



I-394 – AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO EM INSTALAÇÃO PILOTO DO TIPO CONVENCIONAL ASSOCIADA À ETAPA DE PRÉ-OXIDAÇÃO E DESINFECÇÃO COM CLORO

Lorena Frasson Loureiro⁽¹⁾

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo (CEFETES). Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Marcus Andrade Covre

Biólogo pela Faculdade de Meio Ambiente e Saúde de Vitória. Especialista em Biotecnologia pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Edumar Ramos Cabral Coelho

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora Adjunta do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Jair Casagrande

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Professor Adjunto do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Endereço⁽¹⁾: Av. Fernando Ferrari, S/N – Goiabeiras – Vitória/ES - CEP. 29060-970 – Brasil. Laboratório de Saneamento Ambiental. Departamento de Engenharia Ambiental – UFES. Tel/fax.: (27) 3335-2165. Cel.: (27) 8811-5407 – e_mail: lorenafrasson@yahoo.com.br

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido em uma instalação piloto do tipo convencional seguida de uma coluna de carvão ativado granular após os filtros. A instalação piloto projetada para tratar uma vazão de 0,28 L/s, foi montada anexa a uma Estação de Tratamento de Água (ETA) a fim de captar a mesma água que chega à ETA. 71,4% do herbicida glifosato, adicionado na caixa de entrada da água bruta, foi removido após uma carreira de 12 horas na instalação piloto sem as etapas de pré-oxidação e desinfecção com cloro ativo e 89,7% foi removido após às etapas de pré-oxidação e desinfecção com cloro. Os valores encontrados para os parâmetros de cor aparente (uH), turbidez (uT), pH e glifosato (μL) atenderam os critérios definidos pela Portaria nº 518/2004, que estabelece a qualidade da água tratada para consumo humano.

PALAVRAS-CHAVE: instalação piloto, tratamento convencional, glifosato.

INTRODUÇÃO

De acordo com a Lei Federal nº 7802 de 1989, agrotóxicos, pesticidas, praguicidas ou defensivos agrícolas são agentes físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento dos produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas, de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade é a de alterar a composição da flora e/ou fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos.

Do total de agrotóxicos, os herbicidas são os mais utilizados em todo o mundo, tanto em volume como em área tratada (Conacher & Conacher, 1986). Há uma estimativa feita pelo Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo (IDAF) que aponta o glifosato como o herbicida mais utilizado no Espírito Santo. Logo, por ser aplicado no solo, assim como os outros, têm causado preocupações acerca de contaminações de águas subterrâneas e superficiais.

O tratamento de água de ciclo completo também conhecido como tratamento convencional não é eficiente na remoção de total compostos dissolvidos como, por exemplo, pesticidas, fármacos, entre outros. Por conta disso, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas considerando a associação de processos, entre eles: a pré-oxidação e a adsorção em carvão ativado.



A oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento (pré-oxidação). A oxidação química de compostos orgânicos é a parcial ou completa conversão destes compostos em dióxido de carbono e água sem a presença de microrganismos. No caso de uma oxidação parcial, os compostos originais podem ser parcialmente oxidados a substâncias mais biodegradáveis como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

O carvão ativado, que pode se apresentar em pó ou granular, é um material carbonáceo caracterizado por possuir área superficial interna elevada e porosidade altamente desenvolvida (COUTINHO; BARBIERI; PAVANI, 2000 *apud* KURODA *et al.*, 2005), de forma a possibilitar a adsorção de moléculas tanto em fase líquida como gasosa.

O presente trabalho, por meio de financiamento do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB), estudou a remoção do glifosato por meio de tratamento convencional associado à etapa de pré-oxidação e/ou desinfecção com cloro em uma instalação piloto de ciclo completo adicionada de uma coluna de carvão ativado granular (CAG) inserida após os filtros. A coluna de CAG não precisou ser utilizada, pois o tratamento convencional associado à etapa de pré-oxidação e/ou desinfecção com cloro removeu o glifosato de forma satisfatória.

