

UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO - UNAERP

Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental

USO DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO PARA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA SUPERFICIAL

Ricardo de Jesus Ribeiro Faleiros

Ribeirão Preto

2008

Ricardo de Jesus Ribeiro Faleiros

USO DE CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO PARA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS DIURON E HEXAZINONA DE ÁGUA SUPERFICIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade
de Ribeirão Preto, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Angela Di Bernardo Dantas

RIBEIRÃO PRETO

2008

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

- Universidade de Ribeirão Preto -

F178u Faleiros, Ricardo de Jesus Ribeiro, 1974 -
Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas
diuron e hexazinona de água superficial. / Ricardo de Jesus Ribeiro
Faleiros. - - Ribeirão Preto, 2008.

101f: il color.

Orientador (a): Profa. Dra. Angela Di Bernardo Dantas.

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

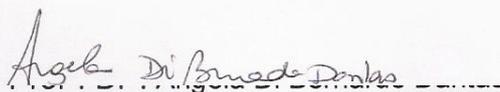
RICARDO DE JESUS RIBEIRO FALEIROS

Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial

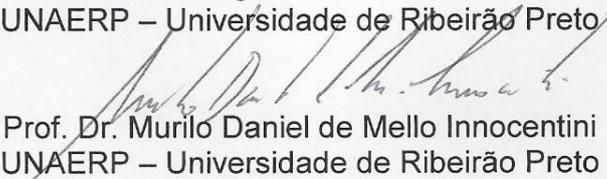
Dissertação de Mestrado
POS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
Ambiental da Universidade de
Ribeirão Preto para obtenção do
título de Mestre em Tecnologia
Ambiental

Aprovada em maio de 2008

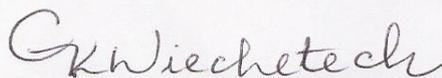
BANCA EXAMINADORA



UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto



Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini
UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto



Prof.ª Dr.ª Giovana Kátie Wiecheteck
UEPG - Universidade Estadual de Ponta Grossa

Ribeirão Preto
2008

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dr^ª. Angela Di Bernardo Dantas pelos ensinamentos e pela orientação.

À Fabricia Helena Santello pelo apoio, auxílio, companheirismo, carinho e por estar ao meu lado em todos os momentos.

A minha família pelo apoio em todos os momentos.

À Prof^ª. Dr^ª. Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato pelos ensinamentos e por toda a contribuição durante a realização dessa pesquisa.

Aos professores do programa de pós-graduação stricto sensu em tecnologia ambiental por todo o conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Luiz Di Bernardo pela grande ajuda para o desenvolvimento desse projeto.

Aos colegas e amigos do curso de mestrado (Ivo, Idivaldo, Rafael, Tatiane, Renata, Bianca, Ana Vera e Daniel) pelo companheirismo e colaboração.

Ao Paulo Voltan pela grande ajuda na realização desse trabalho.

À Cecília Maria Zanfer pela dedicação e presteza sempre que solicitada.

Aos estagiários do Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto (Thais, José Renato, Bruno, Dauany, Aline, Renan e Mônica).

Aos grandes amigos Wilson Flaviano Osti de Mello e Nilton César Desie pelo apoio e grande ajuda para as coletas de água no Rio Pardo.

Aos funcionários da Diretoria de Ensino de Barretos (Prof. Nelson Carlos Antures, Prof^ª. Maria Eunice Balbo e Prof^ª. Sandra Sueli Castro Lacerda) pela grande ajuda que me deram.

Ao Governo do Estado de São Paulo pela criação do programa Bolsa Mestrado que me proporcionou auxílio financeiro sem o qual ficaria difícil concretizar essa importante etapa de crescimento profissional e pessoal.

"Se eu pudesse deixar algum presente à você, deixaria aceso o sentimento de amar a vida dos seres humanos. A consciência de aprender tudo o que foi ensinado pelo tempo a fora. Lembraria os erros que foram cometidos para que não mais se repetissem. A capacidade de escolher novos rumos. Deixaria para você, se pudesse, o respeito aquilo que é indispensável. Além do pão, o trabalho. Além do trabalho, a ação. E, quando tudo mais faltasse, um segredo: o de buscar no interior de si mesmo a resposta e a força para encontrar a saída."

Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS.....	iv
	LISTA DE TABELAS.....	vii
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
	LISTA DE SÍMBOLOS.....	xi
	RESUMO.....	xii
	ABSTRACT.....	xiii
1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	3
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	4
3.1.	RIO PARDO.....	4
3.1.1.	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 4 – Pardo.....	4
3.1.2.	Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 12 – Baixo Pardo–Grande	8
3.1.3.	Enquadramento do Rio Pardo Segundo a Legislação Estadual e Federal.....	12
3.2.	PESTICIDAS.....	13
3.2.1.	Histórico.....	15
3.2.2.	Herbicidas.....	16
3.2.2.1.	Histórico.....	17
3.2.2.2.	Herbicidas e Meio Ambiente.....	18
3.2.2.3.	Herbicidas e Produção de Cana-de-açúcar.....	20
3.2.2.4	Classificação Toxicológica	22
3.2.2.4.1.	Hexazinona	23
3.2.2.4.2.	Diuron	24
3.3.	TRATAMENTO DE ÁGUA.....	27

3.3.1.	Tecnologias de Tratamento.....	27
3.3.2.	Coagulação.....	28
3.4.	CARVÃO ATIVADO.....	32
3.4.1.	Características Físicas do Carvão Ativado.....	33
3.4.2.	Características Adsorptivas do Carvão Ativado.....	35
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1.	Equipamento e Produtos Químicos.....	41
4.2.	Levantamento de Dados de Qualidade da Água do Rio Pardo nas Diferentes Épocas do Ano.....	45
4.3.	Procedimento para a Realização dos Ensaios de Bancada para Tratamento da Água de Estudo.....	47
4.3.1.	Preparação da Água de Estudo.....	47
4.3.2.	Diagramas de Coagulação - Série I.....	48
4.3.3.	Ensaio em Ciclo Completo (Coagulação, Floculação, Sedimentação e Filtração) – Série II.....	49
4.3.4.	Ensaio em Ciclo Completo sem CAP (Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-cloração) – Série III	50
4.3.5.	Ensaios de Adsorção em CAP – Série IV.....	51
4.3.6.	Ensaio para a Verificação das Condições de Coagulação com o uso do CAP – Série V.....	51
4.3.7.	Ensaio em Ciclo Completo com CAP (Adsorção em CAP, Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-Cloração) – Série VI.....	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54

5.1.	Levantamento de Dados da Qualidade da Água do Rio Pardo nas Diferentes Épocas do Ano.....	54
5.2.	Ensaio de Bancada para Tratamento da Água de Estudo.....	71
5.2.1.	Caracterização da Água de Estudo.....	71
5.2.2.	Resultados dos ensaios para otimização de dosagens e construção dos diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio (Série I).....	72
5.2.3.	Ensaio para verificação dos pontos do diagrama (Série II).....	78
5.2.4.	Ensaio em Ciclo Completo sem o uso de CAP (Série III).....	80
5.2.5.	Ensaio de Adsorção em CAP (Série IV).....	83
5.2.6.	Ensaio para a Verificação das Condições de Coagulação com o uso do CAP (Série V).....	85
5.2.7.	Ensaio em Ciclo Completo com CAP (Série VI).....	88
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	94
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Mapa esquemático desta UGRHI contendo os seus principais corpos de água e municípios, bem como a localização dos pontos de amostragem (CETESB, 2006).....	5
Figura 3.2	Intensidade e freqüência das chuvas mensais e anuais (CETESB, 2006).....	8
Figura 3.3	Mapa esquemático desta UGRHI contendo os seus principais corpos de água e municípios, bem como a localização dos pontos de amostragem (CETESB, 2006).....	9
Figura 3.4	Intensidade e freqüência das chuvas mensais e anuais (CETESB, 2006).....	11
Figura 3.5	Participação percentual das classes na quantidade vendida de defensivos agrícolas, em produto comercial no Estado de São Paulo em 2005 (Instituto de Economia Agrícola, 2006).....	17
Figura 3.6	Movimento dos pesticidas no ecossistema (VEIGA et al., 2006).....	18
Figura 3.7	Diagramas da distribuição dos herbicidas pelos vários compartimentos ambientais estudados na cultura da cana-de-açúcar, após a aplicação do Modelo de Mackay (1991) (SILVA, 2004).....	21
Figura 3.8	Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).....	34
Figura 4.1	Fluxograma dos procedimentos realizados durante a pesquisa.....	40
Figura 4.2	Espectrofotômetro (HACH – DR 2000).....	41
Figura 4.3	Espectrofotômetro (HACH – DR 2500).....	41
Figura 4.4	Potenciômetro (ORION – 230 A).....	41
Figura 4.5	Turbidímetro (HACH – 2100 P).....	41
Figura 4.6	Potenciômetro (ANALION – PM 600).....	42
Figura 4.7	Condutivímetro (DIGIMED).....	42
Figura 4.8	Espectrofotômetro CARY (UV Visible).....	42
Figura 4.9	Espectrofotômetro de Absorção Atômica (PERKIN ELMER – A Analyst 700).....	42
Figura 4.10	Cromatógrafo Gasoso VARIAN (CP-3800).....	42
Figura 4.11	Cromatógrafo Gasoso VARIAN (STAR 3600 CX).....	42
Figura 4.12	Jarteste (NOVA ÉTICA).....	43

Figura 4.13	Milli-Q MILLIPORE (ACADEMIC).....	43
Figura 4.14	Ponto de coleta de amostras para caracterização da água do Rio Pardo (Imagem de satélite – Carta: SF-22-X-B-III-3-SO, articulação compatível com a escala 1:25.000-IBGE, adaptado de MIRANDA & COUTINHO, 2004).....	46
Figura 5.1	Resultados das análises de pH realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	58
Figura 5.2	Resultados das análises de condutividade realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	59
Figura 5.3	Resultados das análises de cor aparente e cor real realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	60
Figura 5.4	Resultados das análises de turbidez realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	61
Figura 5.5	Resultados das análises de alcalinidade realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	62
Figura 5.6	Resultados das análises de absorbância na região UV-254 nm realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	63
Figura 5.7	Resultados das análises de oxigênio dissolvido realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	64
Figura 5.8	Resultados das análises de sólidos totais dissolvidos realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	65
Figura 5.9	Resultados das análises de ferro dissolvido realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	66
Figura 5.10	Resultados das análises de manganês dissolvido realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	67
Figura 5.11	Resultados das análises de coliformes totais e coliformes fecais realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.....	69

Figura 5.12	Resultados das análises dos herbicidas diuron e hexazinona realizadas em amostras de água do Rio Pardo de janeiro a dezembro de 2007.....	70
Figura 5.13	Foto de um dos ensaios realizados para a otimização de dosagens de coagulante/alcalinizante e construção dos diagramas de coagulação para o coagulante sulfato de alumínio.....	72
Figura 5.14	Diagrama de coagulação com a turbidez remanescente (uT) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação ($Vs1=3,0$ cm/min)..	74
Figura 5.15	Diagrama de coagulação com a turbidez remanescente (uT) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação ($Vs2 = 1,5$ cm/min).....	75
Figura 5.16	Diagrama de coagulação com a cor aparente remanescente (uT) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação ($Vs1=3,0$ cm/min).....	76
Figura 5.17	Diagrama com valores de cor remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a velocidade de sedimentação 2 ($Vs1=1,5$ cm/min).....	77
Figura 5.18	Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação e filtração – Valores de Abs 254 nm, Diuron, Hexazinona e COT da água filtrada.....	79
Figura 5.19	Foto do ensaio em ciclo completo sem o uso de CAP.....	80
Figura 5.20	Foto de um ensaio de adsorção em CAP.....	83
Figura 5.21	Concentrações remanescentes dos herbicidas diuron e hexazinona frente a diferentes dosagens de CAP.....	84
Figura 5.22	Foto do ensaio para verificação das condições de coagulação com o uso do CAP.....	86
Figura 5.23	Residuais dos herbicidas, COT e absorvância de amostras de água filtrada.....	88
Figura 5.24	Foto do ensaio em ciclo completo com CAP.....	89
Figura 5.25	Concentrações de diuron e hexazinona em escala logarítmica durante as etapas do ensaio.....	92
Figura 5.26	Comparação do comportamento dos residuais dos herbicidas com COT e absorvância a 254 nm.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Resultados mensais e média anual do IAP (Índice de qualidade das águas para fins de abastecimento público). Fonte: CETESB (2006).....	6
Tabela 3.2	Resultados mensais e média anual do IQA (Índice de qualidade das águas). Fonte: CETESB (2006).....	6
Tabela 3.3	Carga orgânica poluidora de origem doméstica. Fonte: CETESB (2006).	7
Tabela 3.4	Resultados mensais e média anual do IAP. Fonte: CETESB (2006).....	10
Tabela 3.5	Resultados mensais e média anual do IQA. Fonte: CETESB (2006).....	10
Tabela 3.6	Carga orgânica poluidora de origem doméstica. Fonte: CETESB (2006).	11
Tabela 3.7	Classes de pesticidas e seus principais alvos. Fonte: BAIRD (2002).....	13
Tabela 3.8	Propriedades físico-químicas dos herbicidas hexazinona e diuron. Fonte: LAVORENTI & LANÇAS (2003).....	22
Tabela 3.9	Tabela 3.9: Comparação de normas para qualidade da água potável para níveis máximos do herbicida diuron (West Coast Environmental Law, 2001; HAMILTON et al., 2003; Drinking-Water Standards for New Zeland, 2000).....	26
Tabela 3.10	Locais de aplicação da suspensão de CAP. Fonte: DI BERNARDO & DANTAS (2005).....	37
Tabela 4.1	Tabela 4.1: Caracterização do CAP utilizado no pré-tratamento dessa pesquisa (PIZA, 2008).....	44
Tabela 4.2	Parâmetros, unidades, metodologias e limites de quantificação dos métodos (LDM) utilizados no monitoramento da água do Rio Pardo.....	45
Tabela 5.1	Resultados obtidos nas análises realizadas em amostras de água coletadas no Rio Pardo entre 25/01/2007 e 05/04/2007.....	55
Tabela 5.2	Resultados obtidos nas análises realizadas em amostras de água coletadas no Rio Pardo entre 12/04/2007 e 21/06/2007.....	56
Tabela 5.3	Resultados obtidos nas análises realizadas em amostras de água coletadas no Rio Pardo entre 05/07/2007 e 06/12/2007.....	57
Tabela 5.4	Resultados das análises realizadas na água de estudo para sua caracterização.....	71
Tabela 5.5	Dados e resultados dos ensaios realizados com o coagulante sulfato de alumínio.....	73

Tabela 5.6	Dados para comparação dos pontos escolhidos nos diagramas de coagulação.....	78
Tabela 5.7	Dosagens de coagulante e o pH de coagulação e resultados obtidos para os três pontos escolhidos do diagrama.....	78
Tabela 5.8	Dados e resultados do ensaio de ciclo completo sem CAP.....	81
Tabela 5.9	Resultados obtidos em ensaios para verificar a adsorção em dosagens diferentes de CAP.....	84
Tabela 5.10	Dosagens de produtos químicos utilizados na água e pH de coagulação...	86
Tabela 5.11	Dados e resultados do ensaio de ciclo completo com o uso de CAP.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAG	- Carvão ativado granular
CAP	- Carvão ativado pulverizado
CETESB	- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CLEAMS	- Groundwater Loading Effects of Agricultural Management Systems
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	- Carbono orgânico total
CREAMS	- Chemicals, Runoff and Erosion from Agricultural Management Systems
DAE	- Departamento de Água e Esgoto
DAERP	- Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto
DDT	- p-diclorodifeniltricloroetano
DL ₅₀	- Dose letal 50
EPA	- Environment Protection Agency
ETA	- Estação de tratamento de água
ETE	- Estação de tratamento de esgoto
EUA	- Estados Unidos da América
FIME	- Filtração em múltiplas etapas
FLA	- Filtro de areia
GUS	- Groundwater Ubiquity Score
HCB	- Hexaclorobenzeno
IAP	- Índice de qualidade das águas para fins de abastecimento público
IQA	- Índice de qualidade das águas
IUPAC	- União Internacional de Química Pura e Aplicada
LDM	- Limites de detecção dos métodos

MEA	- Massa específica aparente
NDMA	- n-nitrosodimelilamina
OD	- Oxigênio dissolvido
OMS	- Organização Mundial de Saúde
P.A.	- Pureza analítica
PCB	- Bifenilos policlorados
SABESP	- Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SAAE	- Serviço Autônomo de Água e Esgoto
SP	- São Paulo
THM	- Trihalometanos
UGRHI	- Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos
UNICA	- União da Agroindústria Canavieira de São Paulo
USP	- Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

- Gf - Gradiente de velocidade médio na floculação (s^{-1})
- Gmr - Gradiente de velocidade médio na mistura rápida
- H - Constante da Lei de Henry a 25°C
- Koc - Coeficiente de participação em relação ao carbono orgânico do solo
- K_{ow} - Coeficiente de partição octanol-água
- P - Pressão de vapor
- pH - Potencial hidrogeniônico
- pK_a - Constante de ionização ácida
- Tad - Tempo de adsorção
- Tf - Tempo de floculação
- Tmr - Tempo de mistura rápida
- u - Unidade de massa atômica
- uH - Unidade de Hazen
- uT - Unidade de turbidez
- Vs - Velocidade de sedimentação

RESUMO

FALEIROS, R. J. R. (2008) Uso de Carvão Ativado Pulverizado na Remoção dos Herbicidas Diuron e Hexazinona de Água Superficial. Ribeirão Preto, 2008. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto.

