



I-175 - INFLUÊNCIA DA QUALIDADE DA ÁGUA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM COLUNAS DE LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Heverton Vazzoler

Químico, Mestre em Ciências em Engenharia Ambiental no Centro Tecnológico – UFES e Professor permanente do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo.⁽¹⁾

Edumar Ramos Cabral Coelho

Engenheira Civil, Doutora em Hidráulica e Saneamento na EESC – USP. Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo⁽²⁾.

Fabricia Dos Santos Dagostini

Química, Mestranda em Ciências em Engenharia Ambiental no Centro Tecnológico – UFES e Professora permanente do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Espírito Santo.⁽³⁾

Endereço⁽¹⁾: Rua Desembargador Augusto Botelho, 193 – Praia da Costa – Vila Velha – ES – Brasil – CEP:29101110. E-mail: heverton@ifes.edu.br

Endereço⁽²⁾: Rua Marques de Montalvão, Quadra D, casa 7, Jardim da Penha, Vitória ES. – CEP: 29060-460. E-mail: edumar@ct.ufes.br

Endereço⁽³⁾: Desembargador Augusto Botelho, 193 – Praia da Costa – Vila Velha – ES – Brasil – CEP:29101110. E-mail: fabricia@ifes.edu.br

RESUMO

Um processo de adsorção em uma coluna de leito fixo pode ser tratado como uma propagação de ondas de concentração duma espécie química, o adsorvato, em uma coluna empacotada com partículas do adsorvente. Neste trabalho foram realizados ensaios de adsorção em colunas de carvão ativado (adsorvente) a fim de se obter uma maior evidência da influência da qualidade da água no processo de adsorção. Fez-se o acompanhamento da concentração de atrazina efluente e determinou-se a quantidade de atrazina (adsorvato) em massa, adsorvida em cada coluna de adsorção durante o período de duração de cada ensaio. Deste modo foi passado, pelas colunas, por ação gravitacional, soluções enriquecidas com atrazina, elaboradas com as águas de torneira (ATT) e água bruta de um manancial de superfície (ABP). Após, comparou-se as curvas de traspasse de cada coluna. Foi possível observar que no ensaio com ATT houve um aumento mais vagaroso na concentração de atrazina efluente e no ensaio com ABP ocorreu um aumento mais rápido desta concentração. Para evidenciar a influência da qualidade da água no processo de adsorção calculou-se a quantidade de atrazina adsorvida, para cada leito adsorvativo, até o limite máximo permitido para a atrazina num efluente de uma ETA, que é de 2 µg/L, segundo a portaria 518.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção em coluna, leito fixo, atrazina, carvão ativado granular e qualidade da água.

INTRODUÇÃO

Estudos comprovam que grande número dos pesticidas aplicados não encontra seu verdadeiro alvo, proporcionando, assim, a contaminação da atmosfera, do solo, da água, dos alimentos e, conseqüentemente, dos seres vivos.

Para o controle de qualidade da água e águas de abastecimento é necessário o monitoramento de diversos indicadores, entre eles, a avaliação dos resíduos de pesticidas. A importância do monitoramento dos pesticidas na água potável deveria estar intimamente relacionada ao processo cumulativo no organismo e ao alto componente toxicológico a eles associados. Além disso, são necessárias leis criteriosas que protejam a população da exposição a águas e a alimentos contaminados. No Brasil, a portaria do ministro da saúde para água de abastecimento nº518 de 2004, observa-se preocupação com a contaminação de águas de abastecimento por pesticidas entre eles a atrazina.

A atrazina é um contaminante em potencial para águas que são utilizadas em abastecimento, em virtude das suas características físicas e químicas, tais como: hidrólise lenta, solubilidade moderada à baixa em água e alta



em solventes orgânicos, baixa pressão de vapor, baixa constante de Henry, que favorece o seu escoamento e a sua movimentação na fase aquosa do solo. Seu coeficiente de partição a caracteriza como um herbicida lipofílico, com capacidade de adsorção pela matéria orgânica e tecidos animais. Ela é um pesticida persistente no meio ambiente, possuindo uma meia vida que varia de 105 a 200 dias em água e de 50 dias no solo. Uma alta salinidade e um pH fortemente ácido são fatores que favorecem a degradação da atrazina no solo (DORES; FREIRE, 2003 e CHAW; ALFGAN, 1982).

