

I-039 - REMOÇÃO DE HERBICIDAS POR NANOFILTRAÇÃO

Antonio Luis Zorzetto

Graduado em Administração de Empresas e Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP.

Eduardo Augustinho Pereira

Aluno de iniciação científica do curso de Engenharia Química pela Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP

Talita Rafaella da Silva Boldrin

Aluna de iniciação científica do curso de Engenharia Química pela Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP

Murilo Daniel de Mello Innocentini

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Brasil. Doutor em Engenharia Química pela UFSCar – Brasil. Pós-doutorado em Engenharia de Materiais pela UFSCar – Brasil. Professor Titular do curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) – Brasil. Professor do curso de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental da UNAERP – Brasil.

Angela Di Bernardo Dantas⁽¹⁾

Engenheira Civil com Mestrado, Doutorado e Pós-doutorado em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP. Professora da Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP. Diretora da Hidrosan Engenharia SS Ltda.

Endereço⁽¹⁾: Av. São Carlos, 2205 salas 106/107 São Carlos/SP; e-mail: angeladb@terra.com.br

RESUMO

A região de Ribeirão Preto no Estado de São Paulo é um dos maiores pólos da indústria sucroalcooleira do Brasil, com vasta área cultivada por cana-de-açúcar e com uso extremamente elevado de herbicidas, notadamente aqueles contendo os princípios ativos diuron e hexazinona. Com o escoamento superficial ou sub-superficial, tais compostos têm sido observados tanto em água subterrânea quanto superficial, fontes usadas para o abastecimento público. Em geral as estações de tratamento de água que empregam a tecnologia convencional não estão preparadas para remover compostos orgânicos. Neste contexto, o presente trabalho avaliou o desempenho de membrana de nanofiltração para a remoção deste herbicidas. Para o desenvolvimento da pesquisa, foram preparadas águas de estudo a partir da mistura de água deionizada com diferentes concentrações do produto comercial Velpar K®WG (composto por diuron e hexazinona) e diferentes valores de pH. Foram feitos ensaios em uma instalação piloto de escoamento contínuo com fluxo do tipo tangencial. Com base no trabalho realizado concluiu-se que a nanofiltração foi eficiente na remoção dos herbicidas e que existe influência do pH na eficiência das membranas de nanofiltração estudadas, sendo que para o pH de 9,0 foram maiores as eficiências obtidas tanto de remoção de diuron quanto de hexazinona.

PALAVRAS-CHAVE: Diuron, Herbicidas, Hexazinona, Membranas, Nanofiltração, Tratamento de água.

INTRODUÇÃO

A região de Ribeirão Preto no Estado de São Paulo é um dos maiores pólos da indústria sucroalcooleira do Brasil, com vasta área cultivada por cana e com uso extremamente elevado de herbicidas, notadamente aqueles contendo os princípios ativos diuron e hexazinona. Com o escoamento superficial ou sub-superficial, tais compostos têm sido observados tanto em água subterrânea quanto superficial, fontes usadas para o abastecimento público (Cerdeira et al., 2005, Dantas et al., 2011).

Em geral as estações de tratamento de água superficial que empregam a tecnologia convencional não estão preparadas para remover compostos orgânicos, conforme já observado em pesquisas com os herbicidas diuron e hexazinona (Paschoalato et al. 2009).

No Brasil um passo muito importante foi dado no final de 2011, com a revisão da Portaria MS nº 518/2004, passando a vigorar a Portaria MS nº 2914 publicada em 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. Nesta

portaria foram incluídos alguns agrotóxicos, dentre eles o diuron, cujo valor máximo permitido foi estabelecido em 90 $\mu\text{g/L}$

Em diversos países, a tecnologia de filtração por membranas tem se tornado opção interessante para substituir ou complementar sistemas convencionais de tratamento de água de abastecimento. Isso ocorre principalmente pela sua facilidade de ampliação de escala (unidades modulares) e por garantir elevado nível de remoção de contaminantes, permitindo o atendimento dos padrões de qualidade das cada vez mais rigorosas legislações ambientais. Além disso, com o desenvolvimento de membranas mais eficientes e seletivas, os custos de aquisição e operação delas têm diminuído, tornando essa tecnologia mais atraente do ponto de vista econômico (Van der Bruggen et al., 2001, Mierzwa et al., 2008).

