



# REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:  
Investigación, desarrollo y práctica.

## AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE DIURON EM ÁGUA COM USO DE TECNOLOGIAS COMPLEMENTARES ASSOCIADAS AO TRATAMENTO EM CICLO COMPLETO

\* Marília Vasconcellos Agnesini <sup>1,2</sup>

Maristela Silva Martinez <sup>2</sup>

Reinaldo Pisani Junior <sup>1</sup>

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato <sup>1</sup>

Angela Di Bernardo Dantas <sup>2</sup>

Luiz Di Bernardo <sup>2</sup>

## EVALUATION OF DIURON REMOVAL IN WATER WITH USE OF COMPLEMENTARY TECHNOLOGIES ASSOCIATED WITH COMPLETE CYCLE TREATMENT

Recibido el 2 de septiembre de 2021. Aceptado el 6 de marzo de 2022

### Abstract

*In this work were proposed two complementary alternatives to be associated to the complete cycle for diuron removal, present in surface waters: advanced oxidative process, with hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, and adsorption in granular activated carbon. The study water solution was prepared with characteristics similar to Pardo River. It was observed that the water treatment technology in complete cycle, after jarrest trials, presented an average removal of 27% of the herbicide. The filtered water was submitted to the oxidative process, through different initial concentrations of hydrogen peroxide and residence times, through the variation of the volumetric flow of the liquid stream affluent in tubular reactor, operated in continuous flow. Diuron removal was increasing at the time and dose of applied radiation, resulting in 99.9% degradation. However, the total organic carbon analysis showed maximum removal of 54%, which indicates the formation of smaller organic unwanted compounds after the degradation of the initial molecule. The adsorption tests in granular activated carbon were performed using the methodology of rapid tests on a small scale to obtain the experimental rupture curve. The maximum herbicide concentration allowed by potability standards was adopted as a breaking point. From the methodology of rapid tests in reduced scale, was obtained the operation time for adsorption column in real scale of approximately 6 months. Thus, complementary technologies, in association with full-cycle surface water treatment, reproduced satisfactory results regarding diuron removal.*

**Keywords:** surface water, advanced oxidative processes, adsorption, granular activated carbon.

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade de Ribeirão Preto, Brasil.

<sup>2</sup> Programa de pós-graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto, Brasil.

\* *Autor correspondente:* Departamento de Engenharia Química, Universidade de Ribeirão Preto. Avenida Costábile Romano, 2201, bloco D – Ribeirânia, Ribeirão Preto, São Paulo. Código Postal 14096-900. Brasil. Email: [magnesini@unaerp.br](mailto:magnesini@unaerp.br)

## Resumo

Neste trabalho foram propostas duas alternativas complementares ao ciclo completo para remoção de diuron, presente em águas superficiais: processo oxidativo avançado, com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, e adsorção em carvão ativado granular. Foi preparada água de estudo com características similares as do rio Pardo. Observou-se que a tecnologia de tratamento de água em ciclo completo, após ensaios em jarreste, apresentou remoção média de 27% do herbicida. A água filtrada foi submetida ao processo oxidativo, mediante diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e tempos de detenção hidráulica, através da variação da vazão volumétrica da corrente líquida afluente em reator tubular, operado em fluxo contínuo. A remoção de diuron foi crescente ao tempo e à dose de radiação aplicada, resultando em 99.9% de degradação. No entanto, a análise carbono orgânico total apresentou remoção máxima de 54%, o que indica a formação de compostos orgânicos menores indesejados, após a degradação da molécula inicial. Os ensaios de adsorção em carvão ativado granular foram realizados através da metodologia de ensaios rápidos em escala reduzida, para obtenção da curva de ruptura experimental. Foi adotado como ponto de ruptura a concentração do herbicida máxima permitida pelos padrões de potabilidade. A partir da metodologia dos testes rápidos em escala reduzida, foi obtido o tempo de operação para coluna de CAG em escala real, de aproximadamente 6 meses. Dessa forma, as tecnologias complementares, em associação ao tratamento em ciclo completo de águas superficiais, reproduziram resultados satisfatórios quanto à remoção de diuron.

**Palavras-chave:** água superficial, processos oxidativos avançados, adsorção, carvão ativado granular.

## Introdução

Os agroquímicos desempenham um papel fundamental na produção agrícola, tanto em aspectos quantitativos e qualitativos. Devido ao modelo agrícola brasileiro, o Brasil se desponta como um dos maiores consumidores de agrotóxicos em escala mundial, o que acarreta problemas e poluição de águas, sendo necessários estudos para remoção desses microcontaminantes orgânicos. Como este trabalho foi desenvolvido em uma região com extensas áreas de cultivo de cana de açúcar, focou-se no herbicida diuron, geralmente empregado nessa cultura.

No Brasil, no Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 2017, do Ministério da Saúde, é estabelecido para o diuron o valor máximo permitido (VMP) de 90 µg/L. Estudos mostram que as estações de tratamento de água que empregam o ciclo completo não estão adequadas para tratar e remover compostos orgânicos nessas concentrações (Ormand *et al.*, 2007; Thuy *et al.*, 2008; Paschoalato *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2019), tornando essencial a associação com tecnologias complementares.

Ormand *et al.* (2007) estudaram a eficiência de diferentes tecnologias de tratamento de água de abastecimento para remoção de herbicidas, incluindo diuron, encontrados no rio Ebro na Espanha. Os resultados mostraram que o uso de precipitação química resultou em remoção inferior a 50%; a pré-oxidação com cloro removeu, em média, 60% dos herbicidas, e com ozônio foram verificadas remoções de 75%. Quando combinados à precipitação química, apenas com

uso do cloro na pré-oxidação que houve melhora na eficiência, 75% de degradação, porém formou-se trihalometanos. A adsorção em carvão ativado removeu 75% dos herbicidas, e foi potencializada quando combinada à pré-oxidação com ozônio, seguida de coagulação química.