O Rio Pardo, principal manancial da região nordeste do estado de São Paulo, passa pelo maior pólo sucro-alcooleiro do mundo, ficando vulnerável a pesticidas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar, como o diuron e a hexazinona. Nessa pesquisa, foi feito monitoramento da água desse manancial, sendo que em algumas análises foram detectados os dois herbicidas supracitados em pequenas quantidades. Visando a solução de possíveis problemas futuros relacionados à contaminação com esses microcontaminantes, foi realizado um estudo de tratabilidade em jarreste e filtros de laboratório de areia, envolvendo a adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) e o tratamento em ciclo completo (coagulação, floculação, sedimentação, filtração e pós-cloração). A água de estudo foi preparada com características semelhantes as do Rio Pardo na época de chuvas e contaminada com 50 mg/L de um produto comercial composto de diuron e de hexazinona. Os resultados indicaram que o tratamento em ciclo completo não foi eficiente para a remoção dos herbicidas. Já o tratamento em ciclo completo precedido da adsorção em CAP removeu os herbicidas eficientemente (eficiência de 99,56% para diuron e 98,86% para hexazinona) e os residuais na água tratada resultaram abaixo dos limites máximos permitidos por normas internacionais, uma vez que estes compostos não são mencionados no padrão de potabilidade vigente no Brasil (Portaria 518, 2004).

Palavras-chave: Rio Pardo, diuron, hexazinona, carvão ativado pulverizado (CAP), adsorção, coagulação, tratamento de água

ABSTRACT

FALEIROS, R. J. R. (2008) Use of Powdered Activated Carbon to Remove the Herbicides Diuron and Hexazinone from Surface Water. Ribeirão Preto, 2008. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto.

The Pardo River, the main source of surface water in the northeastern region of the state of São Paulo, flows through the world's largest sugar and alcohol production pole, which causes it to become polluted with pesticides such as diuron and hexazinone that are used in the cultivation of sugarcane. In this study, the waters of the Pardo River were monitored and analyzed, revealing the presence of small amounts of the two aforementioned herbicides. Aiming to solve future potential problems related to contamination by these microcontaminants, a treatability study was conducted using the jar test and sand filters, involving adsorption on powdered activated carbon (PAC) and conventional treatment (coagulation, flocculation, sedimentation, filtration and disinfection with chlorine). The water for the study was prepared with properties similar to those of the Pardo River during the rainy season, contaminated with 50 mg/L of a commercial product composed of diuron and hexazinone. The results indicated that conventional treatment did not effectively remove the herbicides. However, the conventional treatment preceded by PAC adsorption was efficient in removing the herbicides (efficiency of 99,56% for diuron and 98,86% for hexazinone). The trace amounts remaining in the treated water were below the maximum levels established by international standards, since these compounds are not mentioned in Brazil's official standards for drinking water (Regulation No. 518, 2004).

Keywords: Pardo River, diuron, hexazinone, powdered activated carbon (PAC), adsorption, coagulation, water treatment.

1. INTRODUÇÃO

A água ocupa aproximadamente 75% da superfície terrestre, onde 97% encontra-se nos mares, oceanos e lagos de água salgada, 1,8% apresenta-se na forma de gelo, 0,92% nos lençóis subterrâneos, 0,02% em lagos e rios e 0,001% na forma vapor d'água. Apenas ínfima parte correspondente a 0,94% (água subterrânea, lagos e rios) é utilizada para o consumo humano.

Em todo o mundo são realizadas pesquisas que apontam a presença de vários contaminantes nas águas superficiais, como, microorganismos patogênicos, pesticidas, hormônios, cianotoxinas, metais pesados e outros.

O nordeste do Estado de São Paulo tem como um dos principais mananciais o Rio Pardo, que nasce no estado de Minas Gerais, e percorre aproximadamente 100 km em terras mineiras. No estado de São Paulo, o Rio Pardo percorre aproximadamente 450 km, passando pela região de Ribeirão Preto, considerada o maior pólo sucro-alcooleiro do mundo. Segundo a União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA, 2008), a produção brasileira de álcool na safra 2007/2008 foi de 20,3 bilhões de litros, e a previsão é de um aumento de 19% para a safra de 2008/2009, devido à crescente demanda voltada ao abastecimento do mercado interno e externo, principalmente para os Estados Unidos e Europa (previsão de 27% de aumento nas exportações).

As plantações de cana-de-açúcar necessitam de grandes quantidades de herbicidas, como ametrina, tebutiuron, diuron e hexazinona. PASCHOAL (1979) afirmou que as águas superficiais são as que contêm a maior fração de pesticidas, os quais são trazidos pelas enxurradas, pela deriva dos produtos aplicados e por meio de despejos industriais. A distribuição ocorre em diversos espaços geográficos, onde a preservação do ambiente aquático depende de práticas adequadas. JACOMINI (2006) realizou pesquisa em bacias hidrográficas localizadas no nordeste do Estado de São Paulo (Pardo, Baixo Pardo-Grande, Mogi-Guaçu e Sapucaí/Grande) e constatou

a presença do herbicida ametrina em amostras de água, sedimentos e moluscos bivalves, principalmente no Pardo.

Atualmente, um dos herbicidas mais utilizados nas plantações de cana-de-açúcar é um produto comercial composto pelos herbicidas diuron e hexazinona. O herbicida diuron tem sido encontrado nas águas de abastecimento em vários lugares do mundo (EUA, França, Alemanha etc.), causando uma grande preocupação dos órgãos de saúde e ambientais.

No município de Barretos, localizado no nordeste do estado de São Paulo, existe um grande interesse em captar a água do Rio Pardo para o abastecimento público. Importantes municípios, como Ribeirão Preto, podem futuramente passar a apresentar o mesmo interesse, uma vez que praticamente 100% de sua população (aproximadamente 540 mil habitantes) consome água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani, e a crescente demanda tem causado preocupação ao Departamento de Água e Esgoto do município (DAERP), pelo rebaixamento do nível estático e dinâmico do aquífero.

O tratamento em ciclo completo não é eficiente na remoção de pesticidas como apontam algumas pesquisas. Uma forma de eliminar esses microcontaminantes é através da utilização de carvão ativado na forma pulverizada ou granular. O carvão ativado pulverizado, apesar de não apresentar uma eficiência tão alta na remoção de pesticidas como o carvão ativado granular, possui a grande vantagem de poder ser utilizado em problemas sazonais de contaminação da água, não necessitando mudanças estruturais nas estações de tratamento.

Em função desse contexto, esta pesquisa buscou aprimorar técnicas financeiramente viáveis com a capacidade de remover os herbicidas diuron e hexazinona de água sintética com características similares às do Rio Pardo, com a preocupação de uma futura aplicação em águas de abastecimento.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse projeto foi a remoção dos herbicidas diuron e hexazinona da água de estudo preparada com características similares às do Rio Pardo utilizando adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) e tratamento em ciclo completo.

Os objetivos específicos dessa pesquisa foram:

- Monitoramento da qualidade da água do Rio Pardo no período de um ano, utilizando análises periódicas de alguns parâmetros importantes;
- Estudos de tratabilidade com água de estudo preparada com características semelhantes às do Rio Pardo na época de chuvas e contaminada com os herbicidas diuron e hexazinona:
 - Realização de ensaios em jarreste para construção de diagramas de coagulação do sulfato de alumínio para obter as condições de coagulação (dosagem de coagulante x pH de coagulação), no mecanismo de varredura, para remoção de turbidez e cor;
 - Realização de ensaios para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona da água de estudo utilizando-se a adsorção em carvão ativado pulverizado, coagulação, floculação, sedimentação, filtração em areia e pós-cloração;
 - Comparação dos resultados obtidos nos ensaios com e sem CAP na remoção dos herbicidas;
 - Realização de análises após a pós-cloração para verificar a formação de trihalometanos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo foram descritos e embasados cientificamente todos os tópicos discutidos no trabalho através do estudo da literatura.

3.1. RIO PARDO

O Rio Pardo nasce no município mineiro de Itapiúna, que em linguagem tupi-guarani significa “Nascentes das Águas Pardas”, de onde originou seu nome. Sua nascente situa-se na Serra do Servo numa altitude de 1.380 m, contraforte da Serra da Mantiqueira, percorrendo 100 km em terras mineiras, em região de topografia acidentada construída por rochas vulcânicas (nos municípios de Caldas, Botelhos, Bandeira do Sul e Poços de Caldas) formadas há 70 milhões de anos. Em terras paulistas percorre cerca de 450 km, desaguando no Rio Grande, no município de Colômbia, numa altitude de 425 m. Possui área de drenagem de 35.414 km², sendo que 17.400 km² pertencem ao seu principal afluente, o rio Mogi-Guaçu. A Bacia Hidrográfica do Rio Pardo abrange diretamente 39 cidades, sendo 9 em Minas Gerais e 30 em São Paulo (CETESB, 1994).

No Estado de São Paulo o Rio Pardo é dividido em duas Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (a Lei Estadual N.º 7.663, de dezembro de 1991, instituiu a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos dividiu o Estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHIs).

3.1.1. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 4 – PARDO

A UGRHI 4 situa-se na porção norte do Estado de São Paulo, sendo composta por 23 municípios; possui área de drenagem de aproximadamente 8.818 km², sendo constituída pelo Rio

Pardo, desde sua nascente até a foz do Rio Mogi-Guaçu, com 240 km de extensão. O uso do solo é urbano-industrial e agrícola. Existe uma expressiva presença de culturas temporárias como cana-de-açúcar (329.924 ha), além de pastagens (261.999 ha) e fruticultura (83.611 ha). A água é usada para abastecimento público e industrial, afastamento de efluentes domésticos e industriais e irrigação de plantações. Os principais tipos de indústrias presentes no perímetro da UGRHI 4 são de extração e refino de óleos vegetais, papel e celulose e usinas de açúcar e álcool. Na Figura 3.1 pode-se observar o mapa esquemático dessa UGRHI.

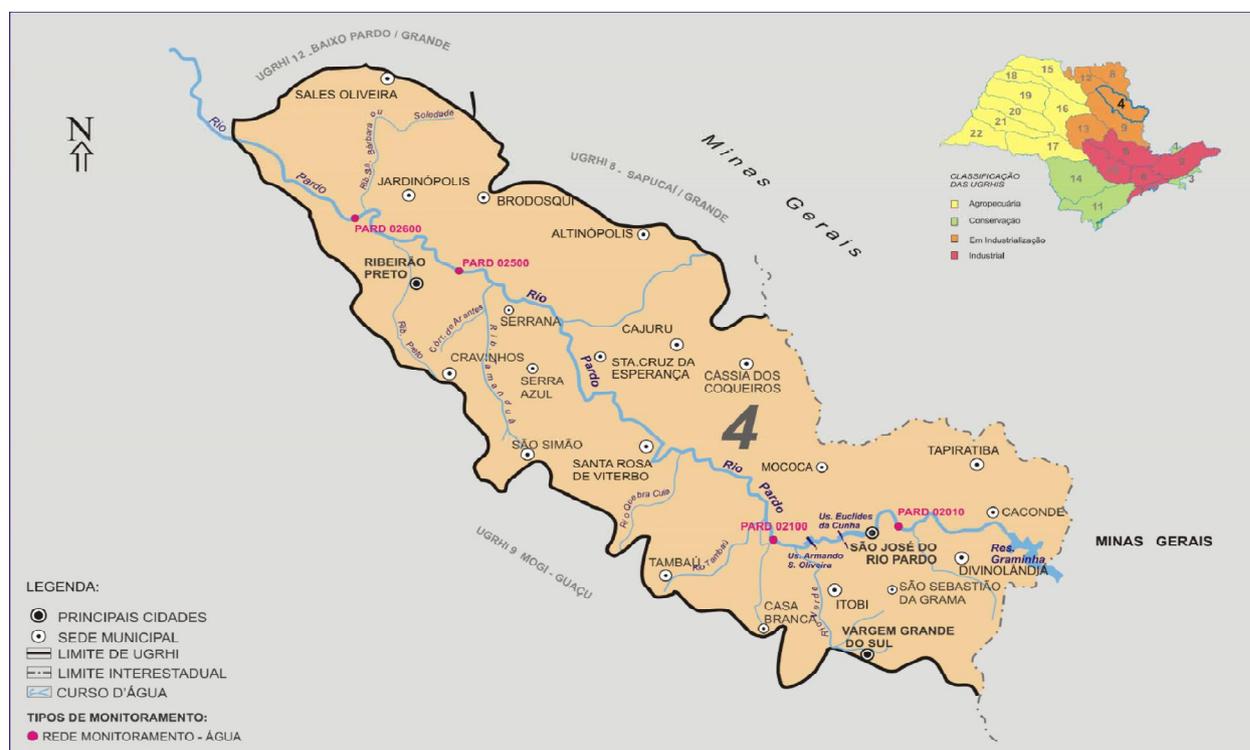


Figura 3.1: Mapa esquemático desta UGRHI 4 contendo os seus principais corpos de água e municípios, bem como a localização dos pontos de amostragem (CETESB, 2006).

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são mostrados os resultados do monitoramento da qualidade das águas do Rio Pardo (UGRHI 4 – Pardo) para fins de abastecimento público, realizado pela CETESB no ano de 2006 nos pontos de coleta que podem ser observados na Figura 3.1.

Tabela 3.1: Resultados mensais e média anual do IAP (Índice de qualidade das águas para fins de abastecimento público).

CÓDIGO DO PONTO	CORPO D'ÁGUA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
PARD 02010	Rio Pardo		45										77	61
PARD 02100	Rio Pardo		43				85						80	69
PARD 02500	Rio Pardo		52				72						64	63
PARD 02600	Rio Pardo		38				65						45	49

Classificação

Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima

Fonte: CETESB (2006)

Tabela 3.2: Resultados mensais e média anual do IQA (Índice de qualidade das águas).

CÓDIGO DO PONTO	CORPO D'ÁGUA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
PARD 02010	Rio Pardo		71		63		78		86		78		78	76
PARD 02100	Rio Pardo		77		66		85		87		75		80	78
PARD 02500	Rio Pardo		76		67		73		64		65		65	68
PARD 02600	Rio Pardo		73		59		66		62		57		45	61

Classificação

Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima

Fonte: CETESB (2006)

Segundo consta no relatório da CETESB, quase toda a extensão do Rio Pardo nesta UGRHI apresentou no ano de 2006 médias do IAP enquadrados na categoria boa, enquanto o trecho final (ponto PARDO 2600) foi considerado de qualidade regular. Este trecho situa-se à jusante do município de Ribeirão Preto, que embora trate 70 % do seu esgoto doméstico, ainda causa uma sensível piora nos níveis de oxigênio dissolvido e coliformes termotolerantes no rio.

