



I-132 - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMOÇÃO DO PESTICIDA DIFLUBENZURON DA ÁGUA UTILIZANDO FILTROS DE CARVÃOBIOLÓGICAMENTE ATIVADOS

Alessandro Minillo⁽¹⁾

Oceanólogo e Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica pela Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG) - Doutor em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) - Jovem Pesquisador FAPESP vinculado ao Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP

Miriam Ruiz

Acadêmica do curso de Ciências Biológicas da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP de Ilha Solteira.

William Deodato Isique

Biólogo pelo Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP de São Jose do Rio Preto. Mestre em Ciência dos Alimentos pela Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP de Araraquara. Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos – USP de São Carlos.

Edson Pereira Tangerino

Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia de Lins (EEL), SP - Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, RS – Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlo (EESC/USP) – Professor do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP.

Endereço⁽¹⁾: Alameda Bahia, 550, Centro – Ilha Solteira - SP - CEP: 15385-000 - Brasil - Tel: (18) 3743 1137 / 1261 - e-mail: alminillo@yahoo.com.br

RESUMO

O crescente aumento no uso de pesticidas na agricultura tem gerado graves problemas ao meio ambiente, como a contaminação dos mananciais de abastecimento de água potável. Esta situação é preocupante em razão aos efeitos tóxicos a saúde humana associadas a estas substâncias, além de sua difícil remoção no tratamento convencional de água. O uso de carvão ativado granular (CAG), como agente adsorvente, é considerado uma medida eficaz para a remoção de pesticidas na água. Entretanto, o CAG pode apresentar um tempo de uso limitado, devido sua finita capacidade de adsorção, o que requer a sua regeneração periódica nos filtros. Contudo, alguns trabalhos destacam a remoção de compostos orgânicos em filtros de carvão, quando esses estão colonizados naturalmente por microrganismos, formando um biofilme. Com base nestes aspectos, o presente estudo avaliou a remoção do inseticida diflubenzuron (dimilim) utilizando filtros biológicos de carvão (CAB) em laboratório. Os resultados obtidos apontam que a remoção do diflubenzuron nos filtros CAB foi compatível a dos filtros CAG, evidenciando o potencial dos microrganismos no efeito de metabolização deste pesticida. Um importante aspecto a ser considerado neste estudo, está quanto o uso de filtros CAB a possibilidade de prolongar o tempo de uso destes filtros, sem a necessidade de regeneração periódica do seu leito filtrante, mantendo uma remoção do pesticida próxima a observada sobre os filtros CAG.

PALAVRAS-CHAVE: Pesticida, diflubenzuron, biofiltros de carvão, biofilme, água potável.

INTRODUÇÃO

O emprego de pesticidas, nas últimas décadas, tem gerado graves problemas ao meio ambiente, como a contaminação de águas superficiais e mananciais hídricos, utilizados no abastecimento de água potável das cidades, e também a produção de acúmulos de resíduos tóxicos em vários ecossistemas em todo mundo. Apesar de uma parcela destes micropoluentes se acumularem ao longo da cadeia alimentar, grande parte ainda permanece nos ambientes limnéticos (lagos, rios e reservatórios), tornando estas águas impróprias para o consumo (WILES et al., 1994).

Estudos reportam que a presença dos pesticidas no ambiente são uma das principais causas de efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, podendo inclusive ocasionar ação imunodepressora e cancerígena em



seres humanos (ESKENAZI, et al., 1999; REYNOLDS et al., 2002). O problema de intoxicação por defensivos agrícolas tem preocupado as autoridades, especialmente pelo fato de que essas intoxicações acontecem pela ingestão gradativa destes produtos que contaminam a água, o solo e uma variedade de alimentos (RISSATO, et al., 2004). Contudo, o uso de pesticidas é ainda a principal estratégia para o combate e a prevenção de pragas agrícolas no campo, garantindo alimento suficiente e de qualidade para a população.

Vários estudos têm se voltado à remoção destes compostos agroquímicos presentes na água. O uso de carvão ativado granular (CAG), como agente adsorvente, é considerado uma medida eficaz para a remoção de pesticidas em Estações de Tratamento de Água (ETAs). Entretanto, devido sua finita capacidade de adsorção, o CAG pode apresentar um tempo de uso limitado, necessitando assim de uma regeneração periódica nos filtros.