Paschoalato *et al.* (2009) e Oliveira *et al.* (2019), realizaram pesquisas com água sinteticamente preparada com características semelhantes às do rio Pardo, visando o estudo de remoção de herbicidas utilizados na cana de açúcar. Paschoalato *et al.* (2009) utilizou 50 mg/L de produto comercial, composto por diuron e hexazinona, resultando em concentração residual de 23.40 mg/L de diuron e 6.60 mg/L de hexazinona na água de estudo. Oliveira *et al.* (2019) verificaram a influência da concentração inicial de diuron na remoção do herbicida no tratamento em ciclo completo e no diagrama de coagulação e concluíram que a remoção obtida também não é suficiente para atender aos padrões de potabilidade e que a concentração inicial não interfere no ciclo completo.

Os processos oxidativos avançados (POA) se destacam entre as alternativas viáveis para o tratamento de águas com microcontaminantes orgânicos, devido a reações de oxidação química que geram radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), poderoso oxidante, altamente reativo e não seletivo, capazes de degradar compostos orgânicos, convertendo-os a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e ácidos minerais. O POA que combina  $\text{H}_2\text{O}_2$  à radiação ultravioleta é baseado na fotólise da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela luz UV, formando  $\bullet\text{OH}$ , que por meio do mecanismo de radical em cadeia, ocorre a propagação de radicais, aumentando assim, a eficiência da oxidação.

Pavarajarn *et al.* (2016) estudaram a degradação de diuron através de POA eletroquímico, que resultou em 90% de degradação do herbicida com tempo de residência de 100 s e aplicação de corrente de 1 mA e mineralização de 60%. Zanta e Martínez-Huitle (2009) estudaram fenton e combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV para oxidação do ácido 2-hidroxibenzoico (2-HBA), os resultados mostraram que a completa eliminação do 2-HBA foi obtida em tempo superior a 700 min, em excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cassano *et al.* (2001) estudaram a degradação do ácido 2,4-D, em reator com agitação contínua e em batelada, e foi possível prever que processo combinado  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  era mais eficiente para remoção do composto quando comparado à exposição apenas à luz UV e quanto maior a fração utilizada  $\text{H}_2\text{O}_2/2,4\text{-D}$  maior foi a remoção do composto orgânico e de carbono orgânico total (COT).

A adsorção em carvão ativado é amplamente utilizada para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos que oferecem risco à saúde humana, entre eles os agrotóxicos. A adsorção é processo que separa os compostos de uma fase fluida, para a superfície de um sólido adsorvente, através de interações físicas e/ou químicas. Devido a facilidade operacional e o custo-benefício, o carvão ativado granular é amplamente utilizado para remoção de compostos orgânicos da água.

Estudos vêm sendo conduzidos relativos à adsorção de compostos orgânicos usando carvão ativado. Tsai *et al.* (2008) examinaram a adsorção de acetona, clorofórmio e acetonitrila em fibras de carvão ativado; Salman *et al.* (2011) verificaram a remoção do agroquímico 2,4-D em adsorção em carvão ativado; Oztürk e Kavak (2005) avaliaram a adsorção de boro; entre outros. Lopes *et al.* (2018) obtiveram de 88 a 92% de remoção de microcistina, presente em água de abastecimento, em processos de adsorção, utilizando CAG originado de cascas de dendê de coco.

Martinez *et al.* (2011) realizaram uma pesquisa sobre a capacidade de adsorção de carvão ativado granular e pulverizado, a partir de babaçu para remoção de diuron e hexazinona. Os resultados para remoção de diuron foram mais eficientes do que para a hexazinona.

O dimensionamento de sistemas de CAG pode ser previsto por ensaios rápidos em coluna de escala reduzida (em inglês, rapid small-scale column tests, RSSCT). Estudos realizados por Crittenden *et al.* (1986, 1987 e 1991) validaram os ensaios, podendo ser utilizados para estimar a capacidade de operação de leitos de CAG, obter a curva de ruptura para contaminantes específicos e a prever o tempo de vida útil do leito em escala real. Os critérios para a execução dos ensaios estão estabelecidos na norma internacional Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests -D 6586-03 (ASTM, 2008). Voltan *et al.* (2016), em um estudo utilizando os ensaios rápidos em escala reduzida para adsorção de diuron e hexazinona, mostraram a eficiência da remoção de diuron e hexazinona, utilizando CAG e a predição do tempo de ruptura de um filtro de CAG em escala real, validando a metodologia.

Nessa perspectiva, o trabalho propõe a avaliação de duas linhas de tratamento: a remoção do herbicida diuron utilizando a tecnologia de processo oxidativo avançado, combinando peróxido de hidrogênio à radiação ultravioleta, e a tecnologia de adsorção em carvão granular, através dos ensaios em coluna de escala reduzida, ambas associadas ao tratamento em ciclo completo. Espera-se que os resultados dessa pesquisa contribuam para o saneamento básico, no que tange o tratamento de águas superficiais contaminadas com agrotóxicos da cana de açúcar, pois ambas as tecnologias apresentadas são passíveis de aplicação em escala real. Para um tratamento de água com eficácia, é imprescindível o estudo da água bruta em escala laboratorial e piloto, a fim de se ajustar parâmetros técnicos e operacionais dos processos.