Os processos atuais de adsorção são, em muitos casos, associados com a adsorção em uma coluna, na qual partículas adsorventes são empacotadas e o fluido que contém o adsorvato passam por ele. Neste trabalho a atrazina, o herbicida atrazina, foi empregado como adsorvato, pois se trata de um micropoluente em potencial para águas superficiais e águas de abastecimento (GULLÓN e FONT, 2000).

Segundo Ruthven (1984), essa técnica permite obter por integração a quantidade de contaminante adsorvido por unidade de massa de adsorvente, através do balanço de massa realizado em função da concentração afluente e efluente do adsorvato. O balanço de massa global da coluna de adsorção é fornecido pela quantidade de adsorvato acumulado. Para efetuar este cálculo torna-se necessário subtrair a quantidade de adsorvato que entra na coluna da quantidade de adsorvato não adsorvida, ou seja, a quantidade que sai.

Segundo Além Sobrinho e Ferreira Filho (2000, p.1170), “a utilização do carvão ativado no processo de tratamento de água vem crescendo em importância nos últimos tempos, muito embora a sua aplicação ainda seja muito mais uma arte do que ciência”.

Já Di Bernardo (1993) afirma o carvão ativado é utilizado como agente adsorvedor em estações de tratamento de água, para remoção de pesticidas, sabor e compostos orgânicos em geral.

Segundo Ferreira Filho (2002), o uso do carvão ativado granular no processo de tratamento de água pode ser como operação de filtração ou como adsorção em leitos adsorvedores. Sendo este último somente viável para ETA's em fase de projeto ou para aquelas cujas áreas disponíveis permitam a construção de unidades adicionais. Em sistemas de leitos fixos adsorvedores, os processos de filtração e de adsorção podem ocorrer em uma mesma unidade, o que possibilita uma redução considerável dos problemas com pesticidas, mas para ser efetivo é necessário que o tempo de contato seja devidamente projetado, a fim de conseguir-se o máximo proveito da filtração e da capacidade de adsorção do carvão ativado.

Coelho (2002) estudou a remoção de absorvância (254 nm) e de atrazina em filtros lentos de areia com camada intermediária de carvão ativado e, após 263 dias, não houve indicativo considerável da saturação da camada de carvão ativado. Com as observações, chegou-se a conclusão, por meio dos seus efluentes, de que os filtros lentos de areia com camada intermediária de carvão ativado, atendem a legislação brasileira e a norte americano para águas de abastecimento com concentrações afluentes de atrazina de 52 a 101 µg/L.

Neste trabalho avaliou-se a eficiência de duas colunas de carvão ativado granular na adsorção (remoção) do herbicida atrazina sob influência de águas com características físico-químicas distintas

MATERIAIS E MÉTODOS

As duas colunas PVC empregadas tiveram diâmetro interno de 70 mm e tinham na sua extremidade inferior um suporte de tela metálica (200 mesh) que foi usado para contenção das partículas de carvão ativado, permitindo, assim, que as colunas fossem carregadas com massas de carvão, na faixa granulométrica variável entre 100 e 200 mesh. Não houve qualquer preparação do carvão ativado antes do mesmo ser inserido na coluna, ou seja, o carvão foi utilizado da maneira que foi adquirido junto ao fabricante. Foram inseridas na parte superior ao leito de carvão ativado de cada coluna, uma camada com cerca de 80 mm de espessura de areia lavada, com granulometria aproximada de 0,1 mm, e uma outra de 30 mm de cascalho com aproximadamente 0,8 mm de granulometria. O suporte e estas camadas evitaram a fluidificação do leito e não permitiram que partículas de carvão ativado fossem encontradas no efluente. A acomodação das partículas na coluna foi ajustada pela passagem de 10 litros de água destilada e deionizada para cada coluna e com alguns impactos na parede externa das mesmas, evitando-se fazer grande compactação.



