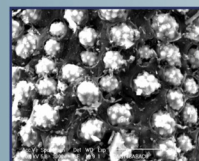
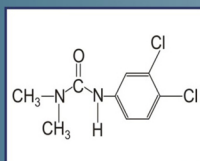
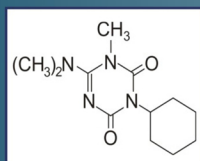


PRÉ OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
GRANULAR PARA REMOÇÃO DE HERBICIDAS DIURON
E HEXAZINONA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

PRÉ OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR PARA
REMOÇÃO DE HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

RENATA RUEDA BALLEJO



Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

RENATA RUEDA BALLEJO

**PRÉ OXIDAÇÃO E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR
PARA REMOÇÃO DE HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE
ÁGUA SUBTERRÂNEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas naturais e Tecnológicas da Universidade de Ribeirão Preto, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Sérgio Pereira

RIBEIRÃO PRETO

2008

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento Técnico da
Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

B191p Ballejo, Renata Rueda, 1973 -
Pré oxidação e adsorção em carvão ativado granular para
remoção de herbicidas diuron e hexazinona de água subterrânea /
Renata Rueda Ballejo. - - Ribeirão Preto, 2008.
102f: il color.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto,
UNAERP, Tecnologia ambiental. Ribeirão Preto, 2008.

1. Tecnologia ambiental. 2. Tratamento de água. 3. Diuron. 4.
Hexazinona. 5. Carvão ativado granulado. I. Título.

CDD: 662.62

RENATA RUEDA BALLEJO

Pré Oxidação e Adsorção em Carvão Ativado Granular para Remoção
de Herbicidas Diuron e Hexazinona de Água Subterrânea

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas naturais e Tecnológicas da Universidade de Ribeirão Preto, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

APROVADO EM MAIO 2008

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Sergio Pereira
UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto

Prof^a. Dr^a. Angela Di Bernardo Dantas
UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto

Prof. Dr. Luiz Di Bernardo
USP – Universidade São Paulo

Dedicatórias

Aos meus pais, José Rueda e Neusa, pelo total apoio e incentivo em todas as etapas da minha vida.

As minhas irmãs Rachel e Roberta, pelo companheirismo e demonstração de amor.

Ao Leandro, pela paciência e pelos momentos de carinho.

Agradecimentos

A **Deus** por ter me concedido forças para concluir mais uma conquista profissional.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Paulo Sergio Pereira** pela orientação e confiança na realização deste trabalho.

A **Prof^a Dr^a. Cristina Paschoalato**, pelo incentivo, e carinho constante, pela dedicação sem a qual este trabalho não seria finalizado com o mesmo entusiasmo.

Ao **Prof. Dr. Luiz Di Bernardo**, **Prof^a Dr^a Angela Dantas** e **Prof^a Dr^a Maristela Silva Martinez**, pelo acompanhamento no desenvolvimento da pesquisa, esclarecimento dos conceitos teóricos e práticos envolvidos no trabalho.

Ao **Sr. João Paulo F. Correia**, Geólogo e Chefe da Divisão de Controle e Perdas – DAERP Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto, pela cooperação na escolha e coleta de amostras para o monitoramento dos poços.

Aos **alunos** de iniciação científica do Laboratório de Recursos Hídricos, pela ajuda em vencer obstáculos durante a fase experimental.

Ao apoio financeiro da FINEP.

Ao Coordenador do Programa de pós-graduação em Tecnologia Ambiental da UNAERP, **Prof. Dr. Reinaldo Pisani Jr.** pelos ensinamentos e companheirismo durante o curso.

Aos **amigos** especiais que fazem parte da minha vida em todos os momentos, mesmo que distantes (não correria o risco de esquecer alguém...)

Aos meus amigos **Ana Vera** e **Marcelo** pela oportunidade de iniciar uma amizade duradoura.

A Universidade de Ribeirão Preto pela oportunidade de crescimento profissional, em especial a Coordenadora do curso Técnico em Química **Eliana Leão do Prado** pelo exemplo de dedicação e competência.

SUMARIO

LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE GRÁFICOS.....	ix
LISTA DE QUADROS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1 Águas subterrâneas.....	19
3.2 Qualidade das águas subterrâneas.....	20
3.3 Disponibilidade de água no Brasil.....	21
3.4 Aquíferos.....	22
3.4.1 <i>Tipos de aquíferos</i>	22
3.4.2 <i>Aquífero Guarani</i>	24
3.5 Água para consumo humano.....	27
3.6 Perfil do setor sucroalcooleiro no Brasil.....	28
3.7 Agroquímicos.....	30
3.8 Pré oxidação com cloro.....	38
3.9 Processo de adsorção por carvão ativado.....	40
3.9.1 <i>Tipos de adsorção</i>	40
3.9.2 <i>Propriedades físicas do carvão ativado</i>	41
3.10 PROSAB – Programa de Pesquisas em Saneamento Básico.....	45
3.10.1 <i>Escolha do carvão ativado granular para coluna de adsorção..</i>	46
3.10.2 <i>Cálculo para altura da coluna de carvão ativado granular.....</i>	46
3.10.3 <i>Teste de letalidade de 50% da população – DL 50.....</i>	47
3.10.4 <i>Cromatografia a gás.....</i>	48
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	52
4.1 Delineamento experimental.....	53
4.2 Identificação e levantamento dos poços da área de recarga do Aquífero Guarani em Ribeirão Preto.....	54

4.3. Monitoramento de qualidade da água subterrânea.....	54
4.4 Preparo da água de estudo.....	55
4.5 Instalação piloto.....	56
4.6 Validação do método de cromatografia a gás.....	58
4.7 Ensaio de remoção dos herbicidas.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1 Monitoramento dos poços.....	66
5.2 Resultados das isotermas de adsorção de carvão.....	78
5.3 Valores calculados para altura da coluna de carvão ativado granular.....	78
5.4 Resultados do teste de DL 50.....	79
5.5 Parâmetros utilizados no método de cromatografia a gás.....	80
5.5.1 Seletividade.....	80
5.5.2 Repetibilidade.....	80
5.5.3 Limite de detecção e limite de quantificação.....	81
5.5.4 Linearidade.....	81
5.5.5 Precisão.....	81
5.5.6 Exatidão.....	82
5.5.7 Sensibilidade.....	83
5.5.8 Recuperação.....	84
5.6 Resultados dos ensaios de remoção dos herbicidas.....	84
6. CONCLUSÕES.....	93
7. RECOMENDAÇÕES.....	95
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros, unidades, metodologia e limite de quantificação do método (LQM) utilizados no monitoramento de água subterrânea.....	55
Tabela 2 – Resultados obtidos no monitoramento do poço nº 169 (Bairro Portinari), localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani, próximo a área agricultável.....	67
Tabela 3 - Resultados obtidos no monitoramento do poço nº 175 (Bairro Monte Alegre), localizado em solo rochoso, próximo a área agricultável.....	69
Tabela 4 - Resultados obtidos no monitoramento do poço nº 176 (Bairro Flamboyan), localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani, próximo a área agricultável.....	71
Tabela 5 - Resultados obtidos no monitoramento do poço nº 194 (Bairro Jandaia II), localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani, na ausência de área agricultável.....	73
Tabela 6 - Resultados obtidos no monitoramento de poços aleatórios.....	75
Tabela 7 – Resultados dos coeficientes $1/n$ e k_F obtidos para CAG – babaçu.....	78
Tabela 8 – Resultados de repetibilidade para validação do método de cromatografia a gás com detetor de nitrogênio e fósforo.....	80
Tabela 9 – Curva de calibração, unidade e tempo de retenção para diuron e hexazinona.....	81
Tabela 10 – Resultados das análises de intercalibração entre UNAERP e EMBRAPA para diuron e hexazinona.....	82
Tabela 11 – Resultados comparativos dos parâmetros de cor e turbidez, nos ensaios 4, 5 e 6.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico Demonstrativo dos Países Abastecidos pelo Aquífero Guarani.	25
Figura 2 – Gráfico da Distribuição Nacional de Cana-de-Açúcar no Brasil.....	29
Figura 3 – Participação Percentual das Classes na Quantidade Vendida de Defensivos Agrícolas, em produto comercial, Estado de São Paulo, 2006.....	33
Figura 4 – Consumo de Fertilizantes (toneladas por hectare) no ano de 2006.....	33
Figura 5 – Quantidade de Ingrediente Ativo (kg) por hectare uso de Defensivos: herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas no ano de 2006.....	34
Figura 6 – Fórmula Estrutural dos Herbicidas, componentes do produto comercial	35
Figura 7 – Fluxograma PROSAB – Universidade Ribeirão Preto.....	45
Figura 8 – Fluxograma Experimental.....	53
Figura 9 – Fluxograma Instalação do Piloto de Escoamento Contínuo.....	56
Figura 10 – Foto do Piloto de Escoamento Contínuo.....	57
Figura 11 – Foto do Cromatograma a Gás com detetor de NPD – marca Variam, modelo 3800.....	58
Figura 12 – Cromatograma obtido de uma mistura padrão de diuron e hexazinona.....	82

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Linearidade Diuron e comparação de ângulo com técnica HPCL x CG-NPD.....	83
Gráfico 2 – Linearidade Hexazinona e comparação de ângulo com técnica HPLC x CG-NPD.....	84
Gráfico 3: Ensaio 1 - Solução do produto comercial , concentração 50 mg/L, vazão 2 L/h e coluna de CAG 6 cm, duração 24 horas.....	85
Gráfico 4: Ensaio 2 - Solução do produto comercial, concentração 50 mg/L, vazão 2L/h e coluna de CAG 10 cm, duração 10 horas.....	85
Gráfico 5: Ensaio 3 - Solução do produto comercial, concentração 50 mg/L, vazão 2L/h e coluna de CAG 20 cm, duração 3 horas e 30 minutos.....	86
Gráfico 6: Ensaio 5 – Solução Padrão de Diuron, concentração 23,4 mg/L vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm.....	87
Gráfico 7: Resultados do ensaio 6 – Solução padrão de Hexazinona, concentração 6,6 mg/L, vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm.....	87
Gráfico 8: Resultados do ensaio 7 – Mistura das Soluções: Padrão de Hexazinona 6,6 mg/L e Padrão de Diuron 23,4 mg/l, vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm.....	88
Gráfico 9: Ensaio 8 – Solução produto comercial, concentração 50mg/l (Diuron 23,4mg/L e Hexazinona 6,6 mg/L) vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm, com carreira de duração de 54 horas.....	89
Gráfico 10: Valores de dosagem e demanda do pré-oxidante cloro.....	90
Gráfico 11: Ensaio 9 – Solução produto comercial, concentração 50mg/l (Diuron 23,4 mg/L e Hexazinona 6,6 mg/L) vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm, com carreira de duração de 24 horas.....	90
Gráfico 12: Ensaio 9 – Solução produto comercial, concentração 50mg/l (Diuron 23,4mg/L e Hexazinona 6,6 mg/L) vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm, com carreira de duração de 24 horas.....	91

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Ficha Técnica dos Herbicidas.....	36
Quadro 2 – Características Físico-químicas dos Herbicidas.....	36
Quadro 3 – Toxicologia dos Herbicidas.....	37

RESUMO

Muitas comunidades no Estado de São Paulo têm sua base econômica centrada na agroindústria. Dados do Instituto de Economia Agrícola demonstram uma crescente utilização de herbicidas na cultura de cana-de-açúcar, dos quais o diuron e a hexazinona são os mais utilizados, fato que merece atenção como um risco potencial à contaminação de solo, das águas subterrâneas e das águas superficiais. O abastecimento de água do município de Ribeirão Preto (SP) é controlado pelo Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto, onde 99% da população são abastecidas de água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani. Alguns dos poços de abastecimento estão situados em pontos de recarga e a presença de Neossolo Quartzarênico de textura arenosa nessas áreas aumenta a vulnerabilidade da água subterrânea à contaminação de herbicidas aplicados na superfície de solo agricultável. Neste projeto foi estudada a remoção de diuron e hexazinona utilizando-se a adsorção em carvão ativado granular precedida ou não pré-oxidação com o cloro em uma instalação piloto de escoamento contínuo. Foi preparada uma água de estudo a partir da água subterrânea proveniente de um poço de abastecimento da Universidade de Ribeirão Preto com um produto comercial composto por diuron e hexazinona, na concentração de 50 mg/L. Foram determinados os tempos de saturação do CAG nos ensaios com e sem a pré-oxidação da água de estudo por meio da quantificação dos residuais de diuron e hexazinona em cromatógrafo gasoso. Com base nos resultados obtidos, foi verificado que o diuron foi mais adsorvido que a hexazinona e que o tempo de saturação do CAG no ensaio com a pré-oxidação foi menor que aquele obtido no ensaio sem a pré-oxidação, possivelmente pela formação de subprodutos que competiram com a adsorção dos herbicidas.

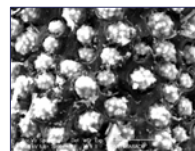
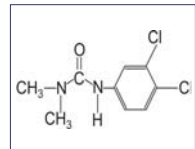
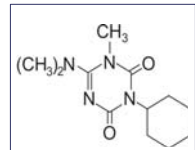
Palavras Chaves: herbicidas, diuron, hexazinona, carvão ativado granulado, pré-oxidação e cloro.

Preoxidation and Adsorption in Granular Activated Carbon for the Removal of Diuron and Hexazinone from Underground Water

ABSTRACT

Many communities in the state of São Paulo are economically dependent on the agroindustry. Data from the Institute of Agricultural Economy indicate a growing tendency for the use of herbicides in the cultivation of sugarcane, led by diuron and hexazinone, posing a potential threat of soil and underground and surface water contamination. The water supply for the municipality of Ribeirão Preto (SP) is controlled by the Ribeirão Preto Department of Water and Sewage, and 99% of the municipality's population is supplied with water from the Guarani Aquifer. Some supply wells are located in recharge points and the presence of sandy Quartzarenic Neosol in these areas increases the vulnerability of the underground water to contamination from herbicides applied on the surface of farmland. The project reported here involved a study of the removal of diuron and hexazinone using adsorption in granular activated carbon (GAC), preceded or not by preoxidation with chlorine in a pilot plant with continual flow. Synthetic water for this study was prepared by mixing water taken from a well at the University of Ribeirão Preto with a commercial product composed of diuron and hexazinone in a concentration of 50 mg/L. The saturation time of GAC was determined in tests with and without preoxidation of the study water by quantifying the residual diuron and hexazinone by gas chromatography. The results indicated that diuron was more strongly adsorbed than hexazinone and that the saturation time of the GAC in the test with preoxidation was shorter than in the test without preoxidation, possibly due to the formation of by-products that competed with the adsorption of the herbicides.

Keywords: herbicides, diuron, hexazinone, granular activated carbon, preoxidation, chlorine



INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O município de Ribeirão Preto está localizado na Região Nordeste do Estado de São Paulo, a 317 km da Capital do Estado. Sua população é estimada em 547.417 habitantes distribuídos numa área de 650 km². A base econômica da cidade está centrada na agroindústria sendo considerada o principal pólo sucroalcooleiro do mundo, sendo responsável pela produção de 40% do álcool consumido no país (IBGE, 2005).

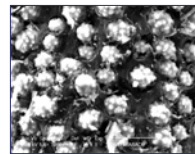
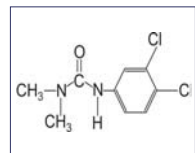
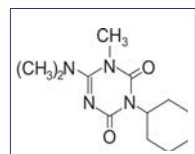
A crescente demanda pelo álcool está centrada no interesse de vários países no uso do álcool como combustível (ex: Japão, Alemanha e Índia). O consumo interno do álcool combustível também avança em função dos veículos com motores bicombustíveis. No ano de 2006 cerca de 80% das vendas do setor automobilístico foram de motor bicombustível, em 2007 esta porcentagem foi de 88% e a expectativa é que suba para 90% nos anos 2007 até 2013. Para atender toda essa demanda, o Brasil precisa agregar mais 5 milhões de hectares de cana-de-açúcar e investimentos de U\$ 6 bilhões. Com isso, regiões do estado de São Paulo que ainda não possuíam plantações de cana-de-açúcar provavelmente passarão a tê-la. Cerca de 70% da área próxima de Andradina, Barretos e Jaboticabal (na região de Ribeirão Preto) serão utilizadas no plantio da cana. A estimativa, segundo a União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (2006), é produzir 20 bilhões de litros de álcool até 2010, em consequência do aumento do consumo de veículos bicombustível. A produção brasileira é de 14 bilhões de litros/ano. Além disso, a Petrobras investirá US\$ 200 milhões em logística para o álcool, ligando Ribeirão Preto ao Rio de Janeiro por dutos.

Os dados da safra 06/07 apresentaram uma produção de cana-de-açúcar no Brasil de 426 milhões de toneladas. O estado de São Paulo participou com 62,05% da produção, o equivalente a 264 milhões 336 mil toneladas. A região de Ribeirão Preto fechou o ano de 2006 com 35 unidades de produção (UNICA, 2007).

O abastecimento de água do município é controlado pelo DAERP - Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto, onde 99% da população é abastecida de água subterrânea proveniente do aquífero Guarani e tratada por simples desinfecção e fluoretação. Atualmente Ribeirão Preto possui 100 poços artesianos em funcionamento. Alguns destes poços encontram-se em pontos de recarga do aquífero, definidos como locais por onde a água da chuva se infiltra para as camadas profundas do solo, atingindo a zona saturada. A presença de Neossolo Quartzarênico de textura arenosa nessas áreas aumenta a vulnerabilidade da água subterrânea à exposição de agroquímicos aplicados na superfície.

Recentes trabalhos alertam para a possibilidade de contaminação de águas subterrânea e superficial em regiões próximas ao cultivo de cana-de-açúcar, provenientes da aplicação crescente do uso de herbicidas, entre eles o diuron e hexazinona, que apresentam alto potencial de lixiviação.

Pretende-se com o presente trabalho realizar monitoramento para avaliar a qualidade da água dos poços em Ribeirão Preto localizados em diferentes pontos, e estudar uma tecnologia que viabilize a remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água subterrânea contaminada com produto comercial com e sem pré-oxidação com cloro. Este trabalho está vinculado ao Programa de Saneamento Brasileiro – PROSAB 5 Rede de Água de Abastecimento, através da participação da Universidade de Ribeirão Preto e apoio financeiro FINEP, no projeto Remoção de Micro Contaminantes de Águas Superficiais e Subterrâneas.



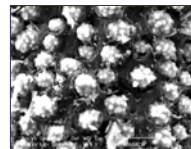
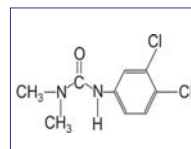
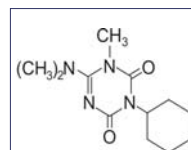
OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O objetivo geral é o estudo da remoção dos principais herbicidas utilizados na Região de Ribeirão Preto, diuron e hexazinona de água subterrânea coletada em poço localizado na região de recarga do Aquífero Guarani e contaminada com produto comercial.

Os objetivos específicos são:

- Monitorar a qualidade da água subterrânea de poços artesianos em funcionamento, localizados em zona de recarga, basalto, na presença e ausência de cana-de-açúcar;
- Adaptar metodologia em Cromatografia de Gás com Detetor de Nitrogênio e Fósforo (CG - NPD) para determinação de diuron e hexazinona em água subterrânea.
- Avaliar a remoção dos herbicidas diuron e hexazinona utilizando-se a adsorção em carvão ativado granular.
- Avaliar a remoção dos herbicidas diuron e hexazinona utilizando-se a pré-oxidação com cloro seguida da adsorção em carvão ativado granular;
- Comparar a eficiência de adsorção de diuron e hexazinona em carvão ativado granular nos ensaios com e sem pré-oxidação com cloro.



REVISÃO DA LITERATURA

3. REVISAO DA LITERATURA

3.1 Águas Subterrâneas

Água subterrânea é toda a água que ocorre abaixo da superfície da Terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e que sendo submetida a duas forças (de adesão e de gravidade) desempenham um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos. As águas subterrâneas cumprem uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constituem uma parcela da água precipitada (BORGHETTI *et al.*, 2004).