## Metodologia

### Água de Estudo

O trabalho teve por base o estudo do rio Pardo, importante rio da região de estudo, onde já foi encontrado diuron acima do VMP (Pachalato *et al.*, 2009). A água de estudo utilizada tinha o objetivo de simular os valores típicos de turbidez e cor verdadeira da água do rio Pardo na época de chuva. Em função dos resultados de monitoramento desse rio, obtidos Faleiros (2008) e Rosa

(2008) e seguindo a metodologia descrita por Oliveira *et al.* (2019), a água foi preparada a partir da mistura entre sedimento do rio Pardo, água de poço (desclorada com tiosulfato de sódio) e suspensão de caulinita. Os parâmetros e métodos utilizados para o controle das propriedades da água de estudo estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros físico-químicos, unidades, métodos de medição e limites de detecção, segundo APHA *et al.* (2012).

| Parâmetro                    | Unidade      | Metodologia                 | Limite de detecção |
|------------------------------|--------------|-----------------------------|--------------------|
| pH                           | Adimensional | Potenciométrico             | 0.01               |
| Turbidez                     | uT           | Nefelométrico               | 0.01               |
| Cor aparente                 | uH           | Espectrofotométrico         | 1                  |
| Cor verdadeira               | uH           | Espectrofotométrico         | 1                  |
| Sólidos totais               | mg/L         | Gravimétrico                | 1                  |
| Sólidos suspensos totais     | mg/L         | Gravimétrico                | 1                  |
| Sólidos dissolvidos totais   | mg/L         | Gravimétrico                | 1                  |
| Alumínio                     | mg Al/L      | Espectrofotométrico         | 0.01               |
| Carbono orgânico total (COT) | mg C/L       | Combustão infravermelho (1) | 0.01               |
| Diuron                       | mg/L         | Cromatografia à gás (2)     | 0.01               |

Nota: (1) Método de leitura direta TOC-L Shimadzu. (2) Método USEPA 507 revisão 2.1 (1995).

Para a fortificação da água de estudo com diuron foi utilizado um produto comercial “Karmex”, de composição: 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) 800 g/kg e outros ingredientes 200 g/kg. Adicionou-se o herbicida até a concentração de 5 mg/L.

#### Obtenção do diagrama de coagulação

Foram realizados ensaios em equipamento de jarteste (marca Nova Ética, modelo 218-6 LDB, Figura 1) para construção do diagrama de coagulação. As condições operacionais do jarteste foram fixadas em: tempo de mistura rápida de 10 s; gradiente de velocidade da mistura rápida de  $1000\text{ s}^{-1}$ , tempo de floculação de 20 min, gradiente de velocidade da floculação de  $25\text{ s}^{-1}$ , velocidade de sedimentação de 3.0 cm/min. Os parâmetros de controle foram turbidez e cor aparente da água decantada e pH de coagulação. Seguindo as recomendações de estudos anteriores, com a água do Rio Pardo, de Rosa (2008) e Faleiros (2008), foi utilizado o policloreto de alumínio (PAC) como coagulante (preparado a partir do produto comercial líquido), e para o ajuste do pH utilizou-se solução de hidróxido de sódio (a partir de reagente puro analítico).

Para selecionar a melhor dosagem de coagulante e o pH ótimo de coagulação, foram realizados ensaios variando a concentração dos produtos químicos, com PAC de 10 a 70 mg/L, resultando em valores de pH em ampla faixa (entre 5.5 e 9.0). A construção do diagrama de coagulação, em gráfico tipo bolha, foi resultado dos valores de turbidez remanescentes da água decantada, em função do pH de coagulação e da dosagem de coagulante.



**Figura 1.** Equipamento jarreste acoplado aos filtros de laboratório de areia.

#### Ensaio em jarreste simulando ciclo completo

Com os resultados das condições de coagulação, foram realizados ensaios em jarreste envolvendo as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração em filtros de laboratório de areia (Figura 1), seguindo recomendações de Di Bernardo; Dantas e Voltan (2011).

Os parâmetros analisados da água filtrada foram turbidez, COT e diuron. Após o tempo de sedimentação, para velocidade de 3.0 cm/min, acoplou-se o kit de filtros de areia. Os suportes na saída dos jarros foram direcionados aos filtros e a taxa de filtração foi mantida entre 40 e 60 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>dia.

#### Ensaio em piloto de POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

A água filtrada foi submetida a ensaios, em instalação piloto, envolvendo processos oxidativos avançados (POA), com a combinação de peróxido de hidrogênio e radiação UV. As características da instalação de POA (Figura 2) eram:

- Reator cilíndrico de PVC (reservatório) com capacidade para 14L com quatro chicanas;
- Impelidor do tipo turbina Rushton, modelo TE-139;
- Bomba peristáltica com vazão máxima de 64 L/h, da marca ADB, modelo compacta;
- Fotorreator de seção anular de radiação marca Sibrape, em aço inox com capacidade de 0.65 L;
- Cápsula de quartzo com lâmpada UV Philips modelo PL-L de 95 W;
- Radiômetro modelo UV monitor 11 SIBRAPE UVC, que mostra a intensidade de radiação UV online.



**Figura 2.** Representação do percurso da solução de estudo e da instalação piloto dos ensaios de POA.

Os ensaios tiveram início com a adição da água de estudo e da solução de peróxido de hidrogênio (10, 20, 50 e 100 mg/L) ao reator cilíndrico, mantidos sob agitação. O reator foi alimentado após o acionamento da bomba peristáltica na vazão volumétrica (34; 9.2; 5.3 e 2.6 L/h), relacionada ao tempo de residência médio das partículas no interior do tanque. O reator foi operado em fluxo contínuo, com controle de temperatura na entrada e saída do processo, e a intensidade da radiação medida pelo radiômetro.

O tempo de detenção hidráulico foi determinado pela técnica de estímulo e resposta (Levenspiel (1996)). O traçador utilizado foi cloreto de sódio (NaCl), preparado no tanque com 8 g do composto em 8L de água destilada. O sistema foi ligado em determinada vazão e as amostras foram coletadas na saída do reator em certo intervalo de tempo. As concentrações de  $\text{Cl}^-$  foram determinadas por titulações com solução padrão de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . A partir da Equação (1) determinou-se o tempo de detenção hidráulico (tempo de residência), para funções com sinal decau, segundo Levenspiel (1996).

$$TDH = \sum_{i=1}^n \frac{t_i \Delta C_i}{\Delta C_{\text{máx}}}$$

**Equação (1)**

Em que,

TDH: tempo de detenção hidráulico (s);

$t_i$ : tempo de coleta das amostras (s);

$C_i$ : concentração do traçador no tempo  $t_i$  (mg/L);

$C_{\text{máx}}$ : máxima concentração obtida na saída do reator (mg/L).