Na Tabela 3.3 são mostrados os dados referentes à carga orgânica poluidora doméstica de todos os municípios pertencentes à UGRHI 4.

Tabela 3.3: Carga orgânica poluidora de origem doméstica.

Município	Concessão	População SEADE 2006		Atendimento %		Carga Poluidora (kg DBO/dia)	
		Total	Urbana	Coleta	Tratam.	Potencial	Remanesc.
Altinópolis	DAE	16.772	14.204	100	100	767	153
Brodowski	DAE	19.192	18.442	100	0	996	996
Caconde	DAE	19.330	13.355	83	0	721	721
Cajuru	Sabesp	22.298	20.220	99	100	1.092	227
Casa Branca	SAEE	27.586	22.902	100	0	1.237	1.237
Cássia dos Coqueiros	Sabesp	3.049	1.995	92	100	108	28
Cravinhos	SAEE	32.186	31.105	100	0	1680	1680
Divinolândia	Sabesp	12.272	7.610	99	0	411	411
Itobi	Sabesp	8.013	6.862	87	0	371	371
Jardinópolis	DAE	35.011	32.665	100	0	1764	1764
Mococa	Sabesp	69.840	62.290	100	73	3364	1399
Ribeirão Preto	DAERP	550.480	548.608	100	70	29625	13035
Sales Oliveira	DAE	10.397	9.020	100	100	487	97
Santa Cruz da Esperança	Sabesp	1.910	1.386	100	100	75	15
Santa Rosa de Viterbo	Sabesp	22.629	21.547	100	100	1.164	233
São José do Rio Pardo	SAE	53.739	46.044	92	4	2486	2413
São Sebastião da Gramma	DAE	12.979	8.473	98	30	458	350
São Simão	DAE	14.776	13.257	99	0	716	716
Serra Azul	Sabesp	8.271	7.709	96	100	416	97
Serrana	DAE	38.674	37.982	100	0	2051	2051
Tambaú	DAE	23.770	20.842	89	15	1125	1005
Tapiratiba	DAE	13.617	10.233	100	0	553	553
Vargem Grande do Sul	DAE	39.867	37.499	97	0	2025	2025
UGRHI	23	1056658	994250	99	51	53690	31331

Fonte: CETESB (2006)

BONÁDIO (2005) concluiu em avaliação da qualidade das águas do Rio Pardo (trecho de 50 km, com início no município de Ribeirão Preto) que, o mesmo está relativamente bem de “saúde”, apresentando concentração de oxigênio dissolvido (OD) dentro do padrão. Apesar de algumas variáveis estarem acima do padrão estabelecido pela legislação, como níquel, manganês e cobre (problemas ocasionais); além de ferro total, alumínio, coliformes termotolerantes e fósforo total (problemas frequentes), o rio continua enquadrado na classe 2. O autor ressalta que existe a necessidade de adequação dos produtores rurais no uso de fertilizantes e manejo do solo, uma vez que, segundo demonstram as análises, parte dos nutrientes e do próprio solo são

perdidos, acarretando prejuízos econômicos e ecológicos (perda da qualidade das águas). É necessária maior atenção das autoridades competentes, uma vez que nem todo esgoto lançado no rio recebe tratamento adequado, como o que ocorre em Ribeirão Preto, onde parte do esgoto não é encaminhado para a estação de tratamento (ETE), comprometendo as águas do rio, uma provável fonte futura de água para abastecimento público.

Na Figura 3.2 são mostrados os dados referentes à disponibilidade hídrica da UGRHI 4 no ano de 2006 assim como a média histórica.

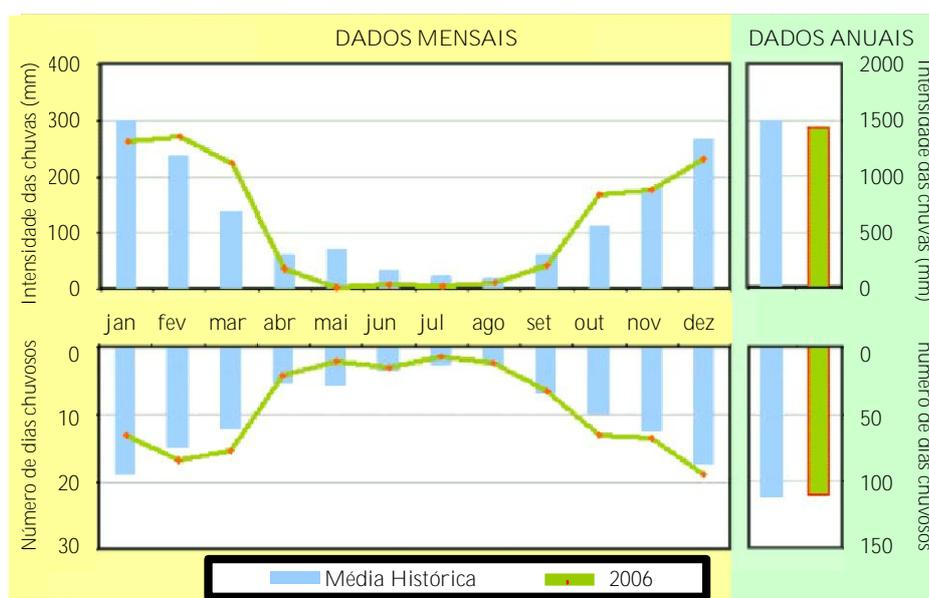


Figura 3.2: Intensidade e freqüência das chuvas mensais e anuais da UGRHI 4 (CETESB, 2006).

3.1.2. Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 12 – Baixo Pardo-Grande

A UGRHI 12 é composta por 12 municípios, possui área de drenagem de aproximadamente 7.249 km², sendo constituída pelo Rio Pardo, desde a foz do Rio Mogi-Guaçu até a foz no Rio Grande (120 km) e Rio Grande, desde a Usina Porto Colômbia até a usina de Marimbondo (140 km). Quanto ao uso do solo, além dos núcleos urbanos dos municípios, há atividade rural bastante expressiva. Caracteriza-se pela presença de culturas temporárias com

predomínio de cana-de-açúcar (392.441 ha). As pastagens (157.222 ha) e a fruticultura (97.171 ha) também são significativas. A água é usada para abastecimento público e industrial, afastamento de efluentes domésticos e industriais e irrigação de plantações. As principais indústrias presentes no perímetro desta UGRHI são alimentícias além de usinas de açúcar e álcool. Na Figura 3.3 segue o mapa da UGRHI 12.

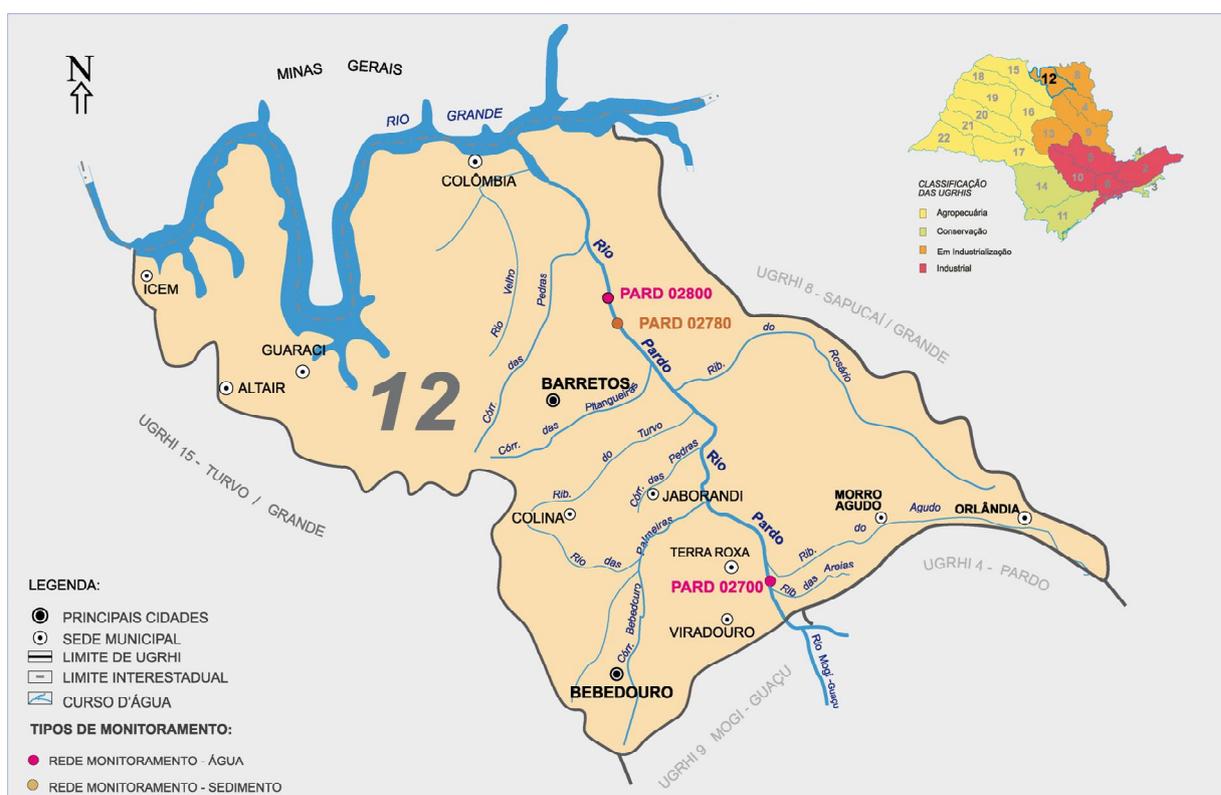


Figura 3.3: Mapa esquemático da UGRHI 12 contendo os seus principais corpos de água e municípios, bem como a localização dos pontos de amostragem (CETESB, 2006).

Nas Tabelas 3.4 e 3.5 são mostrados os resultados do monitoramento da qualidade das águas (IQA) do Rio Pardo (UGRHI 12) para fins de abastecimento público (IAP), realizado pela CETESB no ano de 2006 nos pontos de coleta que podem ser observados na Figura 3.3.

Tabela 3.4: Resultados mensais e média anual do IAP.

CÓDIGO DO PONTO	CORPO D'ÁGUA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
PARD 02700	Rio Pardo		0				61		54		52		51	44
PARD 02800	Rio Pardo		55				73		76				52	54

Classificação					
	Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima

Fonte: CETESB (2006)

Tabela 3.5: Resultados mensais e média anual do IQA.

CÓDIGO DO PONTO	CORPO D'ÁGUA	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ	MÉDIA
PARD02700	Rio Pardo - UGRHIs 4 e 12		60		51		61		54		55		55	56
PARD02800	Rio Pardo - UGRHIs 4 e 12		73		60		73		76		67		52	67

Classificação					
	Ótima	Boa	Regular	Ruim	Péssima

Fonte: CETESB (2006)

Segundo relatório da CETESB, nos trechos analisados, o Rio Pardo apresentou resultados de IAP variando entre regular e bom. Apenas a amostragem de fevereiro, no ponto PARD 02700, acusou um IAP péssimo, devido à elevada concentração de níquel.

Na Tabela 3.6 são mostrados os dados referentes à carga orgânica poluidora doméstica de todos os municípios que formam a UGRHI 12.

Tabela 3.6: Carga orgânica poluidora de origem doméstica.

Município	Concessão	População SEADE 2006		Atendimento %		Carga Poluidora (kg DBO/dia)	
		Total	Urbana	Coleta	Tratam.	Potencial	Remanesc.
Altair	Sabesp	3.737	2.866	94	100	155	38
Barretos	SAAE	110.291	105.802	100	100	5.713	1.143
Bebedouro	SAAEB	79.951	75.634	98	30	4.084	3.124
Colina	SAAEC	17.517	15.937	97	10	861	794
Colômbia	Sabesp	6.414	4.779	100	100	258	52
Guaraci	PM	9.479	8.184	100	100	442	88
Icém	Sabesp	7.219	6.333	100	100	342	68
Jaborandi	Sabesp	6.494	5.993	100	100	324	65
Morro Agudo	SAAE	28.231	25.795	100	0	1.393	1.393
Orlândia	SAAE	38.899	38.164	100	100	2.061	412
Terra Roxa	Sabesp	8.315	7.848	100	100	424	85
Viradouro	PM	17.739	16.957	97	100	916	205
UGRHI	12	334286	314292	99	70	16.972	7.467

Fonte: CETESB (2006)

Na Figura 3.4 são mostrados os dados referentes à disponibilidade hídrica da UGRHI 12 do ano de 2006, assim como a média histórica.

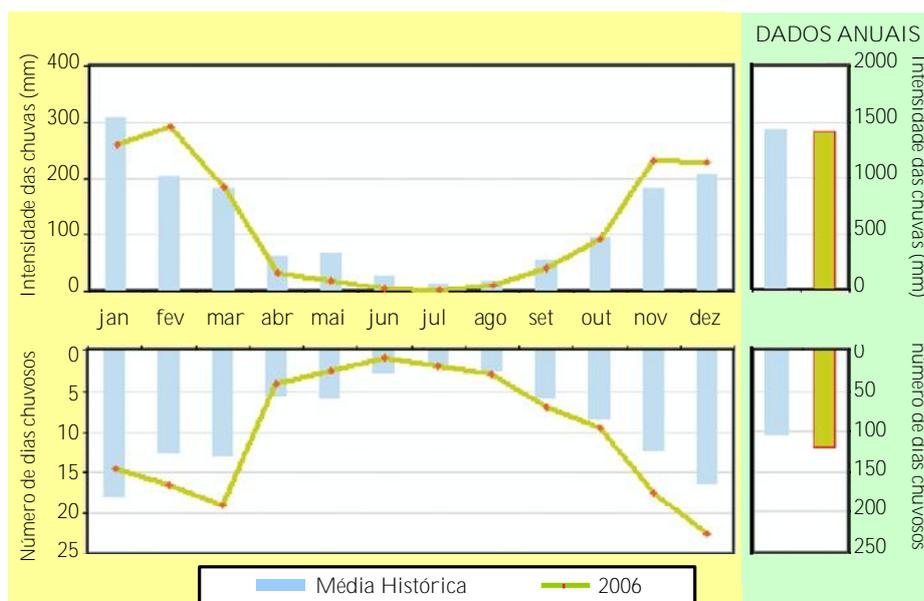


Figura 3.4: Intensidade e freqüência das chuvas mensais e anuais da UGRHI 12 (CETESB, 2006).

3.1.3. Enquadramento do Rio Pardo Segundo a Legislação Estadual e Federal

O Rio Pardo enquadra-se na Classe 2, segundo consta no Decreto nº 10.755, de 22 de novembro de 1977, que dispõem sobre o enquadramento (CONAMA nº 357, Art. 2º, inciso XX – enquadramento: estabelecimento de uma meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em um segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo) dos corpos d’água receptores na classificação prevista no Regulamento da Lei nº 997, de 22 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto Estadual nº 8.468, de 08 de setembro de 1976.

O Decreto Estadual nº 8.468/76, em seu artigo 11, estabelece limites para corpos d’água de Classe 2. No entanto, os limites impostos pela Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, em seu artigo 4º, para as águas de Classe 2, são mais restritivos e abrangentes que aqueles impostos pelo Decreto Estadual supracitado. Assim sendo, neste projeto serão considerados os limites desta Resolução.

Segundo a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, artigo 4º, inciso III, águas da Classe 2 são aquelas que podem ser destinadas:

- ao abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional [CONAMA nº 357, Art. 2º, inciso XXXIII – tratamento convencional: clarificação com utilização de coagulação e floculação, seguida de desinfecção (Art. 2º, inciso XVI – desinfecção: remoção ou inativação de organismos potencialmente patogênicos) e correção de pH];
- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho;
- à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto;

- à aquicultura (cultivo ou criação de organismos cujo ciclo de vida, em condições naturais, ocorre total ou parcialmente em meio aquático) e à atividade de pesca.

3.2. PESTICIDAS

Pesticidas são substâncias que podem matar diretamente um organismo indesejável ou controlá-lo de alguma maneira. Todos os pesticidas químicos possuem a propriedade de bloquear um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos (BAIRD, 2002). Na Tabela 3.7 são apresentadas as diferentes classes de pesticidas e seus principais alvos.

Tabela 3.7: Classes de pesticidas e seus principais alvos.