Algumas pesquisas têm demonstrado a capacidade de remoção de compostos orgânicos em filtros de carvão, quando esses estão colonizados naturalmente por microrganismos, representando uma tecnologia promissora às ETAs. A principal característica deste sistema de tratamento está na capacidade destes biofiltros em remover compostos biodegradáveis que compreendem a maioria das frações indesejáveis de matéria orgânica (SERVAIS et al., 1992).

Conseqüentemente há um grande interesse no desenvolvimento de sistemas de tratamento de água que utilizam carvões ativados biologicamente (CAB), pois estes representam um método promissor e eficiente às estações de tratamento de água por apresentarem microrganismos que poderiam atuar na biodegradação dos pesticidas, a fim de manterem seu metabolismo e crescimento (LÓPEZ et al., 2005). Outro aspecto importante é a possibilidade de prolongar o tempo de uso destes filtros com biofilme, além de apresentarem uma redução dos custos com processos de regeneração e/ou troca periódica dos filtros no tratamento de água em uma ETA.

OBJETIVO

Avaliar do potencial de remoção do pesticida diflubenzuron da água em filtros de carvão biologicamente ativados em condições de laboratório.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram realizados dois ensaios distintos (1 e 2), sendo utilizada para cada ensaio 4 filtros de carvão ativados biologicamente (CAB) e 4 filtros de carvão ativado granular (CAG) como controle. Estes filtros constituem-se de colunas de vidro (borosilicato) de 10 cm, com diâmetro interno de 1,2 cm, preenchidos por 3 cm de uma camada de carvão, com aproximadamente 3,5 gramas (peso húmido). Foi utilizado o carvão de origem vegetal obtido da casca de coco, com grânulos de tamanho de 0,35 a 0,50 mm. Para cada ensaio foi testada uma água de estudo de diferente composição, esta água bombeada para os filtros com fluxo contínuo por uma bomba peristáltica, com vazão de 0,3 mL/min e um tempo de detenção hidráulica nos filtros de 8 minutos. Todos os ensaios foram realizados no escuro, a 23 °C, sendo recolhidas amostras (200 mL) afluentes e efluentes dos filtros semanalmente para monitoramento do pH, oxigênio dissolvido e quantificação do pesticida diflubenzuron.

A determinação do diflubenzuron presente nas amostras (afluente e efluentes dos filtros) foi realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, Japão), equipado com detector "Photodiode Array" (SPD-M20A), duas bombas de alta pressão (LC-20AT e LC-20AD), em coluna de fase reversa C-18 (modelo Shim-pack) com 4,6mm x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 µm, segundo metodologia descrita por Talebpour e Bijanzadeh (2007), com adaptações.

PRIMEIRA ETAPA: ENSAIO 1

Para este ensaio os filtros CAB e CAG foram expostos a uma água de estudo preparada em laboratório (Quadro 1) e diluída com o pesticida diflubenzuron (0,05 mg/L). Para inibir a atividade biológica e formação nos filtros CAG, foi adicionado uma solução de azida de sódio (0,4 g/L) na água de estudo.



Quadro 1. Componentes e suas concentrações utilizados para preparação da água de estudo utilizada durante o ensaio 1 com filtros de carvão colonizados e não colonizados por microrganismos.

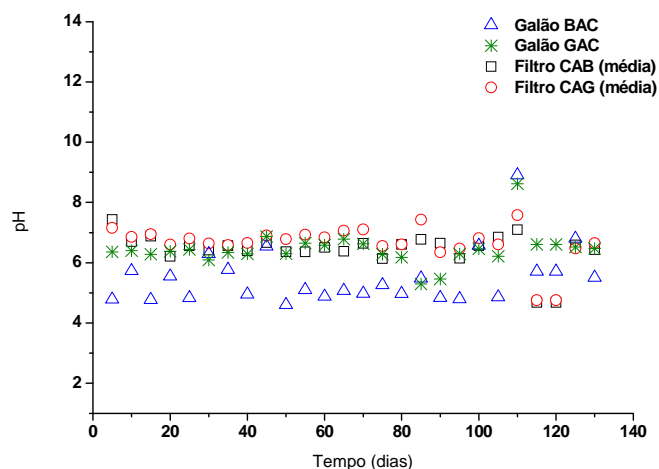
Componentes	Concentração (g/L)
Ácidos salicílico	1,31
Ácido oxálico	4,2
Ácido tânico	1,4
Ácido acético	4,5
Ácido húmico	0,8
Cloreto de potássio	0,075
Cloreto de cálcio	0,055
Cloreto de amônia	0,066