### Ensaio de adsorção em carvão ativado granular

A água filtrada foi submetida a adsorção em CAG. Os ensaios em colunas de escala reduzida (em inglês, rapid small-scale column tests, RSSCT) foram utilizados para obtenção da curva de ruptura e a predição da duração da carreira do leito de CAG em escala real.

A instalação piloto para os ensaios foi projetada, de acordo com a norma ASTM (2008). A instalação (Figura 3) era composta por:

- Bomba peristáltica modelo Qdos 30 da Watson Marlon, com capacidade de 0.1 a 30 L/h, provida de controle digital para ajuste da vazão, adequada para operar com até 7 bar de contrapressão;
- Manômetro;
- Tanque de armazenamento da solução de estudo;
- Coluna de aço inoxidável de formato cilíndrico, com 10 mm de diâmetro interno e 150 mm de altura.



**Figura 3.** Representação do percurso da solução de estudo e da instalação piloto dos ensaios de adsorção em escala reduzida.

A simulação de um ensaio para escala real através dos ensaios rápidos em escala reduzida deve obedecer à relação entre os tempos de contato em leito vazio (em inglês, *empty-bed contact time*, EBCT) (Crittenden *et al.*, 1986, 1987 e 1991), através da Equação 2:

$$\frac{EBCT_{sc}}{EBCT_{lc}} = \left(\frac{d_{sc}}{d_{lc}}\right)^{2-x} = \frac{t_{sc}}{t_{lc}}$$

**Equação (2)**

Em que,

EBCT<sub>sc</sub>: tempo de contato em leito vazio para escala reduzida (min);

EBCT<sub>lc</sub>: tempo de contato em leito vazio para escala real (min);

d<sub>sc</sub>: diâmetro médio das partículas em escala reduzida (mm);

d<sub>lc</sub>: diâmetro médio das partículas em escala real (mm);

t<sub>sc</sub>: tempo de operação da coluna em escala reduzida (min);

t<sub>lc</sub>: tempo de operação da coluna em escala real (min);

x: coeficiente de difusividade intrapartícula, sendo igual a zero quando a difusividade for constante e igual a 1 quando a difusividade é proporcional, devendo ser uma premissa, ou seja, assume-se um tipo de difusividade.

Outra relação importante é a igualdade entre o número de Reynolds da escala real e reduzida, para que as características de escoamento do fluido não se alterem. Dessa forma, da igualdade entre os números de Reynolds em escala real e escala reduzida, utilizou-se a Equação 3 para determinação da taxa ou velocidade intersticial média em escala reduzida.

Considerando difusividade intrapartícula constante, seguindo recomendações de Voltan *et al.* (2016), utilizou-se para escala real um tempo de contato em leitos vazios de 5 min e taxa de aplicação de 10 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>dia, segundo recomendações de MWH (2012). Durante os ensaios foram monitorados a pressão à montante da coluna e a concentração de diuron do efluente da coluna de CAG.

$$\frac{V_{sc}}{V_{lc}} = \frac{d_{lc}}{d_{sc}}$$

Equação (3)

Em que,

V<sub>sc</sub>: taxa de aplicação superficial em escala real (m/s);

V<sub>lc</sub>: taxa de aplicação superficial em escala reduzida (m/s).

## Resultados

### Caracterização da água de estudo

Em função dos resultados de monitoramento do rio Pardo obtidos por Faleiros (2008) e Rosa (2008), a turbidez adotada para a preparação das águas de estudo foi de aproximadamente de 70 ± 5 uT, pois considerou-se uma média dos quatro maiores valores de turbidez. Em relação à cor aparente, Rosa (2008) e Faleiros (2008) obtiveram valores entre 10 e 19.99 uH, para os meses com maiores valor. Sendo assim, adotou-se o valor de cor verdadeira da água de estudo igual a 19 ± 1 uH. Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização da água de estudo preparada, que ficaram semelhantes às características naturais do Rio em estudo.

Diagrama de coagulação para obtenção das condições de coagulação

Foi construído o diagrama de coagulação (Figura 4). A região em destaque representa os valores obtidos para turbidez remanescente menor 5.0 uT, com dosagem de PAC de 20 a 70 mg/L e pH variando entre 6.7 e 9.0.

