidez remanescente em função da dosagem de PAC e do pH de coagulação para velocidade de sedimentação $V_s = 3,0 \text{ cm min}^{-1}$ na ausência de diuron



Na Figura 3 são apresentados os resultados de turbidez da água decantada obtidos nos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação com as amostras da água de estudo pre-

paradas com diuron nas concentrações de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, sobrepostos ao digrama de coagulação obtido com a água de estudo sem diuron.

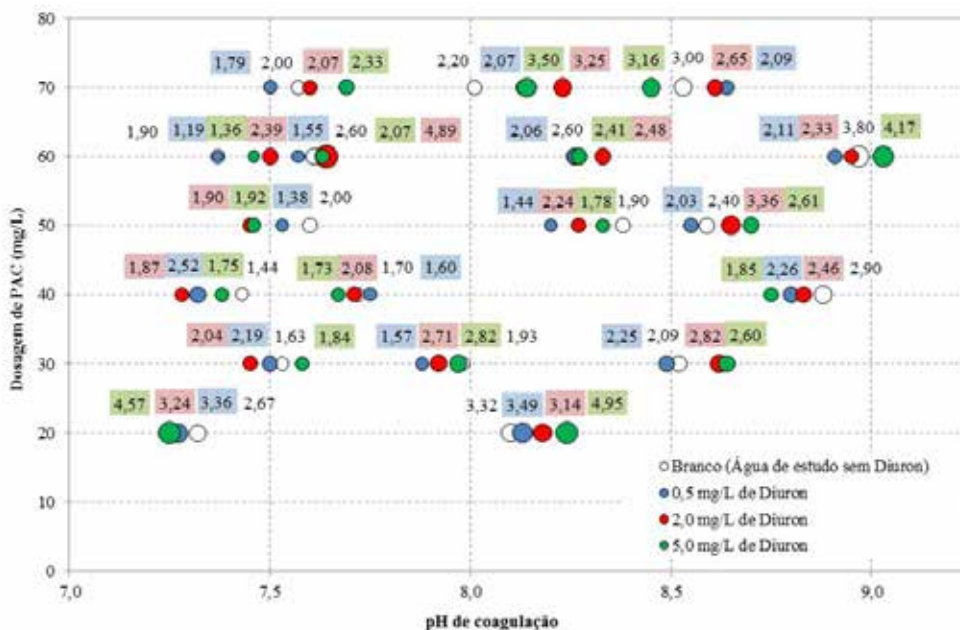


Figura 3 – Sobreposição dos diagramas de coagulação de turbidez da água decantada em função da dosagem de PAC e do pH de coagulação para a velocidade de sedimentação de $3,0 \text{ cm min}^{-1}$ com as amostras de água de estudo sem diuron (branco) e na presença de diuron

Nas condições do presente estudo, percebe-se que praticamente não houve interferência da concentração de diuron na sedimentabilidade dos flocos, com produção de água com turbidez inferior a 5,0 uT em praticamente todas as condições de dosagem e pH selecionados.

3.4 Ensaios em jarteste para verificação da influência da concentração de diuron na água de estudo na eficiência do tratamento em ciclo completo

Os critérios adotados para a seleção das duas condições foram: a menor dosagem de coagulante para a obtenção de turbidez remanescente da água coagulada menor que 5 uT com valor de pH entre 7 e 7,5; e a dosagem ótima em que foi obtido o menor valor de turbidez remanescente na água

coagulada. Esses dados podem ser observados na Figura 2.

Foram selecionadas duas condições de coagulação para a execução dos ensaios em ciclo completo (cada condição foi feita em réplica):

- Ponto de mínima dosagem: 20 mg L⁻¹ de PAC; 3,3 mg L⁻¹ de alcalinizante; pH de coagulação 7,14; Turbidez remanescente de 2,35 uT.
- Ponto de dosagem ótima: 60 mg L⁻¹ de PAC; 8,0 mg L⁻¹ de alcalinizante; pH de coagulação 7,28; Turbidez remanescente de 1,31 uT.

Na Figura 4 são apresentadas as concentrações de diuron na água filtrada e os percentuais de remoção de diuron obtidos após o tratamento em ciclo completo das amostras de água de estudo com diuron nas concentrações de 0,5; 2,0 e 5,0 mg L⁻¹.