A pesquisa objetivou verificar se a pré-oxidação e a desinfecção têm influência na remoção do herbicida e, concomitantemente, atender os padrões de qualidade da água para consumo humano definidos pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde e os padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores definidos pela Resolução Conama nº 357/2005.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os parâmetros físico-químicos analisados na água bruta, floculada, decantada, filtrada e tratada (após desinfecção) foram: pH, turbidez, cor aparente e concentração de glifosato. As leituras de pH, turbidez e cor aparente foram realizadas na própria instalação piloto, enquanto a quantificação do glifosato foi realizada no Laboratório de Saneamento da UFES (LABSAN).

Os valores de referência utilizados para avaliar a qualidade da água tratada para consumo humano e a qualidade do efluente para lançamento em corpo receptor foram estabelecidos pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde e pela Resolução Conama nº 357/2005, respectivamente.

Localização da instalação piloto

A instalação piloto opera com vazão igual a 0,28 L/s e foi instalada anexa a uma Estação de Tratamento de Água (ETA) que abastece uma determinada região da Grande Vitória/ES. A razão dessa localização foi a de se utilizar a mesma água bruta da ETA que abastece a população.

A Figura 01 mostra o fluxograma das principais unidades e o funcionamento do instalação piloto.

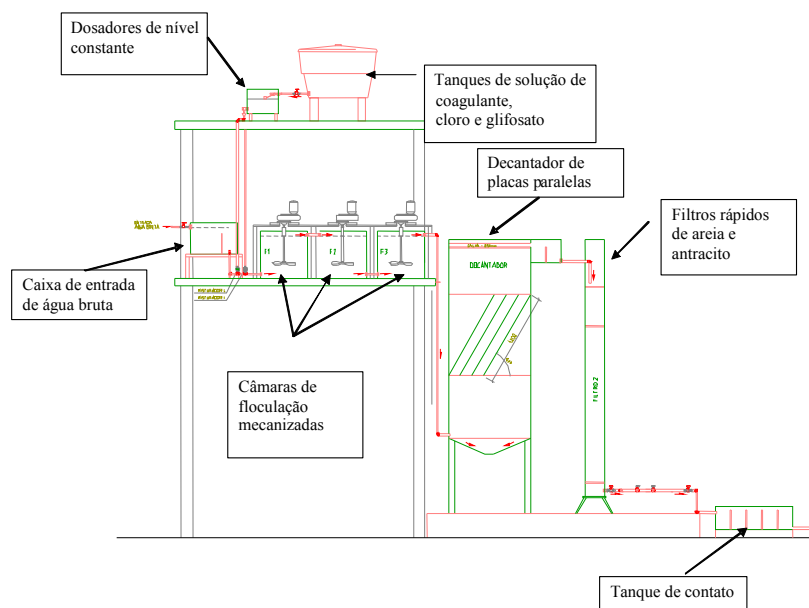


Figura 1 – Fluxograma das principais unidades de funcionamento da instalação piloto
Elaboração dos diagramas de coagulação em ensaios de bancada

Os diagramas de coagulação foram realizadas em Jar-Test. Primeiramente fixou-se os tempos e os gradientes de velocidades médios de mistura rápida (G) e de floculação, bem como a velocidade de sedimentação e variou-se as condições de coagulação (dosagem do sulfato de alumínio e pH de coagulação). Após obter um número significativo de dados que permitissem fixar as condições ótimas de coagulação, procedeu-se a variação dos parâmetros de mistura rápida e, posteriormente, da floculação.

A dosagem de coagulante utilizada na instalação piloto foi definida em função das características da água bruta tendo a turbidez como parâmetro principal.

Avaliação da eficiência de remoção do glifosato em ensaios de bancada

Antes do início da operação da instalação piloto foram feitos testes preliminares, em Jar-Test, com o objetivo de verificar se o herbicida seria removido de forma satisfatória em diferentes etapas do tratamento convencional associado ou não à etapa de pré-oxidação e desinfecção com cloro. As dosagens de cloro na pré-oxidação e na desinfecção foram 1,0 e 6,0 mg/L, respectivamente.