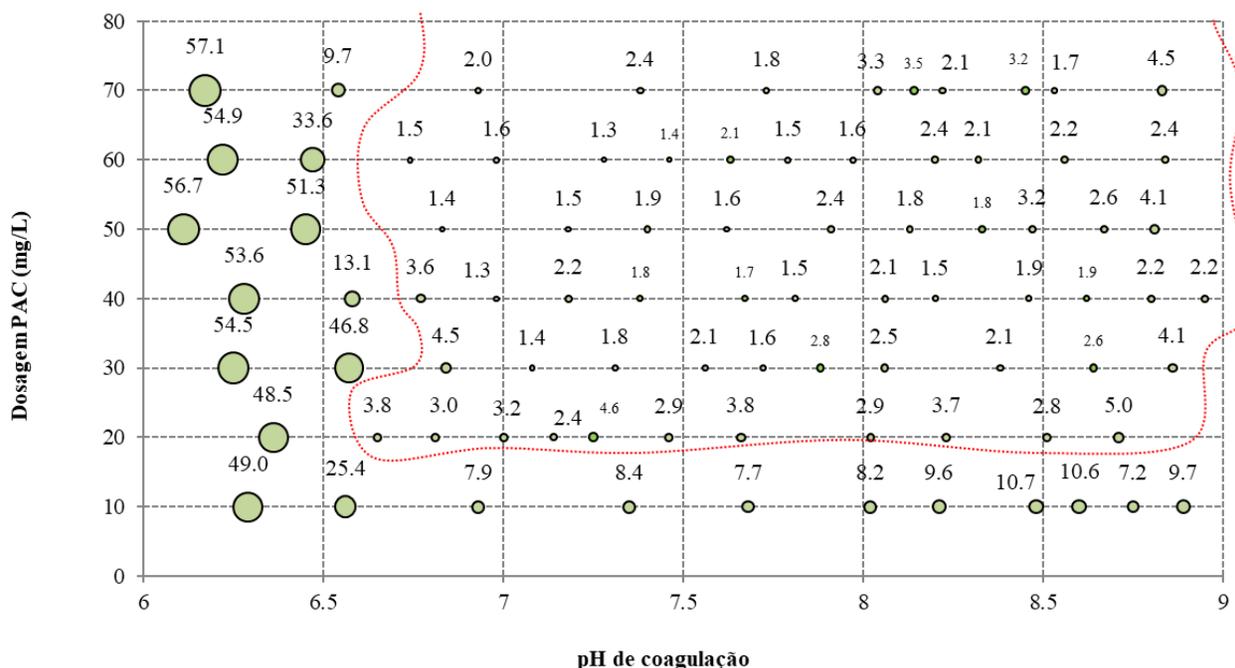


Figura 4. Diagrama de coagulação para turbidez remanescente em vs1 = 3.0 cm/min.

A partir dos resultados obtidos, notou-se um ponto com o menor valor de turbidez remanescente, de 1.3 uT, para a concentração de 60 mg/L de PAC e pH de coagulação de 7.3. Vale ressaltar o ponto com menor dosagem de PAC, na área destacada, que resultou em menor turbidez 2.4 uT.

Resultados similares foram obtidos por Oliveira *et al.* (2019), a partir de uma água com características similares ao Rio Pardo. Os mesmos autores verificaram que não houve interferência da concentração de diuron na sedimentabilidade dos flocos, com produção de água decantada com turbidez menor que 5.0 uT, entre as dosagens investigadas (0.5; 2.0 e 5.0 mg/L de diuron) e em relação aos ensaios sem a presença de diuron. No entanto, nos ensaios simulando ciclo completo, os autores concluíram que, para a dosagem de 60 mg/L de PAC foram obtidas maiores remoções de diuron (24.7 a 26.1%).

### Ensaio em bancada simulando ciclo completo

Os resultados dos ensaios em ciclo completo foram apresentados na Tabela 2. As análises foram feitas em réplica.

**Tabela 2.** Parâmetros físico-químicos, unidades, métodos de medição e limites de detecção.

| Parâmetro                    | Unidade      | Água de estudo | Água após filtração em ciclo completo |
|------------------------------|--------------|----------------|---------------------------------------|
| pH                           | Adimensional | 6.38           | 7.10 ± 0.18                           |
| Turbidez                     | uT           | 66.9           | 0.45 ± 0.01                           |
| Cor aparente                 | uH           | 305            | <1                                    |
| Cor verdadeira               | uH           | 18             | -                                     |
| Sólidos Totais               | mg/L         | 98             | -                                     |
| Sólidos suspensos            | mg/L         | 55             | -                                     |
| Sólidos dissolvidos          | mg/L         | 43             | -                                     |
| Alumínio                     | mg Al/L      | 0.12           | <0.01                                 |
| Carbono orgânico total (COT) | mg C/L       | 3.92           | 3.48 ± 0.18                           |
| Diuron                       | mg/L         | 4.94           | 3.60 ± 0.12                           |

A partir dos resultados das concentrações residuais de diuron, em média 3.6 mg/L, com redução de 27%, verificou-se que o ciclo completo não garante uma remoção eficiente do herbicida, produzindo água filtrada com diuron acima dos padrões de potabilidade, 90 µg/L de acordo com o Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 2017, do Ministério da Saúde.

A concentração de alumínio após a simulação do ciclo completo corrobora para a seleção correta da dosagem de coagulante, pois não houve excedente na água filtrada.

Em relação ao COT, a remoção foi de 11%. Thuy *et al.* (2008) e Oliveira *et al.* (2019) também obtiveram baixas remoções de COT, sugerindo que a remoção das matrizes orgânicas presentes na água foi prejudicada pela presença do diuron em elevada concentração.

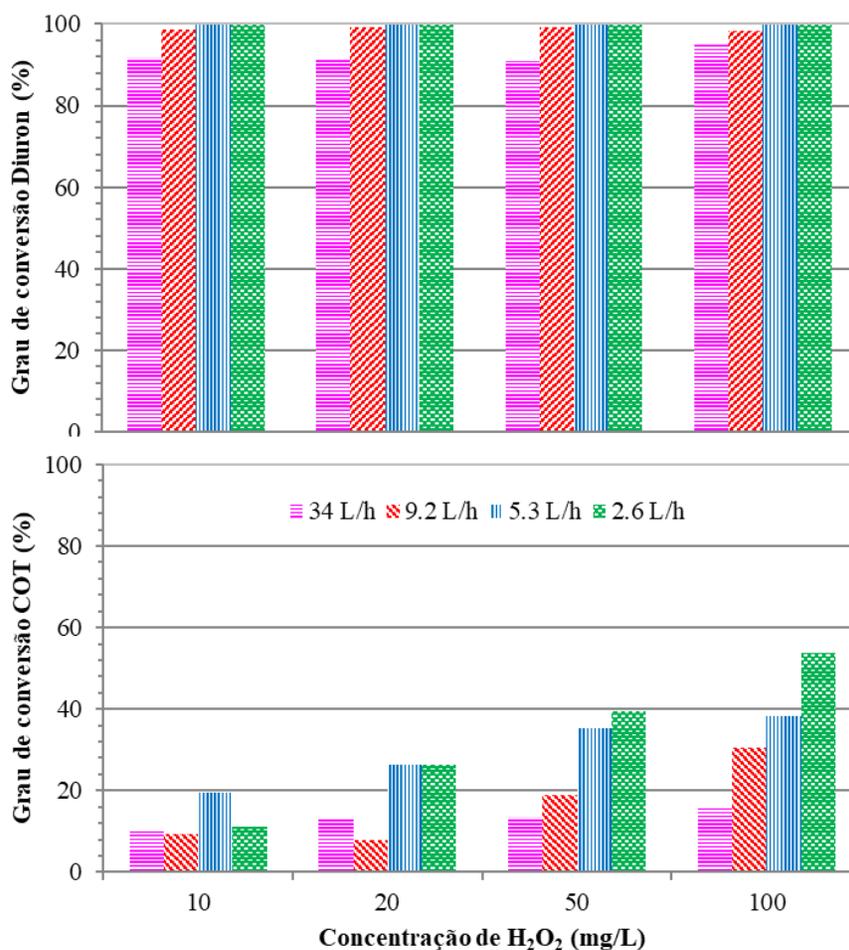
### Aplicação POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