Tipo de pesticida	Organismo-alvo
Acaricida	Ácaros
Algicida	Algas
Avicida	Pássaros
Bactericida	Bactérias
Desinfetante	Microorganismos
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas
Inseticida	Insetos
Larvicida	Larvas de insetos
Moluscicida	Caracóis, lesmas
Nematicida	Nematóides
Piscida	Peixes
Raticida	Roedores

Fonte: BAIRD (2002)

Os inseticidas, herbicidas e fungicidas representam bilhões de quilogramas de pesticidas usados anualmente na América do Norte. Quase metade do consumo dos Estados Unidos (EUA) envolve a agricultura. A grande capacidade dos países desenvolvidos de produzir e colher

grandes quantidades de alimentos em áreas relativamente pequenas, com participação reduzida de trabalho humano, tem sido possível graças ao uso de pesticidas (BAIRD, 2002).

Em 2003, o Brasil foi considerado um dos três maiores consumidores de pesticidas do mundo, por movimentar aproximadamente 3,1 bilhões de dólares com esse mercado, gerando uma grande preocupação no que se refere ao comportamento dessas moléculas no ambiente (ARMAS et al., 2007).

Segundo ARMAS *et al.* (2007), pesticidas são os produtos mais amplamente encontrados em águas superficiais e subterrâneas no mundo, em função da grande quantidade utilizada em áreas agrícolas e urbanas. A grande variedade de moléculas, com distintas propriedades, confere a esses produtos diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico carcinogênico, mutagênico, teratogênico ou algum efeito endócrino aos diversos organismos não-alvos, como o homem. Como citado pelo mesmo autor, extensos e dispendiosos programas de monitoramento dos EUA têm demonstrado resultados alarmantes, constatando a presença de mais de 70 pesticidas diferentes em águas subterrâneas de 38 estados, estando acima dos limites aceitáveis em 17 deles.

Os herbicidas, fungicidas e inseticidas podem ser absorvidos por via oral, dérmica ou respiratória. Quando ingeridos em doses altas, podem acarretar lesões em órgãos onde são metabolizados (fígado e rins), e eventualmente, depressão do sistema nervoso central. Os sintomas e sinais clínicos são: irritação da pele e das mucosas, mal-estar, fadiga, tontura, tremores, cefaléia, náuseas, vômito, dores abdominais, taquipnéia, sinais de lesões hepáticas e renais e, em casos de aspiração, pneumonite química. Os diagnósticos laboratoriais são provas de função hepática e urinária. A detecção do produto pode ser feita em vômito coletado, lavado da pele ou análise de resíduos do produto no sangue. As ocorrências clínicas devem ser tratadas conforme surgirem e segundo sua gravidade (ANVISA, 2003).

3.2.1. Histórico

Segundo BAIRD (2002), o registro mais antigo do uso de pesticidas que se tem é a queima de enxofre para fumigar (substâncias para fumigação são pesticidas que penetram no organismo dos insetos por inalação) os lares gregos por volta do ano 1000 a.C. O uso do dióxido de enxofre (SO₂) continuou ao menos até o século XIX, às vezes mediante a incorporação do elemento em velas. O cianeto de hidrogênio (HCN) também usado como substância para fumigação, foi aplicado para evitar danos a peças expostas em museus (1877), e anos depois, para controlar insetos em árvores frutíferas (o cianeto de hidrogênio é extremamente letal para os seres humanos, sendo usado para extermínio de judeus em campos de concentração durante o Holocausto). Os fluoretos inorgânicos foram usados para o controle de formigas e baratas em edifícios infestados. Alguns óleos derivados do petróleo ou de fontes animais, como baleias e peixes, têm sido usados há centenas de anos como inseticidas e como “aerossóis paralisantes” para eliminar ovos de insetos. O arsênio e seus compostos vêm sendo usados desde a época do império romano, sendo utilizados pelos chineses no século XVI, tornando-se bastante difundidos no final do século XIX até a Segunda Guerra Mundial.

Durante e após a Segunda Guerra Mundial foram desenvolvidos muitos inseticidas orgânicos, que tinham muitas vantagens sobre os inorgânicos ou organometálicos como dosagens menores com efeito satisfatório, menor persistência no meio ambiente, etc. Dentre estes, pode-se destacar o DDT (p-diclorodifeniltricloroetano), descoberto em 1939 pelo químico suíço Paul Müller, ganhador do Prêmio Nobel de Medicina e Fisiologia em 1948, pelo reconhecimento às muitas vidas civis que o DDT salvou do tifo durante e após a guerra (na Primeira Guerra Mundial o tifo causou a morte de aproximadamente 5 milhões de pessoas). Em Nápoles, tropas aliadas e civis eram pulverizadas com DDT, o que frustrou uma epidemia de tifo. O mesmo ocorreu nos campos de concentração de Dachau e Bersen. Antes da invasão de tropas aliadas, foram feitas

pulverizações aéreas em Guadalcanal, no Pacífico, para eliminar insetos nocivos. Pulverizações foram feitas também em várias partes da Europa para combater mosquitos transmissores da malária. Finalizada a Segunda Guerra Mundial, o DDT começou a ser utilizado também, e de forma extensiva, em países desenvolvidos, para controlar pragas que atacavam as colheitas agrícolas. Após algum tempo, algumas populações de insetos começaram a ficar resistentes ao DDT, o que levou os agricultores a usarem quantidades cada vez maiores. Em 1962, o livro *Silent Spring* (Primavera de Silêncio) de Rachel Carson, alertou o público em geral em relação aos problemas ambientais causados pelo DDT. O livro estimulou um grande público a se interessar pela questão do DDT e outros pesticidas. Através de audiências legais, o DDT teve seu uso proibido na maioria dos estados norte-americanos e, em 1973, a agência de proteção ambiental norte-americana (EPA) proibiu todos os usos do DDT, exceto os indispensáveis para a saúde pública. Ações semelhantes ocorreram na maioria dos países desenvolvidos, mas ainda hoje, o DDT é empregado em países em desenvolvimento para controle de doenças ou insetos agrícolas.

3.2.2. Herbicidas

Segundo BAIRD (2002), os herbicidas são pesticidas que destroem plantas. São usados para matar ervas daninhas, sem que haja prejuízo à vegetação desejável. Na agricultura, substituíram em grande parte a ação humana e mecânica no controle das ervas daninhas, principalmente nos países desenvolvidos. Desde o final dos anos 60, os herbicidas têm sido o tipo de pesticida mais amplamente utilizado.

Nos EUA os herbicidas são usados principalmente em plantações de milho e soja. Metade dos alimentos consumidos contém níveis mensuráveis de, no mínimo, um pesticida. Por esse motivo, muitos foram banidos ou tiveram seu uso limitado.

Segundo o Instituto de Economia Agrícola (2006), as vendas de pesticidas no Brasil totalizaram U\$ 4,224 bilhões, representando 485.969 toneladas de produto comercial e 232.232 toneladas de princípio ativo. No Estado de São Paulo, os herbicidas respondem ao maior valor de vendas de pesticidas. De um total de 98.604 toneladas de pesticidas vendidos para a agricultura paulista em 2005, em quantidade de produto comercial, os herbicidas representam 44% ou 43.423 toneladas conforme apresentado na Figura 3.5. As vendas de herbicidas estão voltadas principalmente para cana-de-açúcar, soja e milho.

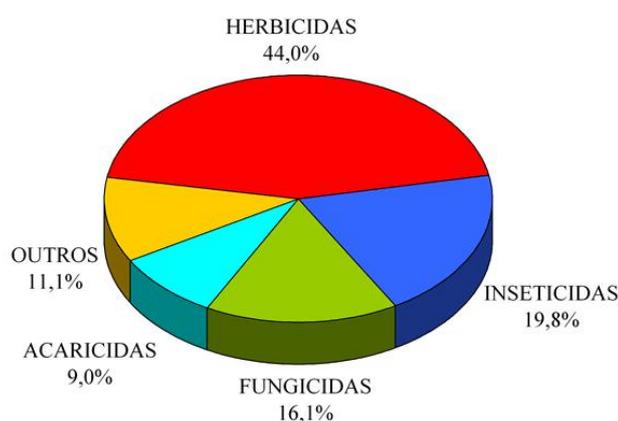


Figura 3.5: Participação percentual das classes na quantidade vendida de defensivos agrícolas, em produto comercial no Estado de São Paulo em 2005 (Instituto de Economia Agrícola, 2006).

3.2.2.1. Histórico

Em tempos bíblicos, alguns exércitos usavam sal ou uma mistura de salmoura e cinzas para esterilizar alguns territórios conquistados com o objetivo de tentar torná-los inabitáveis para as gerações futuras do inimigo. No início do século XX, arsenito de sódio (Na_3AsO_3), clorato de sódio (NaClO_3) e sulfato de cobre (CuSO_4), entre outros compostos inorgânicos, eram usados para eliminar ervas daninhas por desidratá-las, deixando a terra ainda agricultável. Os derivados orgânicos do arsênio substituíram os herbicidas inorgânicos, por serem menos tóxicos para os mamíferos. A eliminação gradual dos herbicidas inorgânicos e organometálicos se deu

principalmente por sua persistência no solo. Atualmente, o mercado é dominado por herbicidas orgânicos (BAIRD, 2002).

3.2.2.2. Herbicidas e Meio Ambiente

Segundo SPADOTTO (2006), após a aplicação, o comportamento de um herbicida no meio ambiente depende de alguns processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. Seu destino está relacionado a processos de retenção (adsorção e absorção), transformação (decomposição e degradação), transporte (deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial) e interações entre eles. Em consequência da grande variedade de classes dessas substâncias, o número de interações entre elas é muito grande. Tratando-se de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, deve-se destacar os processos de lixiviação e escoamento superficial. A permanência dos herbicidas no solo agrícola é inversamente dependente da taxa de ocorrência dos processos de transporte. Na Figura 3.6 pode-se observar o movimento dos pesticidas nos ecossistemas aquáticos.

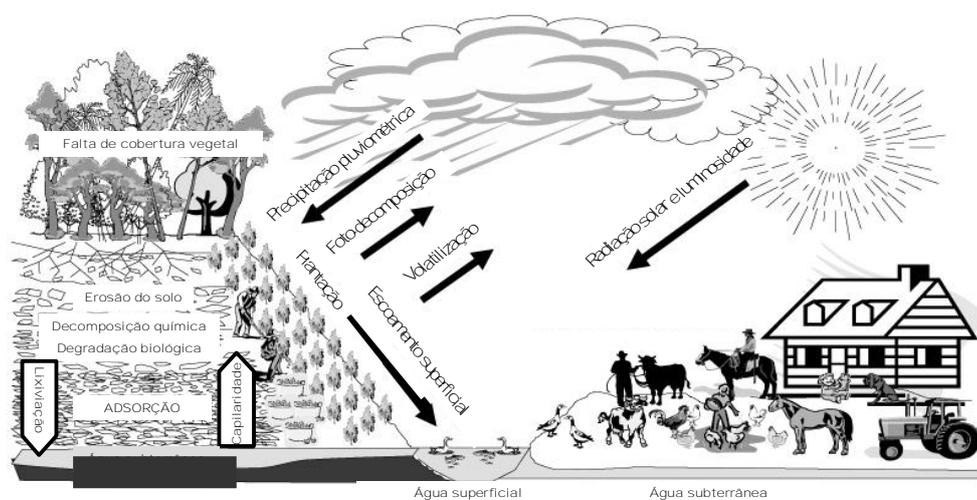


Figura 3.6: Movimento dos pesticidas no ecossistema (VEIGA et al., 2006).

Parâmetros físico-químicos pré-estabelecidos como solubilidade em água, pressão de vapor, coeficientes de distribuição entre compartimentos e tempo de meia-vida de degradação ou dissipação, têm sido utilizados para prever o comportamento dessas substâncias no ambiente. Modelos matemáticos também são usados para prever esse comportamento. Há uma grande variedade de modelos com esse propósito, como CREAMS (modelo geral e flexível para avaliar efeitos relativos de práticas de manejo sobre qualidade de água), CLEAMS (avalia efeitos de sistemas de manejo agrícola sobre o movimento de compostos químicos sob e através da zona de raiz do solo), OPUS (estuda efeitos de condições meteorológicas e práticas de manejo no movimento de água e contaminantes em pequenas bacias hidrográficas), PRZM (modelo dinâmico para simular movimento de compostos químicos na zona vadosa do solo), LEACHM (simula transporte e destino de substâncias químicas em condições de campo, assim como em colunas de laboratório), LEACHP (estima o transporte de pesticidas) e CMLS (modelo que estima movimento de compostos químicos em reposta à percolação da água no solo, além da degradação e quantidade remanescente no perfil do solo) (SPADOTTO, 2002).

EMBRAPA (2007) utilizou o índice de GUS para avaliar o potencial de lixiviação para águas subterrâneas e o método de GOSS para avaliar o potencial de transporte para águas superficiais (associados a sedimentos e dissolvidos em água). Foram utilizados para a pesquisa de 236 princípios ativos (p.a.) presentes na formulação de 450 produtos comerciais registrados para uso no país. Pelo método GOSS, foi avaliado o potencial de transporte em água para 142 p.a., associado aos sedimentos e dissolvidos na água, ficando constatado que 28 p.a. apresentavam alto potencial de transporte associados aos sedimentos, 65 possuíam médio potencial (entre eles os herbicidas diuron e hexazinona) e 49 baixo potencial; dissolvidos em água, 53 apresentaram alto potencial de transporte (entre eles o diuron e a hexazinona), 62 médio potencial e 27, baixo

potencial. Pelo índice de GUS, foram avaliados 145 p.a., ficando constatado que 41 apresentavam potencial de lixiviação em água subterrânea (entre eles a hexazinona), 22 encontraram-se na faixa de transição (entre eles o diuron) e 82 não apresentaram potencial.

3.2.2.3. Herbicidas e Produção de Cana-de-açúcar

Segundo JACOMINI (2006), o cultivo da cana-de-açúcar exige grande quantidade de herbicidas, como a ametrina, diuron, tebutiuron e hexazinona. Estudos de monitoramento realizados entre os anos de 2003 e 2004, em algumas bacias hidrográficas da região de Ribeirão Preto (Sapucaí/Grande, Pardo, Baixo Pardo e Mogi-Guaçu), constataram a presença do herbicida ametrina em amostras de água, sedimentos e moluscos bivalves. Também foi observado, que entre as bacias hidrográficas estudadas, o Rio Pardo apresentou maiores concentrações do herbicida supracitado.

Em estudo de monitoramento realizado na sub-bacia do Rio Corumbataí (pertencente à bacia hidrográfica do Rio Piracicaba, uma das que apresentou maior grau de comprometimento de qualidade de água do Estado de São Paulo), região amplamente explorada por atividades agropastoris, que tem a cana-de-açúcar como cultura de maior expressão, foram detectados, entre outros, herbicidas do grupo das triazinas (ametrina, atrazina e simazina), hexazinona, glifosato e clomazona, sendo as triazinas, os herbicidas encontrados em níveis mais elevados (ARMAS et al., 2007). Segundo o mesmo autor, estudos anteriores já haviam detectado na mesma bacia, compostos organoclorados como HCB (hexaclorobenzeno), aldrim e endossulfam, além de γ -HCB, heptacloro e DDT no bivalve *Anodontites trapasialis*, resíduos de PCB (bifenilos policlorados), e quatro congêneres de PCBs na água e principalmente em sedimentos, estando os

níveis de HCB acima do padrão de potabilidade da Organização Mundial de Saúde (OMS), de 10 ng L^{-1} nos municípios de Santa Bárbara d'Oeste, Sumaré e Campinas.

SILVA (2004) cita os herbicidas diuron, ametrina, metribuzin, halosulfuron, hexazinona, tebuthiuron, clomazone, ametrina, 2,4-D, imazapic, Fluazifop-p-butil, como sendo os principais recomendados nos vários estágios de produção de cana-de-açúcar.

