



## /// artigos técnicos

### USO DE CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE HERBICIDAS USE OF ACTIVATED CARBON TO REMOVE THE HERBICIDES

**Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato<sup>1</sup>**  
**Angela Di Bernardo Dantas<sup>2</sup>**  
**Idivaldo Divino Alves Rosa<sup>3</sup>**  
**Ricardo de Jesus Ribeiro Faleiros<sup>4</sup>**  
**Luiz Di Bernardo<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>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).

<sup>2</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).

<sup>3</sup>Biólogo, Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

<sup>4</sup>Químico, Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto (UNAERP).

<sup>5</sup>Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

**Endereço:** Av. Costabile Romano, 2.201 Ribeirão Paulista - Ribeirão Preto - Unaerp/Bloco D Laboratório de Recursos Hídricos - SP CEP: 14096-520 Tel: (16) 3603 6718 (16) 8115 4139 e-mail: lrh@unaerp.br

34  
DAE  
jan./08

#### RESUMO

O Rio Pardo, principal manancial da região nordeste do Estado de São Paulo, passa pelo maior pólo sucroalcooleiro 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 jarreste e filtros de laboratório, por meio da adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) e em carvão ativado granular (CAG) e tratamento em ciclo completo.

A água de estudo foi preparada com características semelhantes às do Rio Pardo e contaminada com 50mg/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, sendo que o CAG foi mais eficiente que o CAP.

#### ABSTRACT

The Pardo River, the main source of surface water in the northeastern region of the state of São Paulo, flows through the world's largest sugar and alcohol production pole, which causes it to become polluted with herbicides such as diuron and hexazinon, commonly used in the cultivation of sugarcane. Aiming to solve potential problems related to contamination by these microcontaminants, this work

was done to evaluate the removal of these herbicides using the jar test and bench scale filters, involving adsorption on powdered activated carbon (PAC) and on granular activated carbon (GAC) and conventional treatment.

The water for the study was prepared with similar characteristics to those of the Pardo River, contaminated with 50mg/L of a commercial product containing diuron and hexazinone. The results showed that conventional treatment effectively removes the herbicides only when activated carbon was used, and that GAC was more efficient than PAC.

**Palavras-chave:** herbicida, diuron, hexazinona, carvão ativado pulverizado, carvão ativado granular, adsorção.

**Key words:** herbicide, diuron, hexazinone, powdered activated carbon, granular activated carbon, adsorption.

#### 1. INTRODUÇÃO

As vendas de agrotóxicos no Brasil no ano de 2003 totalizaram 3,1 bilhões de dólares, o que o posicionou como o terceiro maior consumidor mundial. O uso intenso dos agrotóxicos no país resulta em contaminação ambiental e causa preocupação a possibilidade da ocorrência de impactos ambientais negativos. (ARMAS et al., 2007). De acordo com os dados publicados pelo Instituto de Economia Agrícola (2007), as vendas de agrotóxicos no Brasil totalizaram US 4,224 bilhões, representando 485.969 toneladas de produto comercial e 232.232 toneladas de princípio ativo. No Estado de São Paulo, os herbicidas respondem ao maior valor de vendas de agrotóxicos. De um total de 98.604 toneladas de agrotóxicos vendidos para a agricultura paulista em 2005, em quantidade de produto comercial, os herbicidas representam 44 % ou 43.423 toneladas.

O cultivo da cana-de-açúcar exige a utilização de herbicidas, como 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.

Quando o agrotóxico entra em contato com o solo, parte liga-se por adsorção às partículas do solo (matéria orgânica) e parte dissolve-se e mistura-se à água presente entre as partículas do solo (DALSASSO et al., 2004). Segundo os autores, a migração dos agrotóxicos até as águas dependerá dos mecanismos que influenciam na persistência e na mobilidade dos compostos. Esses mecanismos podem ser degradação, dispersão atmosférica, escoamento superficial, infiltração, absorção pelas plantas e organismos, além das condições ambientais (clima, solo, relevo, entre outros) e propriedades químicas do composto.

A Portaria 518 (Brasil, 2004) não faz menção sobre





## O DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA E HERBICIDES DIURON AND HEXAZINONE FROM WATER

as concentrações máximas aceitáveis para os herbicidas diuron e hexazinona. Algumas normas e padrões internacionais limitam a concentração máxima destes herbicidas na água tratada, como por exemplo, a canadense, com concentração máxima de diuron de 150 µg/L, a australiana, com concentração máxima de hexazinona de 300 µg/L (HAMILTON et al, 2003). A comunidade Européia recomenda a concentração máxima de agrotóxicos na água de tratada de 0,5 µg/L e de qualquer agrotóxico de 0,1 µg/L (Council of The European Union, 1998).