A partir dos ensaios com uso de traçador, foi possível obter os tempos de residência, apresentados na Tabela 3. Durante os ensaios de fotodegradação, a irradiância medida na parede externa do reator anular foi de 61.22 W/m<sup>2</sup>, a fim de representar a radiação média absorvida pela solução, calculou-se a fluência aplicada com referência ao diâmetro hidráulico da seção anular, 71.0 W/m<sup>2</sup> (Tabela 3). Foi possível também calcular a dose de radiação aplicada, pelo produto entre intensidade da radiação e o tempo de exposição à luz UV (tempo de residência do reator).

Dos resultados obtidos, apresentados na Figura 6, observou-se que as frações de remoção de diuron e COT foram crescentes com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio na entrada do reator (de 10 a 100 mg/L), indicando maior degradação do herbicida.

**Tabela 3.** Tempo de detenção hidráulico, irradiância, dose de radiação UV absorvida pela reação de degradação de diuron.

| Vazão (L/h) | TDH (s) | I (W/m <sup>2</sup> ) | D <sub>UV</sub> (J/m <sup>2</sup> ) |
|-------------|---------|-----------------------|-------------------------------------|
| 2.6         | 1168    | 71                    | 82957                               |
| 5.3         | 430     | 71                    | 30541                               |
| 9.2         | 288     | 71                    | 20455                               |
| 34          | 86      | 71                    | 6083                                |



**Figura 6.** Remoção de diuron e COT para as variações experimentais nos ensaios de POA – concentração de peróxido e vazão de alimentação.

A consequente elevação na concentração do oxidante provavelmente levou a maior formação de radicais hidroxila, que foram responsáveis pela decomposição do composto orgânico. No entanto, deve-se atentar ao fato que o excesso de peróxido de hidrogênio pode ocasionar as reações de terminação, que são indesejáveis, pois os radicais podem se unir, formando novamente moléculas de peróxido, diminuindo a taxa de degradação dos reagentes, fato que não se verificou nas condições operacionais estudadas. As análises de residual de peróxido de hidrogênio indicaram total consumo do composto.

A partir dos resultados da degradação de diuron, apresentados em conversão do próprio herbicida e de carbono orgânico total, nas Figuras 5 e 6, notou-se que apesar das altas remoções do agroquímico, a mineralização foi de no máximo 55%. Tal resultado indicou que a molécula de diuron foi oxidada, porém se formaram outras moléculas orgânicas. Neste trabalho não foram estudados quais os possíveis subprodutos formados e em relação a toxicidade. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Santos *et al.*, 2016; Pavarajarn *et al.*, 2016; Zanta e Martínez-Huitle, 2009; Cassano *et al.*, 2001; Pipi *et al.*, 2014). Pavarajarn *et al.* (2016) encontraram, através do espectrômetro de massa, 11 compostos intermediários formados nos casos em que não houve mineralização total. Dentre eles, foram identificados 3-(3,4-diclorofenil)-1-formil-1-metilureia, 3-(3-clorofenil)-1,1-dimetilureia e 3,4-dicloro-anilina.

#### Adsorção em CAG

O CAG, previamente caracterizado por Rozario (2012), apresentou área superficial específica de 530 m<sup>2</sup>/g, recomendado por Droste (1997), no mínimo 500 m<sup>2</sup>/g, para um potencial de adsorção adequado. Em relação ao índice de azul de metileno, que está associado à quantidade de mesoporos do CAG, pois as dimensões de sua molécula condizem com o diâmetro do poro em questão (1.5 nm), 39 mL/g, sendo um valor essencial para adsorção da molécula de diuron, cuja massa molecular é 233 g/mol, e de dimensões 0.92 nm e 0.49 nm, é compatível com o tamanho dos mesoporos.

Os tempos de contato em vazios, para escala real, foi utilizado 5 min, baseado nas recomendações de MWH (2012). Em relação às taxas de aplicação adotou-se o valor de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>dia para o leito em escala real, pois segundo MWH (2012), em processos de adsorção em leito fixo de CAG a taxa deve estar no intervalo de 120 a 360 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>dia. Os parâmetros para escala reduzida de tempo de contato em vazios e taxa de aplicação superficial foram calculados pelas equações 2 e 3, uma vez conhecidos os diâmetros médios do leito de CAG.

Os demais parâmetros, volume e comprimento do leito e vazão de alimentação, foram obtidos pelas relações: vazão volumétrica corresponde ao produto da taxa pela área e massa específica aparente do CAG corresponde à massa pelo volume aparente de partículas.

Com os ensaios em microcolunas, foi possível a obtenção da curva de ruptura apresentada na Figura 7. Para se determinar a vida útil de um filtro em escala real de CAG por meio da curva de ruptura, onde o ponto de ruptura é considerado quando o valor da concentração do efluente atinge um valor estabelecido, nesse caso, o valor máximo permitido de diuron na água potável, dado 90 µg/L (Brasil, 2017). O que correspondeu à fração  $C/C_0$  de 0.026, uma vez que a concentração inicial era 3.45 mg/L. O tempo de ruptura correspondente a esse ponto foi de 54 horas. A fração mássica máxima, em que  $C/C_0 = 1$ , corresponde ao tempo total de saturação da coluna de adsorção, 106 horas.