A partir da década de 70 acentuou-se a exploração de águas subterrâneas no Brasil. Numerosos pólos agroindustriais e agropecuários têm a água subterrânea como manancial prioritário para o atendimento da demanda. No estado de São Paulo, o Conselho Estadual de Recursos Hídricos estimou no ano de 1990 que 60,5% dos núcleos urbanos são servidos exclusivamente (45,4%) ou parcialmente (15,1%) por fontes subterrâneas. As porcentagens se tornam mais expressivas quando analisados os municípios do Oeste do estado, compreendidos nas bacias dos rios Aguapeí (91,3%), Turvo Grande (79,1%) e Baixo Tietê (78,6%).

A utilização dos recursos hídricos subterrâneos tende a aumentar nos próximos anos, tanto pelas necessidades decorrentes do aumento da concentração demográfica e da expansão econômica, como pelas relativas vantagens sobre as águas superficiais. Todavia, a situação atual da exploração é marcada por uma visão imediatista de uso do recurso, prevalecendo o descontrole e a falta de mecanismos legais e normativos. Nestas condições, os aquíferos, em diferentes áreas do território nacional, estão sujeitos ao impacto da extração descontrolada e da ocupação indisciplinada do solo, que põem em risco a qualidade das águas.

Segundo Leal¹ (1999) *apud* Borghetti *et al.* (2004), a exploração de água subterrânea está condicionada a fatores quantitativos, qualitativos e econômicos:

- Quantidade: intimamente ligada à condutividade hidráulica e ao coeficiente de armazenamento dos terrenos. Os aquíferos têm diferentes taxas de recarga, alguns deles se recuperam lentamente e em outros a recuperação é mais regular;

- Qualidade: influenciada pela composição das rochas e condições climáticas e de renovação das águas;

- Econômico: depende da profundidade do aquífero e das condições de bombeamento.

Contudo, o aproveitamento das águas subterrâneas data de tempos antigos e sua evolução tem acompanhado a própria evolução da humanidade, sendo que o seu crescente uso se deve ao melhoramento das técnicas de construção de poços e dos métodos de bombeamento, permitindo a extração de água em volumes e profundidades cada vez maiores e possibilitando o suprimento de água a cidades, indústrias, projetos de irrigação, etc (BORGHETTI *et al.*, 2004).

3.2 Qualidade das Águas Subterrâneas

Wrege² (1997) *apud* Borghetti *et al.* (2004), afirmou que as águas subterrâneas apresentam algumas propriedades que tornam o seu uso mais vantajoso em relação ao das águas dos rios: são filtradas e purificadas naturalmente através da percolação, apresentando excelente qualidade e dispensam tratamentos prévios; não ocupam espaço em superfície; sofrem menor influência nas variações climáticas; são passíveis de extração perto do local de uso; possuem temperatura constante; têm maior quantidade de reservas; necessitam de custos menores como fontes de água; as suas

¹ LEAL, A . S. – As águas subterrâneas no Brasil: ocorrências, disponibilidades e usos, 1999

² WREGE, M. – Termos hidrogeológico básicos, Caderno Técnico ABAS, São Paulo número 4, ago 1997 – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, p.32

reservas e captação não ocupam área superficial e apresentam grande proteção contra agentes poluidores.

Devido ao reconhecimento de que as águas subterrâneas constituem uma reserva estratégica e vital para o abastecimento público, é recomendada uma especial preocupação com a proteção dos aquíferos envolvendo os seguintes aspectos:

- o aumento e a diversificação de produtos químicos, potencialmente poluidores da água subterrânea;
- o lançamento *in natura* de esgotos e efluentes industriais, em larga escala;
- o grande aumento de aplicação de fertilizantes e pesticidas na agricultura;
- os efeitos potencialmente nocivos à saúde, causados por concentrações baixas de certos poluentes persistentes de toxicologia pouco conhecida;
- A dificuldade e a impraticabilidade de se promover à remoção de poluentes em um grande número de fontes pontuais de captação (poços);
- o fato de que a reabilitação de um aquífero poluído requer custos elevados, a ponto de muitas vezes, implicar o simples abandono da área de captação.

Apesar disso, ainda existe uma atitude generalizada de subestimar os riscos de poluição das águas subterrâneas, traduzida pela falta de políticas e de ações voltadas para a sua proteção. A esse respeito, pesquisadores com experiência internacional assinalam que a poluição da água subterrânea nos países desenvolvidos não havia sido constatada até a década de 70. Entretanto, quando programas detalhados de monitoramento de poços começaram a detectar traços de compostos orgânicos sintéticos em poços de abastecimento público, foram criados programas governamentais e uma rigorosa legislação de água subterrânea.

3.3 Disponibilidade de Água no Brasil

O Brasil é o país mais rico em água do mundo, possuindo a rede hidrográfica mais extensa do planeta, com 55.457 km² de rios, equivalentes a 1,66% da superfície

da Terra com uma vazão média atual em território brasileiro da ordem de 160.000 m³/s.

Um conjunto de fatores físicos e biológicos possibilita a grande riqueza hídrica nacional. As precipitações são abundantes e 90% de seus valores situam-se entre 1000 e 3000 mm/ano. A precipitação média no território brasileiro é da ordem de 1.783 mm/ano (BORGHETTI *et al.*, 2004).

Porém o Brasil convive com contraste no que se refere ao potencial hídrico, com a abundância na Bacia Amazônica e a escassez no Nordeste semi-árido. A região Norte, com a maior reserva de água potável do país, é a que detém os piores índices de ineficiência e precariedade no abastecimento de água à população e saneamento.

3.4 Aqüíferos

Aqüíferos é uma formação geológica do subsolo, constituída por rochas permeáveis, que armazena água em seus poros ou fraturas. Outro conceito refere-se ao aqüífero como sendo o material geológico capaz de servir de depositário e de transmissor da água armazenada. Assim, uma litologia só será aqüífera se, além de ter seus poros saturados de água, permitir a fácil transmissão da água armazenada.

Um aqüífero pode ter extensão de poucos quilômetros quadrados a milhares de quilômetros quadrados, ou pode, também, apresentar espessuras de poucos metros a centenas de metros (REBOUÇAS *et al.* 2002).

Etimologicamente, aqüífero significa: aqui = água; fero = transfere ou do grego, suporte de água (HEINEN *et al.* 2003).

3.4.1 Tipos de Aqüíferos

Segundo Borghetti *et al.* (2004), a litologia do aqüífero, ou seja, a sua constituição geológica (porosidade/permeabilidade intergranular ou de fissura) é que

irá determinar a velocidade da água em seu meio, a qualidade da água e a sua qualidade como reservatório. Essa litologia é decorrente da sua origem geológica, que pode ser fluvial, lacustre, eólica, glacial e aluvial (rochas sedimentares), vulcânicas (rochas fraturadas) e metamórficas (rochas calcáreas), determinando os diferentes tipos de aquíferos.

Quanto à porosidade, existem três tipos :

- Poroso ou sedimentar – formado por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos, onde a circulação da água se faz nos poros formados entre os grãos de areia, silte e argila de granulação variada.

- Fraturado ou fissural – formado por rochas ígneas, metamórficas ou cristalinas, duras e maciças, onde a circulação da água se faz nas fraturas, fendas e falhas, abertas devido ao movimento tectônico.

- Cárstico – formado em rochas calcáreas ou carbonáticas, onde a circulação da água se faz nas fraturas e outras descontinuidades que resultaram da dissolução do carbonato pela água.

Quanto à superfície superior (segundo a pressão da água), os aquíferos se classificam em:

- Livre ou freático – constituído por uma formação geológica permeável e superficial, totalmente aflorante em toda a sua extensão, e limitado na base por uma camada impermeável. São aquíferos que apresentam recarga direta, são os mais comuns e os mais explorados pela população e apresentam maiores problemas de contaminação.

- Confinando ou artesianos – constituído por uma formação geológica permeável, confinada entre duas camadas impermeáveis ou semipermeáveis. Os aquíferos confinados têm a chamada recarga indireta.

3.4.2 Aquífero Guarani

A Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS, define o Aquífero Guarani como sendo um dos maiores reservatórios de água doce do planeta. Este localiza-se na Bacia Geológica do Paraná, ocupando cerca de 1.200.000 km², e abrange quatro países do Mercosul: Uruguai, Argentina, Paraguai e Brasil.

No Brasil são 840.000 km², distribuídos em oito estados da região leste e centro-sul:

MS (213.200 km²), RS (157.600 km²), SP (155.800 km²), PR (131.300 km²), GO (55.000 km²), MG (51.300 km²), SC (49.200 km²) e MT (26.400 km²). A população estimada na área de ocorrência do aquífero é de 15 milhões de habitantes.

Este aquífero é constituído por rochas areníticas friáveis, com espessuras de até 300 metros e que foram depositadas num ambiente predominantemente desértico há cerca de 150 milhões de anos. No Brasil também é conhecido como “Formação Botucatu” e é encontrado desde a superfície, na cidade de Ribeirão Preto até a profundidade de 1.800 metros na região de Pontal do Paranapanema.

Os poços tubulares profundos perfurados para a captação de água deste aquífero podem ter profundidades variando desde 100 metros em São Carlos, até 1.800 metros em Presidente Prudente, produzindo vazões entre 10 até 1.000 m³/hora, com água geralmente potável e com temperaturas que podem ultrapassar 60°C.

As reservas hídricas do aquífero Guarani podem sozinhas abastecer o planeta até o ano de 2.300 e o Brasil por 2.500 anos, desde que sejam utilizadas de maneira racional e controladas (FIESP, SESI, SENAI, IRS - 2005).

Segundo dados apresentados pelo Departamento Autônomo de Água e Esgoto (DAAE) do município de Araraquara, Estado de São Paulo, o Aquífero Guarani é o maior manancial de água doce subterrânea transfronteiriço do mundo. Está localizado na região centro-leste da América do Sul, entre 12° e 35° de latitude sul e entre 47° e 65° de longitude oeste e ocupa uma área de 1,2 milhões de Km², estendendo-se pelo

Brasil (840.000 Km²), Paraguai (58.500 km²), Uruguai (58.500 km²) e Argentina (255.000 km²).

Sua maior ocorrência se dá em território brasileiro (2/3 da área total), abrangendo os Estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.



Figura 1 – Gráfico demonstrativo dos países abastecidos pelo Aquífero Guarani

Fonte www.ambiente.sp.gov.br/.../mapa_america.jpg - acesso em 15/06/07

Esse reservatório de proporções gigantescas de água subterrânea é formado por derrames de basalto ocorridos nos Períodos Triássico, Jurássico e Cretáceo Inferior (entre 200 e 132 milhões de anos). É constituído pelos sedimentos arenosos da Formação Pirambóia na Base (Formação Buena Vista na Argentina e Uruguai) e arenitos Botucatu no topo (Misiones no Paraguai, Tacuarembó no Uruguai e na Argentina).

A espessura total do aquífero varia de valores superiores a 800 metros até a ausência completa de espessura em áreas internas da bacia. Considerando uma espessura média aquífera de 250 metros e porosidade efetiva de 15%, estima-se que as reservas permanentes do aquífero (água acumulada ao longo do tempo) sejam da ordem de 45.000 km³.

O Aquífero Guarani constitui-se em uma importante reserva estratégica para o abastecimento da população, para o desenvolvimento das atividades econômicas e do lazer.

Sua recarga natural anual (principalmente pelas chuvas) é de 160 Km³/ano, sendo que desta, 40 Km³/ano constitui o potencial explotável sem riscos para o sistema aquífero.

As águas em geral são de boa qualidade para o abastecimento público e outros usos, sendo que em sua porção confinada, os poços têm cerca de 1.500 m de profundidade e podem produzir vazões superiores a 700 m³/h.

No Estado de São Paulo, o Guarani é explorado por mais de 1000 poços e ocorre numa faixa no sentido sudoeste-nordeste. Sua área de recarga ocupa cerca de 17.000 Km² onde se encontram a maior parte dos poços. Esta área é a mais vulnerável e deve ser objeto de programas de planejamento e gestão ambiental permanentes para se evitar a contaminação da água subterrânea e sobreexploração do aquífero com o conseqüente rebaixamento do lençol freático e o impacto nos corpos d'água superficiais.

A combinação da qualidade da água com o fato do aquífero apresentar boa proteção contra os agentes de poluição que afetam rapidamente as águas dos rios e outros mananciais de água de superfície, aliado ao fato de haver uma possibilidade de captação nos locais onde ocorrem as demandas e serem grandes as suas reservas de água, faz com que o Aquífero Guarani seja o manancial mais econômico, social e flexível para abastecimento do consumo humano na área.

Por ser um aquífero de extensão continental com característica confinada, muitas vezes jorrante, sua dinâmica ainda é pouco conhecida, necessitando maiores estudos para seu entendimento, de forma a possibilitar uma utilização mais racional e o estabelecimento de estratégias de preservação mais eficientes (BORGHETTI, et al. 2004).

3.5 Água para Consumo Humano

Dentro do histórico da Legislação relacionada ao Controle de água para consumo humano podemos mencionar a portaria 56 BSB/1977, revisada para implantar a GM 36/1990, que representou um grande avanço durante o passar do tempo e dos conhecimentos técnico-científicos.

A revisão da portaria GM 36/1990 teve como base uma discussão de alcance nacional, com ampla participação do setor Saúde, nas esferas federal, estadual e municipal, para publicação da Portaria MS 1469/2000.

Em 25 de março de 2004 entrou em vigor a revisão MS 518/2004 que possibilitou uma adequação à realidade nacional, às necessidades e às possibilidades dos setores Saúde e Saneamento, além das demandas e direitos dos consumidores, preenchendo lacunas de atribuição, competência e responsabilidades perante a legislação e o público consumidor.

A água destinada ao abastecimento público deve obedecer a condições mínimas de consumo, tais como apresentar ausência de microrganismos patogênicos e teores de substâncias orgânicas e inorgânicas que não sejam prejudiciais ao ser humano, dentre outros parâmetros estabelecidos na legislação.

Estudos detalhados das águas brutas e execução de pesquisas de planta piloto podem fornecer informações para definição da tecnologia de tratamento de água mais adequada a fim de torná-la potável, ou seja, para que atenda aos requisitos mínimos necessários para ser própria ao consumo.

Alguns fatores como a qualidade da água bruta, a existência de mão de obra qualificada, a vazão da água a ser tratada, a confiabilidade na operação e manutenção, podem influenciar na selecionar a tecnologia apropriada a cada caso.

As principais tecnologias de tratamento de água bruta são:

- Ciclo completo: pré-tratamento, coagulação, floculação, decantação, filtração descendente, desinfecção e correção de pH;

- Floto filtração: coagulação, floculação, flotação filtração descendente, desinfecção, fluoretação e correção de pH;
- Filtração direta descendente: coagulação, filtração descendente, desinfecção, fluoretação e correção de pH;
- Filtração direta ascendente: coagulação, filtração ascendente, desinfecção, fluoretação e correção de pH;
- Dupla filtração: coagulação, filtração ascendente, filtração descendente, desinfecção, fluoretação e correção de pH;
- FIME: pré tratamento, filtração lenta, desinfecção, fluoretação e correção de pH.

No abastecimento de águas subterrâneas, o tratamento se resume aos processos de filtração, desinfecção, fluoretação e correção de pH.

3.6 Perfil do Setor Sucroalcooleiro no Brasil

Segundo a UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo, o Brasil movimentou na safra de 06/07 a quantia de R\$ 50 bilhões, o que representou 1,5% do Produto Interno Bruto (PIB).

A estimativa de empregos diretos e indiretos relacionados ao setor foi de 3,6 milhões, envolvendo 72 mil agricultores que abasteceram a produção de 325 unidades.

No balanço a safra 06/07 fechou com 426 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, produzindo 29,8 milhões de toneladas de açúcar e 17,7 bilhões de litros de álcool, indicando um investimento de 5 bilhões/ano (Figura 2).

PRODUÇÃO 426 MILHÕES TONELADAS

PRODUÇÃO NACIONAL DE CANA-DE-AÇÚCAR
340 MILHÕES DE TONELADAS

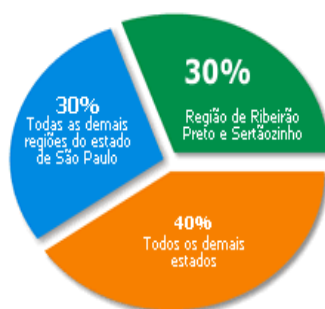


Figura 2 - Gráfico da Distribuição Nacional de cana - de – açúcar no Brasil

Fonte: www.unica.com.br , acesso 15/06/07

A área de solo agricultável em cana-de-açúcar é da ordem de 5,4 milhões de hectares, com expectativa de atingir uma área ocupada de 6,6 milhões de hectares, para safra 07/08.

A estimativa da produção na safra 07/08 demonstra um aumento nas unidades fabris e conseqüentemente um aumento na produção, principalmente de álcool. Segundo Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), as vendas de veículos com motores Flex no Brasil somam 3 milhões de unidades.

De acordo com o primeiro levantamento da safra brasileira de cana-de-açúcar 2007/08, realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), a estimativa da produção nacional de cana-de-açúcar na safra 2007/08 é de 528 milhões de toneladas, superior à safra passada em 11,2%. Esse comportamento do mercado está relacionado com o avanço das exportações do açúcar e à maior demanda interna de álcool com o aumento da venda dos carros com motor *flex fuel*.

O cultivo da cana-de-açúcar exige grande quantidade de herbicidas, como a ametrina, diuron, tebutiuron e hexazinona, que, por exibirem alto potencial de lixiviação, oferecem risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais (JACOMINI, 2006).

Áreas agrícolas são fontes potenciais de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por fontes difusas, decorrente do uso de grande quantidade de insumos, como fertilizantes, agrotóxicos e reguladores de crescimento.

Desde 1994 a EMBRAPA vem realizando o monitoramento da qualidade da água do aquífero Guarani em áreas agrícolas na Brasil (GOMES *et al.*, 2001; PESSOA *et al.*,2003; CERDEIRA *et al.*,2005). Em Ribeirão Preto, na área de recarga, foram encontrados resíduos de tebutiuron no período de 1996 a 1999, mas sempre abaixo do permitido pela Organização Mundial da Saúde (GOMES *et al.*, 2001). Os pesquisadores alertam que a contaminação está ocorrendo de forma muito rápida em solos arenosos, necessitando de investigações mais detalhadas.

Em estudo de sorção de atrazina, ametrina e metolaclor em solos do Estado de São Paulo e Minas Gerais, em 1997, foi verificado que a ametrina foi a mais adsorvida em todos os solos (MOREIRA, 2001).

3.7 Agroquímicos

O crescimento dos dados de produção do setor sucroalcooleiro e conseqüente aumento no uso de agroquímicos deve-se ao avanço das metodologias empregadas, como por exemplo, imagens de satélite e pesquisa de campo, projetos de parcerias da UNICA com o CTC – Centro de Tecnologia Canavieira; Inpe – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e Cepea/Esalq-USP (Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada / Escola Superior de Agronomia “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo).

De acordo com o Decreto número 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a lei número 7802/1989, os agroquímicos, são produtos e agentes de processos físico-químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes

urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las das ações danosas de seres vivos considerados nocivos. Também são agrotóxicos os produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.

Os agroquímicos podem ser definidos como quaisquer produtos da natureza biológica, física e química que tem a finalidade de exterminar pragas ou doenças que ataquem as culturas agrícolas (VAZZOLER, 2005). Podem ser classificados em:

- Pesticidas ou praguicidas: combatem insetos em geral
- Fungicidas: atingem e combatem fungos
- Herbicidas: exterminam plantas invasoras ou daninhas.

Dados do Instituto Econômico Agrícola no primeiro trimestre de 2007 constataram aumento na comercialização de herbicidas (especialmente para cana-de-açúcar e milho safrinha), bem como de inseticidas e fungicidas.

Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG) a previsão do setor para 2007 é de aumento no faturamento das vendas, em torno de 10% em relação ao ano de 2006, em função de vários fatores como: a) incremento na quantidade vendida do insumo; b) aumento da área plantada da cana de açúcar e do milho-safrinha; c) bons preços internacionais da soja, milho e algodão; d) cotações internacionais do café acima da média histórica, permitindo alcance de maior rentabilidade na exploração; f) perspectivas favoráveis para o setor florestal.

Em 2006, o mercado de agroquímicos apresentou desempenho diferenciado para os diversos cultivos. O consumo de herbicidas aumentou para o caso da cana-de-açúcar, com acréscimo de 36,3% no valor das vendas. Outros exemplos podem ser mencionados, como os casos do feijão (19,6%) e da fruticultura (4,3%). Destaque-se, também, o incremento das vendas para a atividade de reflorestamento (15,0%). Em contrapartida, vendas em decréscimo foram notadas para algodão, amendoim, banana, fumo, milho, trigo e uva.

A soja é a principal consumidora de agrotóxicos no Brasil, tendo sido responsável, em 2006, por 38,5% do valor total das vendas. Em segundo lugar, aparece a cana-de-açúcar (12,6%), seguida de algodão herbáceo (10,3%), milho (7,5%), café (4,9%) e citros (4,2%), o que perfaz, somente essas seis culturas, 78,0% do valor comercializado nesse ano. Considerando-se as vendas para tratamento de sementes de soja, algodão e milho, a participação desse conjunto de culturas passa para 81,7% do valor total comercializado.

No exame do comportamento das vendas, em termos de valor, por Unidade da Federação, São Paulo se destacou como o maior Estado consumidor em 2006, representando 21,7% das vendas nacionais em termos de produto comercial e 20,6% em valor, ou seja, US\$ 808,2 milhões; seguido de Mato Grosso (17,9%), Paraná (13,4%), Rio Grande do Sul (10,4%), Minas Gerais (9,0%), Goiás (8,8%), Bahia (6,0%) e Mato Grosso do Sul (4,7%). As demais Unidades da Federação, juntas, responderam por 9,2%.

No Estado de São Paulo, a classe de herbicidas é a que tem respondido pelo maior valor das vendas de defensivos agrícolas. Em 2006, foi responsável por 43,1% do faturamento total paulista, ou seja, US\$ 348,1 milhões. Do total de 104.233 toneladas de defensivos agrícolas vendidas para a agricultura paulista em 2006, em quantidade de produto comercial, os herbicidas representaram 46,4% ou 48.370 toneladas (Figura 3).

As vendas de herbicidas estão voltadas, principalmente, para cana-de-açúcar, soja e milho. Em 2006, os inseticidas movimentaram US\$ 243,4 milhões, ou seja, 30,1% do faturamento total do setor paulista, e responderam por 17,3% da quantidade total vendida em produto comercial, que se destinaram principalmente às culturas de cana-de-açúcar, soja, algodão, milho e café.

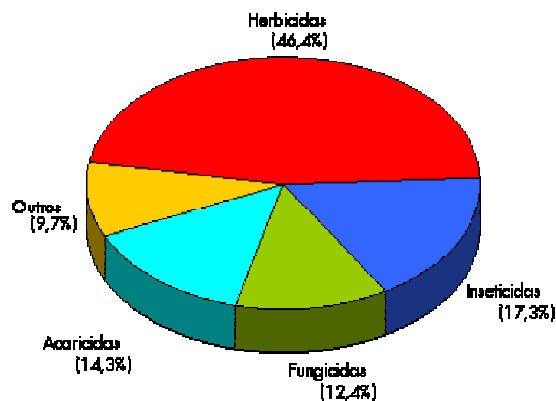


Figura 3 - Participação Percentual das Classes na Quantidade Vendida de Defensivos Agrícolas, em Produto Comercial, Estado de São Paulo, 2006.

Fonte: Elaborada pelos autores a partir de dados do SINDAG.

As figuras 4 e 5 apresentam dados do uso de agrotóxicos em diferentes culturas agrícolas, divulgados no Fórum Internacional sobre o futuro do álcool, realizado na Feira agroindustrial – FENASUCRO – AGROCANA 2007, em palestra realizada por Marcos S. Jant (presidente da UNICA),

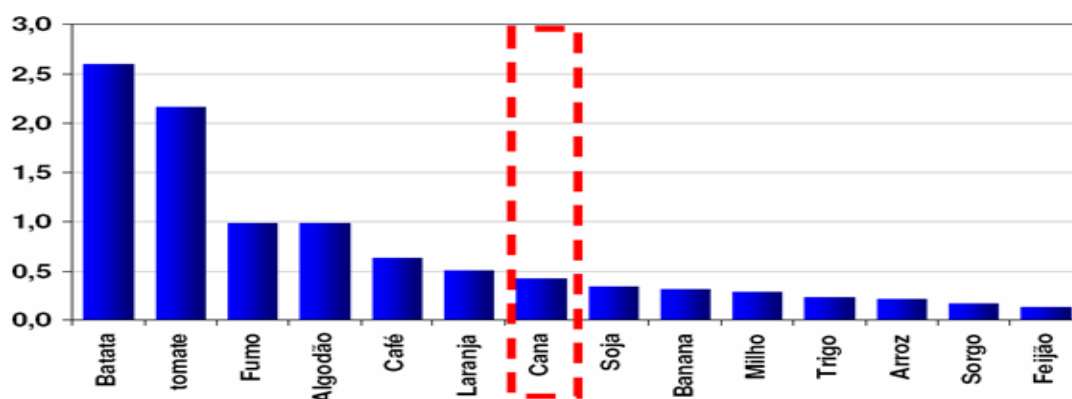


Figura 4: Consumo de fertilizantes (toneladas por hectare) no ano de 2006

Fonte: Anuário estatístico do setor de fertilizantes – Associação nacional para difusão de Adubos – ANDA – S.P, 2007 pg 34.

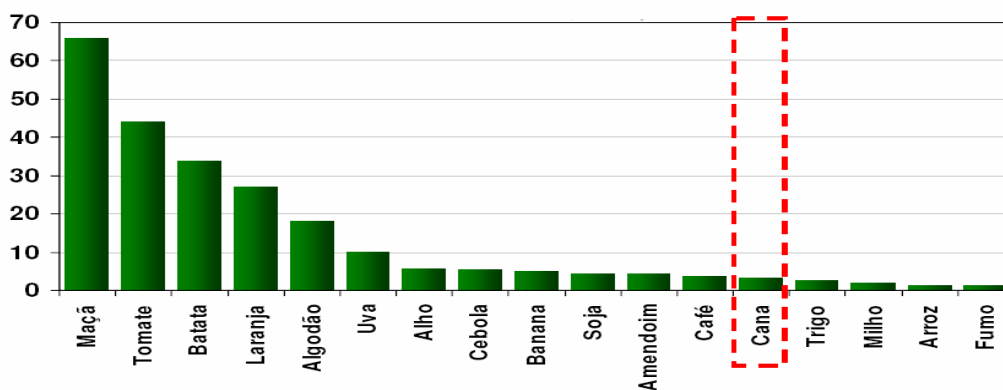


Figura 5: Quantidade de Ingrediente Ativo (Kg) por hectare uso de defensivos: herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas no ano de 2006

Fonte: Dados de venda de defensivos obtida em SINDAG e estimativa de área plantada obtida (2007) no IBGE.

O mercado brasileiro de agrotóxicos, segundo dados de junho de 2005 do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG), oferece ao agricultor uma gama de aproximadamente 673 produtos, englobando 224 inseticidas, 206 herbicidas, 159 fungicidas, 29 acaricidas e 55 classificados como “outros”, que abrangem antibrotantes, reguladores de crescimento, óleo mineral e espalhantes adesivos (JACOMINI, 2006).

Sob um olhar histórico, o uso de defensivos agrícolas no Brasil apresentou um crescimento de cerca de 300% no período de 1986 – 2000, o que pode representar uma grande fonte de contaminação de alimentos, do solo e do ecossistema aquático, quando aplicados de forma indiscriminada.

Com relação à produção nacional na safra 2002/2003, segundo dados da UNICA – União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (2003), o Estado de São Paulo possui 3,09 milhões de hectares de cana, o que equivale a 12,5% da área total do estado. Desse valor, a área nova ocupada, isto é, a área em expansão, corresponde a 92 mil hectares.

Dados do Instituto de Economia Agrícola (IEA) do ano de 2000 revelam que o consumo de herbicidas por unidade de área de cana-de-açúcar foi de 2,2 kg.l.A.ha⁻¹ (quilograma de ingrediente ativo por hectare), o que corresponde a 10,5 mil toneladas neste período.

Com estes dados, o volume de agrotóxicos utilizados na cultura de cana-de-açúcar do Estado de São Paulo, merece atenção, dada a área ocupada e a expressividade da utilização de herbicidas, como um risco potencial à contaminação do solo, das águas subterrâneas e das águas superficiais.

A agricultura químico-industrial e o uso de agroquímicos provocam graves efeitos ao meio ambiente, entre elas: contaminação de alimentos, poluição de águas subterrâneas, superficiais e de abastecimento, erosão e desertificação de solos, intoxicação e morte de animais.

Os produtos agroquímicos são classificados quanto à toxicidade, segundo a Portaria Interministerial MS/MS nº 220, de 14 de março de 1979 com base na dose letal (DL50) em:

Classe I: extremamente tóxicos

Classe II: altamente tóxicos

Classe III: moderadamente tóxicos

Classe IV: levemente tóxicos

Na figura 6 estão apresentadas as fórmulas estruturais dos compostos diuron e hexazinona.

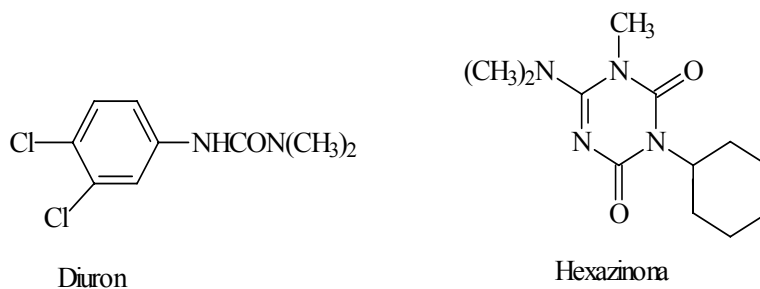


Figura 6 – Fórmula estrutural dos herbicidas, componentes do produto comercial.

O Quadro 1 apresenta informações técnicas do herbicida comercial utilizado nos ensaios para contaminação de água subterrânea.

Quadro 1 : Ficha Técnica dos Herbicidas

	HEXAZINONA	DIURON
<i>Ingrediente ativo</i>	Hexazona	Diuron
<i>Sinonímia</i>	DPX 3674	DMU; DCMU
<i>N° CAS</i>	51235 – 04 - 2	330-54-1
<i>Nome químico</i>	3-cyclohexyl-6-Dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
<i>Fórmula bruta</i>	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
<i>Grupo químico</i>	Triazinona	Uréia
<i>Classe</i>	Herbicida	Herbicida
<i>Classificação tóxica</i>	Classe III	Classe III
<i>Uso agrícola</i>	Aplicação em pré e pós emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar	Aplicação em pré e pós emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar
<i>LMR (mg/kg)</i>	0,1	0,1
<i>Intervalo de segurança</i>	150 dias	150 dias

No Quadro 2 estão identificadas as informações físico-químicas do produto comercial.

Quadro 2: Características físico-químicas dos Herbicidas

Propriedades	
Estado físico	Sólido
Forma	Granulado auto-disponível
Cor	Marrom claro
Odor	Característico
pH	9,6
Ponto de fusão	Não determinado
Ponto de fulgor	Produto não inflamável
Densidade	0,714 g/ml
Solubilidade	Dispersível em água

A ficha técnica fornecida pelo fabricante também fornece informações toxicológicas, indicadas no Quadro 3.

Quadro 3: Toxicologia dos Herbicidas

Toxicidade Aguda	DL 50 Oral em ratos: 6798 mg/kg
	DL 50 Dérmica em ratos: > 8000 mg/kg
	CL 50 Inalatória (4 horas) DIURON TÉCNICO > 50mg/L
	CL 50 Inalatória (1 hora) HEXAZINONA TÉCNICO > 7,48 mg/L
Toxicidade Crônica	Não são esperados efeitos crônicos em decorrência da utilização normal do produto.
	Em animais expostos a altas concentrações de DIURON é irritante podendo levar ao aparecimento de “rash”cutâneo, irritação ocular com desconforto, lacrimejamento e visão turva, aumento do fígado, e efeitos no baço e tireóide. Altas concentrações podem acarretar em hemólise e redução na capacidade de carrear oxigênio, pela formação de matahemoglobina, com o aparecimento de sintomas como cianose, fraqueza e respiração curta.
	Os estudos crônicos em animais com HEXAZINONA mostraram que pode ocorrer perda de peso, aumento no peso do fígado, alterações nas medidas químicas do sangue, aumento na atividade enzimática e danos patológicos hepáticos.

Filizola *et al* (2002) avaliaram níveis de herbicidas em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani e água superficial coletadas durante dois anos e 6 meses no Ribeirão do Jardim, região de Guaíra – SP. Os herbicidas monitorados foram: trifluralina, endosulfan, lambda cialotrina, dicofol, captan, metil paration, clorotalonil e clorpirifós. Os resultados analíticos indicaram que não houve contaminação de água subterrânea devido à presença de latossolo na região, camada espessa, textura argilosa e grande capacidade de armazenamento de águas. Ocasionalmente comprovou-se contaminação direta em água superficial.

Ferracini *et al* (2005) descreveram um método com conceito de extração líquido-líquido para determinação dos herbicidas hexazinona e tebutiuron em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani. O método apresenta vantagens sobre a extração em fase sólida em relação ao custo e a facilidade de obtenção do solvente, e mostrou-se eficiente e confiável para a determinação dos herbicidas tebutiuron e hexazinona em amostras de água subterrânea.

Armas (2006) estudou o balanço biogeoquímico de agroquímicos em áreas críticas na sub-bacia do Rio Corumbataí. O trabalho avaliou o aporte de herbicidas e evidenciou cargas distintas transferidas para o corpo hídrico. No monitoramento foram encontrados em níveis quantificáveis a presença de ametrina, atrazina, simazina, hexazinona, glifosato e clomazona. A área de recarga do Aquífero Guarani, no norte da bacia, apresentou os níveis mais elevados para triazinas e clomazona. O princípio ativo hexazinona, apresentou uma das maiores tendências de transferências de massa para os corpos hídricos, estendendo-se por 10 meses após a aplicação.

O uso de agroquímicos em cana de açúcar e o risco de poluição hídrica da bacia do rio Corumbataí, foram avaliados por Monteiro (2005) durante os anos de 2000 a 2003. Detectou-se uma predominância de moléculas de classe toxicológica III, e concluiu que os herbicidas glifosato, atrazina, ametrina, 2,4-D, metribuzim, diuron e acetocloro, indicavam 85% do volume total dos produtos encontrados, sugerindo assim, um monitoramento nos corpos hídricos.

O uso indiscriminado de herbicidas proporcionou a contaminação dos solos em estados americanos. Foram encontrados índices acima de 5000 mg/L de atrazina, 3900 mg/L de diuron e 1900 mg/L de parathion em amostras monitoradas. (PARSONS & WITT, 1989; WINTERLIN et al, 1989; CERDEIRA, 2001).

3.8 Pré Oxidação com Cloro

A partir de meados dos anos 70, pesquisadores associaram a cloração da água com o aumento da mortalidade por câncer. Este aumento da mortalidade com câncer foi relacionado com aumento de trialometanos, TAM, principalmente o clorofórmio, em águas de abastecimento. Os pesquisadores descobriram que o cloro reage com certas substâncias naturais para produzir o clorofórmio (SIMPSON *et al.* 2003)

Paschoalato (2005), descreve a oxidação química como sendo uma alternativa que tem sido amplamente empregada para remoção de matéria orgânica em processos de tratamento de água potável.

Nas Estações de Tratamento de Águas, é utilizada a pré-cloração da água bruta em função do poder oxidante dos derivados de cloro ser bastante eficiente visando a redução de sabor e odor. Esta técnica tem sido questionada quando utilizada em águas que apresentam substâncias húmicas e algas devido a possibilidade de formação de TAM.

A necessidade do controle de TAM incentivou o desenvolvimento de pesquisas envolvendo outros oxidantes, objetivando a substituição do cloro na oxidação das águas de abastecimento público.

O dióxido de cloro foi aplicado em água pela primeira vez como desinfetante e oxidante em 1944, nos Estados Unidos. Tem sido considerado um desinfetante eficiente mesmo com baixos valores de tempo de contato. É usado para controle de odor e sabor, atua na oxidação de ferro e manganês e não é exercida demanda desse composto se a água a ser tratada contiver amônia.

De acordo com a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, o valor máximo de THM é 0,1mg/L, enquanto que para outros compostos orgânicos halogenados, não há limites estabelecidos nesta portaria. Algumas alternativas têm sido propostas para reduzir a formação destes subprodutos, dentre elas, o uso de oxidantes alternativos ao cloro tais como: ácido peracético, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, ozônio, monocloramina e radiação ultravioleta.

Paschoalato (2005) concluiu que para água com substâncias húmicas o uso de dióxido de cloro na pré-oxidação, indicou menor formação de subprodutos investigados em seu estudo; e que após 6 horas de tempo de contato, a quantidade de ácidos haloacéticos formados resultou superior à de TAM; as concentrações de todos os subprodutos pesquisados aumentaram em função do tempo de contato.

Segundo Young (2008) o herbicida diuron é amplamente utilizado na Califórnia, e seus estudos comprovaram a formação de nitrosodimetilamina (NDMA) como subproduto da cloração de águas contendo aminas secundárias. Apesar do reconhecimento da formação de subprodutos o estudo sugeriu maiores investigações para avaliar o risco a saúde do ser humano em relação ao potencial cancerígeno de formação do NDMA.

3.9 Processo de Adsorção por Carvão Ativado

O processo de adsorção é descrito como sendo um fenômeno de superfície que pode ocorrer por mecanismos físicos ou químicos específicos, onde o adsorvato é atraído para a interfase sólido-líquido.

O termo adsorção descreve o fenômeno no qual moléculas presentes em um fluido se concentram sobre a superfície de um sólido em contato com este fluido.

Na adsorção existe a presença dos elementos:

- Adsorvente: sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção
- Adsorvato: substâncias químicas retidas pelo adsorvente
- Adsorvativo: o fluido em contato com o adsorvente.

3.9.1 Tipos de Adsorção

Adsorção física: o princípio físico é baseado na força eletrostática, que descreve as interações entre moléculas de adsorvente e adsorvato, além de interações dipolo-dipolo, interações de dispersão (Força de Van-der Waals) e pontes de hidrogênio. A adsorção física é pouco específica em relação a compostos e sítios de adsorção na superfície. Apresentam forças e energia de ligação fracas e trata-se de um processo reversível .

Adsorção química: também se baseia em forças eletrostáticas, porém a atração entre adsorvente e adsorvato assemelha-se a uma ligação química covalente entre átomos, com menor comprimento e maior energia de ligação. A adsorção química pode apresentar ligação específica entre o adsorvato e sítios particulares ou grupos funcionais na superfície do adsorvente.

Adsorção de eletrólitos: o mecanismo de atração eletrostática pode depender do pH e da força iônica para adsorção de algumas espécies orgânicas. A adsorção de eletrólitos pode ser usada para controlar metais pesados, fluoretos e outros metais.

Dessorção: o fenômeno pode acontecer em compostos que apresentam adsorção reversível. O mecanismo de dessorção pode ser causado pelo efeito da competição entre compostos ou por queda na concentração afluente. Compostos adsorvidos fracamente como, por exemplo, substâncias orgânicas voláteis podem apresentar este fenômeno durante seu mecanismo.

3.9.2 Propriedades Físicas do Carvão Ativado

O carvão ativado apresenta características de origem física e química.