Segundo Chen e Young (2008), o diuron é um dos herbicidas mais usados na Califórnia (EUA), e tem sido frequentemente detectado nas águas de abastecimento deste estado. O estudo sugere que o diuron pode ser um precursor da formação da nitrosodimetilamina (NDMA). A NDMA é um membro da família das N-nitrosaminas, com elevado potencial carcinogênico. Os autores relataram que tem aumentado a preocupação com a ocorrência do NDMA em água potável, resultante de reações durante a cloração ou por contaminação com efluentes industriais. Chen e Young (2008) quantificaram o potencial de formação de NDMA de soluções aquosas de diuron em diferentes condições de aplicação de cloro e de cloraminas. A formação de NDMA foi consistentemente observada mesmo na ausência de amônia. Os autores sugeriram que os átomos do nitrogênio

da molécula de NDMA são detonados pelo diuron durante a cloração sem a adição da amônia.

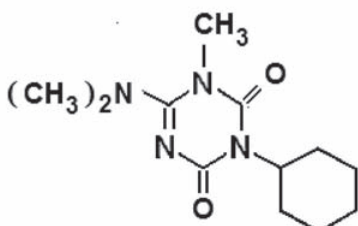
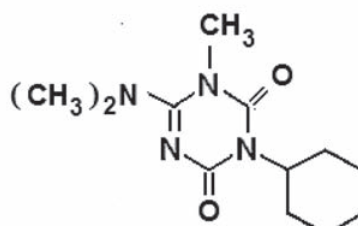
Quantidade significativa de NDMA (170ng/L) foi formada durante a oxidação da solução de diuron com a dicloramina, com concentração de diuron em torno de 20 µg/L, valor típico encontrado na Califórnia. De acordo com o Departamento de Saúde Pública da Califórnia (CDPH, 2008), o composto NDMA é um candidato para entrar na lista de compostos regulamentados, ou seja, estabelecimento de um limite máximo permitido. Atualmente existe apenas um valor de alerta de 10 ng/L.

Por meio da realização de bioensaios com ratos, Trimalovas et al (2008) determinaram o DL50 de água contaminada com produto comercial composto pelos herbicidas diuron e hexazinona com e sem a pré-oxidação com o cloro. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que após a pré-oxidação com cloro, ocorreu a formação de subprodutos com potencial tóxico mais elevado que os princípios ativos, uma vez que ocorreram alterações (letargia, prostração, náuseas e morte) somente no grupo que recebeu a água contaminada com solução de 50mg/L do herbicida comercial pré-oxidada com 5mg/L de cloro.

Na Tabela 1 são apresentadas às informações técnicas do herbicida comercial composto por diuron e hexazinona.

35  
DAE  
jan./08

**Tabela 1: Ficha técnica do diuron e da hexazinona (DuPont, 2008)**

	HEXAZINONA	DIURON
Nome químico	3-cyclohexyl-6-Dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4 (1H,3H)-dione	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
Fórmula bruta	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Grupo químico	Triazinona	Uréia
Classe	Herbicida	Herbicida
Classificação tóxica	Classe III (medianamente tóxico)	Classe III (medianamente tóxico)
Uso agrícola	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar
Estrutura química		



Os agrotóxicos (herbicidas, fungicidas e inseticidas) podem ser absorvidos por via oral, dérmica ou respiratória. Quando ingeridos em doses altas, podem acarretar lesões em órgãos onde são metabolizados (fígado e rins), e eventualmente, depressão do sistema nervoso central (ANVISA, 2006). Segundo dados do PMEP (2008), para o diuron, o DL50 (teste de letalidade de 50% da população) em 48h para peixes está compreendido na faixa de 4,3 a 42mg/L e para invertebrados na faixa de 1,0 a 2,5mg/L. Para a hexazinona, os valores do DL50 em 96h para peixes variam de 150 a 320mg/L.