Neste contexto, foi avaliado o emprego de membrana de nanofiltração para a remoção do herbicida comercial Velpar K[®] WG, produto comercial que contém os princípios ativos diuron e hexazinona.

MATERIAL E MÉTODOS

UNIDADE PILOTO DE NANOFILTRAÇÃO

Para realização da pesquisa utilizou-se uma instalação piloto para nanofiltração da PAM Membranas, com operação com fluxo tangencial, conforme representação esquemática apresentada na Figura 1 e fotos da Figura 2.

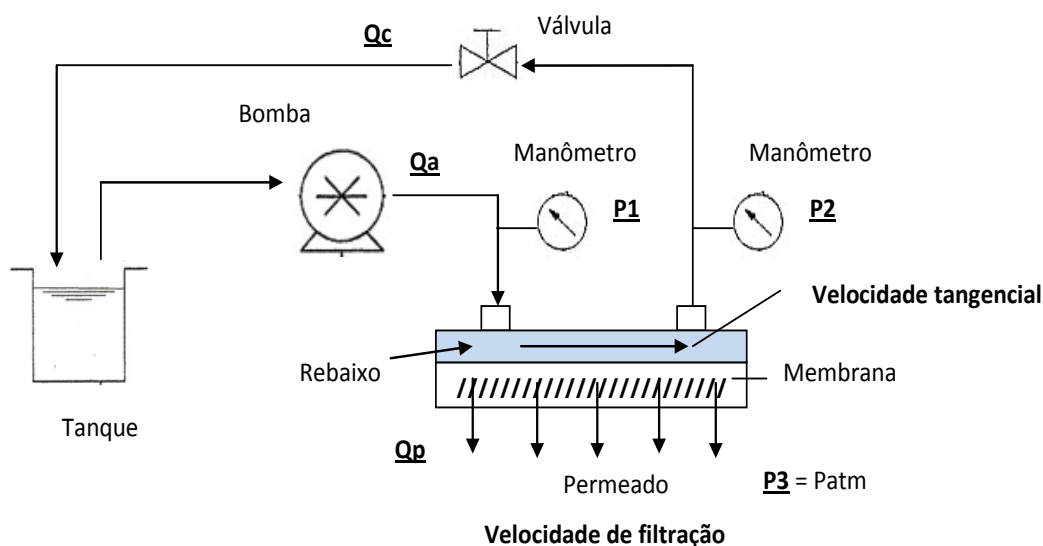


Figura 1 - Esquema do funcionamento da membrana de nanofiltração com fluxo tangencial

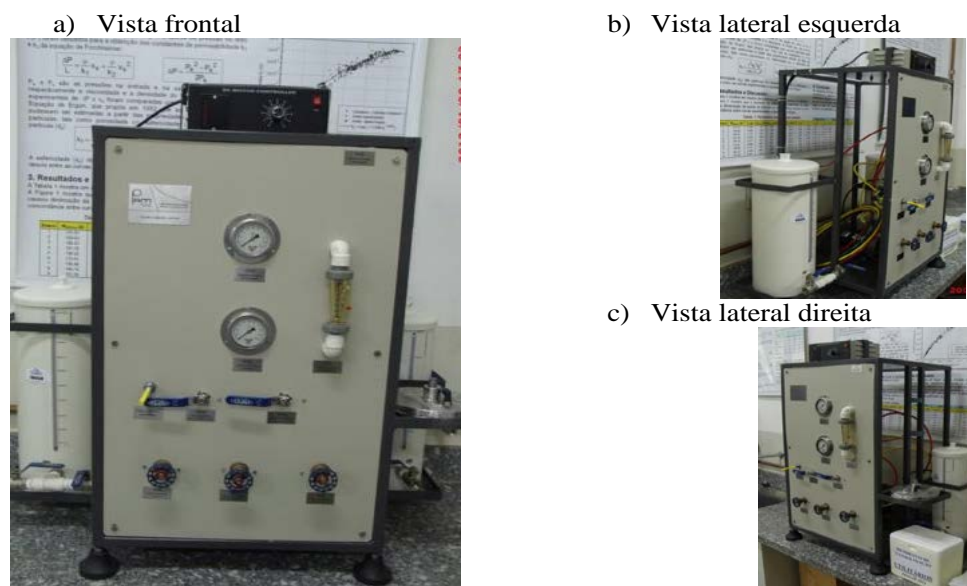


Figura 2 - Fotos da instalação de membranas

A célula de nanofiltração operou com membranas planas NF90-2540 produzidas pela Dow Chemical Company e fornecidas pela PAM Membranas Seletivas, fabricadas em Polyamide Thin-Film Composite, apresenta pressão máxima de operação de 600 psi (41 bar), taxa de rejeição salina $> 97\%$ e taxa de fluxo do permeado de 680 gpd ($2.6 \text{ m}^3/\text{d}$).