Dentro das características físicas podemos destacar:

- **Distribuição granulométrica:** expressa o tamanho dos grãos do carvão ativado. Em carvão pulverizado é expresso como percentual em peso passante por um malha pré determinada, e em carvão ativado granulado a granulometria é definida com sendo o tamanho nominal quando se demonstra as duas malhas limitantes da distribuição granulométrica, ou se demonstra diretamente a distribuição percentual em peso retida ou passante em cada malha daquela distribuição.
- **Massa específica do material**

ρ_m = massa de carvão ativado seco / volume de material

- **Porosidade interna do carvão ativado**

ϵ_p = volume dos vazios internos / volume total da partícula

- **Massa específica em filtro**

ρ_{pf} = massa de material mais a massa de água interna / volume total da partícula

- **Massa específica aparente em filtro**

ρ_{apf} = massa de material mais massa de água interna / volume das partículas mais os vazios intergranulares

- **Massa específica aparente seca**

ρ_{aps} = massa de material seco / volume das partículas mais os vazios intergranulares

- **Porosidade em filtro**

ϵ_o = volume dos vazios intergranulares / volume total ocupado pelo material

- **Estrutura Interna**

Microporo: raio do poro menor que 1 nm

Mesoporo: raio do poro entre 1 a 25 nm

Macroporo: raio do poro acima de 25 nm

A produção de carvão ativado é realizada através de materiais de predominância carbonosa, tais como: carvão betuminoso, resíduos de petróleo, turfa, ossos de animais, madeira e resíduos de polímeros ou cascas e sementes de materiais vegetais, como madeiras de pinus, acácia, casca de coco ou de origem mineral como a hulha e o antracito. A escolha do tipo de carvão ativado a ser utilizado deve levar em consideração a viabilidade econômica e a disponibilidade do fabricante em determinada região.

O carvão ativado é um carvão com poros muito finos; é uma substância quimicamente inativa, um sólido escuro, opaco e com brilho levemente metálico,

sendo uma forma de carvão que é produzida visando o máximo de aumento da porosidade, ou seja, aumento da área superficial.

Dentre as características físicas, destacam-se: densidade, área superficial específica, distribuição de porosidade, dureza e granulometria.

A distribuição de porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para eficiência do processo. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material, nestes poros é que estão baseadas as propriedades físicas de adsorção e são classificados em: microporos, mesoporos e macroporos. Quanto maior for o volume de microporos, maior será a área superficial específica.

O uso do carvão ativado têm a sua importância relacionado à adsorção da maioria das substâncias orgânicas que causam sabor, odor, cor, mutagenicidade e toxicidade no tratamento de água.

O carvão ativado é um material adsorvente utilizado em processos de remoção de contaminantes orgânicos em águas de abastecimento, que não são removidos pelos processos tradicionais. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características dependem da matéria prima utilizada e da forma de ativação.

Pecci Filho (2000) estudou a utilização de carvão ativado impregnado com prata (CAIP) na eliminação de contaminação em água tratada (Estação de tratamento), na rede de distribuição e reservação, avaliando parâmetros de turbidez, cor e coliformes totais e fecais. Os resultados foram positivos quanto à propriedade adsorvente e o poder desinfetante do carvão, porém foi observado o desprendimento de prata, inviabilizando o uso do CAIP para a instalação da pesquisa.

A estimativa da capacidade adsorvente de carvões ativados também foi avaliada por Kuroda (2005), no tratamento de águas contendo microcistinas. Foram avaliados 10 tipos de carvão ativado (granulado e pulverizado), destinados ao uso em tratamento de água. Os carvões selecionados foram caracterizados por meio de determinação da distribuição do volume de poros e construção de isothermas de

adsorção para microcistina. Os resultados comprovaram baixa capacidade adsorptiva dos carvões selecionados para adsorção de microcistina não purificada, indicando a importância da realização de novos ensaios e outras análises.

Najm *et al.* (1991) apresentaram uma revisão sobre a aplicação do carvão ativado em pó na remoção de orgânicos sintéticos das águas naturais e de abastecimento. Neste trabalho, os autores apresentaram os parâmetros de adsorção de Freundlich em carvão ativado de 44 contaminantes potenciais, os quais podem ser encontrados em águas de abastecimento, incluindo ametrina e outros pesticidas.

Petrie *et al.* (1993) estudaram a remoção de pesticidas carbamatos e oxiclorofenoxiácidos em leitos filtrantes de areia, de carvão ativado, argila e de turfa. Os autores concluíram que dos quatro leitos filtrantes estudados, o carvão ativado foi o mais eficiente na remoção de pesticidas.

Vazzoler (2005) estudou a adsorção do pesticida atrazina em diferentes águas utilizando como adsorvente o carvão ativado, e concluiu que o desempenho da adsorção em carvão ativado é influenciado pela qualidade da água empregada, e que os mecanismos envolvidos dependem dessa qualidade e das características do carvão ativado. No experimento o carvão ativado mostrou-se capaz de remover a atrazina nos diferentes tipos de água, e afirma que em termos qualitativos, este estudo pode ser desenvolvido para outros tipos de águas, outros adsorventes e outros contaminantes. O autor constatou a possibilidade de aplicar o carvão ativado estudado em leitos de adsorção em uma Estação de Tratamento de Água para remoção da atrazina, sugerindo aplicá-lo como meio adsorvedor durante a etapa de filtração ou se possível pós-filtração, pois nestas etapas são encontrados menores teores de matéria orgânica natural de água. Essa aplicação aumenta a relação custo benefício do emprego do carvão ativado na remoção da atrazina.

Coelho *et al.* (2005) avaliaram a capacidade de adsorção do carvão ativado granular e zeolita na remoção de microcontaminante atrazina em águas sintéticas. Os resultados dos estudos com carvão ativado granular mostraram-se eficientes na

remoção de atrazina e podem se aplicados para águas de abastecimento. Os ensaios com zeolita necessitam de uma investigação no processo de dessorção superficial para verificar sua aplicação prática.

3.10 PROSAB – Programa de Pesquisas em Saneamento Básico

A Universidade de Ribeirão Preto participa do PROSAB 5 Rede de Água de Abastecimento com apoio financeiro FINEP na pesquisa de Remoção de Micro Contaminantes de Águas Superficiais e Subterrânea. O trabalho foi dividido em 4 sub-projetos:

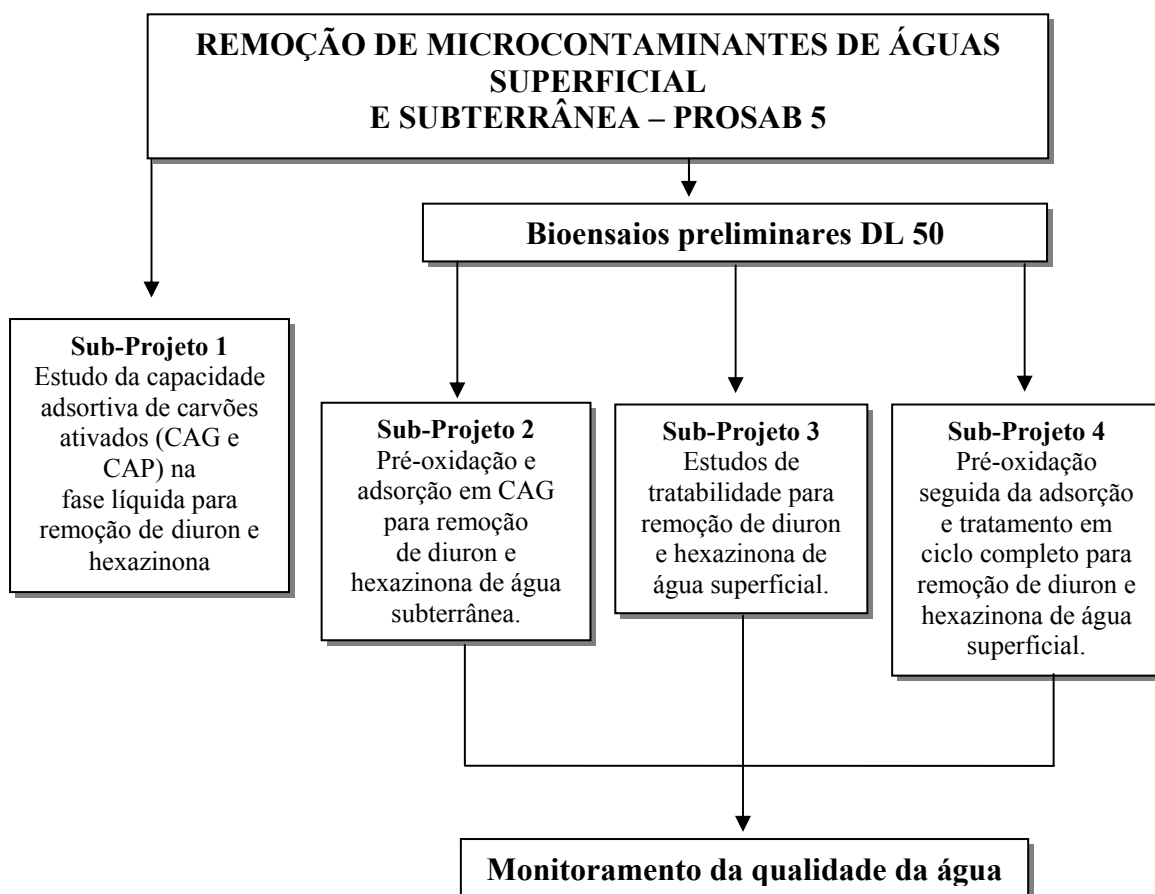


Figura 7 – Fluxograma PROSAB – Universidade Ribeirão Preto

3.10.1 Escolha do Carvão Ativado Granular para Coluna de Adsorção

A escolha do carvão ativado granular (CAG) utilizado nos ensaios foi realizada através de estudos de Piza (2008) sobre a capacidade adsorptiva de 13 carvões ativados pulverizados e granulares de diferentes fabricantes, matérias-primas e características na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. A caracterização foi analisada dentro dos parâmetros: moagem, densidade real, umidade, pH, número de iodo, índice de azul de metileno e teor de cinzas; estudo da capacidade de adsorção dos carvões ativados na remoção de herbicida comercial; estudo da capacidade de adsorção dos carvões ativados na remoção de diuron e hexazinona – Construção das Isotermas;

Nos ensaios preliminares com o produto comercial, a quantificação do residual do contaminante após a adsorção foi feita por espectrofotometria, enquanto que nos ensaios com o diuron e com a hexazinona, a quantificação foi feita por cromatografia a Gás com detetor de nitrogênio e fósforo (CG DNP).

A seleção do carvão ativado granular foi indicada pela variação da matéria-prima, o tipo de carvão e os resultados de caracterização.

3.10.2 Cálculo da Altura da Coluna de Carvão Ativado Granular

Para projetar as instalações do piloto de escoamento contínuo, utilizada nos ensaios de remoção de herbicidas, foi necessário estimar a altura da coluna de carvão ativado granular através de cálculos do estudo cinético para os herbicidas Diuron e Hexazinona.

Os cálculos foram realizados com base na equação de Freundlich. Segundo Di Bernardo & Dantas (2005) os valores do coeficiente da isoterma de Freundlich para herbicidas possibilitam estimar a taxa volumétrica (litro de água escoada por litro de carvão), a taxa de uso do carvão (gramas de CAG por litro de água escoada), volume,

massa e altura do carvão ativado granular necessário para adsorção da concentração utilizada para contaminar a água de estudo.

3.10.3 Teste de Letalidade de 50 % da População (DL 50)

Devido à falta de informações na literatura e na legislação em relação aos microcontaminantes em estudo, elaborou-se bioensaios de DL 50 e avaliação da mutagenicidade e ou carcinogenicidade dos herbicidas diuron, hexazinona e do produto comercial para nortear os valores a serem aplicados na dosagem empregada na contaminação da água de estudo. Os dados deste experimento foram realizados para o Relatório Parcial da Universidade de Ribeirão Preto no projeto PROSAB 5.

Utilizou-se no experimento ratos *Wistar* com peso entre 180 e 240 g divididos de acordo com a substância recebida, sendo:

- Grupo 1: água destilada;
- Grupo 2: solução com 10 mg/L de produto comercial;
- Grupo 3: solução com 50 mg/L de produto comercial;
- Grupo 4: solução com 100 mg/L de produto comercial;
- Grupo 5: solução de cloro 5mg/L (hipoclorito de sódio);
- Grupo 6: solução de com 25 mg/L de produto comercial pré-oxidada com 5mg/L de Cloro;
- Grupo 7: solução de com 50 mg/L de produto comercial pré-oxidada com 5mg/L de Cloro;
- Grupo 8: solução de com 100 mg/L de produto comercial pré-oxidada com 5mg/L de Cloro;

Os animais permaneceram em observação por 14 dias, e foram observados duas vezes ao dia, em horários pré estabelecidos, avaliando as reações em função do tempo e/ou toxicidade da droga administrada.

3.10.4 Cromatografia a Gás

Neste estudo o método de cromatografia de gás, foi utilizado para avaliar a eficiência de remoção dos herbicidas diuron e hexazinona através da concentração residual em água subterrânea contaminada.

A marcha analítica baseou-se no método 507 segundo USEPA (1995), recomendado para a determinação de pesticidas contendo compostos nitrogenados e fosforados em águas. A metodologia recomenda utilização de cromatografia a gás com detetor de nitrogênio e fósforo (CG NPD), e a validação foi realizada segundo recomendações de Lanças (2004).

Lanças (2004), descreve a validação de um método analítico como sendo um procedimento o qual forneça resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas. Os parâmetros a serem validados em uma metodologia não apresentam consenso e podem variar de uma área para outra, neste estudo os parâmetros utilizados para validação do método foram: seletividade, repetibilidade, limite de detecção e limite de quantificação, linearidade, precisão, exatidão e sensibilidade e recuperação.

✓ Seletividade

A seletividade corresponde à capacidade de um método em determinar o analito de maneira inequívoca na presença de outras substâncias susceptíveis de interferirem na determinação.

✓ Repetibilidade

A repetibilidade expressa a fidelidade obtida nas mesmas condições operacionais (mesmo analista, mesmo equipamento, etc.) aplicadas em um curto intervalo de tempo. Em análises cromatográficas é importante conhecer a

repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o tempo de retenção, que em análises cromatográficas confirma a identidade dos compostos, e a área ou altura do pico que serve como parâmetro para quantificação dos compostos de interesse.

✓ **Limite de Detecção e Limite de Quantificação**

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada como um valor exato. Na prática o limite de detecção será determinado como a menor concentração do analito que pode ser diferenciada do ruído do sistema com segurança. Um procedimento comum é aceitar como limite de detecção a concentração do analito que gera um sinal três vezes maior que o ruído do sistema.

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de um analito que pode ser quantificado com exatidão e com uma fidelidade determinada. Esta fidelidade na prática é aceita como um coeficiente de variação de até 10% e uma exatidão de mais ou menos 10%.

✓ **Linearidade**

A linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado.

A correlação é, normalmente, calculada por intermédio do coeficiente r de *Pearson*, ou pelo coeficiente de determinação r^2 .

Esses dois parâmetros (r e r^2), servem também para definir a faixa dinâmica ou o intervalo dinâmico. Segundo a IUPAC, como limite inferior da faixa, emprega-se o limite de quantificação (LQ). O valor satisfatório para coeficiente de determinação é maior que 0,98.

✓ **Precisão**

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra. Foi utilizada a condição de repetibilidade considerando:

- mesmo método;
- mesma amostra;
- mesmo laboratório;
- mesmo operador;
- mesmo equipamento;
- em um curto intervalo de tempo.

O desvio padrão da reprodutibilidade é, usualmente, cerca e duas vezes maior que o da repetibilidade. A precisão pode, também, ser expressa como precisão intradia, quando medida em um mesmo dia, ou como precisão interdias, quando medida ao longo de vários dias.

✓ **Exatidão**

A exatidão expressa a concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou aceito como referência, esta técnica está baseada no princípio de determinação de compostos idênticos por técnicas diferentes, verificando-se a concordância matemática dos resultados.

✓ **Sensibilidade**

A sensibilidade de um método indica sua capacidade de discriminar, com uma fidelidade estabelecida, concentrações próximas de um analito. Este parâmetro pode ser determinado por intermédio da inclinação do gráfico de calibração, no caso de uma reta quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método.

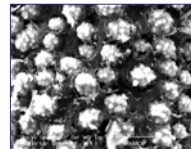
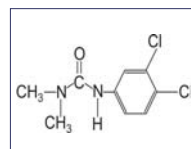
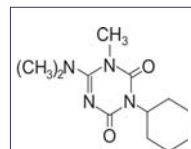
✓ **Recuperação**

A recuperação é uma medida de eficiência do processo de isolamento do analito de interesse da matriz na qual se encontra presente.

A recuperação é determinada pela relação:

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{\text{obtido}}{\text{adicionado}} \times 100$$

Estes estudos foram efetuados adicionando-se soluções do padrão analítico de interesse de concentração conhecida à matriz (água) isenta do analito (usualmente denominada testemunha). Efetuaram-se as operações necessárias à recuperação do analito adicionado, no caso deste estudo extração em fase sólida, é o valor do analito é, então, determinado. Empregando-se esses valores na equação anterior, encontrou-se a recuperação, ou seja, quanto do analito adicionado foi determinado no método. É importante avaliar a recuperação em várias concentrações, uma vez que esta pode variar bastante em concentrações muito baixas. Em geral o valor obtido empregado na fórmula é a média das várias recuperações conseguidas em diferentes concentrações. Na maioria dos procedimentos analíticos de validação, recuperações dentro da faixa de 70% a 120% são aceitas.



MATERIAL E MÉTODOS

4. MATERIAL E METODOS

4.1 Delineamento Experimental

A Figura 8 apresenta o delineamento experimental deste trabalho.

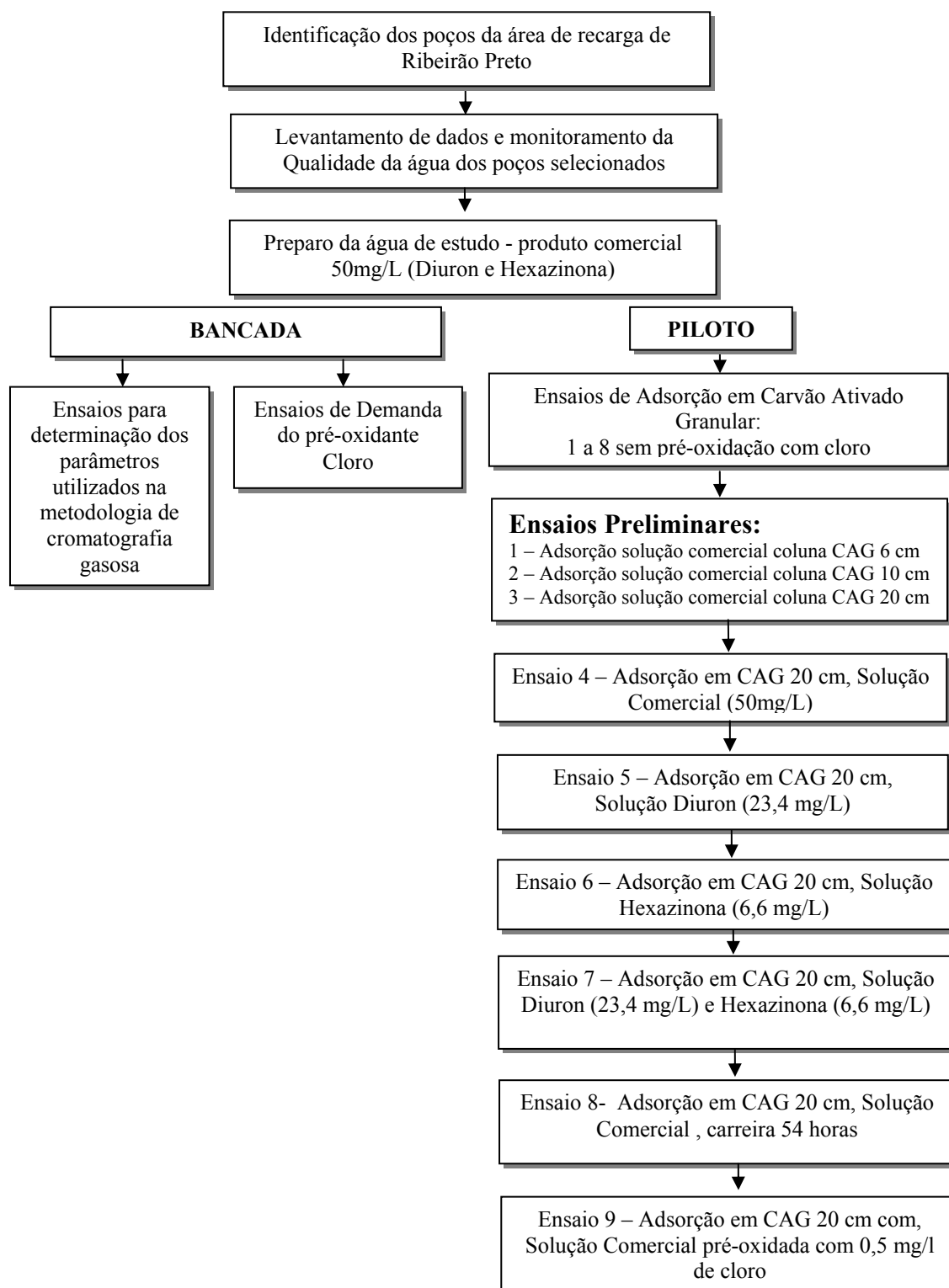


Figura 8 – Fluxograma Experimental.