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 & 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 sucro-alcooleiro 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 – DNP); a metodologia foi adaptada do método 507 da USEPA (1995). Os subprodutos orgânicos halógenos (SOH) foram determinados por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons, de acordo com a metodologia recomendada pelo método 551.1 USEPA (1995). Os seguintes subprodutos foram investigados: (i) trihalometanos: clorofórmio, bromodichlorometano, dibromochlorometano, bromofórmio; (ii) haloacetônitrilas: dicloroacetônitrila, trichloroacetônitrila, dibromoacetônitrila, tribromoacetônitrila, bromochloroacetônitrila; (iii) halopiridinas: cloropiridina; (iv) haloacetonas: 1,1-dicloropropanona, 1,1,1-trichloropropanona; (v) trichloroacetaldeído (cloro hidratado).

### Monitoramento do rio Pardo

A qualidade da água do rio Pardo na região de Ribeirão Preto foi monitorada no período janeiro a dezembro de 2007, para quantificação de hexazinona e diuron. No total foram coletadas 33 amostras, com intervalo médio de 15 dias entre coletas sucessivas.

### Preparação da água de estudo

Nessa pesquisa foi preparada uma água sintética com características similares às do Rio Pardo em turbidez e cor aparente, contaminada na concentração de 50mg/L com o produto comercial Velpar K WG da DuPont Brasil Produtos Agrícolas, composto pelos ativos diuron (46,8% em massa/massa), hexazinona (13,2% em massa/massa) e o restante de inertes. 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 reparação da água de estudo

Foram feitos sete ensaios em jarreste objetivando a construção de quatro diagramas de coagulação com sulfato de alumínio para remoção de cor aparente e de turbidez em duas velocidades de sedimentação. Para a variação do pH de coagulação, foi usado o hidróxido de sódio como alcalinizante. Nestes ensaios foram utilizadas as seguintes condições: mistura rápida (Tmr = 10s e Gmr = 1000s-1); floculação (Tf = 20min e Gf = 25s-1); sedimentação (Vs1 = 3,0cm/min e Vs2 = 1,5cm/min). Os parâmetros de controle foram pH de coagulação, cor aparente e turbidez do sobrenadante. Com base nos resultados obtidos nos ensaios da Série I, foi selecionado o ponto (pH x dosagem de coagulante) para estudo nas demais séries de ensaios no qual foram obtidas as melhores eficiências de remoção de turbidez e de cor aparente.



## O DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA E HERBICIDES DIURON AND HEXAZINONE FROM WATER

### Série II: Ensaio em Ciclo Completo sem CAP (Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-cloração)

O objetivo deste ensaio foi verificar a eficiência do tratamento em ciclo completo sem o uso do carvão ativado na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. Condições do ensaio: seis jarros idênticos nas condições de coagulação definidas na Série I; mistura rápida ( $T_{mr} = 10s$  e  $G_{mr} = 1000s^{-1}$ ); floculação ( $T_f = 2 \text{ min}$  e  $G_f = 25s^{-1}$ ); sedimentação ( $V_{s2} = 1,5cm/min$ ); filtração em filtros de laboratório com areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm,  $G = 100s^{-1}$ , coleta da água filtrada a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de  $60m^3/m^3.d$ . Para a realização da pós-cloração e verificação da formação dos SOH, foi feito o tamponamento da água filtrada com solução tampão de fosfato em pH 7,0, conforme metodologia 5710 A do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al, 1998); adição de 5mg/L de cloro e acondicionamento a temperatura de 25°C.

Os parâmetros de controle foram as concentrações de diuron e hexazinona das águas de estudo, decantada e filtrada. Após 30min e 24h do término da pós-cloração, foram medidos o residual de cloro, as concentrações de diuron e hexazinona, as concentrações dos SOH (após descloração com ácido ascórbico), turbidez, cor aparente, pH e COD (carbono orgânico dissolvido).

### Série III: Ensaio em Ciclo Completo com CAP (Adsorção em CAP, Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-cloração)

O objetivo deste ensaio foi verificar a eficiência do tratamento em ciclo completo com o uso do carvão ativado em pó na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. O CAP de Babaçu utilizado neste estudo foi pesquisado e caracterizado por PIZA (2008). Algumas das suas características são: Número de Iodo = 940mg/g, Índice de Azul de Metileno = 120mL/g e área específica BET 134,2 m<sup>2</sup>/g.