Os parâmetros adotados foram: etapa de pré-oxidação $\rightarrow G = 100 \text{ s}^{-1}$; $T = 10 \text{ min}$; etapa de coagulação $\rightarrow G = 500 \text{ s}^{-1}$; $T = 10 \text{ s}$; etapa de floculação $\rightarrow G = 25 \text{ s}^{-1}$; $T = 25 \text{ min}$; etapa de sedimentação $\rightarrow V = 1,0 \text{ cm/min}$; etapa de filtração = foi utilizado filtros da marca Qually com porosidade igual a $28 \text{ }\mu\text{m}$; etapa de desinfecção $\rightarrow G = 100 \text{ s}^{-1}$; $T = 30 \text{ min}$.

Monitoramento da instalação piloto e amostragem

Na instalação piloto, além dos parâmetros físico-químicos: pH, turbidez e cor aparente, também foi monitorada a perda de carga no leito filtrante. A Tab. 1 apresenta os parâmetros analisados na instalação piloto, as unidades de medida, o método empregado, a frequência das análises e a referência utilizada.

**Tabela 1: Parâmetros, unidades, metodologias, frequência e referências utilizados na caracterização da água analisada**

Parâmetro	Unidade	Método	Frequência	Referência
pH	Adimensional	Potenciometria	1 em 1 horas	Standard Methods (1995)
Turbidez	uT	Nefelometria	1 em 1 horas	Standard Methods (1995)
Cor aparente	uH	Espectrofotometria	2 em 2 horas	Standard Methods (1995)

As amostras para avaliação da presença do glifosato foram coletadas em frascos com capacidade de um litro e armazenadas em caixas de isopor até serem levadas para o Laboratório de Saneamento da UFES (LABSAN), onde foram analisadas.

Tabela 2: Composição das amostras de água e frequência das coletas para análise no LABSAN

Composição das amostras	Frequência
Água bruta sem glifosato	uma vez durante as 12 horas de operação da instalação piloto
Água bruta com glifosato	uma vez durante as 12 horas de operação da instalação piloto
Água filtrada sem glifosato	uma vez durante as 12 horas de operação da instalação piloto
Água filtrada com glifosato*	A cada 2 horas durante as 12 horas de operação da instalação piloto

Nota: * Água filtrada após adição do glifosato na água bruta

Análises de identificação e quantificação do glifosato pelo método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) realizadas no LABSAN

A Tab. 3 mostra a unidade de quantificação do herbicida, assim como, o método empregado e a referência utilizada.

Tabela 3 - Parâmetro, unidade, metodologia e referência utilizados na caracterização da água analisada no laboratório

Parâmetro	Unidade	Método	Referência
Glifosato	µg/L	líquido-líquido	Le Fur, E. et al., 2000

Extração das amostras

Em um balão volumétrico foi adicionado 0,5 mL de tampão tetraborato (pH 10,2); 0,5 mL de FMOCCl; 0,5 mL de ACN e 3,0 mL da amostra coletada na instalação piloto (padrão) e esperou-se 30 minutos. Após os 30 minutos, adicionou-se ao balão volumétrico: 10,0 mL de éter e 10,0 mL de água destilada e esperou-se mais 1 hora. Em seguida, foi recolhida a fase aquosa em um pequeno recipiente.

Preparação dos vials

Após a extração das amostras coletadas na instalação piloto, as respectivas fases aquosas recolhidas foram filtradas por filtros acoplados a uma seringa. Estes filtros, denominados Millex, possuem porosidade igual a 0,22 µm e 13 mm de diâmetro. Em seguida, os filtrados retidos nas seringas foram transferidos para os vials, com capacidade de 1,5 mL, que foram devidamente lacrados e colocados no cromatógrafo para leitura.



Descrição do cromatógrafo

A quantificação dos resíduos de glifosato das amostras coletadas na instalação piloto foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em um cromatógrafo da marca Shimadzu LC-20AT, coluna Shim-pack – Shimadzu (250 x 4,6 mm d. i.) rechada com C18, e detector UV.