4.2 Identificação e Levantamento dos Poços a Área de Recarga do Aquífero Guarani em Ribeirão Preto

As amostras de águas subterrâneas dos poços artesianos abastecidos pelo Aquífero Guarani foram coletadas com frequência quinzenal por um período de 10 meses, sob orientação do DAERP. Atualmente o DAERP possui 100 poços artesianos em funcionamento que atendem o abastecimento público, os poços selecionados para monitoramento contínuo, apresentaram as seguintes características de localização:

- Poço 1 - localizado em zona de recarga, com ausência de cultura de cana-de-açúcar, identificação n° 194;
- Poço 2 - localizado em rocha próximo a cultura de cana-de-açúcar, identificação pelo n° 175;
- Poço 3 - localizado em solo de recarga próximo cana-de-açúcar, identificação n° 169;
- Poço 4 - localizado em solo de recarga próximo cana-de-açúcar, poço identificação n° 176;
- Poço 5 - Aleatório a ser amostrado por escolha do DAERP.

O critério de seleção dos poços baseou-se na combinação de quatro fatores: poço atualmente em uso pelo DAERP; estar localizado em zona de recarga; estar localizado em região onde ocorra o uso do solo para cultura da cana-de-açúcar e o escoamento da água do aquífero na direção da lavoura para a região urbana. As amostras foram coletadas na saída dos poços, antes do ponto de aplicação de cloro e flúor, sendo necessário um volume de coleta de 2 litros.

4.3. Monitoramento de Qualidade da Água Subterrânea

Todos os parâmetros analíticos utilizados na avaliação da qualidade das águas em estudo estão de acordo com *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*, 1998.

Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros que foram empregados no monitoramento de água subterrânea dos poços selecionados.

Tabela 1. Parâmetros, unidades, metodologias e limite de quantificação do método (LQM) utilizados no monitoramento das amostras de água subterrânea coletadas nos poços artesianos.

Parâmetro	Unidade	Metodologia APHA (1998)	LQM
pH	adimensional	Potenciométrico	0 a 14
Condutividade	µS/cm	Potenciométrico	0,1
Cor aparente	uH	Espectrofotometria	1
Turbidez	NTU	Nefelométrico	0,1
Alcalinidade bicarbonatos	mg/L CaCO ₃	Titrimétrico	1
Absorbância em UV 254 nm	nm	Espectrofotométrico UV	0,01
Ferro	mg/L Fe	Espectrofotometria Abs. Atômica	0,01
Manganês	mg/L Mn	Espectrofotometria Abs. Atômica	0,01
Nitrato	mg/L NO ₃	Espectrofotométrico UV	0,01
Fluoretos	mg/L F	Espectrofotométrico Spands	0,1
Fosfato	mg/L P	Espectrofotometria	0,001
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	Gravimétrico	1
Chumbo	mg/L Pb	Espectrofotometria Abs. Atômica	0,001
Diuron	µg/L	Cromatografia a gás - DNP	1
Hexazinona	µg/L	Cromatografia a gás - DNP	0,1

As análises cromatográficas foram realizadas em Cromatógrafo de Gás com Detetores de Nitrogênio-Fósforo, metodologia USEPA 507. As extrações foram efetuadas pelo método da fase sólida em coluna C18.

4.4 Preparo da Água de Estudo

Com base em resultados de pesquisas recentes, realizadas sobre a contaminação por herbicidas dos poços localizados na área de recarga do Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto, optou-se neste projeto pelo estudo do diuron e hexazinona. A água de estudo proveniente de um Poço de Abastecimento da Universidade de Ribeirão Preto foi contaminada com: Produto Comercial 50 mg/l,

Padrão Diuron 23,4 mg/l, Padrão Hexazinona 6,6 mg/l e Mistura dos padrões de Diuron e Hexazinona. A concentração foi fixada com base na literatura, nos dados obtidos no monitoramento dos poços e nos resultados dos bioensaios.

A homogeneização da água de estudo foi realizada em tanques de 60 litros sob agitação mecânica, acoplado ao piloto de escoamento contínuo utilizado para realizar os ensaios de remoção dos herbicidas.

A mesma concentração de 50 mg/l do produto comercial foi adotada para o ensaio realizado com pré oxidação com cloro seguido de adsorção em carvão ativado granular. O ensaio de demanda de cloro foi realizado em bancada, utilizando um mesa agitadora Shaker, variando a concentração da dosagem do pré-oxidante na faixa de 0,1 a 2,5 mg/l, no tempo de contato de 30 minutos com a água de estudo.

4.5 Instalação Piloto

O fluxograma de instalação da câmara de pré-oxidação e coluna de carvão ativado granular do piloto de escoamento contínuo está representado na Figura 9.

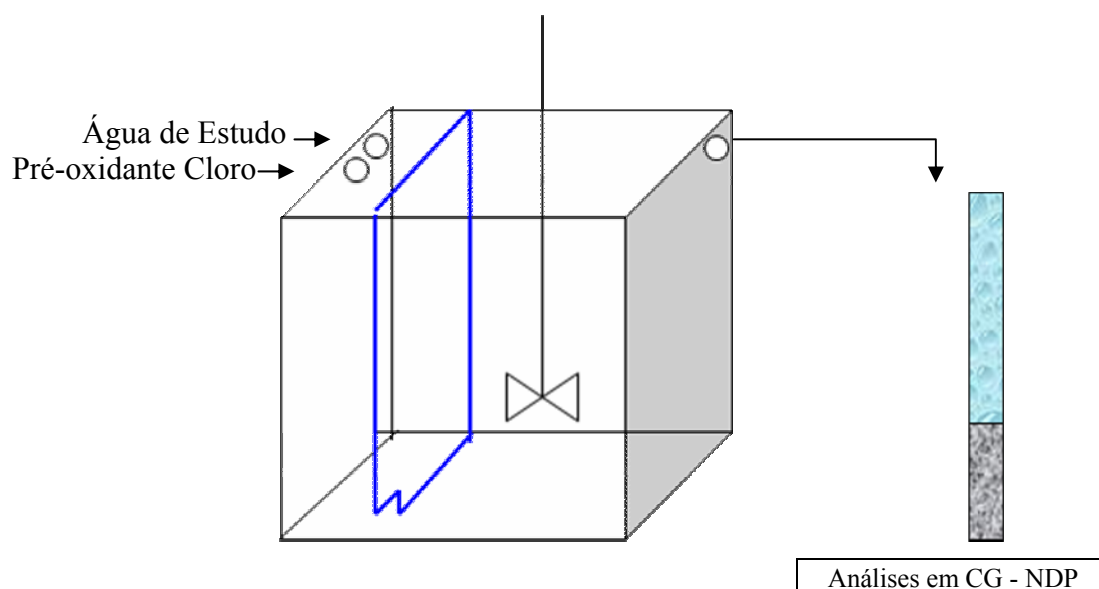


Figura 9 – Fluxograma Instalação do Piloto de Fluxo Contínuo

Foi construída uma instalação piloto de escoamento contínuo para avaliar a remoção de diuron, de hexazinona e do herbicida comercial em coluna de carvão ativado granular precedida ou não da pré-oxidação com cloro. A instalação é composta por tanque para armazenamento da água de estudo (60L) e bomba dosadora acoplada, tanque de armazenamento do pré-oxidante (60L) e bomba dosadora acoplada, câmara de pré-oxidação, agitador mecânico e coluna acrílica para empacotamento do CAG. A câmara de pré-oxidação foi projetada para resultar o tempo de contato fixado nos ensaios de demanda em bancada. A coluna de CAG tem diâmetro interno de 2,0 mm e a altura útil de CAG variou nos ensaios de 6 a 20 cm. A vazão da água de estudo recalçada para o sistema foi de 2,0 L/h em todos os ensaios, e a vazão da bomba dosadora de solução cloro para pré-oxidação foi de 0,3 L/h. Na Figura 10 é apresentada uma foto da instalação piloto de escoamento contínuo usado nos ensaios de remoção dos herbicidas diuron e hexazinona.



Figura 10: Foto do Piloto de Escoamento Contínuo

Após passagem da água de estudo pela coluna de carvão ativado granular do piloto, as amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos e foram realizadas análises de pH, cor, turbidez, concentração residual de herbicidas em cromatografia gás.

4.6 Validação do Método de Cromatografia a Gás

A validação do método cromatográfico de análise foi baseada nas recomendações de Lanças (2004) e a metodologia para quantificar diuron e hexazinona nos ensaios foi uma adaptação do método 507 USEPA.

A intercalibração do método foi realizada no Laboratório de Recursos Hídricos da UNAERP e o Laboratório de Meio Ambiente da EMBRAPA, em Jaguariúna SP.



Figura 11: Foto Cromatógrafo a gás com detetor de NPD – marca Varian modelo 3800

Na adaptação do método cromatográfico, os parâmetros abaixo foram utilizados para validação:

Seletividade

A seletividade do método foi obtida otimizando as seguintes condições analíticas: fase móvel, temperatura da coluna, fase estacionária, rampa de aquecimento, temperatura de injetor e detetor, corrente da perola e fluxo de gases.

A verificação da seletividade do cromatógrafo utilizado foi efetuada injetando-se 1 µl de padrão puro de diuron, hexazinona e uma mistura dos dois compostos. O parâmetro utilizado para seleção de condições operacionais ideais foi a não coincidência dos picos e dos tempos de retenção na coluna, ou seja, os compostos diuron e hexazinona necessariamente apresentaram sinais em tempos diferentes.

Repetibilidade

Foram injetados 10 alíquotas em concentrações de diuron 10 mg/l e hexazinona 1 mg/l e avaliou-se dois parâmetros: tempo de retenção e área e altura do pico.

Limite de detecção e limite de quantificação

Para determinar o limite de detecção foram realizadas diluições de cada composto em estudo e as alíquotas foram injetadas no cromatógrafo a gás. Após observar a perda do sinal (ruído) o valor da amplitude do ruído vezes 3 foi considerado o limite de detecção. O limite de quantificação correspondeu a menor quantidade dos compostos de diuron e hexazinona injetados onde os resultados foram expressos com exatidão e fidelidade.

Linearidade

A linearidade foi determinada por intermédio de gráficos de calibração, seguidos de um tratamento estatístico. Foi construído um gráfico para cada analito em estudo, relacionando a resposta do equipamento em função de várias concentrações dos analitos, obtendo-se uma reta onde o parâmetro de aceitação foi a obtenção do coeficiente r de Pearson próximo a 1.

Precisão

A precisão foi determinada pela injeção de padrões analíticos de diuron e hexazinona em cinco replicatas, realizado posteriormente um desvio padrão.

Exatidão

A exatidão foi determinada pela “técnica ortogonal”, comparando-se os resultados obtidos pelo método a validar com os obtidos por intermédio de um método estabelecido como referência (já validado).

Foram utilizadas amostras certificadas cuja concentração dos analitos de interesse, diuron e hexazinona, são conhecidas. Essas amostras foram submetidas a análises por um laboratório externo (EMBRAPA, Jaguariúna SP), onde os analitos foram quantificados pela técnica já validada de cromatografia líquida de alta performance, conhecida como HPLC.

Sensibilidade

A sensibilidade foi determinada por intermédio da inclinação das retas do gráfico de calibração, comparando o método estabelecido por Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC) da EMBRAPA com o método proposto por Cromatografia a Gás – Detetor de e Nitrogênio Fósforo (CG-DNP) da UNAERP. O maior ângulo de inclinação da reta indica o método mais sensível.

Recuperação

Os ensaios de recuperação para extração foram realizados previamente com a passagem de 100 mL com concentração conhecida da mistura dos compostos diuron e hexazinona; em seguida a eluição de incrementos de 1 mL de metanol com recolhimento de cada mL adicionado, os extratos obtidos foram injetados e observou-se a perda do sinal no incremento de 6 mL. Por segurança, adotou-se 10 mL como volume de eluição.

4.7 Ensaios de Remoção dos Herbicidas

Neste estudo foram realizados 3 ensaios preliminares para identificar a remoção do produto comercial e a ocorrência do transpasse, através da saturação da coluna de carvão ativado granular.

Ensaios preliminares: ensaio 1, ensaio 2 e ensaio 3

A água de estudo foi captada de um poço artesiano da Universidade de Ribeirão Preto e contaminada com 50 mg/L do produto comercial, contendo na sua composição 46,8% de diuron e 13,2% de hexazinona. A homogeneização da mistura aconteceu em tanque de 60 litros sob agitação mecânica constante. A água de estudo foi bombeada na vazão de 2 l/h para câmara de pré-oxidação, seguida pela passagem na coluna de carvão ativado granular. O carvão utilizado na coluna ficou imerso em água deionizada sob vácuo durante 30 minutos antes de ser compactado na coluna de acrílico.

Parâmetros apresentados em cada ensaio preliminar:

Ensaio 1 – coleta de amostras a cada 6 horas, altura da coluna de CAG 6 cm, duração do ensaio 24 horas;

Ensaio 2 – coleta de amostras a cada 1 horas, altura da coluna de CAG 10 cm, duração do ensaio 10 horas;

Ensaio 3 – coleta de amostras a cada 30 minutos, altura da coluna de CAG 20 cm, duração do ensaio 3 horas e 30 minutos.

As análises realizadas nas amostras coletadas foram: pH, turbidez, cor, e a concentração final dos herbicidas foi determinada no espectrofotômetro Cary -100.

Ensaio 4 - Realizado com água de estudo contaminada com produto comercial, na concentração de 50mg/l, homogeneizada em tanque 60 litros sob

agitação mecânica. A vazão de entrada da água de estudo na câmara de pré-oxidação foi de 2 l/h seguida pela passagem na coluna de carvão ativado granular.

Parâmetros:

Coleta de amostras a cada 1 hora, altura da coluna de CAG 20 cm, duração do ensaio 12 horas.

As análises realizadas nas amostras coletadas foram: pH, turbidez, cor, e a concentração final dos herbicidas foi determinada por cromatografia a gás com detetor de nitrogênio - fósforo.

Os ensaios 5 e 6 foram realizados visando avaliar a influência da carga de compostos inorgânicos contida na composição do herbicida comercial na eficiência de adsorção do carvão ativado granular.

Ensaio 5 - A água de estudo para este ensaio foi preparada com solução de diuron padrão na concentração de 23,4 mg/l e homogeneizada sob agitação mecânica em tanque com capacidade de 60 litros, acoplada ao piloto de escoamento contínuo. A vazão de entrada da água de estudo na câmara foi de 2 l/h, e posterior passagem em coluna de carvão ativado granular.

Parâmetros:

Coleta de amostras a cada 1 hora, altura da coluna de CAG 20 cm, duração do ensaio 12 horas.

A concentração final dos herbicidas foi determinada por cromatografia a gás com detetor de nitrogênio - fósforo.

Ensaio 6 – Neste ensaio a água de estudo foi preparada contaminando água subterrânea com solução de hexazinona padrão na concentração de 6,6 mg/l, vazão de entrada no piloto de 2 l/h, com posterior passagem em coluna de CAG.

Parâmetros:

Coleta de amostras a cada 1 hora, altura da coluna de CAG 20 cm, duração do ensaio 12 horas.

A concentração final dos herbicidas foi determinada por cromatografia a gás com detetor de nitrogênio - fósforo.

Ensaio 7 – Água de estudo para o ensaio 7 foi preparada através da mistura de uma solução de diuron padrão na concentração de 23,4 mg/l e solução de hexazinona padrão na concentração 6,6,mg/l, com homogeneização sob agitação mecânica, e vazão de entrada igual a 2 l/h, passagem na coluna de CAG.

Parâmetros:

Coleta de amostras a cada 1 hora, altura da coluna de CAG 20 cm, duração do ensaio 12 horas.

A concentração final dos herbicidas foi determinada por cromatografia a gás com detetor de nitrogênio - fósforo.

Ensaio 8 – Água de estudo foi contaminada com herbicida na forma de produto comercial na concentração de 50 mg/l. A homogeneização da mistura foi realizada em tanque acoplado ao piloto de escoamento contínuo, com vazão de entrada de 2 l/h, e posterior passagem em coluna de CAG.

Parâmetros:

Altura da coluna de CAG 20 cm, duração do ensaio 54 horas e coleta de amostras em intervalos de 2 horas durante o dia e 4 horas durante a noite.

A concentração final dos herbicidas foi determinada por cromatografia a gás com detetor de nitrogênio - fósforo.

Ensaio de demanda de pré-oxidante - cloro

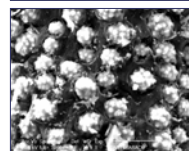
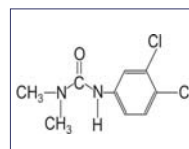
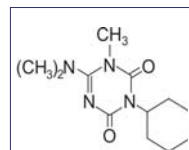
O ensaio de demanda do pré-oxidante foi realizado variando concentrações de dosagem de cloro entre 0,1 a 2,5 mg/l. O tempo de contato de pré-oxidante com a água de estudo foi estabelecido em 30 minutos em mesa agitadora shaker.

Ensaio 9 - Água de estudo foi contaminada com herbicida na forma de produto comercial na concentração de 50 mg/l. A homogeneização da mistura foi realizada em tanque acoplado ao piloto de escoamento contínuo, com vazão de entrada da água de estudo de 2 l/h e vazão da solução do pré-oxidante de 0,3 l/h, e posterior passagem em coluna de CAG.

Parâmetros:

Altura da coluna de CAG 20 cm, duração do ensaio 24 horas e coleta de amostras em intervalos de 2 horas durante o dia e 4 horas durante a noite.

A concentração final dos herbicidas foi determinada por cromatografia a gás com detetor de nitrogênio - fósforo.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Monitoramento dos Poços

Nas Tabelas 2 à 6 estão apresentados os resultados obtidos dos poços de monitoramento.

Tabela 2: Resultados obtidos no monitoramento do poço n° 169 (Bairro Portinari), localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani próximo a área agricultável .