Nesse ensaio variou-se a dosagem de CAP, com a dosagem de coagulante e pH de coagulação definidos na Série I, para verificação da eficiência da adsorção com diferentes dosagens de CAP antecedendo a coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, na remoção de diuron e hexazinona. As características desse ensaio foram: adsorção ( $T_{ad} = 30min$ ,  $G_{ox} = 100s^{-1}$ ); mistura rápida ( $T_{mr} = 10s$  e  $G_{mr} = 1000s^{-1}$ ); sedimentação ( $V_{s1} = 3,0cm/min$  e  $V_{s2} = 1,5cm/min$ ); filtração em filtros de laboratório com areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm, coleta da água filtrada a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de  $60m^3/m^3.d$ . Os parâmetros de controle foram as concentrações de diuron e hexazinona das águas de estudo, decantada e filtrada.

Após a definição da dosagem de CAP, o ensaio foi refeito nas mesmas condições de adsorção, coagulação, floculação, sedimentação e filtração, acrescido da pós-cloração (condições descritas na Série II). Os parâmetros de controle foram: pH de coagulação e concentrações de diuron e hexazinona das

águas decantada e filtrada. Após 30min e 24h do término da pós-cloração, foram medidos o residual de cloro, as concentrações de diuron e hexazinona, as concentrações dos SOH (após descloração com ácido ascórbico), turbidez, cor aparente, pH e COD (carbono orgânico dissolvido).

### Série IV: em Ciclo Completo com CAG (Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração, Adsorção em CAG e Pós-cloração)

O objetivo deste ensaio foi verificar a eficiência do tratamento em ciclo completo com o uso do carvão ativado granular na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. O CAG de Babaçu utilizado neste estudo foi pesquisado e caracterizado por PIZA (2008). Algumas das suas características são: Número de Iodo = 1030mg/g, Índice de Azul de Metileno = 170mL/g e área específica BET = 118,6 m<sup>2</sup>/g.

O objetivo deste ensaio foi verificar a eficiência do tratamento em ciclo completo e da adsorção em CAG para a remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. O ensaio foi realizado em jarreste e dois conjuntos de seis filtros de laboratório acoplados em série para filtração em areia e adsorção em CAG (Figura 1). As condições do ensaio foram: seis jarros idênticos nas condições de coagulação definidas na Série I; mistura rápida ( $T_{mr} = 10s$  e  $G_{mr} = 1000s^{-1}$ ); floculação ( $T_f = 2 \text{ min}$  e  $G_f = 25s^{-1}$ ); sedimentação ( $V_{s2} = 1,5cm/min$ ); filtração em filtros de laboratório com areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm, coleta da água filtrada a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de  $60m^3/m^3.d$ ; adsorção em filtros de laboratório com CAG, coleta da água a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de  $60m^3/m^3.d$ ; pós-cloração (condições descritas na Série II).

Os parâmetros de controle foram: concentrações de diuron e hexazinona das águas de estudo, decantada, filtrada e após adsorção em CAG. Após 30min e 24h do término da pós-cloração, foram medidos o residual de cloro, as concentrações de diuron e hexazinona, as concentrações dos SOH (após descloração com ácido ascórbico), turbidez, cor aparente, pH e COD (carbono orgânico dissolvido).

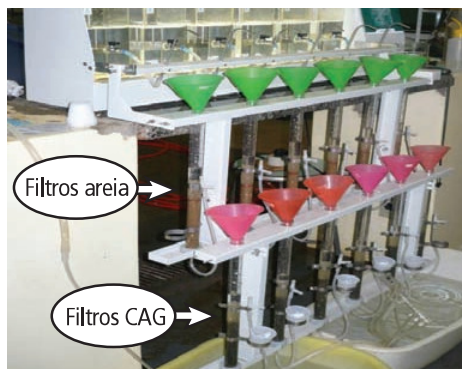


Figura 1 – Equipamento de jarreste e filtros de laboratório de areia e de CAG para a realização dos ensaios da Série IV



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Monitoramento do rio Pardo

Na Figura 2 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.