Após a construção das colunas, foram percoladas por ação da força gravitacional soluções enriquecidas com atrazina, elaboradas com as águas distintas e em dois tanques de 500 litros de capacidade. A água coletada e utilizada no tanque 1 foi uma água de torneira proveniente do abastecimento público de Vitória. No tanque 2 a água empregada foi coletada em um manancial de superfície, denominado Rio Preto, situado em Aracruz, região norte do estado do Espírito Santo. As soluções de atrazina foram preparadas nos tanques de 500 L por meio da adição de Gesaprim 500, um produto comercial que tem como princípio ativo a atrazina. Para uma melhor homogeneização as misturas de atrazina e água foram agitadas mecanicamente durante 30 minutos, onde o pH foi decrescido para 6,0 através da adição de ácido clorídrico 1 mol/L. Foram coletadas amostras para a confirmação da concentração inicial de atrazina, a qual deveria estar em torno de 50 µg/L, conforme a diluição efetuada a partir do produto comercial. Amostras de água foram coletadas para caracterização quanto ao branco de atrazina, turbidez, cor real, cor aparente, carbono orgânico total, dureza e absorvância 254 nm.

Utilizando a gravidade, a coluna foi alimentada pelo seu topo com uma taxa hidráulica de 8,3 m/h. O controle da vazão requerida para a obtenção do fluxo hidráulico aplicado foi realizado por meio de válvulas localizadas em pontos do experimento e, principalmente, pela válvula situada na parte inferior da coluna. Com auxílio de uma proveta e um cronômetro, chamado método do cronômetro, foi medida a vazão a cada 30 minutos, a qual se procurou manter constante durante todo o experimento. O esquema experimental é ilustrado, como mostra a Figura 1.

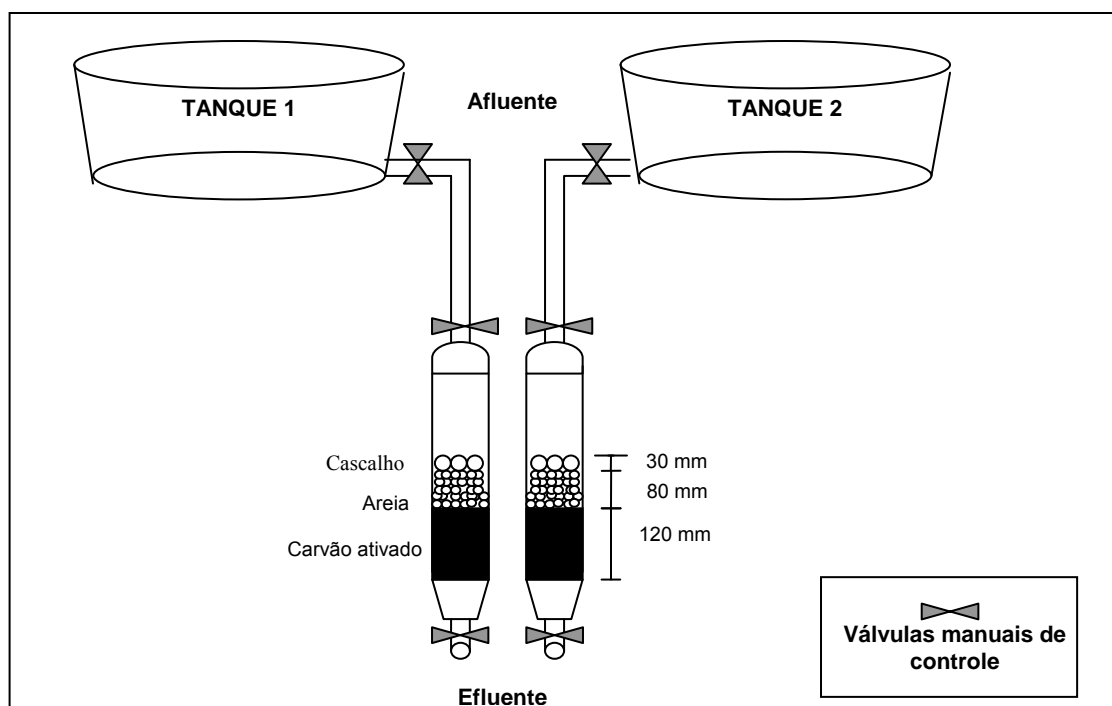


Figura 1 – Esquema experimental para os ensaios de adsorção realizados em coluna de leito fixo