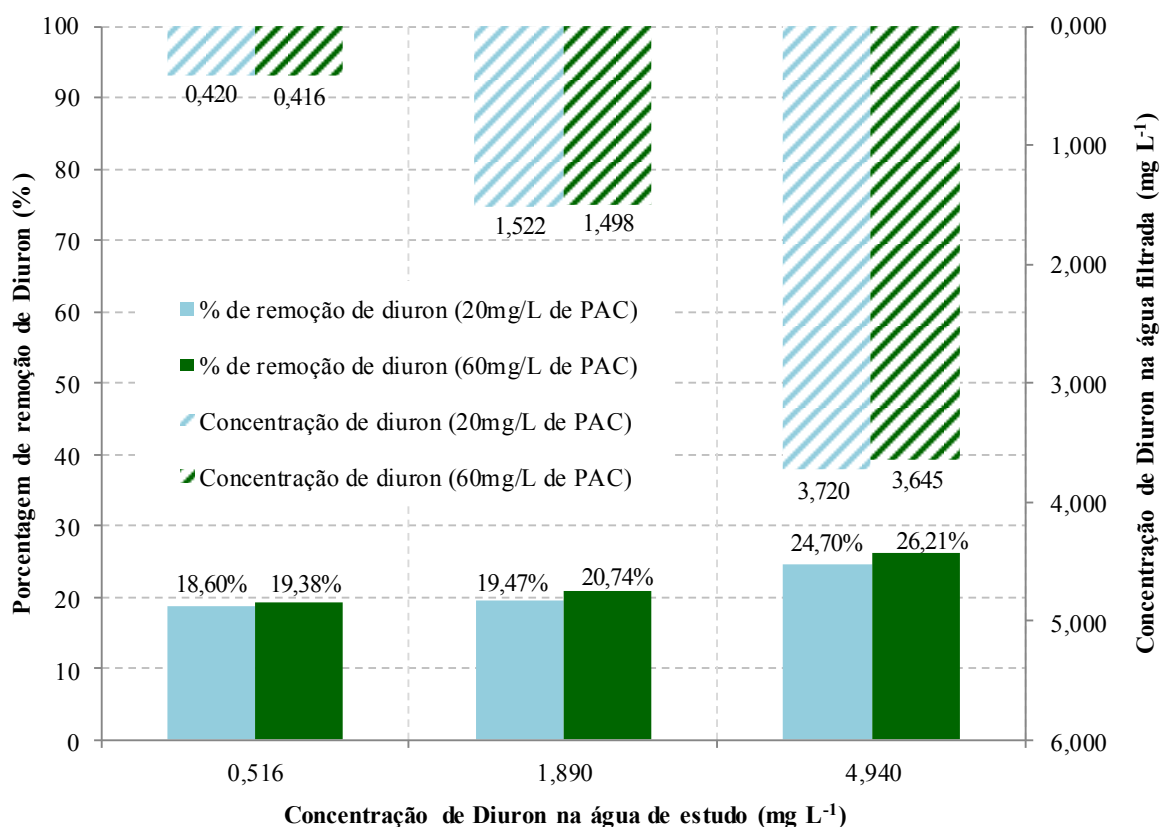


Figura 4 - Percentuais de remoção e concentração remanescente de diuron na água filtrada após tratamento em ciclo completo da água de estudo para diferentes concentrações de diuron

Para efeito do cálculo de percentual de remoção, foi considerada a concentração de diuron, medida pela técnica de cromatografia, após sua adição na água de estudo. O percentual de remoção aumentou com o acréscimo da concentração do diuron na água de estudo, passando de 18,60% para aproximadamente 26,21%. Para todas as condições estudadas, as concentrações de diuron na água filtrada superaram o valor máximo permitido na Portaria MS 2.914/2011 de 0,090 mg L⁻¹, sendo o menor valor residual de 0,416 mg L⁻¹.

Os resultados obtidos evidenciaram a ineficiência do tratamento em ciclo completo na remoção deste herbicida, pois independentemente da concentração, os residuais de diuron na água tratada pela tecnologia de ciclo completo superaram 90 µg L⁻¹, resultado similar ao obtido por Paschoalato et al. (2009) com concentração de diuron de 23,4 mg L⁻¹ na água de estudo.