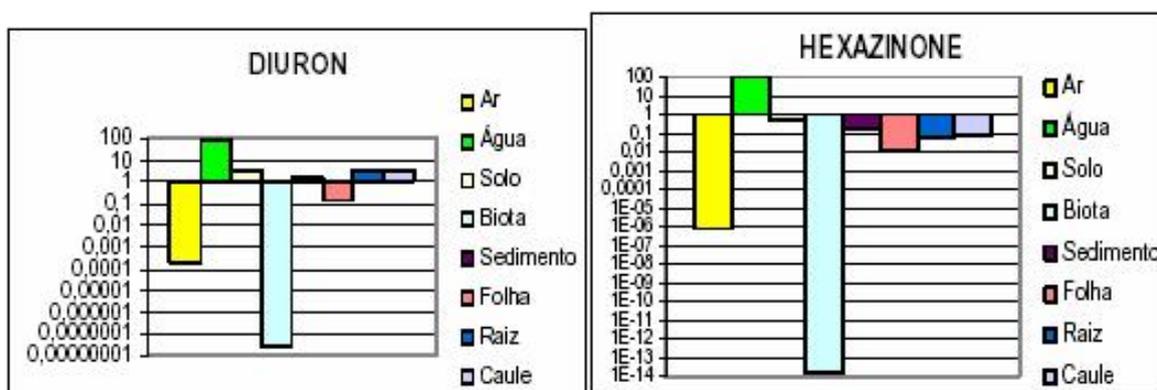
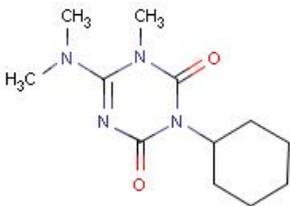
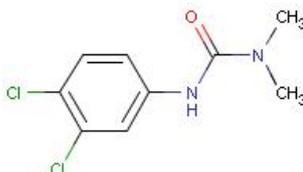


Figura 3.7: Diagramas da distribuição dos herbicidas pelos vários compartimentos ambientais estudados na cultura da cana-de-açúcar, após a aplicação do Modelo de Mackay (1991) (SILVA, 2004).

De acordo com a Figura 3.7, pode-se notar que de todos os compartimentos ambientais avaliados, a água foi o que apresentou a maior vulnerabilidade aos pesticidas estudados.

Na Tabela 3.8 são destacadas importantes propriedades físico-químicas dos herbicidas utilizados nesse trabalho (diuron e hexazinona).

Tabela 3.8: Propriedades físico-químicas dos herbicidas hexazinona e diuron.

	Hexazinona	Diuron
Nome comum e químico	3-ciclohexil-6-(dimetilamino)-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia
Fórmula bruta	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Massa Molecular	252,32 u	233,1 u
Ponto de fusão	113,5 °C	157 °C
Estrutura química		
Grupo químico	Triazinonas	Uréias substituídas
Classe	Inibidores de fotossíntese	Inibidores de fotossíntese
Solubilidade em água (S) em pH 7 a 25°C	29,8 g L ⁻¹ (solubilidade elevada)	42 mg L ⁻¹ (solubilidade baixa a moderada)
Pressão de vapor (P) a 25°C	1,9 x 10 ⁻⁷ mmHg (volatilidade muito baixa)	2,3 x 10 ⁻⁹ mmHg (volatilidade muito baixa)
Coefficiente de partição octanol-água (log K _{ow})	1,17 (pH 7)	2,84
Constante de ionização ácida (pK _a)	pK _a = 1,1	não se ioniza
Constante da Lei de Henry (H) a 25°C	<1,1 x 10 ⁻⁷ atm- m ³ / mol	1,9 x 10 ⁻¹² atm- m ³ / mol
Coefficiente de participação em relação ao carbono orgânico do solo (K _{oc})	40 mL/g	480 mL/g
Meia Vida no solo sob condições aeróbicas	115 dias	118 dias (102 a 134 dias)
Fotólise na água (Meia-vida)	maior que 30 dias	43 dias

Fonte: LAVORENTI & LANÇAS (2003)

3.2.2.4. Classificação toxicológica

De acordo com as diretrizes estabelecidas pelo Ministério da Saúde, o produto comercial composto pelos herbicidas diuron e hexazinona, utilizado nesse estudo apresenta classe toxicológica III – Medianamente tóxico.

3.2.2.4.1. Hexazinona

Composto levemente tóxico dentro da classificação da EPA (*Environment Protection Agency – USA*), pertencendo ao grupo de substâncias de toxicidade de classe III.

- Toxicidade aguda:

A hexazinona é levemente tóxica por via oral (DL_{50} (ratos) = 1690 mg/kg) e por via tópica (ou dérmica) é praticamente atóxico. Ele não causou irritação, nem sensibilização significativa na pele dos modelos experimentais empregados. Em coelhos, causou irritação severa nos olhos. Sua toxicidade inalatória também é muito baixa. Os efeitos causados pela exposição aguda são: irritação nos olhos, garganta e nariz, náusea e vômitos (KAMRIN, 1997).

- Toxicidade crônica:

A hexazinona, em testes biológicos à exposição crônica, levou ao ganho de peso algumas espécies e aumento no peso do fígado de camundongos.

Efeitos na reprodução: fêmeas não demonstraram alterações na reprodução e produção de leite por duas gerações, porém houve uma redução no peso de suas crias.

Efeitos teratogênicos: fêmeas grávidas não apresentaram evidências de anormalidades fetais. Os efeitos teratogênicos só foram observados em doses muito altas. É pouco provável que a hexazinona cause efeitos teratogênicos em condições normais.

Efeitos mutagênicos: em animais de laboratório, não ocorreram alterações na estrutura cromossômica. As evidências sugerem que ele não é mutagênico.

Efeitos carcinogênicos: Durante 2 anos ele foi testado em ratos, camundongos e cachorros e só se mostrou carcinogênico em camundongos em altas doses, onde observou-se adenomas no

fígado. Os estudos sugerem que é pouco provável a carcinogenicidade da hexazinona e humanos em condições normais.

Toxicidade em órgãos: apenas observada no fígado.

- Destino em animais e humanos

Composto rapidamente processado e excretado nos sistemas animais. Ratos o excretam entre 3 e 6 dias, em sua maioria pela urina. A exposição longa a ele, não reduz a rapidez de excreção. Não há acumulação significativa nos tecidos. Em alguns testes feitos em leite de animais em aleitamento, observou-se pequenas quantidades de hexazinona por 5 dias.

3.2.2.4.2. Diuron

O diuron pertence ao grupo de substâncias de toxicidade de classe III (levemente tóxico), pela classificação da EPA.

- Toxicidade aguda:

O diuron é levemente tóxico a mamíferos. A DL_{50} por via oral e por via tópica (ou dérmica) é muito alta (DL_{50} oral (ratos) = 3400 mg/kg, DL_{50} dermal (ratos) > 2000 mg/kg). Alguns sinais de depressão do SNC (sistema nervoso central) foram notados em altos níveis de exposição. Em humanos, a exposição oral não produziu sintomas significantes de toxicidade.

- Toxicidade crônica:

Nos testes biológicos, a exposição crônica de ratos machos, o diuron levou a alterações no baço e na medula óssea. Outras alterações foram observadas na química do sangue, com aumento

na mortalidade, retardo no crescimento, pigmentação anormal do sangue e anemia. Porém, com adição de pouca quantidade de diuron na comida dos animais, por 2 anos, não se observou efeitos adversos.

Efeitos na reprodução: doses baixas diárias de diuron a fêmeas levaram a uma redução significativa no peso de suas crias na segunda e terceira gerações.

Efeitos teratogênicos: é teratogênico em altas doses.

Efeitos mutagênicos: sugere-se que ele não é mutagênico, pois estudos em células animais e de bactérias não apresentaram evidências de mutações.

Efeitos carcinogênicos: evidências limitadas indicam que o diuron não causa câncer em exposições leves.

Toxicidade em órgãos: pequenas doses, por extensos períodos pode causar aumento do fígado e do baço.

- Destino em animais e humanos

Ele é excretado nas fezes e urina nos sistemas animais. A degradação do diuron é semelhante em animais, plantas e no solo.

Em alguns testes feitos com animais alimentados com baixas doses de diuron, observou-se resíduos no leite, músculo, fígado e rins.

PASCHOALATO *et al.* (2007) avaliou o efeito tóxico dos herbicidas diuron e hexazinona, pelo teste DL_{50} em ratos Wistar, através da administração oral de água contaminada com um produto comercial composto pelos herbicidas diuron (46,8% m/m), hexazinona (23,4% m/m) e o restante em carga excipiente; associado ou não à pré-oxidação com o cloro, observou-se alterações no grupo que recebeu a água contaminada com solução de 50 mg/L do herbicida comercial pré-oxidada com 5 mg/L de cloro. Também foi feita a avaliação da mutagenicidade e

ou carcinogenicidade dos herbicidas, através do teste de micronúcleo e concluiu-se, que o diuron não levou a nenhuma alteração nas quatro doses estudadas, já a hexazinona apresentou um potencial mutagênico e/ou carcinogênico, pois um dos seus grupos apresentou valor bem próximo do valor encontrado para o grupo controle positivo (tratado com ciclofosfamida). Para ambos os testes, percebeu-se que após a pré-oxidação com cloro o efeito, para a mesma dose aplicada aos animais, foi diferente, indicando que ocorre a formação de subprodutos com potencial tóxico mais elevado.

A legislação brasileira não prevê limites para os herbicidas diuron e hexazinona presentes em águas superficiais, subterrâneas ou para abastecimento público.

Na Tabela 3.9 são encontrados algumas concentrações máximas de diuron e hexazinona estabelecidas por algumas normas internacionais para água tratada.

Tabela 3.9: Comparação de normas para qualidade da água potável para níveis máximos do herbicida diuron (West Coast Environmental Law, 2001; HAMILTON *et al.*, 2003; Drinking-Water Standards for New Zeland, 2000).

	Normas				
	BC*	ON**	USA H.a.***	Aust HV#	NZ##
Diuron	0,15 mg/L	0,15 mg/L	0,01 mg/L	0,03 mg/L	0,02 mg/L
Hexazinona	-	-	0,40 mg/L	0,30 mg/L	0,40 mg/L

**British Columbia's Health Act Safe Drinking Water Regulation — October 1992*

***Ontario' Water Resources Act Drinking Water Protection — Aug 2000*

****USA Health advisory, lifetime*

Australia health value

Drinking-Water Standards for New Zeland 2000

Segundo CHEN & YOUNG (2008), águas contaminadas com diuron ao passarem pelo processo de desinfecção com cloro e/ou dicloramina dão origem ao n-nitrosodimelilamina (NDMA), um potente agente carcinogênico. Foi mostrado que pequenas concentrações de diuron

(20 µg/L) levam a formação de quantidades significantes de NDMA (170 ng/L). O autor acrescenta que devem ser realizados novos estudos capazes de avaliar os riscos da formação do NDNA para a saúde.

3.3. TRATAMENTO DE ÁGUA

Aproximadamente 75% da superfície terrestre é ocupada pela água, constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva, integrando aproximadamente dois terços do corpo humano e atingindo proporções de até 98% em certos animais aquáticos, legumes, frutas e verduras. A água é considerada um solvente universal da maioria das substâncias, podendo estas modificá-la ou serem modificadas. Por essa capacidade, a qualidade dos corpos d'água dependem totalmente da bacia hidrográfica, que imprimirá na mesma, muito de suas características. Muitas vezes a água necessita eliminação ou redução de determinadas substâncias, elementos ou microorganismos para que possa ser consumida (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

3.3.1. Tecnologias de Tratamento

Segundo DI BERNARDO & DANTAS (2005), teoricamente, do ponto de vista tecnológico, qualquer água pode ser transformada em água potável, porém, o uso de um determinado curso de água para abastecimento pode ser inviabilizado por fatores, como custos envolvidos e confiabilidade na operação e manutenção.

Atualmente, existem várias tecnologias que podem ser usadas para tratar água a ser utilizada para abastecimento público. Para a escolha da tecnologia adequada, devem ser realizadas análises e exames em laboratório, além de ensaios em instalações de bancada ou em instalações piloto, com escoamento para que hajam os subsídios necessários.

Deve-se levar em consideração o fato de vivermos em um país em desenvolvimento, e, portanto, fatores como capacidade de endividamento da comunidade, existência de mão-de-obra qualificada, disponibilidade de materiais de construção e de produtos químicos na região, vazão de água a ser tratada, confiabilidade na operação e manutenção, padrão de potabilidade etc., devem também ser considerados na hora da escolha da tecnologia apropriada.

As tecnologias atualmente utilizadas são denominadas: filtração em múltiplas etapas (FIME), dupla filtração, filtração direta ascendente, filtração direta descendente, floto-filtração e tratamento em ciclo completo.

Nesse trabalho será utilizado o tratamento em ciclo completo que consiste em:

- Pré-tratamento;
- Coagulação;
- Floculação;
- Decantação;
- Filtração descendente;
- Desinfecção, fluoração e correção de pH.

3.3.2. Coagulação

Águas brutas a serem tratadas, normalmente possuem uma grande variedade de impurezas, como partículas coloidais, substâncias húmicas e organismos em geral. Essas impurezas possuem carga superficial negativa, o que as impede de aproximarem-se umas das outras, permanecendo no meio líquido, caso suas características não sejam alteradas.

LIBÂNIO (2005) define a coagulação como sendo um processo que consiste essencialmente na desestabilização das partículas coloidais e suspensas, realizada pela conjugação

de ações físicas e reações químicas, com duração de poucos segundos entre o coagulante, a água e as impurezas presentes.

Para remoção dessas impurezas, é necessário que haja alteração de algumas características dessa água e, conseqüentemente, de suas impurezas, através de coagulação, floculação, sedimentação – ou flotação – e filtração ou coagulação, floculação e filtração.

A coagulação pode ser realizada pela adição de sais de alumínio ou ferro na água, o que resultará em dois fenômenos:

- Químico: ocorrem reações entre o coagulante e a água, formando espécies hidrolisadas com carga positiva. Esse fenômeno depende da concentração do metal e pH final da mistura;
- Físico: transporte das espécies hidrolisadas e as impurezas presentes na água.

Dependendo de características como pH, temperatura, condutividade elétrica, concentração de impurezas etc., este processo pode durar décimos de segundo a cerca de 100 segundos.

Nas estações de tratamento de água (ETAs), o processo de coagulação é realizado nas unidades de mistura rápida, passando em seguida por uma agitação relativamente lenta, para que hajam choques entre as impurezas, que irão se aglomerar e formar partículas maiores, denominadas flocos (floculação), os quais serão removidos por sedimentação, flotação ou filtração rápida.

A coagulação pode ser realizada pelos mecanismos de compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização, varredura ou adsorção e formação de pontes (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Neste trabalho o mecanismo de coagulação utilizado será por varredura.

O mecanismo de varredura é o mais utilizado nas estações de tratamento de água, pois os flocos possuem maior peso que aqueles formados nos outros mecanismos, o que os leva a sedimentar com uma certa facilidade nas unidades de decantação. Esse mecanismo ocorre em função do pH de coagulação, à medida que se eleva progressivamente a dosagem do coagulante.

Dependendo da quantidade adicionada de sal (coagulante), do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados.

As partículas coloidais presentes comportam-se como núcleos de condensação para estes precipitados e, desta forma, são removidas por sedimentação.

Com sais de ferro e alumínio, podem ser formados os precipitados $\text{Al(OH)}_{3(p)}$ e $\text{Fe(OH)}_{3(p)}$.

O mecanismo da varredura é muito utilizado nas estações de tratamento de água nas quais se tem floculação e sedimentação/flotação antecedendo a filtração, pois os flocos resultantes são de maior tamanho e apresentam velocidades de sedimentação relativamente altas, se comparados aos flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção-neutralização.

Vários fatores interferem em uma maior ou menor monta no processo de coagulação. Podem-se destacar o pH, alcalinidade da água bruta, natureza das partículas coloidais, tamanho das partículas causadoras da turbidez, adequação do coagulante e a uniformidade da dispersão dos produtos químicos. Em menor grau pode-se destacar a concentração e idade da solução coagulante, temperatura, gradiente de velocidade e tempo de agitação da mistura rápida (mecanismo de adsorção).