A coluna que recebeu água do tanque 1 foi preenchida com 200,550 g de carvão ativado, enquanto que a coluna que recebeu a água do tanque 2 recebeu 200,555 g de carvão ativado. O monitoramento da concentração de atrazina efluente de cada coluna foi efetuado a cada hora. A cada amostragem, a solução era levada para a etapa extração e concentração em fase sólida e, em seguida, acondicionada num refrigerador a uma temperatura de 2,0 °C até, finalmente, ser levada para a detecção cromatográfica a gás com Detector de captura de Elétrons (ECD). Com o monitoramento da concentração efluente de atrazina (C) e do volume passado pela coluna (V) a cada hora, construiu-se uma curva de C em função de V, a qual é chamada de curva de transpasse, breakthrough ou de ruptura. A fim de se avaliar a influência da qualidade da água no processo

de adsorção, calculou-se a massa de atrazina adsorvida em cada coluna, através da equação 1, citada por Freire e Gubulin (1990).

$$m_r = m_e - m_s = \int_0^V (C_a - C_i) dV - \int_0^V (C - C_i) dV \quad (1)$$

onde m_e (mg) é massa total que entra na coluna de adsorção em função da concentração afluenta, m_s (mg) é a massa que sai da coluna de adsorção em função da concentração efluente, C_i (mg/L) é a concentração de adsorvato na coluna no instante inicial, C_a (mg/L) é a concentração afluenta do adsorvato, C (mg/L) é a concentração de adsorvato efluente quando um volume V (L) passa pela coluna num determinado tempo e m_r (mg), representa a massa de adsorvato efetivamente adsorvida.

Por meio desta equação foi possível verificar a quantidade de atrazina em unidade de massa, retida em cada coluna de adsorção, nas condições hidráulicas propostas. Para evidenciar a influência da qualidade da água no processo de adsorção foi utilizada uma equação matemática polinomial encontrada a partir dos perfis das curvas de transpasse e do programa GRAPHER 3.5, o que permitiu o cálculo do volume de ruptura para cada coluna. Posteriormente por meio da equação 1 calculou-se a quantidade de atrazina adsorvida para cada leito adsorvedor, até o limite máximo permitido para a atrazina num efluente de uma ETA, que é de 2 µg/L, segundo a portaria 518 do ministério da saúde.

RESULTADOS

A avaliação do comportamento da adsorção da atrazina nos ensaios de adsorção em colunas foi efetuada mediante o levantamento das curvas de transpasse ou Breakthrough de acordo com os Gráficos 1 e 2:

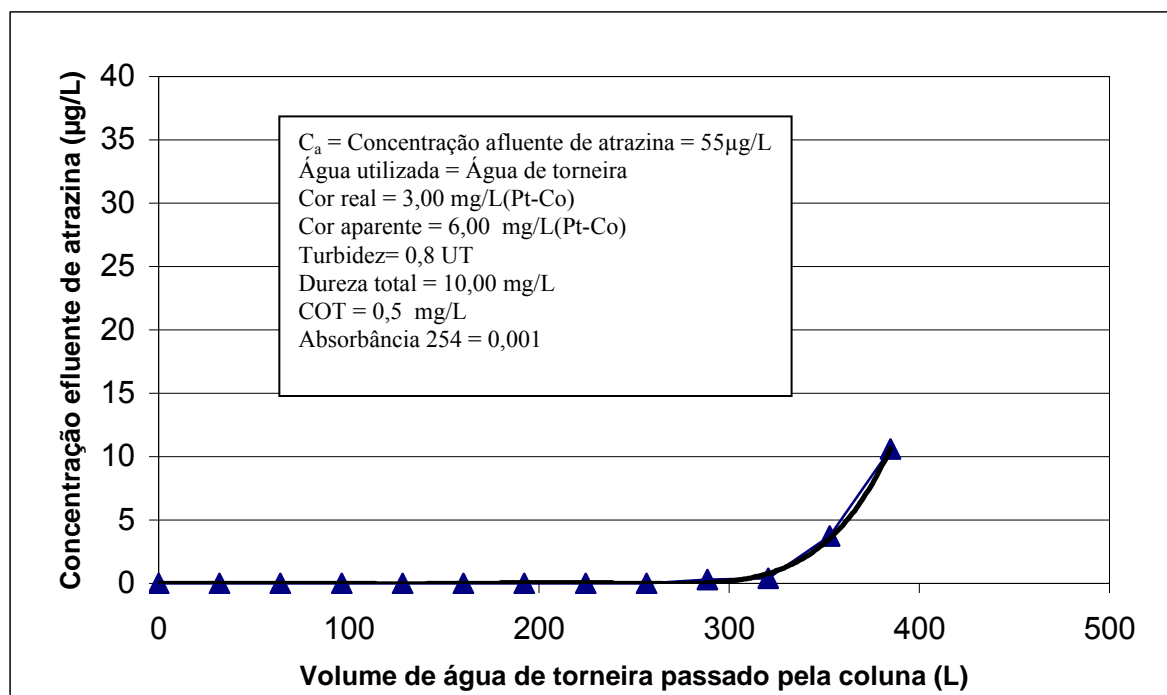


Gráfico 1 – Curva de transpasse em água de torneira para uma concentração afluenta de atrazina de 55 µg/L

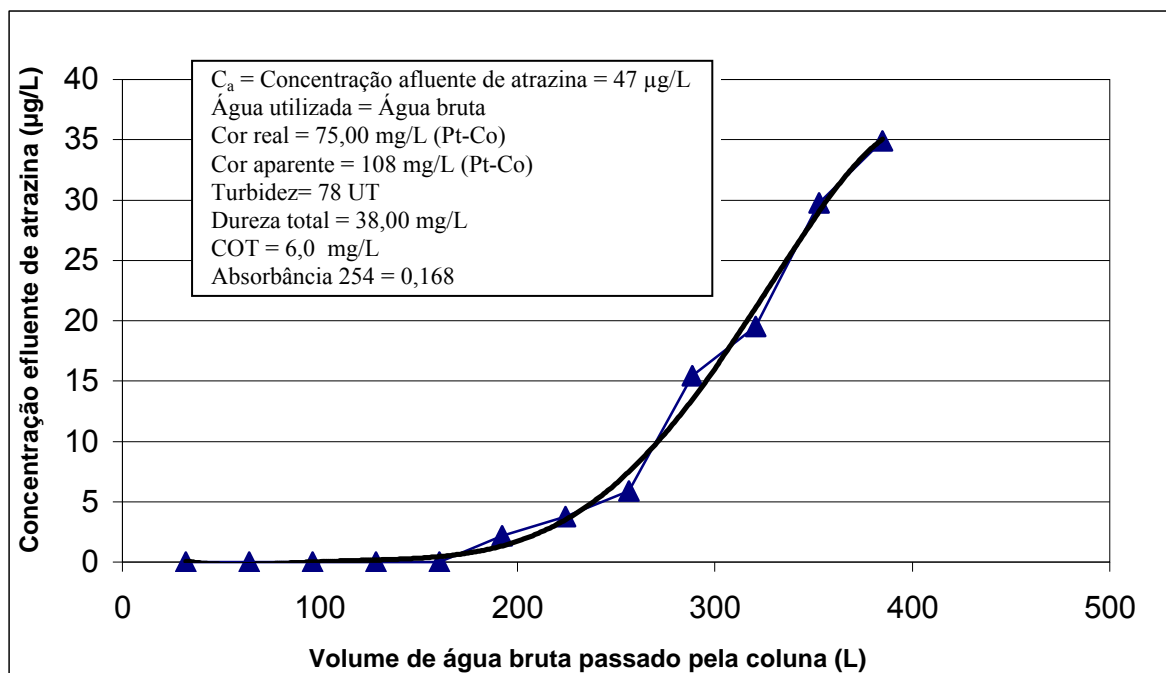


Gráfico 2 – Curva de transpasse em água bruta para uma concentração afluyente de atrazina de 47µg/L

Os ensaios de adsorção em colunas foram realizados a fim de se obter uma maior evidência da influência da qualidade da água no processo de adsorção e, por isto, além do acompanhamento da concentração de atrazina efluente, determinou-se a quantidade de atrazina em massa adsorvida em cada coluna de adsorção durante o período de duração de cada ensaio.

Com intuito de facilitar a comparação procurou-se manter a mesma massa de carvão ativado e as mesmas condições operacionais nos dois ensaios de adsorção em coluna. Como se pode observar pelos perfis da curva de transpasse, em nenhuma das colunas de adsorção foi possível alcançar a plena exaustão do leito adsorativo, ou seja, o ponto de equivalência entre a concentração efluente e afluyente de atrazina, embora os resultados indiquem que a concentração efluente aumentou rapidamente após as primeiras detecções de atrazina.