Mês de 2007		Abril	Maió			Junho	Julho		Agosto		Setembro	
Dia	Unidade	26	10	23	11	12	26	09	23	06	20	
Parâmetro		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
<i>pH</i>		6,28	5,46	6,20	5,76	6,03	5,80	5,81	6,02	5,63	5,60	
<i>Condutividade</i>	µS/cm	66,7	60,2	54,6	20,1	22,6	20,3	20,2	32,1	18,0	24,2	
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
<i>Turbidez</i>	uT	0,16	0,11	0,20	0,53	0,39	0,34	0,35	0,56	0,51	0,44	
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	50	8	22	8	9	10	11	11	16	23	
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,032	<0,001	
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,024	<0,01	0,241	0,014	0,021	0,023	0,019	<0,001	<0,001	0,004	
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	0,004	0,006	0,016	0,003	0,008	0,004	0,004	<0,001	<0,001	<0,001	
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,075	<0,001	0,183	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,009	0,065	0,078	
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,041	<0,01	<0,01	<0,01	0,723	<0,01	
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	0,40	<0,01	0,21	0,08	<0,01	<0,01	0,19	0,05	<0,01	0,18	
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	0,113	<0,001	0,318	0,006	0,014	0,006	0,002	0,017	<0,001	0,021	
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	81	57	50	64	36	64	28	15	39	34	
<i>Diuron</i>	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	
<i>Hexazinona</i>	µg/L	0,312	<0,01	0,318	<0,01	0,451	1,03	1,65	<0,01	<0,01	<0,01	

Continuação Tabela 2: Resultados obtidos no monitoramento do poço n° 169 (Bairro Portinari), localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani próximo a área agricultável.

Mês de 07/08	Unidade	Outubro		Novembro		Dezembro	Fevereiro	
Dia		4	19	05	22	06	14	28
Parâmetro		11	12	13	14	15	16	17
<i>pH</i>		6,07	5,74	5,60	4,92	5,81	5,69	5,61
<i>Condutividade</i>	µS/cm	19,0	20,9	18,2	17,2	17,2	23,4	19,5
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<i>Turbidez</i>	uT	0,28	0,40	0,23	0,36	0,25	0,59	0,17
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	16	17	19	17	17	17	18
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,012	<0,001
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,03	0,017	<0,001	0,01	<0,001	0,022	<0,001
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	0,003	<0,001	<0,001
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,035	0,024	0,022	<0,001	0,025	<0,001	<0,001
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	<0,01	0,25	0,13	<0,001	0,03	<0,01	0,19
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,081
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	33	26	42	16	66	37	24
<i>Diuron</i>	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Hexazinona</i>	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 3: Resultados obtidos do monitoramento do poço n° 175 (Bairro Monte Alegre) localizado em solo rochoso, próximo a área agricultável

Mês de 2007	Unidade	Abril			Maió			Junho		Julho		Agosto		Setembro	
Dia		26	10	24	11	29	12	26	09	23	06	20			
Parâmetro		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
<i>pH</i>		6,28	5,46	6,20	6,20	6,87	6,44	6,27	6,37	6,69	6,21	6,10			
<i>Condutividade</i>	µS/cm	66,7	60,2	54,6	60,1	68,0	69,1	65,5	63,2	67,4	50,2	60,1			
<i>Cor aparente</i>	uH	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
<i>Turbidez</i>	uT	0,16	0,11	0,2	0,45	0,25	0,35	0,01	0,24	0,68	0,54	0,52			
<i>Alcalinidade</i>	mg/L CaCO ₃	50	8	22	21	21	21	23	7	24	51	42			
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,006	<0,001	<0,001			
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,024	0,010	0,064	0,022	0,019	0,008	0,017	0,005	0,005	0,021	0,011			
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	0,004	0,006	0,008	0,01	0,002	<0,001	0,003	0,004	0,003	0,009	<0,001			
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,075	<0,001	0,127	0,082	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,029	0,064	0,046			
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,682	<0,01			
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	0,4	<0,01	0,21	0,32	0,11	0,10	0,09	<0,01	0,21	0,20	0,24			
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	0,113	0,001	0,318	0,265	0,126	0,082	0,073	0,003	0,117	0,115	0,098			
<i>S.T.D.</i>	mg/L	81	57	50	36	64	89	50	89	38	31	50			
<i>Diuron</i>	µg/L	< 0,1	21,23	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	ND	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1			
<i>Hexazinona</i>	µg/L	< 0,01	0,856	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	ND	3,121	< 0,01	< 0,01	< 0,01			

Continuação Tabela 3: Resultados obtidos no monitoramento do poço n° 175 (Bairro Monte Alegre) localizado em solo rochoso, próximo a área agricultável.

Mês de 07/08	Unidade	outubro		novembro		dezembro	fevereiro	
Dia		04	19	05	22	06	14	28
Parâmetro		12	13	14	15	16	17	18
<i>pH</i>		6,70	6,21	6,08	5,69	6,13	6,33	6,17
<i>Condutividade</i>	µS/cm	56,4	58,8	55,2	55,0	51,0	65,4	55,3
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<i>Turbidez</i>	uT	0,32	0,36	0,33	0,47	0,28	0,46	0,21
<i>Alcalinidade</i>	mg/L CaCO ₃	42	41	38	38	36	40	43
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,086	0,010	<0,001
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,022	0,005	0,002	0,028	<0,001	0,035	<0,001
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	<0,001
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,047	0,024	0,029	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,29	<0,01	<0,01
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	<0,01	<0,01	0,03	0,12	0,12	<0,01	<0,01
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,306	<0,001
<i>S.T.D.</i>	mg/L	267	57	81	49	66	60	49
<i>Diuron</i>	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Hexazinona</i>	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	4,864	<0,01

Tabela 4: Resultados obtidos no monitoramento do poço n° 176 (Bairro Flamboyán), localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani próximo a área agricultável.

Mês de 2007	Unidade	Abril			Maio		Junho		Julho		Agosto		Setembro	
Dia		25	10	23	11	29	12	26	09	23	06	20		
Parâmetro		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
<i>pH</i>		5,33	6,45	5,28	5,37	6,04	5,57	5,43	5,43	5,71	5,30	5,30		
<i>Condutividade</i>	µS/cm	14,7	12,3	11,4	14,5	15,8	16,5	12,5	63,2	16,6	10,7	12,67		
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1		
<i>Turbidez</i>	uT	0,12	0,14	0,11	0,36	0,31	0,42	0,26	0,09	0,52	0,65	0,70		
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	10	41	5	5	5	6	7	24	8	20	13		
<i>UV 254 nm</i>	Nm	0,0015	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,023	0,012	0,498	0,01	0,016	0,007	0,020	<0,001	0,016	<0,001	0,023		
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	0,015	0,003	0,003	0,006	0,003	<0,001	0,003	<0,001	0,005	0,006	<0,001		
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,048	<0,001	0,195	0,041	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,018	0,079	0,049		
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	0,005	<0,01	<0,01	<0,01	0,003	<0,01	<0,01	<0,01	0,166	0,683	<0,001		
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	0,07	0,15	<0,01	0,13	0,01	<0,01	<0,01	0,16	<0,01	<0,01	<0,01		
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	0,004	<0,001	0,0161	<0,001	0,008	0,013	<0,001	0,007	0,007	<0,001	0,011		
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	55	97	10	10	33	89	10	51	24	50	26		
<i>Diuron</i>	µg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	<0,1	<0,1	<0,1	< 0,1		
<i>Hexazinona</i>	µg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01		

Continuação Tabela 4: Resultados obtidos no monitoramento do poço n° 176 (Bairro Flamboyan), localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani próximo a área agricultável.

Mês de 07/08	Unidade	outubro		novembro		dezembro	fevereiro	
Dia		04	19	05	22	06	14	28
Parâmetro								
<i>pH</i>		5,54	5,40	5,17	4,76	5,40	5,36	5,35
<i>Condutividade</i>	µS/cm	12,3	12,9	13,2	11,7	11,7	31,3	13,1
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<i>Turbidez</i>	uT	0,32	0,28	0,16	0,34	0,31	0,50	0,17
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	13	10	11	12	9	11	12
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	0,007	<0,001	<0,001	<0,001	0,007	<0,001
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	<0,001	0,018	0,001	0,007	<0,001	0,014	<0,001
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	0,009	0,003	0,006	0,003	0,007	<0,001	0,011
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,048	0,028	0,060	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	<0,01	<0,01	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	36	20	10	23	23	30	18
<i>Diuron</i>	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Hexazinona</i>	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 5: Resultados obtidos no monitoramento do poço n° 194 (Bairro Jandaia II) localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani na ausência de área agricultável.

Mês de 2007	Unidade	Abril			Maio			Junho		Julho		Agosto		Setembro	
Dia		25	10	23	11	29	12	26	09	23	06	20			
Parâmetro		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
<i>pH</i>		6,26	6,48	6,34	6,24	6,04	6,55	6,39	6,34	6,50	6,06	6,11			
<i>Condutividade</i>	µS/cm	89,1	77,0	68,1	76,7	15,8	87,3	83,2	83	93,5	62,5	80,5			
<i>Cor aparente</i>	uH	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
<i>Turbidez</i>	uT	0,13	0,14	0,13	0,43	0,31	0,33	0,34	0,24	0,52	0,33	0,56			
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	51	46	23	23	5	23	24	25	25	46	47			
<i>UV 254 nm</i>	Nm	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001			
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,047	0,016	0,067	0,027	0,016	0,009	0,019	<0,001	0,002	0,015	0,023			
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	0,012	0,002	0,008	<0,001	0,003	<0,001	0,004	0,003	0,002	<0,001	<0,001			
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,117	0,018	0,112	0,069	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,03	0,086	0,051			
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	0,84	0,87	0,38	<0,01	<0,01	0,89	0,89	0,83	0,87	1,64	0,97			
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	<0,01	0,03	<0,01	0,28	<0,01	0,11	<0,01	0,05	0,87	0,18	0,13			
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	0,075	0,001	0,108	0,088	0,080	0,040	0,021	0,033	0,052	<0,001	0,057			
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	99	53	45	41	33	97	64	70	52	86	71			
<i>Diuron</i>	µg/L	ND	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1			
<i>Hexazinona</i>	µg/L	ND	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,532	0,576	< 0,01	< 0,01			

Continuação Tabela 5: Resultados obtidos no monitoramento do poço n° 194 (Bairro Jandaia II) localizado em solo de recarga do Aquífero Guarani na ausência de área agricultável.

Mês de 07/08	Unidade	outubro		novembro		dezembro	fevereiro	
Dia		04	19	05	22	06	14	28
Parâmetro		12	13	14	15	16	17	18
<i>pH</i>		6,64	6,13	6,09	5,75	6,10	6,16	6,10
<i>Condutividade</i>	µS/cm	81,3	81,1	85,3	77,7	74,2	98,6	84,9
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<i>Turbidez</i>	uT	0,29	0,35	0,42	0,52	0,35	0,51	0,12
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	46	43	39	43	39	43	48
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	0,004	<0,001	0,003	0,002	0,014	0,020
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,002	0,021	0,002	0,011	0,006	0,012	0,023
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	0,006	<0,001	0,004	<0,001	0,003	0,004	<0,01
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,058	0,037	0,053	0,023	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	0,885	0,98	1,018	1,007	1,09	1,053	1,202
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	0,01	<0,01	0,21	0,13	<0,01	<0,01	0,09
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,0956	0,136
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	96	84	63	84	82	87	84
<i>Diuron</i>	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Hexazinona</i>	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 6: Resultados obtidos no monitoramento de poços aleatórios

Parâmetro	Unidade	26/04/07	10/05/07	24/05/07	11/06/07	29/06/07	12/07/07	26/07/07	09/08/07	23/08/07	06/09/07
		Tanquinho	São Sebastião	Rec. Internacional	Poço 2	Vila Albertina	P. Lagos	Ribeirão Verde	Vila Augusta	Dutra	São Bento
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>pH</i>		5,78	5,50	5,87	6,13	6,61	6,03	5,86	6,20	6,61	6,12
<i>Condutividade</i>	µS/cm	36,5	15,0	12,83	52,7	87,7	22,6	21,6	44,7	52,6	48,6
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<i>Turbidez</i>	uT	0,13	0,15	0,16	0,36	0,33	0,39	0,30	0,15	0,50	0,36
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	18	8	7	18	19	9	11	15	15	38
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	0,033	0,013	0,137	0,003	<0,001	<0,001	0,005	<0,001	0,005	<0,001
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	0,016	0,006	<0,001	0,002	0,005	<0,001	0,004	0,004	<0,001	<0,001
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,098	0,017	0,153	0,036	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,035	0,094
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	0,804	0,37	<0,01	<0,01	1,95	<0,01	<0,01	0,208	<0,01	2,39
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	<0,01	0,16	<0,01	0,11	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	0,18
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	0,009	<0,001	0,088	0,019	0,008	0,035	0,007	0,017	0,059	0,031
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	42	247	42	70	42	97	43	47	19	62
<i>Diuron</i>	µg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<i>Hexazinona</i>	µg/L	< 0,01	1,145	0,259	0,545	< 0,01	0,556	< 0,01	7,121	< 0,01	< 0,01

Continuação Tabela 6: Resultados obtidos no monitoramento de poços aleatórios

Parâmetro	Unidade	20/09/07	04/10/07	19/10/07	05/11/07	22/11/07	14/02/08	28/02/08
		A. Balbo	Procópio Ferraz	Lagoinha II	Don Miele	Educandário	P. Pinos	Unaerp
		11	12	13	14	15	16	17
<i>pH</i>		6,04	6,51	5,91	6,11	5,69	6,48	5,64
<i>Condutividade</i>	µS/cm	43,9	46,9	28,2	58,3	39,6	52,4	22
<i>Cor aparente</i>	uH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<i>Turbidez</i>	uT	0,47	0,38	0,35	0,51	0,52	0,61	0,07
<i>Alcalinidade bicarbonatos</i>	mg/L CaCO ₃	31	33	21	37	25	33	17
<i>UV 254 nm</i>	Nm	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	<0,001	0,013	<0,001
<i>Ferro</i>	mg/L Fe	<0,001	0,014	0,007	<0,001	0,005	0,021	<0,001
<i>Manganês</i>	mg/L Mn	<0,001	0,004	0,002	0,004	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Chumbo</i>	mg/L Pb	0,088	0,074	0,029	0,043	<0,001	<0,001	<0,001
<i>Nitrato</i>	mg/L NO ₃	<0,01	<0,01	0,08	<0,01	0,05	0,02	0,95
<i>Fluoretos</i>	mg/L F	0,23	<0,01	<0,01	0,25	<0,01	<0,01	<0,01
<i>Fosfato</i>	mg/L PO ₄	0,095	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,127	<0,001
<i>Sólidos Totais Dissolvidos</i>	mg/L	56	55	37	51	50	51	31
<i>Diuron</i>	µg/L	< 0,1	< 0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Hexazinona</i>	µg/L	< 0,01	< 0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Os dados analíticos avaliados durante os meses de abril a outubro de 2007 dos poços monitorados apresentaram valores para o parâmetro chumbo acima do valor máximo permitido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (VMP 0,01 mg/L). Em uma das amostras coletas no mês de maio de 2007 no poço 176 foi detectado presença de ferro acima do padrão de potabilidade. Os demais parâmetros encontram-se dentro das referências estabelecidas pela legislação.

Foram encontrados traços do herbicida diuron em uma amostra, referente ao mês de maio de 2007 no Poço nº 175. Nos meses de maio 2007 a fevereiro 2008 foram detectados concentrações de hexazinona nas amostras, que variaram os resultados analíticos entre 0,259 a 7,121µg/l. O aparecimento de hexazinona em várias amostras pode ser explicado através de dados da literatura quanto a solubilidade dos herbicidas, pelo valor de k_f (parâmetro relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente) e através dos gráficos de concentração residual dos herbicidas após passagem na coluna de carvão ativado granular.

No Brasil a legislação de água para abastecimento público não apresenta VMP para os herbicidas diuron e hexazinona. O Relatório Técnico da IUPAC, intitulado Limites Reguladores de Resíduos de Pesticidas em Águas, apresenta valores definidos por alguns países.

Para os Estados Unidos a tolerância de aparecimento destes herbicidas é definida por um parâmetro consultivo, para o Diuron o valor apresentado é de 10µg/l e para hezaxinona o valor é de 400µg/l. Na Nova Zelândia a legislação prevê valores máximos permitidos de 20µg/l de diuron e 400µg/l para hexazinona.

A Austrália apresenta valor de referência de 30µg/l de diuron e 300µg/l para hezaxinona. E no Canadá o valor máximo permitido é estabelecido apenas para o diuron 150µg/l.

A Organização Mundial de Saúde não apresenta valor máximo permitido para concentração de residuais de diuron e hezaxinona para água potável.

5.2 Resultados da Isotherma de Adsorção de Carvão

Dados do carvão ativado granular utilizado nos ensaios de remoção dos herbicidas na água subterrânea:

- Tipo de carvão: CAG – Babaçú
- Fornecedor: Tobaza
- Massa específica: 441 g/l

A tabela 7 mostra os valores de k_F e $1/n$ do carvão ativado granular de babaçu, escolhido dentre os 13 carvões caracterizados por Piza (2008).

Tabela 7: Resultados dos coeficientes $1/n$ e k_F obtidos para CAG - babaçú

Tipo carvão	Composto	Coefficiente $1/n$	Coefficiente k_F
CAG	Diuron	0,2012	401,24
	Hexazonona	0,2404	124,78

Segundo Di Bernardo & Dantas (2005) o parâmetro K_f (constante de capacidade adsorptiva de Freundlich) está relacionado à capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente, enquanto n depende das características da adsorção. Quanto maior for o coeficiente K_f e menor o $1/n$ (constante de afinidade adsorptiva de Freundlich) maior será a adsorção do adsorvato pelo adsorvente.

Os resultados da tabela 8 comprovam a maior facilidade de adsorção do herbicidas Diuron pela coluna de carvão ativado granular.

5.3 Valores Calculados para Altura da Coluna de Carvão Ativado Granular

Os valores de massas e volume de CAG necessários para adsorção dos princípios ativos, foram:

Princípio Ativo Diuron

Massa = 2,97 g carvão

Coluna de CAG diâmetro interno = 2,0 cm

$$\text{Área} = 3,1415 \times D_i^2 / 4 = 2,84 \text{ cm}^2 = 0,000284 \text{ m}^2$$

Altura necessária de CAG (h)

$$H = V_{\text{carvão}} / A = 2,37 \text{ cm}$$

Princípio Ativo Hexazinona

Massa = 3,23 g carvão

Coluna de CAG diâmetro interno = 2,0 cm

$$\text{Área} = 3,1415 \times D_i^2 / 4 = 2,84 \text{ cm}^2 = 0,000284 \text{ m}^2$$

Altura necessária de CAG (h)

$$H = V_{\text{carvão}} / A = 2,58 \text{ cm}$$

O primeiro ensaio de adsorção no piloto de escoamento contínuo foi realizado com uma coluna de CAG de 6 cm, parâmetro proveniente de um valor aproximado da soma das alturas necessárias para adsorção dos princípios.

5.4 Resultados dos Testes de DL 50

De acordo com os resultados obtidos no Relatório Parcial PROSAB 5 nos testes de DL 50, adotou-se a concentração de 50 mg/L do herbicida comercial, tendo em vista que só ocorreram alterações significativas e morte no grupo de cobaias que recebeu a água contaminada com solução de 50 mg/L do herbicida comercial pré-oxidada com 5 mg/L de cloro preparado a partir de uma solução de hipoclorito de cálcio 12,9 %.

Os animais que morreram durante os experimentos tiveram seus órgãos retirados e analisados a fim de investigar a causa da morte.

5.5 Parâmetros Utilizados no Método de Cromatografia a Gás

5.5.1 Seletividade

Considerando a configuração do cromatógrafo existente e baseado nas recomendações do método 507 USEPA, a otimização dos parâmetros operacionais do equipamento ficou estabelecida em: Temperatura do injetor: 250°C e temperatura do detector: 300°C; Corrente da perola: 3300 A; Coluna capilar VF-5ms: 30m x 0,25mm x ID 0,25mm; gás de arraste: nitrogênio com 19 psi; rampa de aquecimento: 120°C por 1 minuto, aquecimento a 180°C numa razão de 6°C por minuto, aquecimento a 300°C numa razão de 15°C por minuto durante 2,5 minutos, tempo total de corrida 21,5 minutos.