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA: ENSAIO 1

pH

O pH das amostras efluentes dos filtros CAB e CAG apresentaram valores próximos entre si e abaixo da neutralidade (6,5), determinando um teor levemente ácido. Em relação às amostras afluentes (galão) dos filtros testados, estas foram caracterizadas por variações entre 4,5 (galão CAB) e 6,5 (galão CAG) em seus valores. De modo geral, as amostras afluentes do filtro CAB, apresentaram os menores valores de pH durante grande parte do estudo, com valor médio de 5 (Figura 1).

Figura 1. Valores do pH das amostras afluentes (galões) e efluentes dos filtros testados.



OXIGÊNIO

Durante o experimento foi observado que as concentrações de oxigênio dissolvido do efluente dos filtros CAB foram em média (6,32 mg/L) menores que dos filtros CAG (6,39 mg/L), comprovando a atividade biológica de microrganismos, em resposta a metabolização de compostos orgânicos, inclusive do diflubenzuron presente na água (Quadro 2).



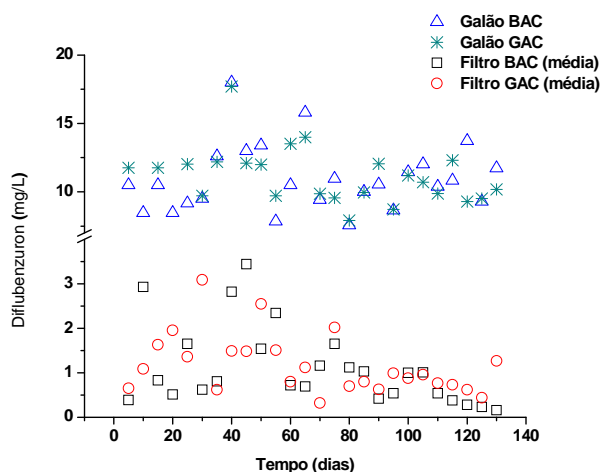
Quadro 2. Valores (médios) de consumo de oxigênio dissolvido entre os filtros CAB e CAG.

DATAS	Filtro CAB	Filtro CAG
14/02/2008	6,26	6,37
19/02/2008	6,19	6,53
24/02/2008	4,67	4,56
02/03/2008	-	-
09/03/2008	6,31	6,82
20/03/2008	8,18	7,72

REMOÇÃO DE DIFLUBENZURON

As amostras coletadas comprovaram a diminuição na concentração do pesticida nos efluentes dos filtros CAB e CAG em relação a presente nos galões (amostra afluente). Ambos os filtros testados apresentaram um padrão similar na diminuição de concentração do diflubenzuron, mas é possível observar, com o decorrer do tempo, uma maior variação na concentração desse pesticida nos filtros CAB. Estes em vários momentos apresentaram um declínio na concentração quando comparados com os filtros CAG (Figura 2).

Figura 2. Remoção do diflubenzuron das amostras afluentes dos galões e efluentes dos filtros testados.