RESULTADOS

Monitoramento da instalação piloto no dia 02/09/2008

No dia 02/09/08, foi adicionada uma solução de 250 µg/L de glifosato na água bruta para avaliar se o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação e sem desinfecção com cloro remove o herbicida. A concentração de 250 µg/L é inferior ao limite máximo estabelecido pela Portaria nº 518/2004 para águas enquadradas na Classe 2.

Os GRÁFICOS 1, 2 e 3 apresentam a variação da turbidez, da cor aparente e do pH, respectivamente, no decorrer das 12 horas de funcionamento da instalação piloto.

Turbidez

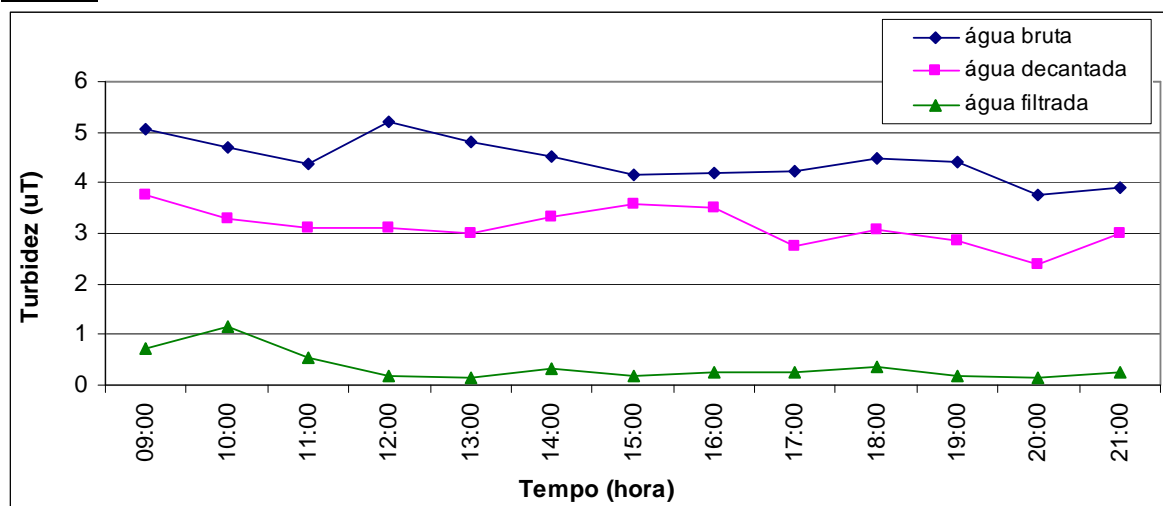


GRÁFICO 1 – Variação da turbidez ao longo do tempo

No início da operação da instalação piloto, a turbidez da água bruta apresentou valor igual a 5,05 uT. A partir desse valor, foi utilizada uma dosagem de sulfato de alumínio igual a 5 mg/L, com concentração de 1% (v/v), escolhida em função do diagrama de coagulação elaborado. Não foi necessário corrigir o pH.

A partir da determinação da dosagem do coagulante, foi adicionada na água bruta uma dosagem de 250 µg/L de glifosato.

Conforme o GRÁFICO 1, logo após 1 hora de operação, a turbidez da água filtrada ficou abaixo de 1uT de acordo com o que é recomendado pela Portaria nº 518/2004.