3.5 Avaliação da remoção de carbono orgânico total

Considerando que a molécula de diuron (C₉H₁₀Cl₂N₂O) tem massa molar de 233 g mol⁻¹, na

qual 46,35% dessa massa é carbono e a concentração de COT presente na água de estudo, pôde-se calcular o valor do COT teórico, conforme a Equações 1.

$$COT_{teórico} = COT_{água\ estudo} + 0,4635.C_{diuron}$$

Equação 1

Em que:

COT_{teórico}: Concentração de COT teórico na água de estudo contendo diuron (mg L⁻¹);

COT_{água estudo}: Concentração de COT na água de estudo sem diuron (mg L⁻¹) e;

C_{diuron}: Concentração de diuron na água de estudo (mg L⁻¹).

Na Tabela 3 está apresentado o resumo dos resultados obtidos e o cálculo dos valores teóricos de COT das amostras da água de estudo, sendo os valores teóricos ou calculados pela Equação 1 e os valores reais ou medidos obtidos pela técnica analítica de cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo.

Tabela 3 - Resultados das concentrações de COT real e de COT teórico das amostras da água de estudo contendo diuron e os percentuais de erro relativo

Descrição	Concentração de diuron medido (mg L ⁻¹)	COT medido ou real (mg L ⁻¹)	COT teórico (mg L ⁻¹)	Erro Relativo de COT (%)
Água de estudo sem diuron	0,000	1,223	-	-
Água de estudo com 0,5 mg L ⁻¹ diuron	0,516	1,238	1,462	-15,3%
Água de estudo com 2,0 mg L ⁻¹ diuron	1,890	2,102	2,098	0,2%
Água de estudo com 5,0 mg L ⁻¹ diuron	4,940	3,924	3,510	11,8%

Os resultados de COT indicam que os valores teóricos (esperados) diferem dos valores reais de COT com erros relativos inferiores a 15,3%, inferindo que o método analítico empregado na determinação de COT foi adequado. Os resultados obtidos da concentração de diuron na água antes do tratamento de ciclo completo foram próximos ao

nominal, sendo: 0,516; 1,890 e 4,940 mg L⁻¹ para as concentrações nominais de 0,5; 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ respectivamente.

A Figura 5 mostra as concentrações de COT da água filtrada obtida após o tratamento em ciclo completo das amostras de água de estudo com 0,5, 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ de diuron.

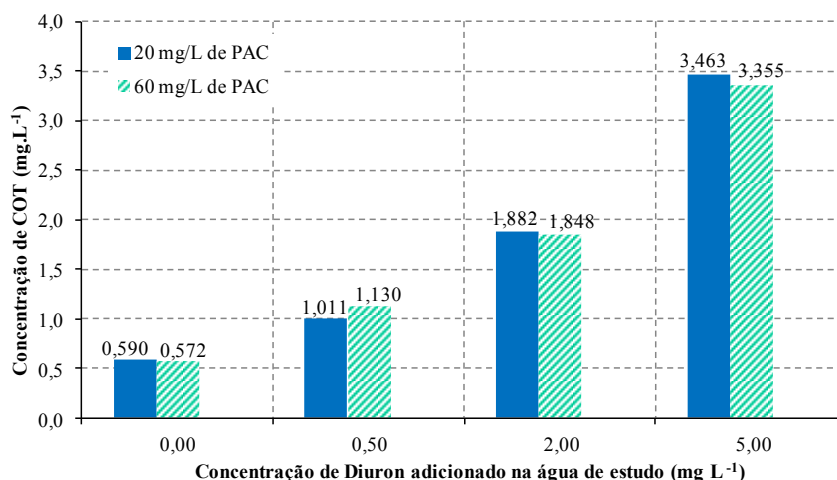


Figura 5 – Concentração de COT na água filtrada após tratamento em ciclo completo das amostras de água de estudo em função de diferentes concentrações de diuron

Observa-se que a concentração de diuron adicionada à água de estudo para atingir a concentração desejada (0,5, 2,0 e 5,0 mg L⁻¹) contribui para o aumento da quantidade de COT.