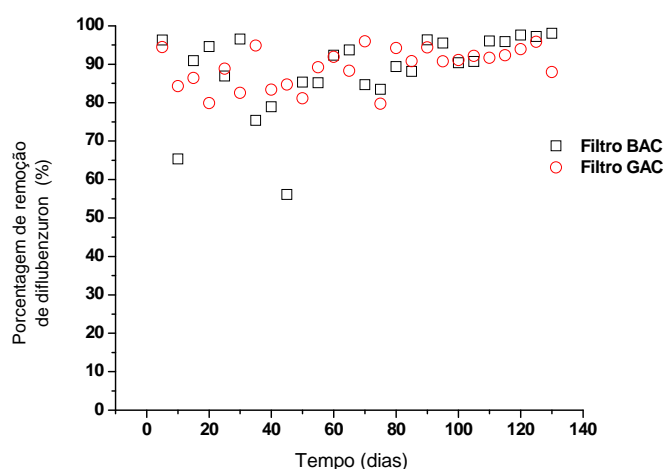


PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE DIFLUBENZURON

Os resultados obtidos demonstraram que os filtros CAB apresentaram uma porcentagem de remoção do diflubenzuron compatível quando comparados com os filtros CAG (Figura 3), evidenciando assim que ambos os processos são eficientes para a adsorção do pesticida. Houve alguns momentos de decréscimos acentuados, em relação à porcentagem de remoção de diflubenzuron nos filtros CAB, isso pode ser explicado devido à saturação desses filtros em relação ao grande número de microrganismos existentes e ativos na remoção do pesticida.



Figura 3. Porcentagem de remoção do diflubenzuron das amostras efluentes dos filtros testados.



SEGUNDA ETAPA: ENSAIO 2

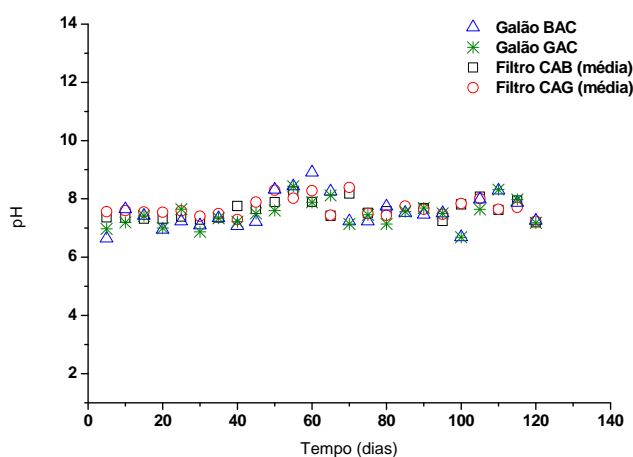
Para este ensaio os filtros CAB e CAG foram expostos a uma água de estudo coletada em um reservatório próximo a cidade de Ilha Solteira (SP). Esta água foi coletada, filtrada ($1,0\ \mu\text{m}$), esterilizada ($120\ ^\circ\text{C} - 15\ \text{min}$) e posteriormente suplementada com o pesticida diflubenzuron ($0,05\ \text{mg/L}$). Para inibir a atividade biológica e formação nos filtros CAG, foi adicionado uma solução de azida de sódio ($0,4\ \text{g/L}$) na água de estudo.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA: ENSAIO 2

pH

No segundo ensaio foi possível observar que as amostras efluentes dos filtros CAB e CAG apresentaram valores muito próximos entre si com variações acima do pH de neutralidade ($7,5$), determinando um teor levemente básico. Entretanto, as amostras afluentes (galão) dos filtros testados, apresentaram variações de pH entre $6,5$ e $8,5$ em seus respectivos valores (Figura 4).

Figura 4. Valores do pH das amostras afluentes (galões) e efluentes dos filtros testados.



OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Neste segundo experimento foi possível observar que as concentrações de oxigênio dissolvido do efluente dos filtros CAB também apresentaram uma média ($5,67\text{mg/L}$) menor quando comparada aos filtros CAG ($5,84$



mg/L). Desta forma observou-se um consumo maior de oxigênio nos filtros CAB, decorrente da metabolização de componentes orgânicos e do pesticida, realizada pelos microrganismos (Quadro 3).

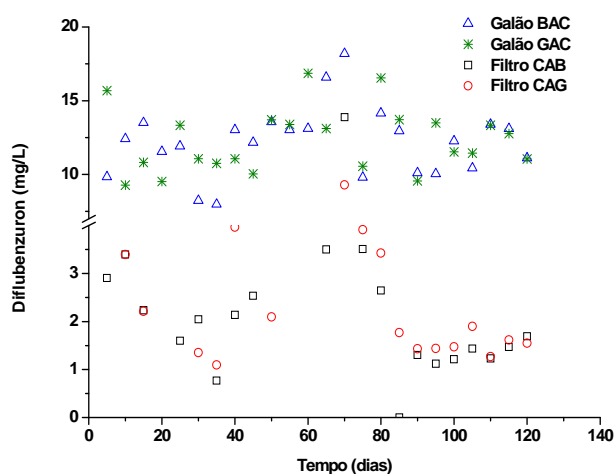
Quadro 3. Valores (médios) de consumo de oxigênio dissolvido entre os filtros CAB e CAG.