Cor aparente

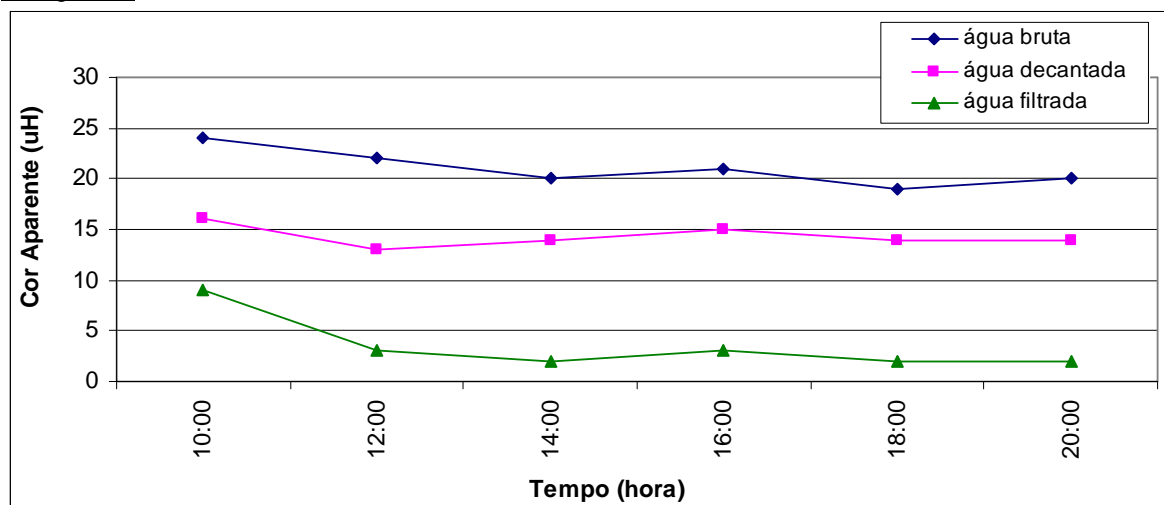


GRÁFICO 2 – Variação da cor aparente ao longo do tempo

A cor da água bruta, durante as 12 horas de operação, apresentou valor médio de 21 uH.

A cor da água filtrada, apresentou valor máximo igual a 9 uH, no início da operação, mesmo assim, abaixo do limite máximo, 15 uH, definido pela Portaria nº 518/2004. Portanto, o GRÁFICO 2 mostra que a instalação piloto conseguiu remover a cor aparente de forma satisfatória.

pH

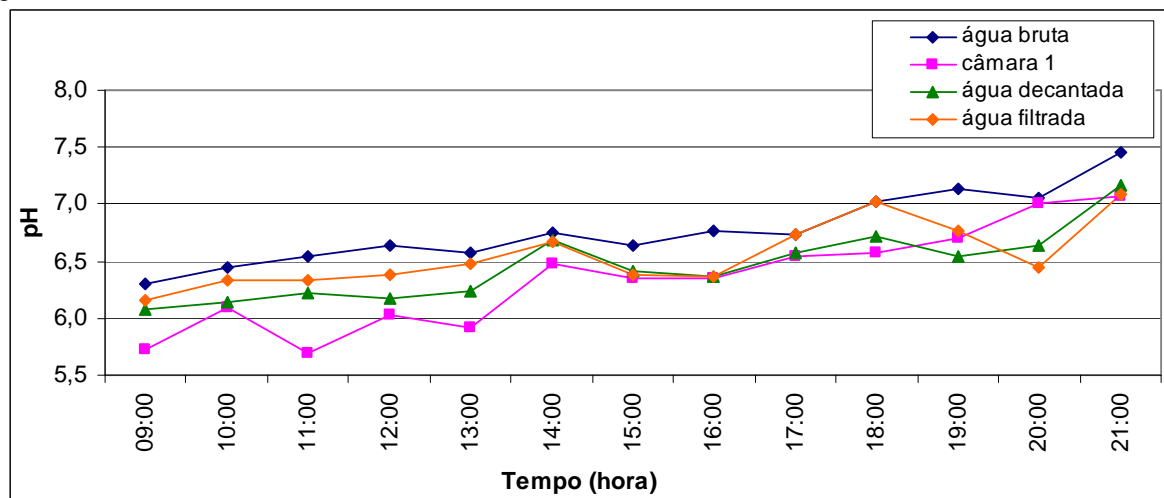


GRÁFICO 3 – Variação do pH ao longo do tempo

O pH da água bruta, durante as 12 horas de operação da instalação piloto, variou entre 6,30 e 7,46.

O pH da câmara de floculação 1 foi controlado a partir da dosagem de sulfato de alumínio a fim de garantir a eficiência do tratamento.

A água filtrada apresentou pH entre 6,15 e 7,08, ou seja, dentro da faixa estabelecida pela Portaria nº 518/2004 que é 6,0 a 9,5.