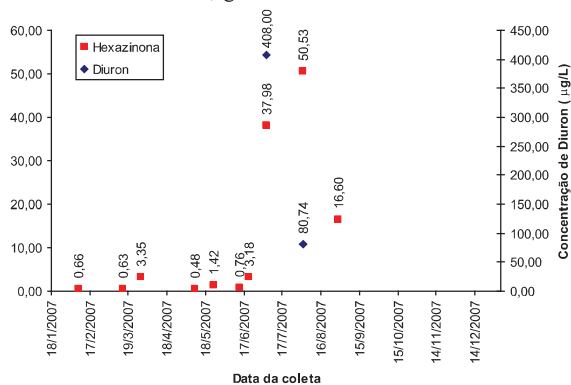


Figura 2 – Concentrações de diuron e de hexazinona na água do rio Pardo

Água de estudo

Na água de estudo foram observadas as seguintes características: pH = 6,53, cor aparente = 253uH, cor verdadeira = 15uH, turbidez = 62,2uT, alcalinidade (bicarbonatos) = 16,1mg/L, absorvância a 254nm = 1,34, COT = 17,23mg/L, diuron = 16,67mg/L e hexazinona = 5,34mg/L.

Série I

Com base nos diagramas de coagulação construídos, foi escolhido o ponto com dosagem de sulfato de alumínio de 40mg/L (produto comercial líquido) e pH de coagulação de 6,67 (com adição de 10mg/L de hidróxido de sódio). Os resultados obtidos foram: turbidez = 3,54uT e cor aparente = 9uH para a Vs<sup>1</sup> e turbidez = 3,37uT e cor aparente = 9uH para a Vs<sup>2</sup>.

Série II

O ensaio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração para as condições de coagulação definidas na Série I encontram nas Figuras 4 e 5. Foi constatado 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, resultados de acordo com pesquisa feita por Miltner et al (1989). Na Tabela 2 são apresentados os resultados da água após a pós-cloração, com destaque para o valor do COD de 16mg/L. Recomenda-se que seja verificado

o efeito da concentração de contaminação na eficiência de remoção dos herbicidas diuron e hexazinona no ciclo completo.

Série III e IV

Na Figura 3 observam-se os residuais dos herbicidas diuron e hexazinona quantificados nas amostras de água filtrada do ensaio no qual foi variada a dosagem de CAP. Foi verificado que o aumento da dosagem de CAP causou reduções nas concentrações residuais de diuron e de hexazinona da água filtrada. Para a dosagem de CAP de 250mg/L (em destaque na Figura 3), as concentrações dos residuais dos dois herbicidas foram reduzidas para valores inferiores aos adotados como referência neste trabalho em água tratada (norma canadense: concentração máxima de diuron de 150 µg/L e norma australiana: concentração máxima de hexazinona de 300 µg/L). Portanto, esta dosagem foi escolhida para uso nos demais ensaios.

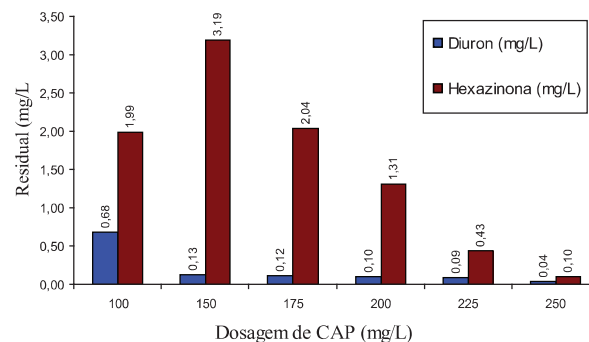


Figura 3 – Concentração de diuron e de hexazinona na água filtrada em função da dosagem de CAP antecedendo a coagulação, sedimentação e filtração em areia.

O ensaio em ciclo completo com a dosagem de 250mg/L de CAP foi refeito, cujos resultados, juntamente com os resultados da Série IV (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e adsorção em CAG) dos residuais dos herbicidas nas águas de estudo, decantada e filtrada são observados nas Figuras 4 e 5, respectivamente. Nota-se nestas figuras que o tratamento em ciclo completo associado à adsorção em CAP ou em CAG, removeu eficientemente os herbicidas. No ensaio com o CAG foi obtida remoção ligeiramente superior tanto de diuron quanto de hexazinona em todas as etapas de tratamento estudadas. Nas amostras de água tratada coletadas 24h após a pós-cloração, houve aumento nas eficiências de remoção dos dois herbicidas, com redução do residual de diuron de 0,066mg/L para 0,011mg/L e redução do residual de hexazinona de 0,065mg/L para 0,001mg/L.

Na Tabela 2 encontram-se os resultados da água após a pós-cloração nos ensaios com CAP e CAG, com destaque para os valores de COD em torno de 1,0 mg/L, ou seja, remoção de 94,2% do COD total presente na água de estudo. Este resultado pode ser considerado um indicativo da remoção dos herbicidas estudados.



O DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA  
E HERBICIDES DIURON AND HEXAZINONE FROM WATER

Água após a pós-cloração com 5mg/L	Série II - Ensaio sem adsorção		Série III - Ensaio com CAP		Série IV - Ensaio com CAG	
	30min	24h	30min	24h	30min	24h
pH	7,14	7,16	7,15	7,15	7,26	7,54
cor aparente (uH)	<1	<1	<1	<1	<1	<1
turbidez (uT)	0,46	0,43	0,49	0,63	0,85	0,98
COD (mg/L)	16,05	16,14	0,99	1,08	0,96	0,97
residual cloro (mg/L)	0,92	0,62	1,01	0,66	0,95	0,60

Tabela 2 – Parâmetros de controle da água pós-clorada nos ensaios das Séries II, III e IV

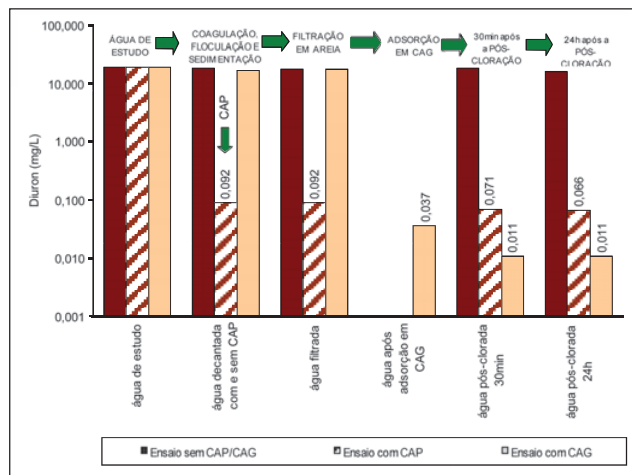


Figura 4 – Ensaio de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e pós-cloração com e sem a adsorção em CAP/CAG – Remoção de Diuron

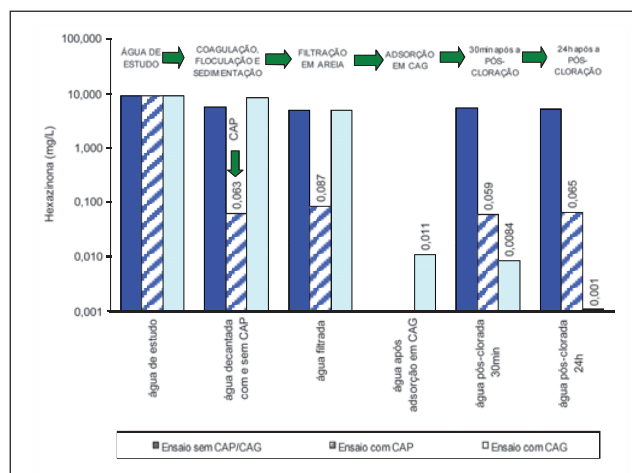


Figura 5 – Ensaio de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e pós-cloração com e sem a adsorção em CAP/CAG – Remoção de Hexazinona



Na Tabela 3 são observados os resultados da quantificação dos SOH formados na pós-cloração nos tempos de 30min e 24h, para os três ensaios em ciclo completo: sem adsorção (Série II), com CAP (Série III) e com CAG (Série IV).

Houve formação pequena dos SOH investigados nas três condições estudadas após a pós-cloração, com predominância do clorofórmio (valores abaixo

de 10<sup>2</sup>g/L), devido à baixa concentração de matéria orgânica presente na água filtrada. Outros subprodutos provavelmente são formados quando usado o cloro em águas contendo diuron e hexazinona, conforme estudo de Chen e Young (2008) com o diuron. Recomenda-se que sejam investigados os subprodutos formados quando usado o cloro em águas contaminadas com diuron e hexazinona e a toxicidade destes compostos.