DATAS	Filtro CAB	Filtro CAG
06/04/2008	4,45	4,55
16/04/2008	4,1	4,8
01/05/2008	6,22	6,14
31/05/2008	5,11	5,17
21/07/2008	6,59	6,73
04/08/2008	6,06	6,07
10/08/2008	6,34	6,43
15/08/2008	6,52	6,86

REMOÇÃO DE DIFLUBENZURON

Neste segundo experimento as amostras coletadas dos efluentes dos filtros CAB e CAG comprovaram também uma diminuição na concentração do pesticida em relação ao presente nos galões (amostra afluente). Ambos os filtros testados apresentaram uma compatibilidade na diminuição da concentração do diflubenzuron, sendo possível observar, durante a maior parte dos resultados, uma diminuição equivalente na concentração do pesticida em ambos os filtros (Figura 5).

Figura 5. Remoção do diflubenzuron das amostras afluentes dos galões e efluentes dos filtros testados.

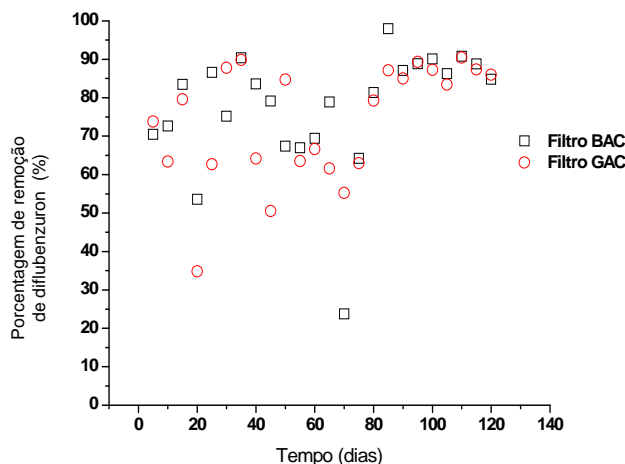


PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE DIFLUBENZURON

Durante este ensaio, embora os resultados obtidos demonstraram que os filtros CAB apresentaram uma porcentagem de remoção do diflubenzuron compatível com os filtros CAG (Figura 6), foi possível verificar uma maior remoção dos filtros ativados biologicamente (CAB) em relação aos filtros CAG, concluindo assim que a presença de microrganismos aderidos ao carvão, presentes nestes filtros, participaram ativamente do processo de adsorção na remoção do pesticida presente na água. Contudo, quando comparado ao ensaio 1, este percentual foi menor, o que possivelmente decorreu da presença da matéria orgânica natural presente na água utilizada durante o experimento 2, visto tratar-se de uma água de ambiente natural. Desta forma a elevada presença de matéria orgânica natural (MON) poderia estar interferindo sobre a capacidade do carvão em adsorver o pesticida, visto a maior capacidade adsorptiva da MON pelos sítios de ligação do carvão granular ativado (HEIJIMAN e HOPMAN, 1999).



Figura 6. Porcentagem de remoção do diflubenzuron das amostras efluentes dos filtros testados.



COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS DURANTE OS ENSAIOS 1 E 2

pH

Durante os ensaios (1 e 2) foram analisadas as variações do pH das amostras afluentes e efluentes dos filtros testados sendo possível comprovar uma variação nos valores de pH. No ensaio 1 estes valores concentraram-se abaixo da neutralidade, com um teor levemente ácido diferente do resultado obtido no ensaio 2 que apresentou valores acima da neutralidade, demonstrando um teor levemente básico. Possivelmente esse teor básico, no segundo experimento, decorreu da maior quantidade de matéria orgânica e sais contidos na água, coletada em reservatório próxima ao Bairro Ipê, em Ilha Solteira. Um aspecto que corrobora este efeito decorre a presença de uma piscicultura à montante deste reservatório, o qual descarta seu efluente no córrego que alimenta este corpo de água. Conclui-se então, que em cada ensaio realizado o efeito matriz da água pode ter influenciado esta variação dos valores de pH.

OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Após a análise experimental realizada durante os ensaios (1 e 2), determinou-se que as concentrações de oxigênio dissolvido dos filtros CAB foram em média menores que dos filtros CAG em ambos os ensaios, comprovando a atividade biológica dos microrganismos presentes no biofilme, em resposta a metabolização dos diferentes constituintes presentes na água de estudo, especialmente do pesticida utilizado nos ensaios.

A atividade biológica dos filtros CAB, em ambos os experimentos, foram medidas pela determinação da taxa de consumo do oxigênio, em comparação com o conteúdo inicialmente existente. Como relatado por Santos et al. (2006), a taxa de consumo de oxigênio é governada pela concentração de microrganismos heterotróficos. Durante a estabilização da matéria orgânica, esses microrganismos utilizam o oxigênio dissolvido na água, causando uma redução da sua concentração no meio.

REMOÇÃO DE DIFLUBENZURON

Foi possível observar no ensaio 1 que o pesticida diflubenzuron obteve uma maior remoção pelos filtros CAG e CAB, quando comparado com o segundo ensaio realizado, em que um padrão de uniformidade na retenção do diflubenzuron foi observado. A menor remoção do pesticida no ensaio 2, pode ter sido decorrente da variação de compostos naturais presentes nesta água utilizada durante o experimento, visto tratar-se de uma água de ambiente natural, que tende a apresentar um número maior de constituintes orgânicos, como a matéria orgânica natural (MON). Desta forma a presença de MON poderia estar interferindo sobre a capacidade do



carvão em adsorver o pesticida, visto a maior capacidade adsorviva da MON pelos sítios de ligação do carvão granular ativado (HEIJMAN e HOPMAN, 1999).

De acordo com Sobecka et al. (2006), os filtros de carvão biológico funcionam como bioreatores em que dois processos paralelos ocorrem conjuntamente, sendo estes a adsorção sobre o carvão ativado e a biodegradação. A combinação destes dois processos em filtros CAB minimiza a flutuação da qualidade da água tratada. Em condições de elevadas concentrações de poluentes na água, os processos de adsorção apresentam domínio em relação à biodegradação, mas quando esta concentração de poluentes reduz, a biodegradação assume este papel (SPEITEL e DIGIANO, 1987). De forma semelhante o mesmo pode ter ocorrido com os filtros CAB, em que a adsorção e biodegradação do pesticida por microrganismos presentes no leito do filtro de carvão foi reduzidas, em razão da preferência dos organismos em biodegradarem primeiramente componentes da MON ao invés de compostos de difícil metabolização presentes na água (WANG et al., 2007).

PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO DIFLUBENZURON

Os resultados obtidos demonstraram que os filtros CAB e CAG apresentaram compatibilidade na porcentagem de remoção do diflubenzuron, evidenciando assim que ambos os processos são eficientes para a retenção do pesticida. Em alguns momentos, foram constatados decréscimos acentuados na porcentagem de remoção de diflubenzuron nos filtros CAB. Este efeito de saturação dos filtros CAB pode ter sido decorrente do excessivo crescimento de microrganismos nos filtros em decorrência da atividade de remoção do pesticida. Para amenizar este problema foram necessárias ações de lavagem dos filtros CAB devido à perda de carga hidráulica ao longo do tempo. Provavelmente este período de re-colinização dos filtros por microrganismos tenha sido o reflexo desta redução na remoção do pesticida.

O uso de biofiltros de carvão pode representar uma proposta promissora na remoção de compostos nocivos na água durante seu tratamento. A este aspecto está a capacidade dos microrganismos contidos nos filtros em biodegradarem estes compostos nocivos (*e.g.*, pesticidas) presentes na água, a fim de manterem seu metabolismo e crescimento (LÓPEZ et al., 2005). Desta forma um filtro biológico de carvão atuaria como uma pré-barreira na remoção desses constituintes indesejáveis na água aduzida para o tratamento em ETAs.