Análises de identificação e quantificação do glifosato pelo método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A Tab.4 denomina as amostras coletadas na instalação piloto e descreve suas características, como também, as concentrações quantificadas pelo método de CLAE.



Tabela 4 - Características das amostras de água bruta e filtrada coletadas na instalação piloto em diferentes horários

Amostras	Características	Concentração (µ/L)
AB1	Água bruta sem adição de glifosato coletada às 08:00h	64,28
AF1	Água filt. sem adição de glifosato coletada às 09:00h	60,02
AB2	Água bruta com adição de glifosato coletada às 10:00h	240,60
AF2	Água filt. com adição de glifosato coletada às 11:00h	62,55
AF3	Água filt. com adição de glifosato coletada às 13:00h	64,13
AF4	Água filt. com adição de glifosato coletada às 14:00h	65,59
AF5	Água filt. com adição de glifosato coletada às 16:00h	66,23
AF6	Água filt. com adição de glifosato coletada às 18:00h	70,01
AF7	Água filt. com adição de glifosato coletada às 20:00h	73,21
AF8	Água filt. com adição de glifosato coletada às 21:00h	68,80

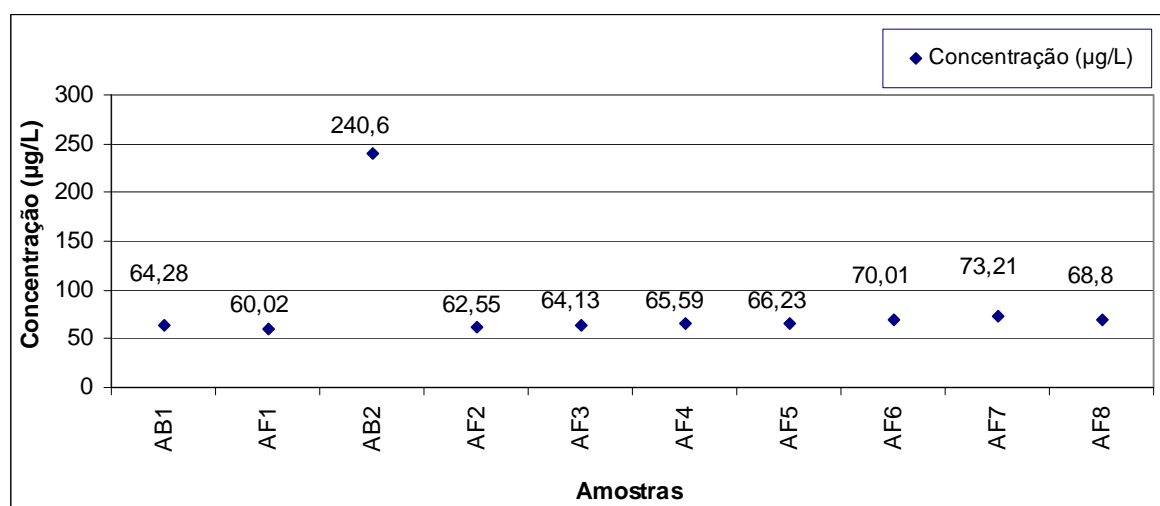


GRÁFICO 4 – Concentrações de glifosato presentes nas amostras de água bruta e filtrada identificadas pelo método de CLAE

A partir das 10:00 horas foi adicionada uma concentração de 250 µg/L de glifosato na água bruta e a partir desse horário foram coletadas amostras de água filtrada para verificar, pelo método de CLAE, se houve ou não remoção do glifosato. O GRÁFICO 4 mostra que o glifosato adicionado na água bruta foi parcialmente removido no tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação e desinfecção com cloro, para valores menores que 75 µg/L, ou seja, este tratamento obteve uma eficiência de remoção de 71,40% em relação à concentração inicial identificada no espectrofotômetro (240,6 µg/L).