Através da Equação 4, foi obtido o tempo de ruptura para escala real de 4500 h, o que corresponde a aproximadamente 187.5 dias ou 6.25 meses. Dessa forma, sabe-se que, para as condições experimentais estudadas nesse trabalho, uma coluna em escala real iria operar nesse tempo calculado, sendo depois interrompido para regeneração do leito de CAG. As dimensões do leito real devem obedecer aos parâmetros estabelecidos e apresentados na Tabela 4, e a partir da vazão volumétrica real, calcula-se o diâmetro requerido.

$$\frac{0.06 \text{ min}}{5 \text{ min}} = \frac{t_{sc}}{t_{lc}} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que,

$t_{sc}$ : tempo de operação da coluna em escala reduzida (min);

$t_{lc}$ : tempo de operação da coluna em escala real (min).

**Tabela 4.** Características dos ensaios de adsorção em CAG em escala reduzida e parâmetros adotadas para escala real.

| Parâmetros                  | Unidade                            | Escala Real | Ensaio escala reduzida |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------|------------------------|
| Granulometria do carvão     | mesh                               | 8 x 30      | 100 x 150              |
|                             | mm                                 | 0.59 – 2.38 | 0.106 – 0.15           |
| Diâmetro médio da partícula | mm                                 | 1.185       | 0.126                  |
| Densidade Aparente          | g/mL                               | 0.59        | 0.63                   |
| Tempo de contato em vazios  | min                                | 5           | 0.06                   |
| Taxa de aplicação           | m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> dia | 120         | 1128                   |
| Diâmetro da coluna          | cm                                 | -           | 1                      |
| Área                        | cm <sup>2</sup>                    | -           | 0.79                   |
| Volume                      | cm <sup>3</sup>                    | -           | 3.48                   |
| Comprimento do leito        | cm                                 | -           | 4.4                    |
| Vazão                       | L/h                                | -           | 3.69                   |
| Tempo de ruptura            | h                                  | 4500        | 54                     |

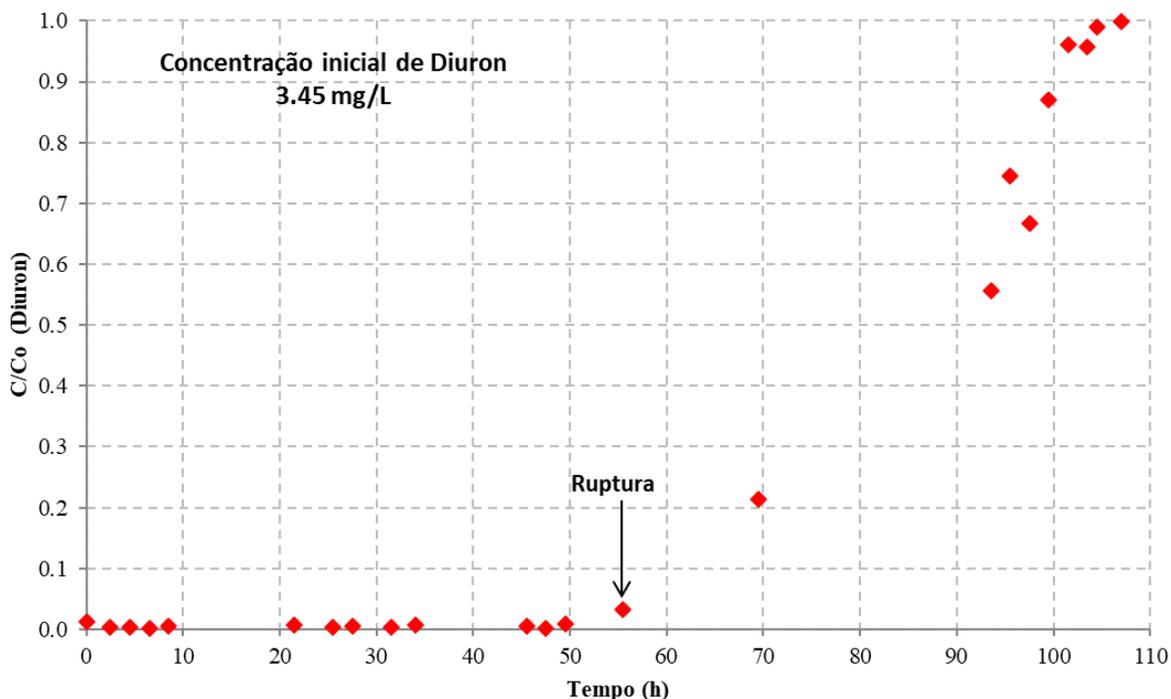


Figura 6. Curva de ruptura obtida no ensaio de adsorção em CAG em coluna de escala reduzida.

### Conclusões

A partir do estudo da remoção de diuron, presente em águas superficiais foi possível concluir que o tratamento em ciclo completo não foi eficaz para remover o herbicida, apresentando remoção de 27%, na concentração inicial de 5.0 mg/L.

Na associação com POA, com exposição à luz UV em presença de peróxido de hidrogênio, foi possível concluir que o aumento do tempo de detenção hidráulica, de 86 a 1168 s, e da concentração de peróxido de hidrogênio, de 10 a 100 mg/L, elevou sensivelmente o grau de conversão do diuron até o valor máximo obtido de 99.9%. Os resultados dos graus de conversão, com base na concentração de carbono orgânico total, no intervalo de 1.0% a 53.7%, em contraposição aos níveis encontrados para o consumo de diuron, de 72.2 % a 99.9 %, foram indicativos da formação de subprodutos intermediários a mineralização desejada para o microcontaminante. Dessa forma, foi evidenciada a importância de não se avaliar apenas o desempenho do processo com base na remoção do diuron, sendo a remoção do carbono orgânico total etapa mais restritiva para o processo de tratamento.