5.5.2 Repetibilidade

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de repetibilidade para validação do método de cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fosforo.

Injeção Run_n	Diuron 10mg/L			Hexazinona 1 mg/L		
	Tempo retenção min	Área μV.sec	Área %	Tempo retenção min	Área %	Área μV.sec
1	13,58	4677,5	13,959	23,79	86,00	28746
2	13,57	4884,6	13,908	23,78	85,90	30396
3	13,59	5333,7	15,324	23,80	87,23	37299
4	13,58	4747,7	14,011	23,79	85,64	29052
5	13,57	4617,6	12,968	23,79	87,03	31035
6	13,57	5351,6	13,703	23,78	86,30	35065
7	13,57	4326,8	13,190	23,78	85,80	28146
8	13,57	4444,5	14,163	23,78	85,58	26856
9	13,56	5137,3	14,363	23,78	84,60	30257
10	13,55	5080,1	12,025	23,77	87,40	36924
Média	13,57	4860,14	12,76	23,78	81,13	31378
Desvio Padrão DP	0,008	377,430	3,162	0,008	18,469	3476
DPR	0,0006	0,078	0,248	0,0003	0,228	0,111
Coefficiente de variação CV %	0,058	7,766	24,781	0,032	22,765	11
Repetibilidade t = 3,25 alfa 0,01	0,036	1734,74	14,535	0,035	84,886	15979

5.5.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

- Diuron Limite Detecção : 0,1 µg/L e Limite Quantificação: 0,5 µg/L;
- Hexazinona LD: 0,01 µg/L e LQ 0,05 µg/L.

5.5.4 Linearidade

Na Tabela 10 são apresentadas às concentrações e o tempo de retenção do diuron e hexazinona a serem utilizados na elaboração da curva de calibração. Os padrões utilizados para elaboração da curva foram adquiridos da Riedel-de Haën, solução de Hexazinone 100ng/µL, ampola com 2mL, referência 45864 e Diuron (3-(3,4-dicloro-fenil), 250mg, referência 45463. Os padrões puros certificados foram diluídos em metanol grau cromatográfico.

Tabela 9: Curva de calibração, unidade e tempo de retenção para diuron e hexazinona.

Calibração	Unidade	Diuron	Hexazinona
<i>Ponto 1</i>	µg/L	100	100
<i>Ponto 2</i>	µg/L	250	250
<i>Ponto 3</i>	µg/L	500	500
<i>Ponto 4</i>	µg/L	1000	1000
<i>Ponto 5</i>	µg/L	2500	2500
<i>Tempo de retenção em minutos</i>		13,19 min.	18,61 min.

5.5.5 Precisão

A Figura 12 apresenta um cromatograma de um ponto da curva de calibração, injetado 5 vezes, e a avaliação mostrou os seguintes resultados:

- Diuron: 200 µg/L média : 198,0 µg/L
- Hexazinona: 100 µg/l : média: 121 µg/L

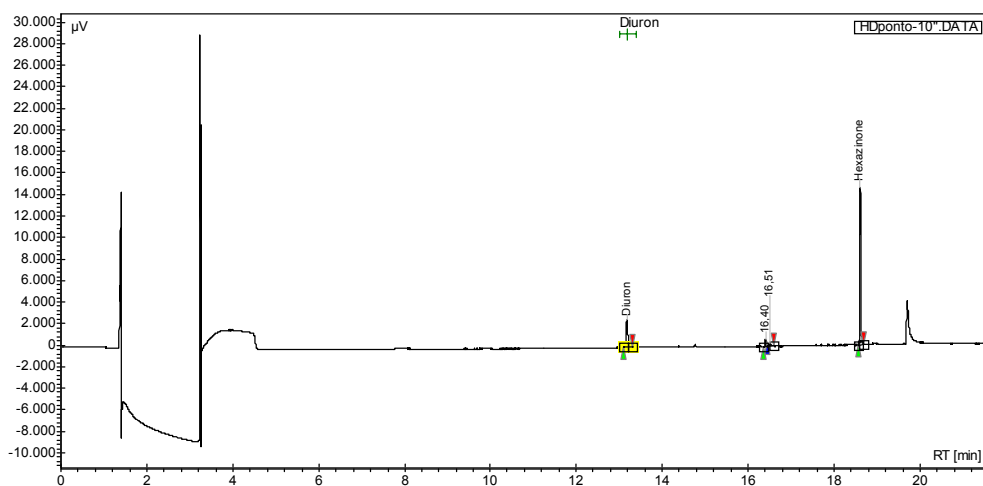


Figura 12: Cromatograma obtido de uma mistura padrão de diuron e hexazinona

5.5.6 Exatidão

Ensaio de intercalibração foram realizados para determinar a exatidão do método pelas instituições: UNAERP e EMBRAPA, e estão descritos na tabela 10.

Tabela 10: Resultados das análises de intercalibração entre UNAERP e EMBRAPA para diuron e hexazinona

Amostras	HEXAZINONA				Estatística		
	Dados fornecidos		Resultados		média	desvpad	desvpad
	μg/L	repetições	área	μg/L	μg/L	μg/L	%
UNAERP	400	1	405,731	395,4			
CG NPD	400	2	451,209	434,4	405,2	25,68	6,34
	400	3	394,627	385,9			
EMBRAPA	400	1	32,599	374,4			
HPCL	400	2	32,158	369,9	372,3	2,25	0,60
	400	3	32,415	372,5			

Amostras	DIURON				Estatística		
	Dados fornecidos		Resultados		média	desvpad	desvpad
	µg/L	repetições	área	µg/L	µg/L	µg/L	%
UNAERP	650	1	110,699	646,8			
CG NPD	650	2	113,218	660,5	653,9	9,30	1,42
	650	3	110,786	647,3			
EMBRAPA	650	1	65,917	631,1			
HPCL	650	2	65,732	629,4	629,1	2,18	0,35
	650	3	65,441	626,8			

5.5.7 Sensibilidade

Os gráficos 1 e 2 ilustram a sensibilidade relativa obtida nos dois métodos em estudo.

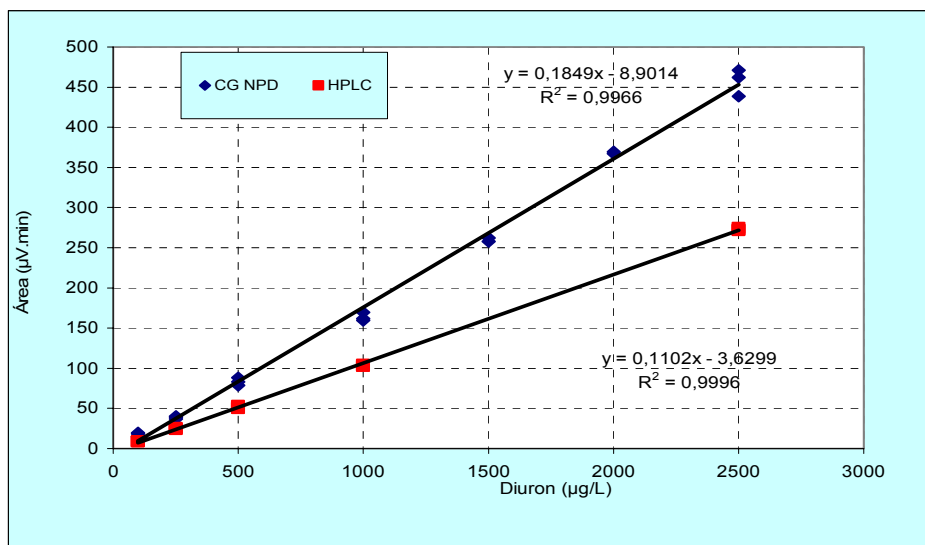


Gráfico 1: Linearidade Diuron e comparação de ângulo com técnica HPLC x CG-NPD

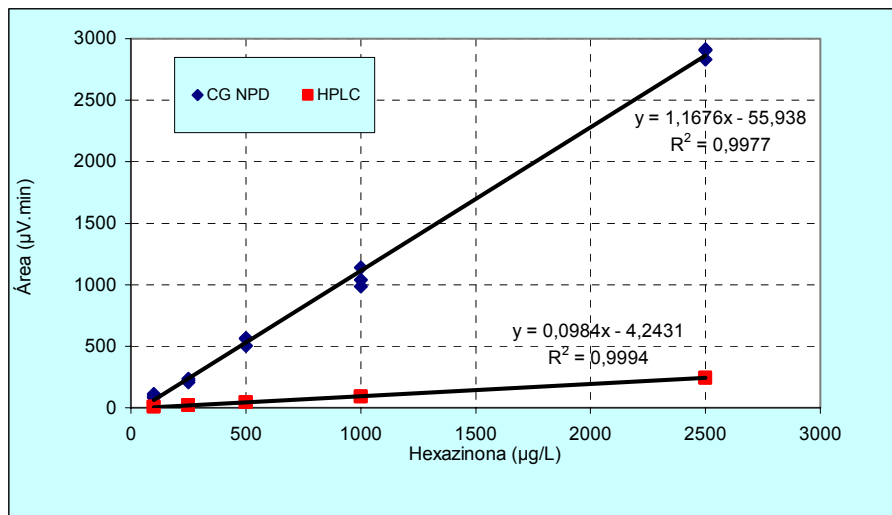


Gráfico 2: Linearidade Hexazinona e comparação de ângulo com técnica HPLC x CG-DNP

5.5.8 Recuperação

Resultados de porcentagem de recuperação para os princípios ativos:

Diuron: 89,25%

Hexazinona: 77,0%

5.6 Resultados dos Ensaios de Remoção dos Herbicidas

Os gráficos 3, 4 e 5 são demonstrativos dos valores de concentração residual dos herbicidas (solução produto comercial 50 mg/l), em ensaios com diferentes alturas da coluna de CAG.

O gráfico 3 indica os valores de concentração residual de diuron e hexazinona em ensaio realizado com coluna de CAG de 6 cm.

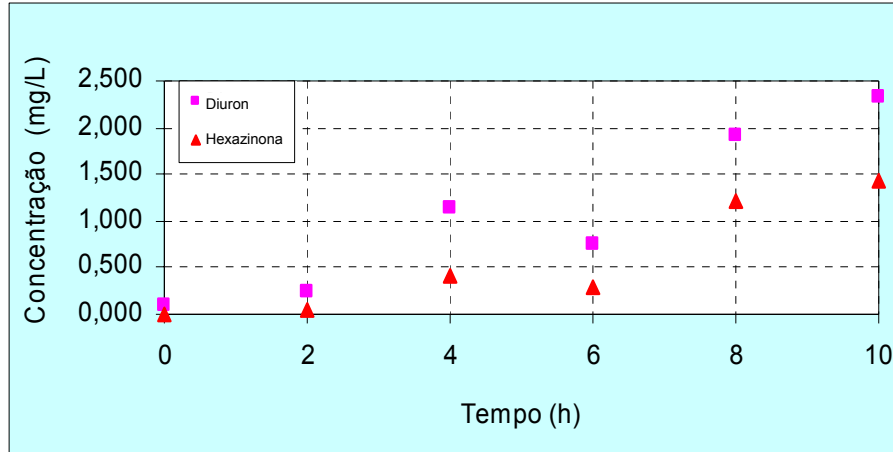


Gráfico 3: Ensaio 1 - Solução do produto comercial, concentração 50 mg/L, vazão 2 L/h e coluna de CAG 6 cm, duração 24 horas

O gráfico 4 apresenta a concentração em mg/l de diuron e hexazinona no ensaio 2 com uso de coluna de CAG de 10 cm.

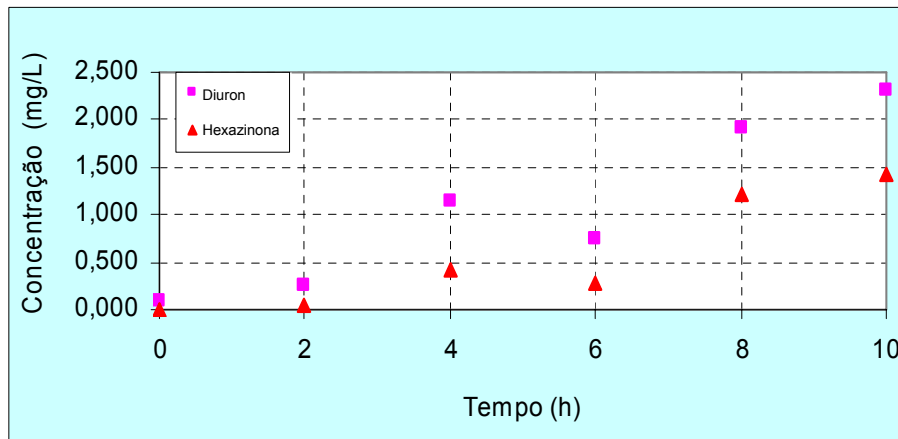


Gráfico 4: Ensaio 2 - Solução do produto comercial, concentração 50 mg/L, vazão 2 L/h e coluna de CAG 10 cm, duração 10 horas

O gráfico 5 indica os valores para concentração residual de diuron e hexazinona em ensaio realizado com coluna de CAG de 20 cm.

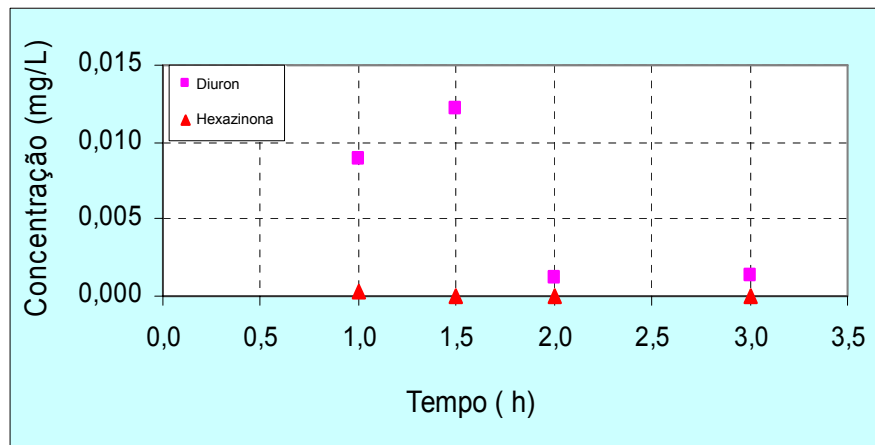


Gráfico 5: Ensaio 3 - Solução do produto comercial, concentração 50 mg/L , vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm, duração 3 horas e 30 minutos.

Não foi possível identificar o transpasse porque nos ensaios 1 e 2, a coluna foi dimensionada levando em consideração apenas a remoção dos herbicidas diuron e hexazinona, desprezando assim o efeito de saturação da carga inorgânica presente no produto comercial.

O ensaio 3 foi interrompido após 3 horas e 30 minutos de funcionamento do piloto, devido ao parâmetro de controle utilizado em tempo real, ter sido a concentração residual dos herbicidas através das medidas em espectrofotômetro UV, o que também não pode ser considerado, uma vez que as curvas das isotermas só podem ser consideradas para um único composto.

Ensaio 4 – Remoção Solução Produto Comercial na concentração 50mg/l

Os resultados deste ensaio foram desprezados devido à falha na compactação do carvão ativado granular (formação de bolhas de ar) e variação no nível de água da coluna durante o ensaio, o que proporcionou um caminho favorável para eliminação do produto comercial, e ineficiência na adsorção.

Ensaio 5 - Remoção Solução Padrão de Diuron

Ensaio 6 – Remoção Solução Padrão de Hexazinona

Os ensaios 5 e 6 foram realizados visando avaliar a influência da carga de compostos inorgânicos contida no produto comercial e os resultados obtidos estão apresentados nos gráficos 6 e 7, respectivamente.

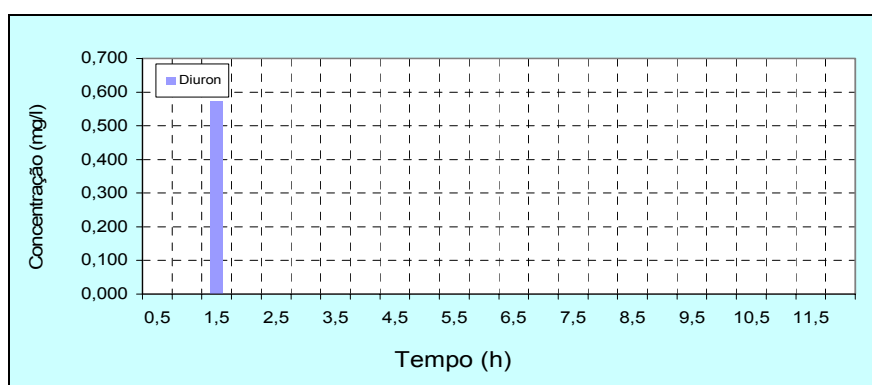


Gráfico 6: Ensaio 5 – Solução Padrão de Diuron, concentração 23,4 mg/L vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm.

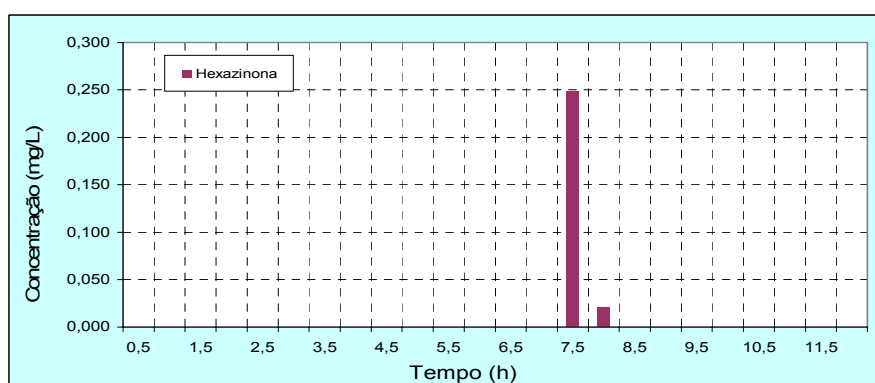


Gráfico 7: Resultados do ensaio 6 – Solução padrão de Hexazinona, concentração 6,6 mg/L, vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm.

Nos ensaios 5 e 6 não foi possível definir o transpasse da coluna de carvão ativado granular, para os herbicidas. Para considerar o transpasse é necessário um aumento crescente da concentração residual dos contaminantes, indicando que a duração da carreira de 12 horas não foi suficiente.

Ensaio 7 – Remoção da Solução da Mistura de Padrões diuron + hexazinona

O Ensaio 7 foi reproduzido com adsorção da solução da mistura dos padrões de diuron e hexazinona, nas mesmas condições de vazão, altura da coluna e duração de carreira dos ensaios anteriores .

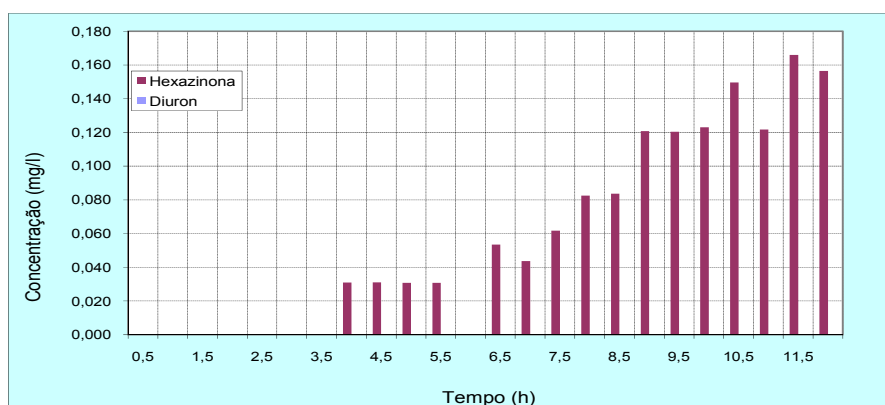


Gráfico 8: Resultados do ensaio 7 – Mistura das Soluções: Padrão de Hexazinona 6,6 mg/L e Padrão de Diuron 23,4 mg/l, vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm.