Nas coagulações com sais de alumínio e ferro, o pH desempenha importante papel na formação das espécies hidrolisadas coagulantes. A alcalinidade da água bruta indica sua capacidade tampão, minimizando a queda acentuada do pH de coagulação. No mecanismo da varredura, este fato adquire maior relevância quando o coagulante utilizado é o sulfato de

alumínio, uma vez que este apresenta um espectro de variação mais restrito do pH de coagulação para a formação de hidróxido, se comparado ao cloreto férrico.

Dependendo da natureza e dimensões, as impurezas presentes na água podem se apresentar na forma coloidal, dissolvida ou suspensa, conferindo turbidez e/ou cor verdadeira às águas naturais. A predominância de uma ou outra característica influenciará de forma significativa na coagulação, quer na dosagem de coagulante, quer no pH de coagulação.

Segundo TAMBO & FRANÇOIS (1991), no mecanismo de varredura, a formação dos flocos é fruto do envolvimento das partículas coloidais com o precipitado. O tamanho das mesmas influenciará de forma significativa na densidade e na velocidade de sedimentação dos flocos. A densidade dos flocos é normalmente inversamente proporcional ao tamanho das partículas primárias em suspensão, sendo essa relação mais definida em função das características físicas da água bruta, apresentando-se mais marcante para águas com cor elevada.

Para a definição do coagulante a ser usado devem ser considerados fatores econômicos relacionados à adequação da água bruta, tecnologia a ser usada no tratamento, custo e preservação dos tanques e dosadores. Diversos sais têm sido usados como coagulantes nas últimas décadas, sendo basicamente sais de ferro e alumínio, e algumas vezes, de forma mais rara, polímeros orgânicos. Uma alternativa com bons resultados para remoção de cor para amplo espectro de pH de coagulação é o hidróxi cloreto de alumínio.

PAVANELLI (2001) estudou a eficiência na remoção de cor e turbidez levando em conta o fator econômico, em dois tipos de água (uma com alta turbidez e baixa cor e outra com baixa turbidez e alta cor) utilizando os coagulantes, sulfato de alumínio, cloreto férrico, hidroxicloreto de alumínio (PAC) e sulfato férrico, concluindo, entre outras coisas que, grandes dosagens de coagulante nem sempre proporcionam grande remoção de cor e turbidez e que cada ETA e

coagulante possuem características ímpares, sendo melhor, o coagulante que melhor atender as necessidades econômicas.

Águas turvas com baixa alcalinidade coagulam melhor com cloreto férrico, pois o precipitado pode formar-se mesmo se o pH da água estiver baixo, porém, a adição de algum alcalinizante, e, se possível, algum polímero como auxiliar de coagulação, o sulfato de alumínio pode tornar-se uma boa opção. Portanto, a definição do tipo de coagulante deve basear-se na eficiência de cada coagulante, no custo global dos produtos químicos envolvidos na coagulação e, em alguns casos, no volume de lodo gerado.

3.4. CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material que possui capacidade de acumular ou adsorver moléculas na interface sólido/líquido. Outros materiais adsorventes conhecidos são as resinas de troca iônica, os óxidos de metais e alumina ativada, porém, o carvão ativado é mais usado no Brasil.

O carvão ativado pode ser encontrado disponível no mercado na forma pulverizada (CAP) ou granulada (CAG). Ambos podem ser utilizados nas estações de tratamento de água (ETAs) para remoção de substâncias que causam sabor e odor, cor, mutagenicidade e toxicidade, incluindo pesticidas, geosmina, MIB e cianotoxinas em geral, porém, para o uso de um determinado tipo de carvão ativado, deve-se conhecer previamente as principais propriedades dos diferentes tipos disponíveis no mercado além de haver uma necessidade de ensaios em laboratório visando à remoção de substâncias específicas.

O carvão ativado pulverizado é utilizado nas ETAs em forma de suspensão, adicionada à água bruta ou pré-oxidada enquanto o CAG é utilizado dentro de colunas (filtros), após o processo de filtração.

O carvão ativado granular possui pequenos poros e uma grande superfície interna e o CAP, grandes poros, porém com pequena superfície interna. Uma grande vantagem do uso do carvão ativado pulverizado é o fato deste poder ter aplicação sazonal, em uma emergência de contaminação, por exemplo, e não existem custos com sua regeneração, porém, as colunas de CAG possuem maior eficiência na adsorção.

Algumas das importantes matérias-primas empregadas no Brasil para a produção de carvão ativado são: a madeira, o carvão betuminoso e o sub-betuminoso, o osso e a casca de coco.

Os carvões ativados podem ser obtidos pelos processos físico ou químico. Para fabricação pelo processo físico, a matéria-prima passa por um processo de carbonização (decomposição térmica dos materiais vegetais pela eliminação de voláteis), seguida de ativação com ar atmosférico, gás carbônico ou vapor d'água obtendo-se assim o produto final. Pelo processo químico, a matéria prima passa por uma carbonização com atmosfera inerte, seguida de ativação com cloretos, ácidos ou hidróxidos, chegando assim ao produto final. A ativação de um carvão objetiva a criação de novos poros no material, o aumento dos poros previamente criados na carbonização e a modificação da superfície química do material (GONTIJO, 1996).

3.4.1. Características Físicas do Carvão Ativado

O carvão ativado é uma substância quimicamente inativa, um sólido escuro, opaco e com brilho levemente metálico.

As características do carvão ativado dependem do tipo de material utilizado para sua fabricação além do tipo de ativação utilizada. Vários fatores estão associados na eficiência da sua adsorção, como sua superfície específica, tamanho dos poros, reatividade dos diferentes componentes do material, características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos

funcionais presentes na molécula) e características da água (pH, turbidez, temperatura, condutividade, carbono orgânico dissolvido, metais dissolvidos etc.).

O CAP normalmente possui grãos com tamanho variando entre 0,01 e 0,10 mm e grão correspondente a 90% que passa (em massa), na curva de distribuição granulométrica, menor que 0,044 mm enquanto o CAG, grãos com tamanhos entre 0,42 e 2,4 mm, sendo que seu coeficiente de desuniformidade varia entre 1,5 a 2,0, o que favorece a estratificação durante a lavagem com água.

A massa específica aparente (MEA) depende do tipo de material utilizado na produção do carvão. No CAG, a MEA do leito varia entre 350 e 500 kg/m³, e no CAP, entre 350 e 780 kg/m³. A massa específica dos grãos molhados varia de 1300 a 1500 kg/m³. A massa específica dos grãos (MEG – massa dos grãos dividida pelo volume dos grãos, não incluindo o volume de vazios entre grãos) geralmente varia entre 0,6 e 0,8 kg/m³ (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Na Figura 3.8 são ilustrados os poros presentes no carvão ativado, que podem ser classificados de acordo com a possibilidade de acesso de um fluido externo em abertos (b, c, d e f) ou fechados (a) ou de acordo com seu formato em cilíndricos (c), garrafas (b) ou funis (d).

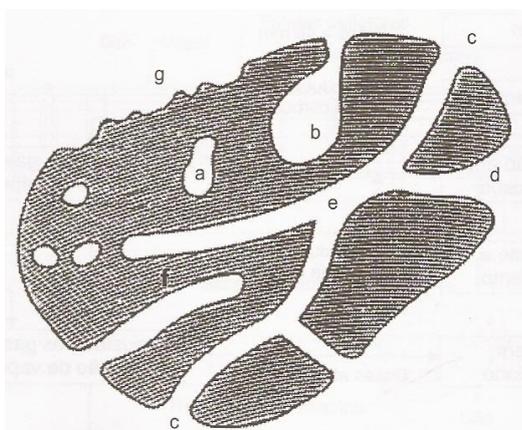


Figura 3.8: Grão de carvão ativado contendo diferentes tipos de poros (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os poros em função do seu diâmetro em macroporos (maior que 50 nm), mesoporos (entre 2 e 50 nm), microporos secundários (entre 0,8 e 2 nm) e microporos primários (menor que 0,8 nm). Os microporos contribuem para a maior parte da área superficial, proporcionando alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas. Os mesoporos são importantes na adsorção de moléculas maiores a moderadas, proporcionando também maior parte da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. Os macroporos são considerados sem importância para a adsorção, porém, servem como via de transporte para as moléculas atingirem os outros tipos de poros (CLAUDINO, 2003).

Segundo MARTÍN-GULLÓN & FONT (2001), muitos materiais adsorventes caracterizados com grandes áreas superficiais não possuem necessariamente uma alta eficiência na adsorção de um contaminante específico, pois estes materiais possuem uma grande quantidade de microporos que, nem sempre se adequam ao perfil de tamanho de molécula de adsorvato.

3.4.2. Características Adsorptivas do Carvão Ativado

Existem vários parâmetros capazes de descrever a capacidade adsorptiva do carvão ativado.

Dentre eles pode-se destacar:

- Número de Melaço ou Índice de Descoloração: está relacionado à capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas de grande massa molar;
- Índice de Fenol: expressa a quantidade de carvão ativado (mg) necessária para reduzir o fenol de 100 para 10 mg em solução aquosa;
- Índice de Azul de Metileno: fornece uma indicação da capacidade do carvão ativado em adsorver moléculas com dimensões similares à do azul de metileno e está relacionado à

área superficial dos poros maiores que 1,5 nm (mg azul de metileno por grama de carvão ativado);

- Número de Iodo: expressa a quantidade de iodo adsorvida pelo carvão ativado sob condições específicas (geralmente está relacionado com a adsorção de moléculas de pequena massa molecular).

Apesar do número de iodo, índice de azul de metileno, distribuição de tamanhos dos poros e área superficial dos poros (m^2/g) serem considerados os parâmetros mais importantes para avaliar a capacidade adsorvativa de determinado tipo de carvão, as isotermas são consideradas melhores indicadores de potencialidade de um certo tipo de carvão ativado para compostos específicos a serem removidos da água.

Características como umidade (%) e quantidade (%) de matéria volátil e de cinzas também são consideradas importantes para sua especificação. Para verificar uma possível influência na água a ser tratada, é importante a medição do pH da água destilada após a adição de 4 gramas de carvão ativado.

Pode-se considerar a quantidade de substância retida na superfície de um material adsorvente como sendo uma das mais importantes características do mesmo. Existem muitos modelos matemáticos que procuram descrever a relação entre a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água. Os modelos mais comuns são os de Freundlich e o de Langmuir.

As suspensões de CAP são preparadas na concentração de 100 g/L em tanques providos de agitadores e dispositivos para produzir vácuo, com a finalidade de retirar todo o ar presente nos poros dos grãos de carvão. Após preparada a suspensão, ela é transferida para tanques dotados de dosadores para a dosagem adequada do produto na água bruta. Na Tabela 3.10 são

demonstrados os locais em que o CAP pode ser aplicado, além das vantagens e desvantagens de cada local.

Tabela 3.10: Locais de aplicação da suspensão de CAP.

Local de aplicação	Vantagens	Desvantagens
Tomada de água	Tempo de contato relativamente longo; mistura eficiente	Algumas substâncias que seriam removidas por coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação) e filtração podem ser adsorvidas, resultando maior consumo de CAP
Chegada de água bruta na ETA	Melhor controle da dosagem que no caso anterior	Mesmas desvantagens do caso anterior; é recomendável um pré-sedimentador antecedendo a coagulação
Unidade de mistura rápida na ETA	Mistura eficiente e tempo razoável de contato	Possível redução na taxa de adsorção pela interferência do coagulante; tempo de contato às vezes insuficiente para remover certas substâncias que seriam coaguladas podem ser removidas (como os ácidos húmicos)
Câmara de adsorção	Projetada para o tempo de contato necessário, determinado em ensaios de laboratório	Custo mais elevado que nas alternativas anteriores
Após decantação (ou flotação)	Uso eficiente do CAP	Aumento da carga de sólidos retidos nos filtros e redução da duração da carreira de filtração

Fonte: DI BERNARDO & DANTAS (2005)

Segundo BRASIL & BRANDÃO (2005), os carvões ativado pulverizados (CAPs) de origem vegetal apresentam bons resultados na remoção de microcistinas em águas de mananciais. As mesmas autoras concluíram que CAPs com maior o número de iodo, promovem uma remoção mais eficiente dessas substâncias. A adição do coagulante hidróxi cloreto de alumínio (PAC) reduz a remoção de microcistinas, sendo necessário um aumento na dosagem de CAP para se atingir um residual das mesmas estabelecido na legislação brasileira.

VAZZOLER (2005) estudou a adsorção da atrazina em diferentes águas utilizando o carvão ativado. O autor constatou a possibilidade de aplicar o carvão ativado em leitos de adsorção em uma estação de tratamento de água (ETA) 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 favorece a relação custo/benefício do emprego do carvão ativado na remoção da atrazina.

O carvão ativado pulverizado (CAP) é mais utilizado que o carvão ativado granular (CAG), pela maior facilidade em se ajustar a instalações já existentes em estações convencionais, além de maior eficiência no tratamento quando ocorrem situações emergenciais, como por exemplo, o aumento da concentração localizada de um poluente (SNOEYINK, 1990). Segundo o mesmo autor, a flexibilidade no processo de dosagem, que deve variar de acordo com as alterações na qualidade da água e o menor custo de investimento, quando comparado ao granular, porém, a operação pode ter um grande custo se grandes dosagens forem requeridas por um longo período de tempo. Outras desvantagens são a impossibilidade de regeneração do produto, baixa remoção de carbono orgânico total, aumento da dificuldade de disposição do lodo e dificuldade de remover completamente as partículas de CAP na água.

CAMPOS & ESPIRITO SANTO (1998) estudaram o uso do carvão ativado pulverizado e granular na remoção de agrotóxicos. Ficou constatado que o carvão ativado pulverizado com dosagem média de 20 mg/L e tempo de contato de 5 minutos removeu de forma eficaz agrotóxicos organofosforados e carbamatos com dosagens variando de 0,2 a 1,0 mg/L. Para tempos de contato menores, foi necessária utilização de dosagens maiores de carvão. O carvão ativado granular apresentou eficiência de remoção desses agrotóxicos em concentrações abaixo de 2,0 mg/L.

KOURAS *et al.* (1998) estudou a remoção do pesticida lindano de solução aquosa usando carvão ativado pulverizado com e sem o uso de coagulantes (cloreto férrico e clorossulfato de polialumínio). O estudo concluiu que o simples uso de coagulantes não é suficiente para remover o pesticida da solução. O mesmo ocorre com a adição do polímero poliacrilamida como coadjuvante na coagulação. Para dosagens de 20 mg/L de CAP, aplicadas antes da adição dos coagulantes e tempo de contato de 1 h, foram observadas reduções de 1 µg/L para 0,1 µg/L na concentração do pesticida. Para aplicações de CAP após o coagulante foi necessário o dobro da dose supracitada (40 mg/L) para se obter uma eficiência semelhante.

SARKAR *et al.* (2006) estudou a remoção do pesticida isoproturon de águas superficiais pelo uso de coagulação, adsorção e nanofiltração. A dosagem do coagulante hidroxiclreto de alumínio (PAC) foi otimizada de acordo com a eficiência na remoção de turbidez. Para a adsorção do pesticida foram comparados os efeitos do uso de CAP, quitosana e bentonite, sendo que as maiores quantidades foram removidas com o uso do CAP, onde se observou eficiência de 98 a 99% quando se utilizou a dosagem de 300 mg/L.

PIZA (2008) estudou a adsorção de treze amostras de carvão ativado (CAP E CAG) provenientes de várias matérias-primas diferentes (coco, osso, pinho e babaçú) e caracterizou-os segundo alguns parâmetros importantes (densidade, umidade, pH, teor de cinzas, índice de azul de metileno e número de iodo). Os estudos de adsorção de uma mistura composta pelos herbicidas hexazinona e diuron mostraram através das isotermas que o CAP e CAG de babaçu foram os mais eficientes na remoção principalmente de diuron.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os equipamentos, os materiais e a metodologia utilizados para a realização do trabalho.

A Figura 4.1 ilustra o fluxograma utilizado para demonstrar os procedimentos realizados durante a pesquisa.