Para entendimento das remoções de COT no tratamento em ciclo completo, foram realizadas simulações do balanço de massa de COT considerando que apenas o COT devido ao diuron foi removido:

$$COT_{teórico\ água\ filtrada} = COT_{real\ água\ de\ estudo} - 0,4635 \cdot C_{diuron\ removido} \tag{Equação 2}$$

Em que:

$COT_{teórico\ água\ filtrada}$: Concentração teórica de COT na água filtrada (mg L⁻¹);

$COT_{real\ água\ de\ estudo}$: Concentração de COT real na água de estudo (mg L⁻¹);

$C_{diuron\ removido}$: Concentração de diuron removida após tratamento em ciclo completo (mg L⁻¹).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das concentrações medidas de COT medido ou real e

das concentrações teóricas de COT da água filtrada com uso da Equação 2.

Tabela 4 - Comparação das concentrações de COT teórica e real da água filtrada em função das diferentes condições de tratabilidade

Dosagens de PAC (mg L ⁻¹)	Concentração de diuron			Concentração de COT da água de estudo (mg L ⁻¹)	Concentração de COT na água filtrada		Erro Relativo do COT (%)
	medida na água de estudo (mg L ⁻¹)	na água filtrada (mg L ⁻¹)	removida (mg L ⁻¹)		Medido ou real (mg L ⁻¹)	teórico (mg L ⁻¹)	
20	0,516	0,420	0,096	1,238	1,011	1,194	-15,3%
60		0,416	0,100	1,238	1,130	1,192	-5,2%
20	1,890	1,522	0,368	2,102	1,882	1,932	-2,6%
60		1,498	0,392	2,102	1,848	1,921	-3,8%
20	4,940	3,720	1,220	3,924	3,463	3,359	3,1%
60		3,645	1,295	3,924	3,355	3,324	0,9%

Os valores de COT teóricos das amostras de água filtrada resultaram próximos aos valores mensurados de COT, com destaque para o maior erro relativo obtido de 15,3% (valor de COT mensurado de 1,011 e 1,194 mg L⁻¹), que pode ser justificado pela dificuldade de homogeneização do volume de 1000 L. Considerando a técnica analítica empregada, que expressa a concentração em mg L⁻¹, esse erro pode ser considerado des-

prezível. Os demais erros relativos ficaram entre 0,9% e 5,2%. Esses resultados corroboram a hipótese de que a parcela de COT removida no tratamento em ciclo completo foi decorrente da remoção do diuron. Para consolidar essa afirmação, os resultados de remoção de COT da Tabela 4 foram comparados aos resultados do ensaio com a água de estudo sem diuron, informações apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação das remoções de COT no tratamento em ciclo completo em função das diferentes condições de tratabilidade

Dosagens de PAC (mg L ⁻¹)	Concentração de diuron na água de estudo (mg L ⁻¹)	Concentração de COT			
		água de estudo (mg L ⁻¹)	água filtrada (remanescente) (mg L ⁻¹)	removido (mg L ⁻¹)	removido (%)
20	sem diuron	1,223	0,590	0,633	51,76
60			0,572	0,651	53,23
20	0,516	1,238	1,011	0,227	18,34
60			1,130	0,108	8,72
20	1,890	2,102	1,882	0,220	10,47
60			1,848	0,254	12,08
20	4,940	3,924	3,463	0,461	11,75
60			3,355	0,569	14,50

De acordo com os percentuais de remoção de COT, percebe-se uma interferência do diuron na remoção do COT de origem natural após o tratamento em ciclo completo, pois na ausência do diuron na água de estudo a remoção obtida foi de até 53,23% de COT. Vale destacar que a técnica analítica empregada de combustão em infravermelho tem limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹ e limite de quantificação de 0,5 mg L⁻¹. Dessa forma, os valores obtidos de COT remanescente na água filtrada ficaram próximos ao limite de quantificação da metodologia (0,572 e 0,590 mg L⁻¹). Os resultados demonstraram que na presença do herbicida diuron em diferentes concentrações na água de estudo, a remoção de COT de origem natural não foi satisfatória, obtendo-se percentuais de remoção com variação de 8,72% a 18,34%. Em que, considerando o limite de quantificação do método de 0,5 mg L⁻¹, os valores obtidos de COT foram superiores.