Os resultados encontrados na cromatografia a gás, após a passagem da água de estudo pela coluna de carvão ativado granular para o herbicida hexazinona, indicam a dificuldade de ser adsorvida pelo carvão quando comparada com o diuron. Nenhuma amostras coletada no período de 12 horas indicou presença de herbicidas diuron.

Ensaio 8 – Remoção produto comercial

O ensaio 8 foi realizado com solução preparada com o produto comercial na concentração de 50 mg/L e coluna de CAG de 20 cm, com tempo de carreira de 54 horas para verificar a ocorrência do transpasse da coluna de carvão ativado.

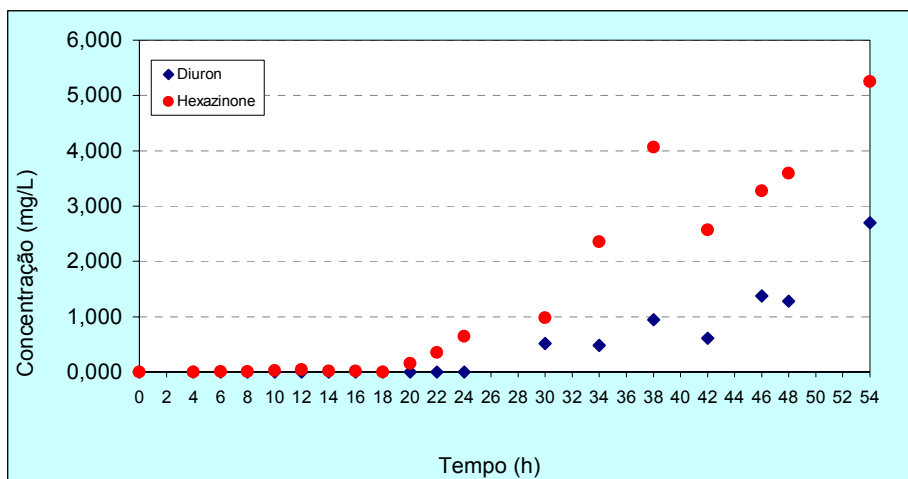


Gráfico 9: Ensaio 8 – Solução produto comercial, concentração 50mg/l (Diuron 23,4mg/L e Hexazinona 6,6 mg/L) vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm, com carreira de duração de 54 horas

Os resultados do ensaio 8 demonstraram que o transpasse para o composto hexazinona aconteceu após 20 horas do início da carreira, enquanto para o herbicida Diuron o transpasse foi observado 10 horas depois, ou seja 30 horas do início do ensaio. A diferença entre o transpasse dos herbicidas já era esperada com base nos resultados de Kf, apresentados no estudo de adsorção dos carvões ativados.

Ensaio 9 – Remoção produto comercial pré-oxidado com cloro

O ensaio 9 de pré-oxidação da solução do produto comercial seguido de adsorção em CAG, foi realizado com valor da demanda de cloro para água de estudo de 0,3 mg/l, e o residual de cloro na entrada da coluna de CAG de 0,1 mg/l.

Apresentação da curva de breakpoint da pré-oxidação com cloro está demonstrada no gráfico 10.

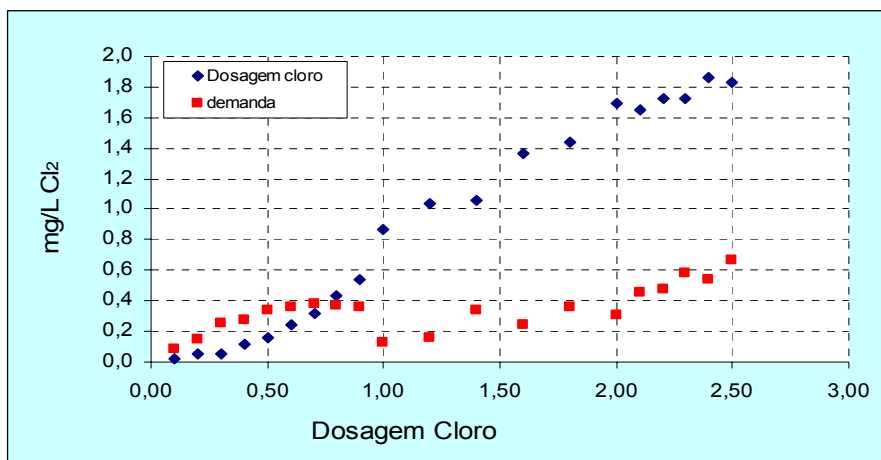


Gráfico 10: Valores de dosagem e demanda do pré-oxidante cloro.

Os gráficos 11 e 12 apresentam comparação dos valores de concentração residual dos herbicidas do produto comercial, nos ensaios de adsorção e pré-oxidação seguida de adsorção para hexazinona e diuron respectivamente.

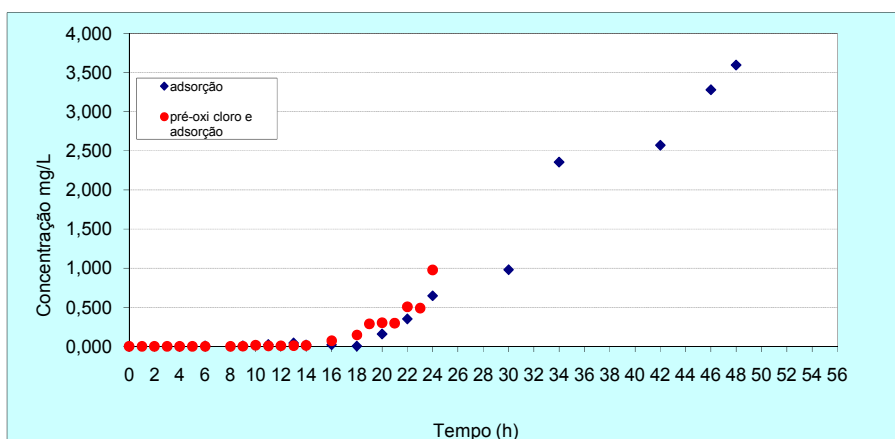


Gráfico 11: Ensaio 9 – Solução produto comercial, concentração 50mg/l (Diuron 23,4 mg/L e Hexazinona 6,6 mg/L) vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm, com carreira de duração de 24 horas

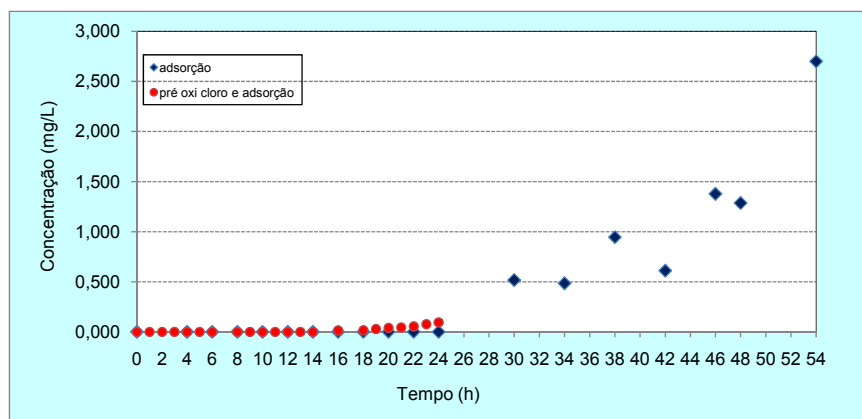


Gráfico 12: Ensaio 9 – Solução produto comercial, concentração 50mg/l (Diuron 23,4mg/L e Hexazinona 6,6 mg/L) vazão 2 L/h e coluna de CAG 20 cm, com carreira de duração de 24 horas

No ensaio 8 as amostras foram coletadas durante 54 horas, armazenadas e analisadas posteriormente em cromatografia a gás com detetor de nitrogênio e fósforo, enquanto que no ensaio 9 as amostras foram coletadas e analisadas em tempo real, o que permitiu visualizar o transpasse e finalizar o ensaio com duração da carreira de 24 horas.

O transpasse para hexazinona e diuron ocorreu em menor tempo no ensaio da água de estudo pré-oxidada. Para hexazinona esta variação foi de 20 horas no ensaio 8 e 14 horas no ensaio 9, enquanto que para diuron a redução do tempo de transpasse foi de 30 horas no ensaio 8 para 16 horas no ensaio 9.

A pré-oxidação da água de estudo com cloro indica uma quebra nas ligações moleculares dos herbicidas com possível formação de subprodutos, foram identificados traços de clorofórmio.

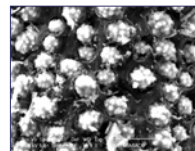
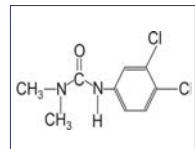
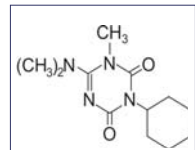
Na Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de remoção do produto comercial em solução de 50mg/l (ensaio 4), e dos ensaios de solução Diuron (ensaio 5) e solução Hexazinona (ensaio 6), separadamente, com uma carreira de duração de 12 horas, altura da coluna de 20 cm e vazão de 2 l/h, para os parâmetros de cor e turbidez.

Tabela 11 – Resultados comparativos dos parâmetros de cor e turbidez, nos ensaios 4, 5 e 6.

	Ensaio 4 Prod. Comercial	Ensaio 5 Sol. Diuron	Ensaio 6 Sol. Hexazinona
<i>Cor (uH)</i>	21	< 1	< 1
<i>Turbidez (uT)</i>	2,81	0,35	0,31

Os resultados de cor, turbidez dos ensaios 5 e 6 não apresentaram alterações significativas, porém quando comparamos com os valores encontrados em amostras de água de estudo do ensaio 4 verificamos um aumento nos parâmetros de cor e turbidez, provavelmente devido a carga inorgânica presente no produto comercial.

Os resultados de pH, da amostra bruta e da água de estudo apresentaram um aumento de 6,0 - 7,0 para 9,5 – 9,9, justificado pelo caráter básico da solução do produto comercial (pH = 9,6).



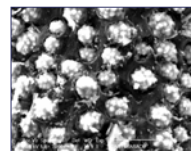
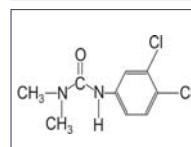
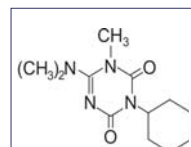
CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

- Os valores encontrados no monitoramento dos poços para os herbicidas diuron e hezaxinona, são considerados traços quando comparados aos valores estabelecidos pelos países: Estados Unidos, Nova Zelândia, Austrália e Canadá.
- O método de cromatografia a gás com detetor de nitrogênio e fósforo mostrou-se eficiente na avaliação de remoção dos herbicidas Diuron e Hexazinona, através de adsorção em coluna de carvão ativado granular precedido ou não de pré-oxidação com cloro
- Nos ensaios preliminares foi possível avaliar a influência dos ingredientes inertes, que constituem 40% da massa total do produto comercial, na remoção dos princípios ativos Diuron e Hexazinona, e dos resultados de cor e turbidez com produto comercial e solução dos herbicidas.
- O carvão ativado estudado (CAG Babaçú) apresentou maior afinidade de adsorção para o diuron, quando comparado com o tempo de transpasse da hexazinona.
- A pré-oxidação da água de estudo com cloro, provocou quebra das ligações moleculares dos princípios ativos diuron e hexazinona, com provável formação de subprodutos e conseqüente diminuição da duração da carreira da coluna de carvão ativado granular.

7. Recomendações

- Avaliar a remoção de diuron e hexazinona, com diferentes pré-oxidantes
- Identificar a presença de subprodutos formados na pré-oxidação dos compostos
- Quantificar os subprodutos formados na pré-oxidação dos compostos



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF (1998). Standard Methods for the Examination of water and Wastewater 19th edition, Washington, USA

ARMAS, E. D. Biogeodinâmica de herbicidas utilizados em cana de açúcar (*Saccharum spp.*) na sub-bacia do rio Corumbataí. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (2006)

BORGHETTI, N.R.B., BORGHETTI, J.R., FILHO, E.F.R. (2004). Aquífero Guarani – A verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba 2004 - Maxigráfica

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Agricultura Decreto 4.074. 04 de janeiro de 2002, Lei 7802/1989, Brasília, Brasil

BRASIL, Leis Decretos, etc. Ministério da Saúde. Portaria 518/GM. 25 de março de 2004, Brasília, Brasil

CERDEIRA, A. L. *et al.* (2005). Efeito de sistemas de cultivo com cana-de-açúcar sobre a Lixiviação dos Herbicidas do Grupo das Triazinas em Região de Recarga do Aquífero Guarani. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento – EMBRAPA, Jaguariúna, SP.

CORBI, J. J. Diagnóstico Ambiental de Metais e Organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar (Estado de São Paulo, Brasil). Química Nova, Vol. 29, No. 1, 61-65, 2006.

DAAE – Portal Departamento Autônomo de Água e Esgotos www.daaeararaquara.com.br, acesso em junho 2006.

DAERP – Portal Departamento de Água e Esgotos de Ribeirão Preto – S.P. www.ribeiraopreto.sp.gov.br/daerp, acesso em junho 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. Técnicas de tratamento de água para abastecimento, vol I e II, Rima São Carlos SP 2006.

DuPont Brasil Produtos Agrícolas www.dupont.com.br, acesso em agosto 2006.

EMBRAPA – Portal Embrapa www.embrapa.br/meioambiente , acesso em maio 2006.

EL-DIB, M.A. and ALY, O.A. Removal of phenylamide pesticides from drinking water. II. Adsorption on powdered carbon. Water Res., 11: 617 (1977).

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N.; GOMES, M. A. F.; SANTOS, G. L. Método para a determinação de hexazinona e tebutiuron em água,. Embrapa Meio Ambiente, Química Nova, vol. 28, n. 3. São Paulo May/June 2005.

FIESP, SESI, SENAI, IRS – Orientação para a utilização de águas subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005 p. 16

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI, V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. – Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra – Pesquisa Agropecuária Brasileira, Volume 37, número 5, p. 659-667, maio 2002

GOMES, M. A. P. F., SPADOTTO, C., LANCHOTTE, V. L. (2001). Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do córrego Espreado, Ribeirão Preto-SP. Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba , v. 11, p. 65-76, jan./dez. 2001.

HAMILTON, D.J. et al – Regulatory limits for pesticides in water (IUPAC Technical Report) – Pure and Applied Chemistry, 2003, vol 75, number 8, pp 1123-1155

HEINEN, C.; BRINCKMANN, W. E.; BRINCKMANN, C. A. Aquífero Guarani – Núcleo de Pesquisa e Extensão em Gerenciamento de Recursos Hídricos da Universidade de Santa Cruz do Sul –Fevereiro 2001.

IBGE – Portal Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística www.ibge.gov.br/censodemograficos , acesso em julho 2006.

IEA – Portal instituto de Economia Agrícola www.iea.sp.gov.br/bancodedados , acesso em agosto 2006.

JACOMINI, A. E. (2006). Estudo da Presença de Herbicida Ametrina em águas, sedimentos e moluscos, nas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. Tese de doutorado Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto SP.

KURODA, E. K. e DI BERNARDO, L. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

LANÇAS, F. M. Extração em Fase Sólida (SPE), - São Carlos: RiMa, 2004. 96p.

LANÇAS, F. M. Monitoramento de Hexazinone e Diuron em águas de superfície (rios) em regiões canavieiras do Estado de São Paulo, relatório Dupont 2003.

LANÇAS, F.M. Validação de métodos cromatográficos de análise. – São Carlos: RiMa, 2004.

MONTEIRO, R. T. R., et al. Uso de Agrotóxicos em Cana-de Açúcar na Bacia do Rio Corumbataí e o Risco de poluição Hídrica. Química Nova. V. 28, Nº 6, São Paulo, Nov/Dez.: 2005.

MOREIRA, A. S. (2001). Avaliação da Influência da agricultura na presença de metais pesados nas águas do baixo Rio Pardo. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo – USP. 103p. São Carlos.

MORITA, S.; YANO, M.; SHIOZAKI, H. (1997). CYP1A1, CYP2E1 and GSTM1 polymorphisms are not associated with susceptibility to squamous-cell carcinoma of the esophagus. Int. J. cancer. V. 71, 1997, p. 192-195.

NAJM, I. N. *et al.* (1991). Using powdered activated carbon: a critical review. Journal American Water Works Association. v. 83, p. 65-76, 1991.

PASCHOALATO, C.F.P.R. – Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós cloração na forma de sub-produtos orgânicos halogenados em água contendo substâncias húmicas – Tese Doutorado Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos 2005 p. 24-25

PASCHOALATO, C.F.P.R.; WIECHETECK, G.K.; FERREIRA, J.F.; TRIMAILOVAS, M.; DI BERNARDO, L. – Avaliação do dióxido de cloro como pré-oxidante alternativo ao cloro aplicado em água contendo substâncias húmicas – Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005

PECCI, R.F,- Desenvolvimento de instalação de filtração com carvão ativado impregnado com prata para a melhoria da qualidade da água de consumo humano. Tese Doutorado Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos 2000.

PESSOA, M. C. P. Y., *et al.* (2003) Identificação de áreas de exposição ao risco de contaminação de águas subterrâneas pelos herbicidas atrazina, diuron e tebuthiuron. Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p. 111-122, jan./dez. 2003.

PETRIE, A.J. *et al.* (1991). The effectiveness of water treatment process for removal of herbicides. The science of the Total environment. v. 117, n.1, p. 80-100.

PIZA, A.V.T. – Estudo da capacidade de adsorção dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental – Universidade de Ribeirão Preto, Centro de Ciências Exatas Naturais e Tecnológicas, 2008.

REBOUÇAS, A. C. Aquífero Guarani: características gerais e potenciais. Nota técnica da Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2000. 16p.

RISSATO, S.R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G.P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). Química Nova, vol. 27, no.5 São Paulo Sept./Oct. 2004.

RITTMANN, D.D.; Tarquin, A. – Manual de Treinamento Dióxido de Cloro, preparado para Eka Chemicals – Impacto da mistura de cloro com dióxido de cloro nos THM's em água potável - 2002, p. 4 – 7

SÃO PAULO. Conselho Estadual de recursos hídricos. Plano estadual de recursos hídricos. São Paulo: CRH/CORHI – GTP, 1990 p.137

SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo www.ambiente.sp.gov.br , acesso em agosto 2006.

SIMPSON, G.D.; MOLEIRO, R.F.; LAXTON, G.D.; CLEMENTS W.R. - Manual de Treinamento Dióxido de Cloro, preparado para Eka Chemicals – Um foco em dióxido de cloro: o biocida ideal – 2002

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z.; SÁFADI, R. S.; FONTES, A. F. A. Toxicidade do Herbicida Diuron em ambiente aquático, 2004.

UNICA (2006), Portal Única, União da Agroindústria Canavieira de São Paulo. www.portalunica.com.br, acesso em 10 de abril de 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extracion and gas chromatografhy with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 552.2 Determination of haloacetic acids and dalapon in, in drinking water by liquid-liquid extracion, derivatization and gas chromatografhy with electron-capture detection. CD-ROM Revisão 1. Set.1995, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1995). Method 507 Determination of Nitrogen and Phosphorus containing Pesticide In: Water By Gas Chromatografhy with a Nitrogen-phosphorus Detector. CD-ROM Revisão 2.1. Set.1995, Ohio, USA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guindance Manual. Washington, EPA 5-1april.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. Diuron health advisory. Office of Drinking Water (1987).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. Draft final list of recommendations for chemicals in the National Survey for Pesticides in Groundwater. Chem. Regul. Rep., 9(34): 988 (1985).

VAZZOLER, H. – Estudo da adsorção de pesticida Atrazina em diferentes águas utilizando como adsorvente o carvão ativado. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Espírito Santo, Escola de Ciências em Engenharia Ambiental 2005.

YOUNG, T.M. – NDMA Formation during chlorination and chloramination of aqueous Diuron solutions – University of California – Department of Civil and Environmental Engineering, 2008

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)