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE ESTUDO

As águas de estudo foram preparadas com água deionizada e contaminadas com $0,50 \text{ mg/L}$ do herbicida comercial Velpar K[®] WG, composto por diuron (46,8% em massa/massa), hexazinona (13,2% em massa/massa) e o restante de inertes. Para verificar o efeito do pH na eficiência da membrana, foram testadas duas águas de estudo: A1 com pH de 7,5 e a A2 com pH de 9,0. O ajuste foi feito com hidróxido de sódio. Foram medidos os seguintes parâmetros: pH, turbidez, cor aparente e cálcio devido aos inertes do produto comercial.

ENSAIOS DE PERMEABILIDADE

Inicialmente foram realizados 3 ensaios de permeabilidade na placa sinterizada de apoio e nas membranas de nanofiltração (cada ensaio com uma membrana), utilizando-se 5 litros de água deionizada. Durante a realização dos ensaios, em tempos determinados, foram medidos os seguintes parâmetros: temperatura, pressão e o volume filtrado.

ENSAIOS DE NANOFILTRAÇÃO

Os ensaios de nanofiltração foram realizados na instalação piloto apresentada na Figura 1, utilizando-se 1 L de cada água de estudo. Foram coletados $0,50 \text{ L}$ do filtrado e $0,50 \text{ L}$ do concentrado para medição de pH, turbidez, diuron e hexazinona.

ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

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 de USEPA 507 (1995) e os limites de quantificação obtidos foram $0,1 \text{ } \mu\text{g/L}$ para o diuron e $1,0 \text{ } \mu\text{g/L}$ para a hexazinona.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de permeabilidade realizados com 3 membranas de nanofiltração são apresentados nas Figuras 3 e 4. Os resultados evidenciaram que existe variação significativa da permeabilidade das membranas, cujos valores resultaram entre 1,1 a 5,2 L/h.m² bar. Em função destes resultados, foi estabelecido que antes de cada ensaio de nanofiltração, seria feito o ensaio de permeabilidade da membrana que estava sendo utilizada.