	Série II - Ensaio sem adsorção		Série III - Ensaio com CAP		Série IV - Ensaio com CAG	
	30min	24h	30min	24h	30min	24h
SOH (µg/L)						
Clorofórmio	8,89	6,51	6,57	5,05	5,00	8,01
Tricloro acetonitrila	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dicloroacetonitrila	0,26	0,70	ND	ND	0,47	2,10
Bromodiclorometano	0,35	ND	0,40	ND	ND	1,14
Tricloroacetaldeído	ND	ND	ND	ND	ND	0,89
1,1-dicloropropanona	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cloropicrina	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibromoclorometano	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,1,1-tricloropropanona	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bromocloroacetonitrila	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bromofórmio	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibromoacetonitrila	ND	ND	ND	ND	ND	ND

\*ND: Não Detectado

Tabela 3 – SOH formados nos ensaios em ciclo completo com e sem a adsorção em carvão

#### 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 ou CAG removeu significativamente estes herbicidas, resultando concentrações menores que os limites máximos permitidos por alguns padrões internacionais. O emprego do carvão ativado na forma granular após a filtração proporcionou residuais ligeiramente menores de diuron e de hexazinona na água pós-clorada, quando comparado com os resultados obtidos com o CAP. 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. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA.

Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/informed/paginaoutros.htm>>. Acesso em: 19 mai. 2006.

2. APHA, AWWA, WPCF (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th edition, Washington, USA.
3. ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R.T.R.; ANTUNES, A. S.; CAMARGO, P.B.; ABAKERLI, R.B. 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.
4. BRASIL. Normas e padrão de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano. Portaria no. 518 de 25 de março de 2004. Brasília, p.11. 2004.
5. CHEN, W.; YOUNG, T. M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 1072-1077, 2008.
6. CALIFÓRNIA DEPARTMENT OF PUBLIC HEALTH. NDMA and Other Nitrosamines-Drinking Water Issues. <http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/Pages/NDMA.aspx>. Acesso em Outubro de 2008.



## REMOÇÃO DOS HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA E HERBICIDES DIURON AND HEXAZINONE FROM WATER

7. COELHO, E. R. C., VAZZOLER, H. 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. 2005.
8. COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water intended for Human Consumption. Official Journal of the European Communities.
9. DALSASSO, R. L., SENS, M. L., HASSEMER, M. E. Utilização de ozônio em águas contaminadas com agrotóxico. **Saneamento Ambiental**, n.101, p.36-40, Dezembro/Janeiro, 2004.
10. DI BERNADO, L., DANTAS, A. D. B. (2005). **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos, Segunda edição, RiMa. v. 2, p. 1160.
11. DU PONT. Bula do Velpar K WG. Disponível em [http://www.dupontagricola.com.br/detProduto.php?codproduto=17&codcategoria\\_produto=2](http://www.dupontagricola.com.br/detProduto.php?codproduto=17&codcategoria_produto=2). Acesso em 06 de agosto de 2008.
12. HAMILTON, D. J., et al. Regulatory limits for pesticides in water (IUPAC Technical Report) – **Pure and Applied Chemistry**, vol 75, number 8, pp 1123-1155. 2003.
13. INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Defensivos Agrícolas: Preços em queda. Disponível em: < <http://www.iea.sp.gov.br/out/>. Acesso em: 01 dez. 2007.
14. JACOMINI, A. E. **Estudo da presença de herbicida ametrina em águas, sedimentos e moluscos, nas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo**. 2006. 257p. Tese de doutorado Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto SP.
15. KURODA, E.K. et al. 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. 2005.
16. MILTNER, R. J. et al. Treatment of Seasonal Pesticides in Surface Waters. **Journal American Water Works Association - AWWA**, v. 81, n. 1, p.43-52. 1989.
17. NAJM, I. N et al. Using powdered activated carbon: a critical review. **Journal American Water Works Association - AWWA**, v.83. p.65-76. 1991.
18. PESTICIDE MANAGEMENT EDUCATION PROGRAM. Disponível em: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet>. Acesso em: 05 nov. 2008.
19. PETRIE A. J. et al. The effectiveness of water treatment process for removal of herbicides. **The science of the Total Environment**, v. 117, n.1, p. 80-100. 1993.
20. PIZA, A. V. T. **Estudo da capacidade de adsorção dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados**. 2008. 185p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo.
21. 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.
22. SILVA, A. S.; BRANDÃO, C. C. S.; PIRES JR, O. R.. 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. 2007.
23. TRIMAILOVAS, M. R.; PASCHOALATO, C. F.P. R.; DANTAS, A. D. B; BALLEJO, R. R.; DI BERNARDO, L. 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.2008.
24. U.S. EPA. 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.
25. U.S. EPA Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extracion and gas chromatography with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.
26. VERAS, D.F.; BRANDÃO, C. C. S. Remoção do perturbador endócrino 17β-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. 2007.