Monitoramento da instalação piloto no dia 23/09/2008

No dia 23/09/2008 foi adicionada uma solução de 400 µg/L de glifosato na água bruta para avaliar se o tratamento convencional associado a etapa de pré-oxidação e/ou desinfecção com cloro removeria o herbicida de forma mais eficiente que o tratamento convencional somente. A concentração de 400 µg/L é inferior ao limite máximo estabelecido pela Portaria nº 518/2004 para águas enquadradas na Classe 2. Apesar de ter sido adicionada uma concentração de 400 µg/L de 2,4-D, o cromatógrafo identificou uma concentração um pouco menor.

O QUADRO 5 apresenta a tendência de remoção do herbicida glifosato após a etapa de pré-oxidação com cloro ativo na instalação piloto.

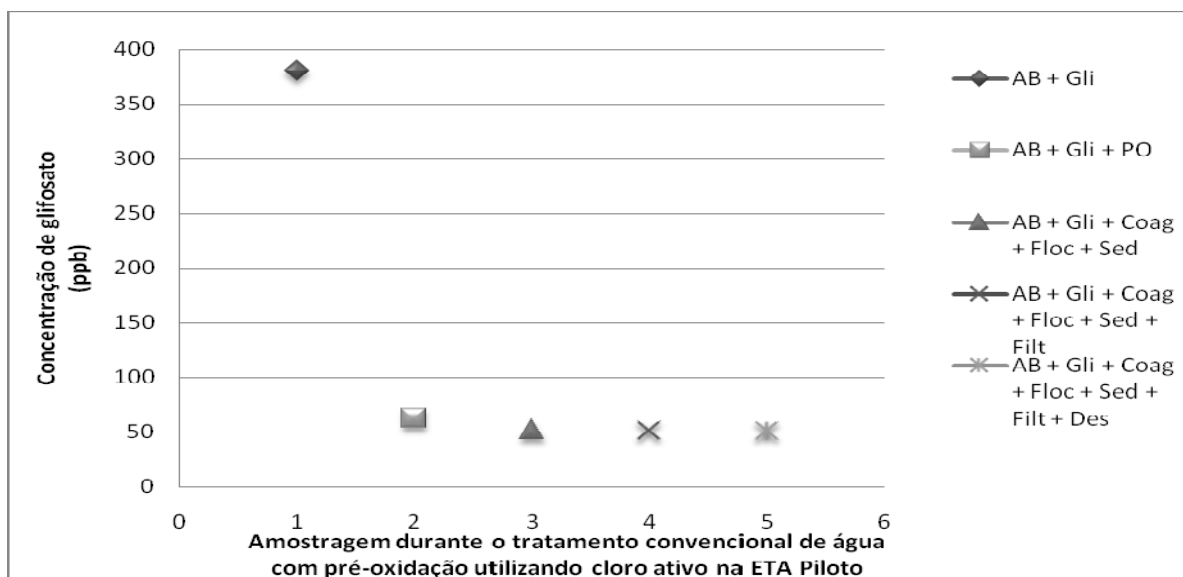


GRÁFICO 5 – Concentração residual do glifosato em água bruta durante o tratamento convencional associado às etapas de pré-oxidação e desinfecção com cloro ativo na instalação piloto.

Onde: AB = Água Bruta; Gli = Glifosato; PO = Pré-Oxidação utilizando cloro ativo (1,0 mg/L); Coag. = Etapa de Coagulação; Floc. = Etapa de Floculação; Sed. = Etapa de Sedimentação; Filt. = Etapa de Filtração; Des. = Etapa de Desinfecção com cloro ativo (6,0 mg/L).

Remoção do glifosato em laboratório e em instalação piloto

A TABELA 5 apresenta as porcentagens de remoção do glifosato após a coleta de amostras de diversas etapas do tratamento convencional, sem pré-oxidação e sem desinfecção, sem pré-oxidação e com desinfecção, com pré-oxidação e sem desinfecção e com pré-oxidação e desinfecção, realizado no laboratório e na instalação piloto.