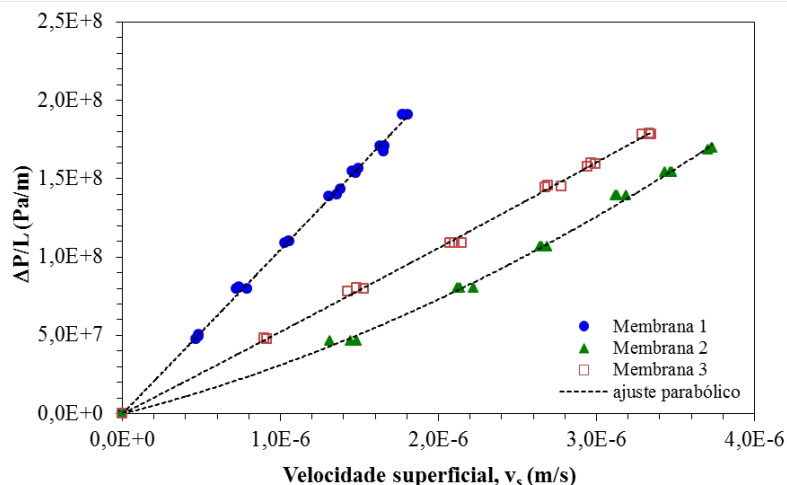


Figura 3 – Curva de permeação das 3 membranas

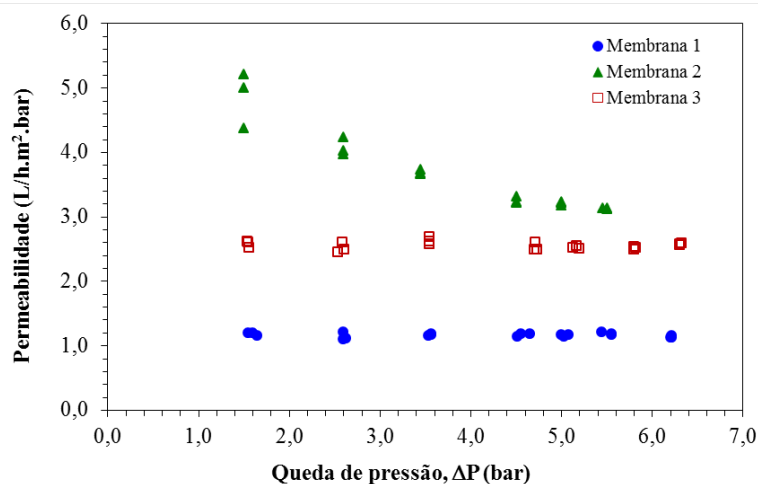


Figura 4 – Permeabilidade das 3 membranas

As Tabelas 1 e 2 apresentam resultados da caracterização das águas deionizada e de estudo A1 e A2, e os resultados da caracterização das amostras do filtrado e do concentrado após o ensaio de nanofiltração, respectivamente. Na Tabela 3 e Figura 5 foram calculados os parâmetros de eficiência das membranas de nanofiltração obtidos nos ensaios: porcentagem de remoção de diuron, porcentagem de remoção de hexazinona, massas de diuron e de hexazinona retidas por área de membrana (área da membrana de $8,12 \times 10^{-3} \text{ m}^2$) e porcentagens de diuron e de hexazinona adsorvidas nas membranas (cálculo feito considerando o balanço de massa de cada produto: total - filtrado - concentrado = adsorvido na membrana).

Tabela 1 - Caracterização das águas de estudo e da água deionizada

PARÂMETROS	ÁGUA DEIONIZADA	ÁGUA DE ESTUDO A1 0,5 mg/L Velpar; pH = 7,5	ÁGUA DE ESTUDO A2 0,5 mg/L Velpar; pH = 9,0
Cor Aparente (Uh)	< 1	< 1	< 1
Cálcio (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01
pH	5,87	7,27	9,00
Turbidez (uT)	0,23	0,25	0,35

Tabela 2 - Caracterização do filtrado e do concentrado nos ensaios de nanofiltração

PARÂMETRO	ÁGUA DE ESTUDO A1 0,5 mg/L Velpar; pH = 7,5		ÁGUA DE ESTUDO A2 0,5 mg/L Velpar; pH = 9,0	
	Filtrado	Concentrado	Filtrado	Concentrado
Diuron (mg/L)	0,0384	0,2320	0,0194	0,2610
Hexazinona (mg/L)	0,0052	0,0540	0,0016	0,0830
pH	6,70	7,22	6,32	6,80
Turbidez (uT)	0,16	0,78	0,18	0,98

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de nanofiltração - Parâmetros de eficiência das membranas

PARÂMETROS	ÁGUA DE ESTUDO A1 0,5 mg/L Velpar; pH = 7,5	ÁGUA DE ESTUDO A2 0,5 mg/L Velpar; pH = 9,0
Porcentagem de remoção de diuron (%)	83,59	91,71
Porcentagem de remoção de hexazinona (%)	92,12	97,58
Massa de diuron retida por área de membrana (g/m²)	12,16	11,55
Massa de hexazinona retida por área de membrana (g/m²)	4,48	2,92
Porcentagem da massa de diuron adsorvida na membrana (%)	42,2	40,1
Porcentagem da massa de hexazinona adsorvida na membrana (%)	55,2	35,9

A análise dos dados permite inferir que:

- a membrana de nanofiltração testada foi eficiente na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona;
- existe influência do pH na eficiência das membranas em reter os contaminantes diuron e hexazinona; para o pH igual a 9,0, foram maiores as eficiências obtidas tanto de remoção de diuron quanto de hexazinona;
- a remoção de hexazinona foi maior que a de diuron;
- nos ensaios realizados, a porcentagem de diuron adsorvida na membrana variou de 35,9 a 55,2%, e a de hexazinona variou de 40,1 a 42,2%;
- nos ensaios realizados, a massa de diuron retida por área de membrana foi maior que a massa de hexazinona;
- foi produzida água em conformidade com a Portaria 2914/2011 em relação ao parâmetro diuron.