Um importante aspecto a ser considerado, a partir dos resultados obtidos deste estudo com o uso de filtros CAB, é a possibilidade de prolongar o tempo de uso destes filtros com biofilme, sem a necessidade de regeneração periódica do seu leito filtrante, mantendo uma remoção do pesticida próxima à observada sobre os filtros CAG.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

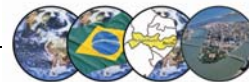
Ambos os filtros CAB e CAG apresentaram remoção do pesticida diflubenzuron.

Foi constatada a remoção do diflubenzuron nos filtros de carvão com atividade biológica (CAB), sendo esta compatível a dos filtros de carvão granular (CAG) não colonizado.

A remoção do diflubenzuron nos filtros CAB evidencia o potencial dos microrganismos no efeito de metabolização deste pesticida.

O uso de filtros biológicos de carvão pode representar uma medida alternativa e promissora no tratamento de água para remoção de pesticidas e outros compostos orgânicos que contaminem os mananciais de abastecimento público.

Novos estudos são necessários nesta proposta, principalmente na caracterização das bactérias associados aos filtros de carvão com atividade biológica, de modo utilizá-las como inóculos nestes biofiltros, aumentando assim a eficiência de remoção de pesticidas presentes em águas destinados ao abastecimento público.



AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº: 06/53502-0) pela bolsa concedida e o financiamento do projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- ESKENAZI, B.; BRADMAN, A.; CASTORINA, R. Exposures of Children to Organophosphate Pesticides and Their Potential Adverse Health Effects. *Environmental Health Perspectives*, 107 (3): 409-419. 1999.
- 2- HEIJMAN, S.G.J.; HOPMAN, R. 1999. Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Colloids and Surfaces*. 151: 303-310.
- 3- LÓPEZ, L.; POZO, C.; RODELAS, B.; CALVO, C.; JUÁREZ, B.; MARTÍNEZ-TOLEDO, M.V.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J., Identification of Bacteria Isolated from an Oligotrophic Lake. *Ecotoxicology*, 14, 299–312, 2005.
- 4- 2005.REYNOLDS, P.; VON BEHREN, J.; GUNIER, R.B.; GOLDBERG, D.E.; HERTZ, A.; HARNLY, M.E. Childhood Cancer and Agricultural Pesticide Use: An Ecologic Study in California. *Environmental Health Perspectives*, 110 (3): 319-324. 2002.
- 5- RISSATO, S.L; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G.P.; GERENUTTI, M.. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). Vol. 27: 739-743p., 2004.
- 6- SANTOS, A.V.; CYBIS, L.F.A.; GEHLING, G.R., Determinação do tempo necessário para oxidação da matéria orgânica facilmente biodegradável em reator seqüencial em batelada (RSB) com enchimento estático. *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2006, vol.11, n.1, pp. 83-91. ISSN 1413-4152.
- 7- SERVAIS, P.; BILLEN, G.; BOUILLOT, P.; BENEZET, M., A pilot study of biological GAC filtration in drinking water treatment, *Aqua* 41(3): 163–168, 1992.
- 8- SOBECKA, B. S.; TOMASZEWSKA, M.; JANUS, M.; MORAWSKI, A.W., Biological activation of carbon filters, *Water Research*, 40, 355-363, 2006.
- 9- SPEITEL, G.E.; DIGIANO, F.A., The bioregeneration of GAC used to treat micropollutants, *J. Am. Water Works Assoc.*, 79(1): 64–73, 1987.
- 10- TALEBPOUR, Z.; BIJANZADEH, H.R., A selective ¹⁹F NMR spectroscopic method for determination of insecticide diflubenzuron in different media. *Food Chemistry*, 105, 1682-1687, 2007.
- 11- WANG, H.; HO, L.; LEWIS, D.M.; BROOKES, J.D.; NEWCOMBE, G., Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Research*, 41: 4262-4270, 2007.
- 12- WILES, R.; COHEN, B.; CAMPBELL, C.; ELDERKIN, S., Tap Water Blues: Herbicides in Drinking Water, Environment Working Group: Washington, 1994.