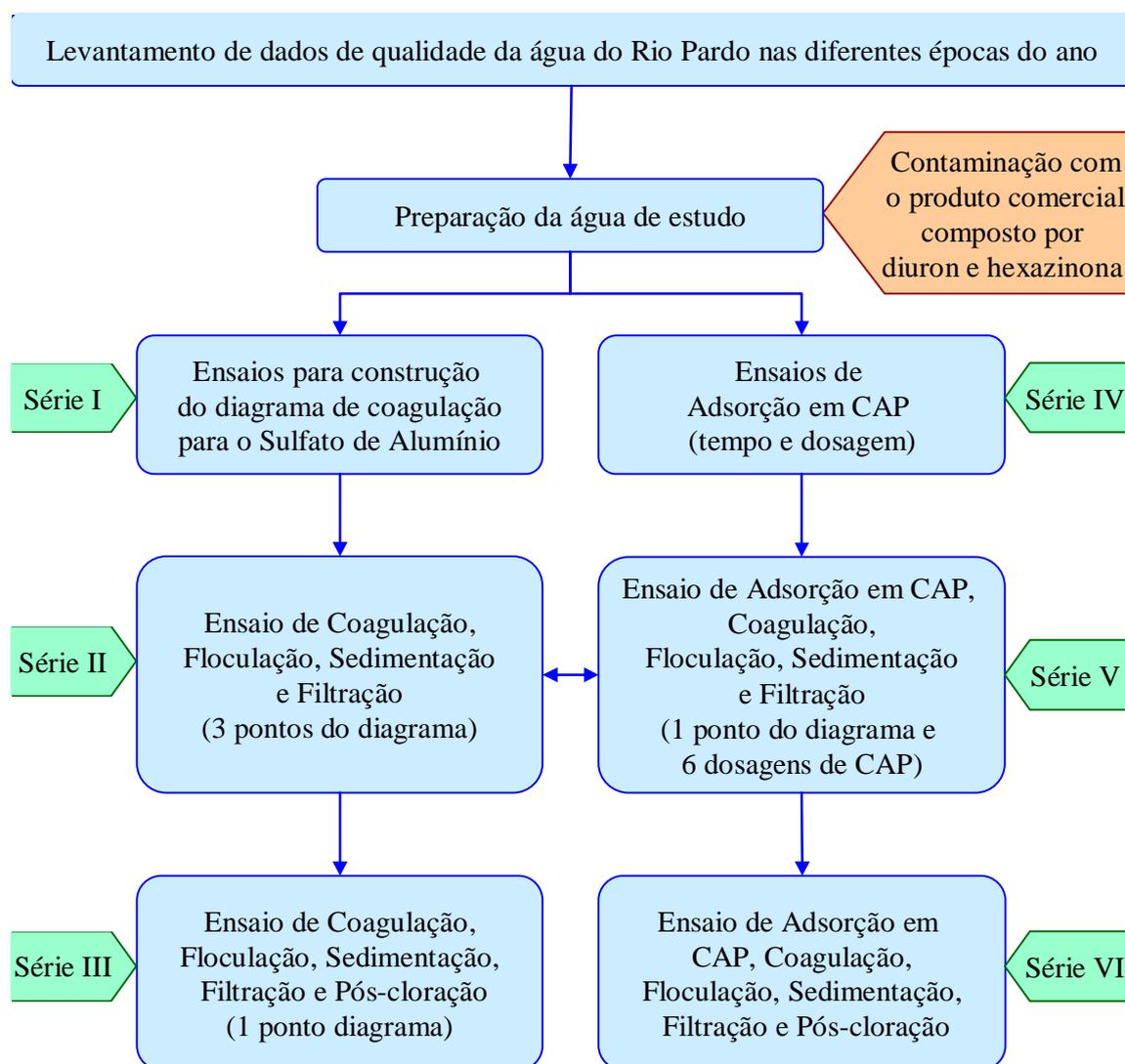


Figura 4.1: Fluxograma dos procedimentos realizados durante a pesquisa.

4.1. EQUIPAMENTOS E PRODUTOS QUÍMICOS

Nessa pesquisa foi feito monitoramento do Rio Pardo com o intuito de investigar a qualidade da água desse manancial no período de um ano. Foram realizados também estudos de tratabilidade com água sintética com características semelhantes às do Rio Pardo no período de chuvas. Os equipamentos do Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), utilizados durante todo o trabalho estão ilustrados nas Figuras 4.2 a 4.13.



Figura 4.2: Espectrofotômetro (HACH – DR 2000)



Figura 4.3: Espectrofotômetro (HACH – DR 2500)



Figura 4.4: Potenciômetro (ORION – 230 A)



Figura 4.5: Turbidímetro (HACH – 2100 P)



Figura 4.6: Potenciômetro
(ANALION – PM 600)

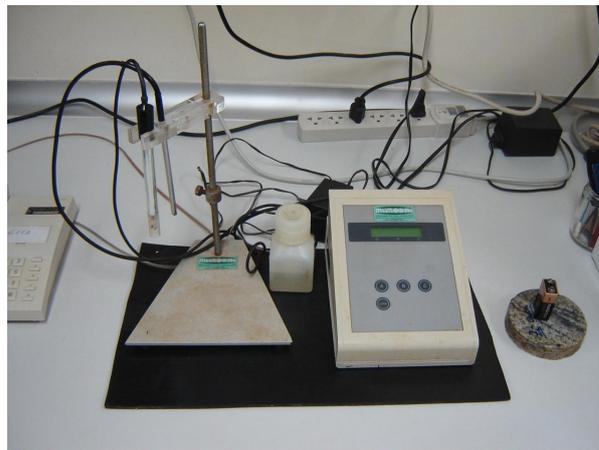


Figura 4.7: Condutivímetro
(DIGIMED)



Figura 4.8: Espectrofotômetro CARY
(UV Visible)



Figura 4.9: Espectrofotômetro de Absorção
Atômica (PERKIN ELMER – A Analyst 700)



Figura 4.10: Cromatógrafo Gasoso VARIAN
(CP-3800)



Figura 4.11: Cromatógrafo Gasoso VARIAN
(STAR 3600 CX)



Figura 4.12: Jarteste
(NOVA ÉTICA)



Figura 4.13: Milli-Q MILLIPORE
(ACADEMIC)

Algumas amostras de água coletadas em ensaios foram enviadas para a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), para serem realizadas análises de carbono orgânico total (COT) em equipamento TOC-V CPH/CPN/P da marca Shimadzu.

Neste projeto foram utilizadas duas metodologias de cromatografia a gás, sendo uma com detector de nitrogênio e fósforo (CG DNP) para determinação de diuron e hexazinona (Figura 4.10) e outra com detector de captura de elétrons (CG DCE) para determinação de compostos orgânicos halogenados ou possíveis sub-produtos da oxidação (Figura 4.11).

Nos estudos de tratabilidade foram realizados ensaios em jarteste da marca Nova Ética com seis jarros contendo 2,0 litros cada. Na Figura 4.12 é observada a foto do equipamento supracitado.

Além do jarteste, foi necessária a utilização de coagulante, alcalinizante, contaminantes e material adsorvente (CAP). Segue abaixo a relação desses produtos assim como suas concentrações:

- Coagulante: Solução de sulfato de alumínio (produto comercial líquido com 8% de Al_2O_3 em massa e densidade de 1,32 mg/L) com concentração de 20 g/L.
- Alcalinizante: Solução hidróxido de sódio (P.A.) preparada na concentração de 2 g/L;

- Contaminante: Produto comercial que segundo o fabricante é composto por 13,2% do herbicida hexazinona, 46,8% do herbicida diuron e o restante de carga excipiente, usado na concentração de 50 mg/L. A concentração utilizada dos herbicidas nessa pesquisa foi baseada em estudo de PASCHOALATO *et al.* (2007) e na meta de remover 90 % dos herbicidas diuron e hexazinona, de forma que os residuais desses herbicidas fiquem dentro dos limites máximos de algumas legislações internacionais (diuron=0,15 mg/L e hexazinona=0,20 mg/L).
- Adsorvente: Suspensão de carvão ativado pulverizado de babaçu utilizada nos ensaios na concentração de 5 g/L; A concentração foi baseada em estudo realizado por PIZA (2008).

Na Tabela 4.1 é demonstrada a caracterização do CAP utilizado no pré-tratamento dessa pesquisa.

Tabela 4.1: Caracterização do CAP utilizado no pré-tratamento dessa pesquisa (PIZA, 2008).

Tipo de Carvão	Matéria-Prima	Densidade (g.cm ⁻³)	Umidade (% p/p)	pH	Teor de Cinzas (%)	Índice de Azul de Metileno (mL/g)	Número de Iodo (mg/g)
CAP	Babaçu	2,4229	6,68	9,57	13,19	120	939,1

- Meio Filtrante: A filtração foi realizada com um conjunto de filtros de areia acomodados ao jarreste. Foi utilizada areia do tipo 1 com granulometria de 0,30 mm a 0,59 mm, D10 de 0,42 mm e D90 de 0,60 mm.
- Oxidante: solução de hipoclorito de sódio com concentração de 5 mg/L.

Foram utilizados também vários tipos de vidraria (balões volumétricos, béqueres, bastão de vidro, etc.), jarras plásticas, uma caixa d'água de 1500 L de polietileno, uma caixa d'água de

200 L de polietileno, termômetro de bulbo, cronômetro digital, copos descartáveis de 50 mL de volume para efetuar as coletas etc.

4.2. LEVANTAMENTO DE DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO PARDO NAS DIFERENTES ÉPOCAS DO ANO

No período de janeiro a dezembro de 2007 foram realizadas análises periódicas na água do Rio Pardo para monitorar seu comportamento (qualidade da água). No primeiro semestre as análises foram realizadas com periodicidade semanal e no segundo, quinzenal. Na Tabela 4.2 são mostrados os parâmetros utilizados para o monitoramento do Rio Pardo.

Tabela 4.2: Parâmetros, unidades, metodologias e limites de quantificação dos métodos (LDM) utilizados no monitoramento da água do Rio Pardo.

Parâmetros	Unidade	Metodologia	LDM mg/L
pH	Adimensional	Potenciometria*	0-14
Condutividade Elétrica	$\mu\text{S}/\text{cm}^2$	Potenciometria*	0,1
Cor Aparente	uH	Espectrofotometria*	1
Cor Verdadeira	uH	Espectrofotometria*	1
Turbidez	uT	Neftelometrico*	0,1
Alcalinidade Bicarbonato	mg/L CaCO_3	Titrimetria*	1
Absorbância (UV-254 nm)	Adimensional	Espectrofotometria*	0,001
Oxigênio Dissolvido	mg/L O_2	Titrimetria*	0,1
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	Gravimetria*	1
Ferro Total	mg/L Fe	Espectrofotometria de absorção atômica*	0,01
Manganês Total	mg/L Mn	Espectrofotometria de absorção atômica*	0,01
Coliformes Totais	NMP/100ml	Tubos múltiplos*	1
Coliformes Termotolerantes	NMP/100mL	Tubos múltiplos*	1
Diuron	$\mu\text{g}/\text{L}$	Cromatografia gasosa TSD**	<0,001
Hexazinona	$\mu\text{g}/\text{L}$	Cromatografia gasosa TSD**	<0,001
Trihalometanos	$\mu\text{g}/\text{L}$	Cromatografia gasosa TSD***	<0,001

* Análises realizadas de acordo com o Standard Methods (1998).

** Análises realizadas segundo o método USEPA 507.

*** Análises de orgânicos halogenados segundo o método EPA 551.1 (parâmetro analisado apenas nos estudos de tratabilidade).

O local escolhido para coleta das amostras de água foi a “Ponte Velha do Rio Pardo”, paralela (aproximadamente 100 m) à ponte localizada na Rodovia Assis Chateaubriand (SP 425), na divisa dos municípios de Barretos e Guaíra.

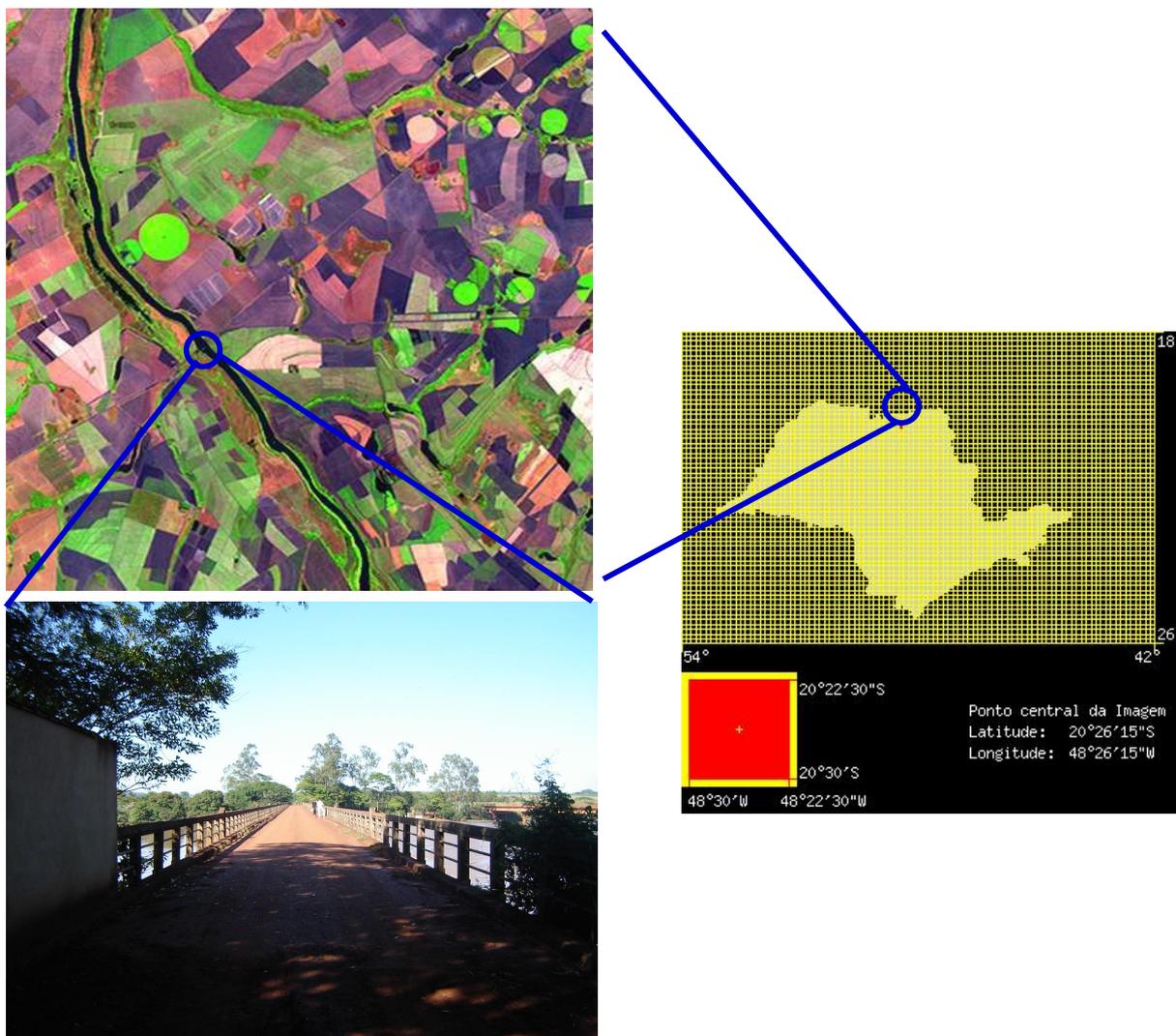


Figura 4.14: Ponto de coleta de amostras para caracterização da água do Rio Pardo (Imagem de satélite – Carta: SF-22-X-B-III-3-SO, articulação compatível com a escala 1:25.000-IBGE, adaptado de MIRANDA & COUTINHO, 2004).

Para coleta de amostras de água em campo foi utilizado balde de inox amarrado a uma corda de *nylon*, sendo a água coletada em um ponto localizado aproximadamente no centro da

ponte. As amostras coletadas foram acondicionadas em recipientes plásticos de 5 L para o seu transporte até o Laboratório de Recursos Hídricos da Universidade de Ribeirão Preto, onde foram feitas as análises para caracterização.

4.3. PROCEDIMENTO PARA A REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE BANCADA PARA TRATAMENTO DA ÁGUA DE ESTUDO

Na seqüência seguem os procedimentos utilizados nessa pesquisa para os estudos de tratabilidade.