Quando se comparou as curvas, percebeu-se que a qualidade da água influenciou no processo de adsorção. Enquanto no ensaio com água de torneira houve um aumento mais vagaroso na concentração de atrazina efluente, no ensaio com água bruta ocorreu um aumento mais rápido desta concentração.

A tabela 1 mostra como foi a remoção da atrazina proporcionada pela adsorção no carvão ativado para os dois ensaios em colunas.

Tabela 1: Resultados da remoção de atrazina nos ensaios de adsorção nas colunas para uma concentração efluente limite de ruptura de 2 µg/L.

Água	C_a (µg/L)	V (L)	t (horas)	m_e (mg)	m_s (mg)	m_r (mg)
Água de torneira	55	300	9,4	16,5	0,6	15,9
Água bruta	47	210	6,5	9,9	0,4	9,5

C_a concentração afluyente

V volume percolado por cada coluna até a concentração limite

t tempo até o limite ruptura

Com a massa de carvão utilizada na coluna, foi possível calcular a quantidade de atrazina adsorvida por massa de carvão ativado (q) pela equação 2, para um volume efluente de 300 L de água de torneira.



$$q = \frac{15,9 \text{ mg}}{200,550 \text{ g}} \cong 0,08 \text{ mg / g ou } 80 \text{ } \mu\text{g / g} \quad (2)$$

Da mesma forma, calculou-se a quantidade de atrazina adsorvida por grama de carvão ativado, na coluna que percolou a água bruta, encontrando 0,047 mg/g ou 47 µg/g.

CONCLUSÕES

Um fator preocupante para a aplicação de carvão ativado como adsorvente em colunas é a influência da presença de outros adsorvatos na água que podem, assim, inibir ainda mais a transferência de massa da fase aquosa para a fase sólida. Sendo esta última analogia, comprovada pelos ensaios de adsorção realizados neste trabalho.

Ampliando-se a adsorção da atrazina realizada nas colunas e comparando-a com um processo em escala real, concluiu-se que o efluente proveniente da coluna de adsorção com água de torneira manteve-se regularizado ao limite estabelecido pela portaria 518, durante um período aproximado de 9,4 horas, com um tempo de ruptura maior que o efluente proveniente do ensaio em coluna de adsorção com água bruta, que manteve o efluente dentro dos padrões regularizados pela portaria 518 durante o tempo aproximado de 6,5 horas.

A capacidade de adsorção do carvão ativado em coluna confirmou que a água de torneira sofreu menor influência da qualidade da água no processo de adsorção, desde que comparado com ensaio em coluna com a água bruta. Verificando-se os valores de cor real, de cor aparente, de absorbância 254 nm e de Carbono Orgânico Total (COT) das duas amostras de água utilizadas nos ensaios de adsorção, percebe-se que a possibilidade de encontrar a adsorção competitiva e o bloqueio dos poros por moléculas de matéria orgânica natural dissolvida é muito maior para a água bruta (Li, 2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19^a edition, Washington D.C, 1996.
2. FREIRE J., GUBULIN R. Tópicos especiais em sistemas particulados. São Carlos, São Paulo, v. 3, 1990.
3. GULLÓN, M.; FONT, R. Dynamic Pesticide Removal with Activated Carbon Fibers. **Water Research**. v. 35, n. 2, p. 516-520, 2000.
4. Li, Q. et al. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazina and NOM using model compounds. **Water Research**. v. 37, p.773-784, 2003.
5. COELHO, E.R.C. **Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular para tratamento de águas de abastecimento**. 2002. Tese de doutorado - Engenharia Civil com área de concentração em Hidráulica e Saneamento, São Carlos, SP, Brasil, 2002.
6. CHAW A.S.Y.; ALFGHAN, B.K.. Analysis of pesticide in Water. v. 03, Nitrogen contend pesticides, Washington D.C, CRC PRESS, 1982.
7. DORES, E.F.G.C.; FREIRE, D.L.E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: Águas usadas para consumo humano em primavera do Leste, Mato Grosso do Sul – Análise preliminar. **Química Nova**. v. 24, n. 1, p 27-36, 2001.
8. RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, New York, 1984.
9. FERREIRA FILHO, S.S. Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento. **Jornal da EPUSP**. p.1-8, 2002.
10. DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de abastecimento de água. ABES, Rio de Janeiro, v. 1, 1993.