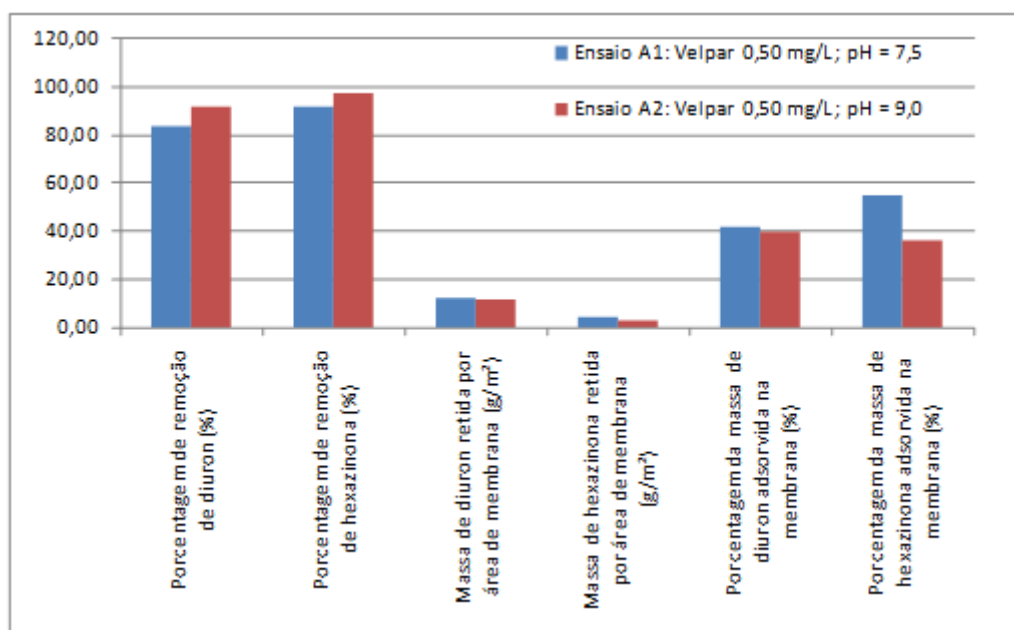


Figura 5 - Comparação dos resultados dos ensaios de nanofiltração

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado concluiu-se que a nanofiltração foi eficiente na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. As porcentagens de remoção de hexazinona foram superiores as de diuron e foi produzida água em conformidade com a Portaria 2914/2011.

Existe influência do pH na eficiência das membranas de nanofiltração estudadas, sendo que para o pH de 9,0, foram maiores as eficiências obtidas tanto de remoção de diuron quanto de hexazinona.

Outros ensaios devem ser feitos para investigar o efeito da concentração de contaminação dos herbicidas na eficiência das membranas e outros tipos de membranas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Finep pelo apoio financeiro e ao CNPq pelas bolsas de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, Seção 1, de 14 dez. 2011, p. 39-46, republicada, Seção 1, de 04 jan. 2012, p. 43-49; republicação dos Anexos IV, V e VII, Seção 1, de 17 jan. 2012, p. 39-40.
- CERDEIRA, A. L.; SANTOS N. A. G.; PESSOA M. C. P. Y.; GOMES M. A. F.; LANCHOTE V. L. Herbicide leaching on a recharge area of the Guarany Aquifer in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes** New York, v.40, nº 1, p. 159-165, 2005.
- DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; BALLEJO, R. R.; MATINEZ, M. S.; BERNARDO, L. D. Removal of Diuron and Hexazinone from Guarany Aquifer Groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, São Paulo, p. 415-424, july/sept. 2011.
- MIERZWA, J.C.; SILVA, M.C.C.; RODRIGUES, L.D.B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e

- operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. Engenharia Sanitária Ambiental, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p.78-87, jan/mar 2008.
5. PASCHOALATO, C.F.P.R.; DANTAS, A.D.B.; ROSA, E.D.A.; FALEIROS, R.J.R.; DI BERNARDO, L. Uso de carvão ativado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água. Revista DAE, São Paulo, n. 179, p. 34-41, 2009.
 6. USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in water by gás chromatography with a nitrogen-phosphorus detector. Method 507 Revision 2.1. Ohio USA, 1995.
 7. VAN DER BRUGGEN B.; EVERAERT, K.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. Journal of Membrane Science, v. 193, Issue 2, p. 239-248, Nov. 2001.