Na associação com a tecnologia tratamento de água de adsorção em CAG, os testes rápidos em coluna de escala reduzida permitiram estimar o tempo de ruptura em real, de modo que este método simplificado, de rápida execução, pode ser utilizado e produziu resultados satisfatórios, sendo adequados ao estudo com o tipo de carvão e contaminantes utilizados neste trabalho. Dessa forma, a partir de uma taxa de aplicação de  $120 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ , com partículas de CAG variando entre 0.59 e 2.38 mm, foi estimado um tempo de vida útil de 187.5 dias para uma coluna de CAG, com base nas condições experimentais estudadas.

### Agradecimentos

*Os autores agradecem ao MCT/FINEP/Ação Transversal Saneamento Ambiental e Habitação (07/2009) pelo auxílio financeiro.*

### Referências

- ASTM, American society for testing and materials (2008) ASTM D 6586-03: Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption on GAC in Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests. Filadélfia: ASTM International.
- Brasil (2011) *Portaria de Consolidação nº 5 de 28/09/2017, anexo XX. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (origem: prt ms/gm 2914/2011)*. Diário Oficial da União, 03 out. 2017.
- Cassano, A.E, Alfano, O.M, Brandi, R.J. (2001) Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, **82**, 209-218. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00358-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00358-2)
- Crittenden, J.C., Berrigan, J.K., Hand, D.W. (1986) Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **58**(4), 312-319.
- Crittenden, J.C., Berrigan, J.K., Hand, D.W., Lykins, B. (1987) Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. *Journal of Environmental Engineering*, **113**(2), 243-259.
- Crittenden, J. C., Reddy, P. S., Arora, H., Trynoski, J., Hand, D. W., Perram, D. L., Summers, R. S. (1991) Predicting GAC Performance With Rapid Small-Scale Column Tests. *Journal (American Water Works Association)*, **83**(1), 77-87.
- Dezotti, M., Azevedo, E.B., Tôrres, A.R., Aquino Neto, F.R. (2009)  $\text{TiO}_2$ -Photocatalyzed degradation os phenol in saline media in a annular reactor: hydrodynamics, lumped kinects, intermediates, and acute toxicity. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **26**, 75-87.
- Di Bernardo, L., Dantas, A. D. B., Voltan, P. E. N. (2011) *Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: LDiBe, 454 pp.
- Droste, R.L. (1997) *Theory and practice of water and wastewater*. Nova York: John Wiley & Sons. 816 p.
- Faleiros, R. J. R. (2008) *Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial*. 101 f. Dissertação (Mestrado), Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.
- Levenspiel, O. (1996) *The Chemical Reactor Omnibook*. Oregon: OSU Book Stores, 704 pp.
- Loaiza-Ambuludi, S., Oturan, M.A., Panizza, M., Oturan, N. (2014) Removal of the anti-inflammatory drug ibuprofen from water using homogeneous photocatalysis. *Catalysis Today*, **224**, 29-33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.018>

- Lopes, W.S., Villar, S.B.B.L., Ramos, R.O., Ceballos, B.S.O., Leite, V.D., Sousa, J.T. (2018) Adsorption of microcystin-LR by granular activated carbon produced from palm (dendê) coconut shells. *Revista AIDIS de Ingeniería Y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, **11**(3), 319-331.
- Martinez, M. S., Piza, A. V. T., Dantas, A. D. B., Paschoalato, C. F. P. R., Di Bernardo, L. (2011) Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água por adsorção em carvão ativado. *Revista DAE*, **185**, 35-39. <https://doi.org/10.4322/dae.2014.071>
- MWH, Howe KJ, Hand DW, Crittenden JC, Trussell RR, Tchobanoglous G. Principles of water treatment New Jersey: John Wiley & Sons; 2012, 672 pp.
- Oliveira, M. V., Dantas, A. D.B.; Paschoalato, C. F. P. R., Di Bernardo, L., Rocha, R. H. (2019) Influência da concentração de carbono orgânico e diuron no tratamento de água. *Revista DAE*, **216**(67), 31-43. <https://doi.org/10.4322/dae.2019.013>
- Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelheiro, J.L. (2008) Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, **71**, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.006>
- Öztürk, N., Kavak, D. (2005) Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, **127**, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.026>
- Paschoalato, C.F.P.R., Dantas, A.D.B., Rosa, I.D.A., Faleiros, R.J.R., Di Bernardo, L. (2009) Use of activated carbono to remove the herbicides diuron and hexazinone from water. *Revista DAE*, **179**, 34-41. <https://doi.org/10.4322/dae.2014.026>
- Pavarajarn, V., Khongthon, W., Jovanovic, G., Yokochi, A., Sangvanich, P. (2016) Degradation of diuron via an electrochemical advanced oxidation process in a microscale-based reactor. *Chemical Engineering Journal*, **292**, 298-307. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.042>
- Pipi, A.R.F, Sirés, I., Andrade, A.R., Brillas, E. (2014) Application of eletrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron. *Chemosphere*, **109**, 49-55. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.006>
- Rosa, I. D. A. (2008) *Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto. Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas. Ribeirão Preto, 87 pp.
- Rozário, A. (2012) *Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória - ES, 208 pp.
- Santos, E.P, Fioreze, M. Schweickardt, M. (2016) Aplicação de reagente fenton e estudo das variáveis intervenientes na degradação do 2,4,6-triclorofenol. *Revista AIDIS de Ingeniería Y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, **9**(2), 229-239.
- Thuy, P.T., Moons, K., Van Dijk, J.C., Anh, N.V., Van der Bruggen, B. (2008) To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation–flocculation? *Water and Environment Journal*, **22**(3), 217-223. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2008.00128.x>
- Tsai, J. H., Chiang, H. M., Huang, G. Y., Chiang, H. L. (2008) Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge-derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1183-1191. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.065>
- Voltan, P. E. N., Dantas, A. D. B., Paschoalato, C. F. P. R., Di Bernardo, L. (2016) Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. *Eng. Sanit. Ambient.*, **21**(2), 241- 250.
- Zanta, C.L.P.S., Martínez-Huitle, C.A. (2009) Degradation of 2-hydroxybenzoic acid by advanced oxidation processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **26**, 503-513.