4 CONCLUSÕES

Nas condições experimentais em que foram realizados os ensaios, pode-se concluir que a tecnologia de tratamento de água em ciclo completo apresentou remoção do herbicida diuron entre 18,60% e 26,21%, o que confirma a sua ineficiência na remoção desse herbicida, reforçando a necessidade de tratamentos complementares, como a adsorção em carvão ativado, oxidação e membranas filtrantes.

A presença de diuron nas concentrações de aproximadamente 0,5, 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ não influenciou a sedimentabilidade dos flocos formados, com produção de água decantada com características similares em termos de turbidez. As simulações sobre os balanços de massa de diuron e de COT indicaram que, na presença de diuron, a remoção da matéria orgânica natural da água de estudo foi reduzida no tratamento em ciclo completo.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MCT/FINEP/Ação Transversal Saneamento Ambiental e Habitação (07/2009) pelo auxílio financeiro.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: resultados por estado**. Brasília: ANA: Engecorps/Cobrape, 2010. v. 2.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORK ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WPCF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22th edition. Washington DC, 2012. 937 p.

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/Cândia**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas, Ribeirão Preto, 2005.

BRASIL (2011). Ministério da Portaria do MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Disponível em: <<http://www.novaambi.com.br/portaria-2914-potabilidade>>. Acesso em: 04 jul. 2013.

BRITO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO JUNIOR, A. V.; NOGUEIRA, L. C.. Herbicidas no alto rio Poxim, Sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 43, n. 2. p. 390-398, abr./jun. 2012.

Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (Cemaden). **Relatório da Situação Atual e Projeção Hidrológica para o Sistema Cantareira**. São José dos Campos, 13 maio 2015. 12 p. Disponível em: <http://www.cemaden.gov.br/cantareira/arquivos/Relatorio_SistemaCantareira_20150513.pdf>. Acesso em: 15 maio 2015.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.; VOLTAN, P. E. N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe, 2011. 454 p.

FALEIROS, R. J. R.. **Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial**. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas. Ribeirão Preto, 2008.

IBAMA. **Boletim de comercialização de agrotóxicos e afins: histórico de vendas 2000 a 2012**. Disponível em: http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf. Acesso em: 20 jun. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Indicadores de desenvolvimento Sustentável**. (Estudos e pes-

quisas; n. 9), 2012. Disponível em: <ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursos_naturais/indicadores_desenvolvimento_sustentavel/2012/ids2012.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2014.

JIANG, J. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, n. 8, p. 36-44, 2015.

MARTINEZ, M. S.; PIZA, A. V. T.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; DI BERNARDO, L.. Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água por adsorção em carvão ativado. **Revista DAE**, São Paulo, n. 185, p. 35-39, jan. 2011.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; DANTAS, A. D. B.; ROSA, I. D. A.; FALEIROS, R. J. R.; DI BERNARDO, L.. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. **Revista DAE**, São Paulo, n. 179, p. 34-41, jan. 2009.

RIGOBELLO, E. S.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration, **Chemosphere**, v. 92, p. 184-191, 2013.

RODRIGUES, H. O. S.; PASTICH, E. A.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. Ocorrência do herbicida diuron em área de atividade sucroalcooleira na bacia do Rio Botafogo, litoral norte de Pernambuco. XXXIV Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, **Anais...**, Monterey México. 2014.

ROSA, I. D. A. **Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas. Ribeirão Preto, 2008.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos; Coordenadoria de Recursos Hídricos. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos do Estado de São Paulo: Ano base 2009**. São Paulo: SSRH/CRHi, 2011. Disponível em: <http://www.agenciapcj.org.br/novo/images/stories/gestao/relatorio_situacao_2011.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2015.

SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSASSO, R. L.; GÓIS SANTOS, D. C.; DANTAS, A. Di. B.; MARTINEZ, M. S.; CASA-GRANDE, J.; DI BERNARDO, L.. Remoção e Transformação de Agrotóxicos. In: PADUA, V. L. (coord.). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano PROSAB**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Method 507 Determination of Nitrogen and Phosphorus containing pesticides in water by gas chromatography with a Nitrogen-Phosphorus Detector**. J. W. Munch, 1995.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; DI BERNARDO, L.. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Eng. Sanit. Ambient.**, São Paulo, v. 21, n. 2, p. 241-250, abr./jun. 2016.