Tabela 5 – Remoção do glifosato adicionado na água bruta durante o tratamento convencional associado às etapas de pré-oxidação e desinfecção com cloro ativo na instalação piloto

	Laboratório	Instalação piloto
	Remoção de glifosato (%)	
AB + Gli + Coag + Floc + Sed	56,8	
AB + Gli + Coag + Floc + Sed + Filt	78,8	71,40
AB + Gli + Coag + Floc + Sed + Filt + Desinf	89,7	
AB + Gli + PO	88,4	83,6
AB + Gli + PO + Coag + Floc + Sed	89,7	
AB + Gli + PO + Coag + Floc + Sed + Filt	-	
AB + Gli + PO + Coag + Floc + Sed + Filt + Desinf	100	89,7

Onde: AB = Água Bruta; Gli = Glifosato; PO = Pré-Oxidação utilizando cloro ativo (1,0 mg/L); Coag. = Etapa de Coagulação; Floc. = Etapa de Floculação; Sed. = Etapa de Sedimentação; Filt. = Etapa de Filtração; Des. = Etapa de Desinfecção com cloro ativo (6,0 mg/L).

Os resultados apresentados na Tabela 5 demonstram que, no tratamento convencional realizado no laboratório sem a etapa de pré-oxidação, a coagulação, a floculação e a sedimentação contribuíram com 56,8 % de remoção



do herbicida. Após a etapa de filtração a remoção foi de 78,8 % da concentração inicial, e após a etapa de desinfecção a eficiência foi de 89,7%.

O Tratamento convencional realizado em laboratório e associado à etapa de pré-oxidação com cloro ativo removeu 88,4% do glifosato após a pré-oxidação, 89,7% após a etapa de sedimentação e 100% após a desinfecção.

No tratamento convencional realizado na instalação piloto sem a etapa de pré-oxidação, a remoção foi de 71,80% após a filtração.

O Tratamento convencional realizado na instalação piloto e associado à etapa de pré-oxidação com cloro ativo removeu 83,6% do glifosato após a pré-oxidação e 89,7% após a desinfecção.

CONCLUSÕES

As unidades da instalação piloto funcionaram de forma satisfatória e possibilitaram a eficiência do tratamento na remoção de cor e turbidez para valores inferiores a 15 uH e 1uT, respectivamente.

Os resultados obtidos pelo método de CLAE comprovaram que o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação e desinfecção teve uma eficiência em torno de 72% na remoção do glifosato, provavelmente pela forte atração do herbicida com a matéria orgânica encontrada nos mananciais superficiais.

Os parâmetros de tratamento e a quantidade de reagentes utilizados na ETA Piloto, foram equivalentes aos utilizados no Laboratório de Saneamento da UFES, porém os resultados da rodada da ETA Experimental se diferenciaram dos resultados obtidos em laboratório. Ao ser adicionado 6,0 mg/L de cloro ativo na etapa de desinfecção, observou-se que no laboratório a concentração residual foi aproximadamente igual a 0; enquanto que na instalação piloto, a concentração residual do glifosato foi de 51,0 µg/L (GRÁFICO 5).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP e ao CNPq pelo financiamento das pesquisas na rede PROSAB 5 e à Companhia Espírito Santense de Saneamento pelo apoio no desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASIL. Lei Federal nº 7802, de 12 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, DF. 1989.
2. BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518_2004.pdf. Acessado em: 22 de ago. de 2008.
3. BRASIL. Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acessado em 25 de set. de 2008.
4. COELHO, E. R. C.; RORIS, D.; FURLAN, F. T.; *et al.* Relatório Final de atividades do PROSAB 5. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.
5. CONACHER, J.; CONACHER, A. *Herbicides in agriculture: minimum tillage, science and society*. Nedlands: University of Western Australia, 1986. 169p. (Geowest, n.22).
6. KURODA, E. K. *et al.* Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In: 23º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande. Anais Eletrônicos I-072, Campo Grande, 2005.
7. LE FUR, E.; COLIN, R.; CHARRÊTEUR, C.; DUFAU, C.; PÉRON, J.-J. *Determination of glyphosate herbicide and aminomethylphosphonic acid in natural waters by liquid chromatography using pre-column fluorogenic labeling. Part I: Direct determination at the 0.1 mg/L level using FMOC*. EDP Sciences - 28, 813-818, França, 2000.
8. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater: 19 ed, 1995.