4.3.1. Preparação e Caracterização da Água de Estudo

Para os estudos de tratabilidade foi utilizada água sintética preparada a partir de 1500 L de água de poço (coleta feita no campus da Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP), armazenada em reservatório com o mesmo volume. A esta água foi adicionado 1 g de tiosulfato de sódio para eliminar o cloro e em seguida foi feita agitação manual e a mesma permaneceu em repouso por dois dias. Considerando-se o tempo de meia-vida dos herbicidas em água, optou-se por trabalhar com frações pequenas da água de estudo (200 L) para minimizar esse problema (degradação dos herbicidas devido a sua meia-vida), portanto 200 L de água foram transferidos do reservatório de 1500 L para um de 200 L. Na seqüência, essa água foi contaminada com 50 mg/L do herbicida comercial composto por 13,2% de hexazinona e 46,8% de diuron, além de suspensão argila até se obter turbidez de aproximadamente 62 uT. O valor de turbidez utilizado foi baseado em uma “média” entre os dois resultados mais altos obtidos em análises durante o monitoramento do Rio Pardo.

Após o armazenamento, foram realizadas análises para a caracterização dessa água.

4.3.2. Diagramas de Coagulação – Série I

Na construção dos diagramas de coagulação para o coagulante sulfato de alumínio, foram realizados 7 ensaios em jarreste. Antes de cada ensaio, o reservatório de água (200 L) recebia agitação manual com a ajuda de uma vassoura com cerdas de polietileno até obter homogeneidade. Antes do início do primeiro ensaio, eram coletadas amostras água de estudo para algumas caracterizações (pH, alcalinidade, cor aparente, turbidez e temperatura). Os jarros do jarreste receberam a água de estudo com o auxílio de uma jarra de 1,5 L e o volume desta era dividido entre todos os seus seis jarros para conseguir-se uma maior homogeneidade. Após o início de cada ensaio, era acionado um cronômetro simultaneamente a adição de dosagens pré-estabelecidas do alcalinizante. Após um minuto, cada jarro recebia uma quantidade de coagulante e finalizada a mistura rápida (10 s depois), eram retiradas de cada um, uma amostra de água para medida do pH. Após desligado o jarreste (21' 10'' após o início), era aguardada sedimentação dos “flocos” até 23' 20”, quando iniciava-se um descarte de 5 s até o início da primeira coleta (coleta de 10 s) para análise na velocidade de sedimentação 1 (Vs1). No tempo de 25' 40'' iniciava-se um novo descarte e após 5 segundos uma nova coleta (coleta de 10 s) para a velocidade de sedimentação 2 (Vs2). As amostras coletadas de água decantada eram submetidas a análises de turbidez remanescente e cor aparente remanescente.

Na seqüência seguem as condições utilizadas para a realização de cada ensaio.

- Coagulante: solução de sulfato de alumínio líquido usado na concentração de 20 g/L (nos ensaios foram usados 25 mg/L a 50 mg/L da solução).
- Alcalinizante: Solução de hidróxido de sódio (P.A.) usada na concentração de 2 g/L (nos ensaios foram usados de 5,00 mg/L a 13,75 mg/L da solução)
- Condições dos ensaios:

- Mistura rápida: $T_{mr} = 10 \text{ s}$ e $G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$;
- Floculação: $T_f = 20 \text{ min}$ e $G_f = 25 \text{ s}^{-1}$;
- Sedimentação: $V_{s1} = 3,0 \text{ cm/min}$ e $V_{s2} = 1,5 \text{ cm/min}$;
- Parâmetros para controle: turbidez, cor aparente e pH de coagulação;
- Número de ensaios: 7.

4.3.3. Ensaio em Ciclo Completo (Coagulação, Floculação, Sedimentação e Filtração) – Série II

Com base nos resultados obtidos nos ensaios do sub-item 4.3.2 (Série I), foram selecionados 3 pontos (pH x dosagem de coagulante) dos diagramas de coagulação, nos quais foram obtidas eficiências na remoção de turbidez e cor aparente. Os pontos também foram escolhidos considerando-se a mínima dosagem tanto de coagulante como de alcalinizante. Nesse ensaio, que tinha como objetivo a reprodução de três pontos ótimos, cada ponto foi reproduzido em duplicata. Na seqüência seguem as características do ensaio:

- Condições de coagulação: 3 pontos definidos no diagrama do sub-item 4.3.2 (dosagem x pH de coagulação) reproduzidos em duplicata.
- Condições dos ensaios:
 - Mistura rápida: $T_{mr} = 10 \text{ s}$ e $G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$;
 - Floculação: $T_f = 20 \text{ min}$ e $G_f = 25 \text{ s}^{-1}$;
 - Sedimentação: $V_{s1} = 1,5 \text{ cm/min}$;
 - Filtração em FLA com areia tipo 1 (manteve-se o $G = 100 \text{ s}^{-1}$ dos jarros durante a filtração);
 - Coleta da água filtrada a partir de 20 min; de filtração de taxa $60 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$.

- Parâmetros para controle:
 - Água coagulada: pH de coagulação;
 - Água decantada: turbidez, cor aparente, diuron e hexazinona;
 - Água filtrada: turbidez, cor verdadeira, diuron, hexazinona, alumínio, ferro, manganês, absorvância a 254 nm e COT.

4.3.4. Ensaio em Ciclo Completo sem CAP (Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-cloração) – Série III

Com base nos resultados obtidos no ensaio descrito no sub-item 4.3.3 (Série II), foi escolhido 1 ponto para realização desse ensaio, baseando-se na eficiência da remoção de turbidez e cor aparente. O objetivo foi verificar se o tratamento em ciclo completo é suficiente para a remoção dos herbicidas supracitados. Na seqüência, seguem as características desse ensaio:

- Condições de coagulação definidas no ensaio do item 4.3.3 (dosagem x pH de coagulação).
- Condições do ensaio (6 jarros idênticos):
 - Mistura rápida: $T_{mr} = 10$ s e $G_{mr} = 1000$ s⁻¹;
 - Floculação: $T_f = 20$ min e $G_f = 25$ s⁻¹;
 - Sedimentação: $V_{s2} = 1,5$ cm/min;
 - Filtração em FLA com areia tipo 1 ($G = 100$ s⁻¹);
 - Coleta da água filtrada a partir de 20 min com taxa 60 m³/m².d;
 - Pós-cloração: 5 mg/L de cloro adicionados em 2 L de água filtrada.
- Parâmetros para controle:
 - Água coagulada: pH de coagulação;

- Água decantada: turbidez, cor aparente, absorvância a 254 nm, diuron e hexazinona;
- Água filtrada: turbidez, cor verdadeira, absorvância a 254 nm, ferro, manganês, alumínio, diuron e hexazinona;
- Água pós-clorada:
 - 30 min – turbidez, cor verdadeira, absorvância a 254 nm, cloro residual, diuron, hexazinona e THM;
 - 24 h – turbidez, cor verdadeira, absorvância a 254 nm, cloro residual, diuron, hexazinona e THM.

4.3.5. Ensaio de Adsorção em CAP – Série IV

Nesse ensaio foram variadas dosagens de CAP e tempo de contato para verificar a eficiência de diferentes dosagens e tempos de contato na remoção de diuron e hexazinona.

Na seqüência seguem as características desse ensaio:

- Adsorção: $T_{ad} = 10, 20$ e 30 min e $G_{mr} = 100$ s⁻¹;
- Dosagens CAP: foram estudadas dosagens de 80 a 300 mg/L da suspensão;
- Parâmetros de controle água após adsorção: absorvância a 254 nm, pH, cor verdadeira, diuron e hexazinona.

4.3.6. Ensaio para a Verificação das Condições de Coagulação com o uso do CAP – Série V

Nesse ensaio variou-se a dosagem de CAP no tempo de contato definido no sub-item 4.3.5, com as dosagem de coagulante e pH de coagulação definidos no sub-item 4.3.3 (Série II)

para verificar a eficiência da adsorção com diferentes dosagens de CAP antecedendo a coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia, na remoção de diuron e hexazinona.

Na seqüência seguem as características desse ensaio:

- Coagulante: Solução de sulfato de alumínio líquido (dosagem igual do sub-item 4.3.3);
- Alcalinizante: Solução de hidróxido de sódio (dosagem igual do sub-item 4.3.3);
- Adsorvente: Suspensão de CAP (dosagens de 100, 150, 175, 200, 225 e 250 mg/L).
- Condições dos ensaios:
 - Adsorção: Tad definido no sub-item 4.3.5 $G_{ox} = 100 \text{ s}^{-1}$;
 - Mistura rápida: $T_{mr} = 10 \text{ s}$ e $G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$;
 - Sedimentação: $V_{s1} = 3,0 \text{ cm/min}$ e $V_{s2} = 1,5 \text{ cm/min}$;
 - Parâmetros de controle:
 - Água coagulada: pH;
 - Água decantada: turbidez e cor aparente;
 - Água filtrada (após 20 minutos): turbidez, cor verdadeira, absorvância a 254 nm, diuron, hexazinona e carbono orgânico total (COT);

4.3.7. Ensaio em Ciclo Completo com CAP (Adsorção em CAP, Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-Cloração) – Série VI

Foram utilizadas todas as condições otimizadas nos sub-itens 4.3.5 e 4.3.6 (Séries IV e V) para serem utilizadas em um ensaio em ciclo completo, utilizando adsorção em CAP como pré-tratamento para verificar a eficiência na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona e a formação de subprodutos.

Na seqüência seguem as características do ensaio:

- Adsorvente: CAP – Dosagem e tempo de contato definidos no sub-item 4.3.6 (Série V);
- Condições de coagulação: ponto do item 4.3.6 (dosagem x pH de coagulação);
- Condições do ensaio (6 jarros idênticos):
 - Adsorção: $T_{ad} = 30 \text{ min.}$, $G_{ox} = 100 \text{ s}^{-1}$;
 - Mistura rápida: $T_{mr} = 10 \text{ s}$ e $G_{mr} = 1000 \text{ s}^{-1}$;
 - Floculação: $T_f = 20 \text{ min}$ e $G_f = 25 \text{ s}^{-1}$;
 - Sedimentação: $V_{s2} = 1,5 \text{ cm/min}$;
 - Filtração em FLA com areia tipo 1 ($G = 100 \text{ s}^{-1}$);
 - Coleta da água filtrada a partir de 20 min com taxa $60 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$;
 - Pós-cloração: 5 mg/L de cloro e tempo de contato de 30 minutos (coleta de amostra de 0,5 h e 24 h após o término da pós-cloração).
- Parâmetros para controle:
 - Água coagulada: pH de coagulação;
 - Água decantada: turbidez, cor aparente, absorvância a 254 nm, diuron e hexazinona;
 - Água filtrada: turbidez, cor verdadeira, absorvância a 254 nm, ferro, manganês, alumínio, diuron e hexazinona e COT;
 - Água pós-clorada:
 - 30 min – turbidez, cor verdadeira, absorvância a 254 nm, COT, cloro residual, diuron, hexazinona e THM;
 - 24 h – turbidez, cor verdadeira, absorvância a 254nm, COT, cloro residual, diuron, hexazinona e THM.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão dos dados obtidos durante a pesquisa.

5.1. LEVANTAMENTO DE DADOS DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO PARDO NAS DIFERENTES ÉPOCAS DO ANO

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 estão demonstrados os resultados obtidos das análises realizadas em amostras de água do Rio Pardo, coletadas no período de janeiro a dezembro de 2007, visando seu monitoramento.

Tabela 5.1: Resultados obtidos nas análises realizadas em amostras de água coletadas no Rio Pardo entre 25/01/2007 e 05/04/2007.

Parâmetro	Unidade	AMOSTRAS										
		1 25/01/07	2 01/02/07	3 08/02/07	4 15/02/07	5 23/02/07	6 01/03/07	7 08/03/07	8 15/03/07	9 22/03/07	10 29/03/07	11 05/04/07
pH	Adimensional	6,78	6,93	6,90	7,14	7,15	7,20	7,28	7,16	6,91	7,05	7,07
Condutividade	µs/cm ²	50,2	47,0	51,7	54,2	48,0	67,2	67,8	72,2	65,5	65,6	64,3
Cor Aparente	uH	393	216	289	409	195	180	179	119	254	229	217
Cor Verdadeira	uH	47	47	56	86	59	49	46	32	55	34	43
Turbidez	uT	38,2	19,1	27,6	39,1	14,5	17,8	12,5	12,5	34,6	25,6	18,4
Alcalinidade Bicarbonatos	mg/L	11,9	13,8	14,1	11,2	16,7	13,5	13,0	14,3	13,1	28,5	28,5
Absorbância (254 nm)	Adimensional	0,234	0,094	0,142	0,233	0,141	0,100	0,134	0,104	0,169	0,157	0,145
Oxigênio Dissolvido	mg/L O ₂	5,69	5,10	6,34	7,11	7,07	6,64	6,92	6,60	6,45	6,04	6,37
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	53	45	53	45	68	46	53	55	70	45	57
Ferro Total	mg/L Fe	0,44	1,29	2,23	0,90	2,67	4,61	2,79	4,28	3,99	4,11	3,28
Manganês Total	mg/L Mn	<0,01	<0,01	<0,01	0,25	0,26	0,22	0,16	0,23	0,22	0,08	0,11
Coli Total	NPM/100 mL	330	350	49	79	790	2400	180	340	330	330	330
Coli Fecal	NPM/100 mL	5	33	49	49	110	2400	79	170	79	79	79
Diuron	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Hexazinona	µg/L	<0,01	<0,01	0,66	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,63	<0,01	3,35	<0,01

Tabela 5.2: Resultados obtidos nas análises realizadas em amostras de água coletadas no Rio Pardo entre 12/04/2007 e 21/06/2007.

Parâmetro	Unidade	AMOSTRAS										
		12 12/04/07	13 19/04/07	14 27/04/07	15 03/05/07	16 10/05/07	17 16/05/07	18 24/05/07	19 31/05/07	20 07/06/07	21 14/06/07	22 21/06/07
pH	Adimensional	7,08	7,37	7,21	7,29	7,12	7,45	7,01	7,17	7,16	7,18	7,31
Condutividade	µs/cm ²	63,1	64,8	63,0	69,7	55,0	53,3	56,2	50,6	54,0	67,0	62,2
Cor Aparente	uH	206	163	185	115	94	66	124	121	106	73	86
Cor Verdadeira	uH	51	35	29	32	17	22	32	36	22	14	21
Turbidez	uT	11,2	9,7	16,3	7,1	4,2	2,9	7,8	17,1	11,0	8,6	12,1
Alcalinidade Bicarbonatos	mg/L	28,4	29,9	30,7	30,8	21,5	16,7	14,5	12,6	14,0	16,3	20,0
Absorbância (254 nm)	Adimensional	0,131	0,116	0,118	0,103	0,074	0,078	0,089	0,104	0,080	0,063	0,070
Oxigênio Dissolvido	mg/L O ₂	6,52	6,73	6,85	7,27	6,45	7,18	8,51	9,68	9,55	9,46	9,56
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	72	32	30	73	44	44	88	140	110	94	39
Ferro Total	mg/L Fe	2,59	1,83	7,06	1,61	3,00	1,47	4,36	2,23	2,19	2,13	0,63
Manganês Total	mg/L Mn	0,15	0,12	0,16	0,02	0,11	0,03	0,08	0,05	0,04	0,04	0,03
Coli Total	NPM/100 mL	490	1300	790	110	110	33	170	790	790	330	790
Coli Fecal	NPM/100 mL	170	33	33	33	23	33	110	49	330	330	170
Diuron	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Hexazinona	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,48	<0,01	1,42	<0,01	<0,01	0,76	3,18

Tabela 5.3: Resultados obtidos nas análises realizadas em amostras de água coletadas no Rio Pardo entre 05/07/2007 e 06/12/2007.

Parâmetro	Unidade	AMOSTRAS											
		23 05/07/07	24 17/07/07	25 02/08/07	26 16/08/07	27 30/08/07	28 13/09/07	29 27/09/07	30 25/10/07	31 08/11/07	32 22/11/07	33 06/12/07	
pH	Adimensional	7,23	7,25	7,02	7,10	7,02	7,35	7,29	7,24	6,81	6,74	7,38	
Condutividade	µs/cm ²	71,1	58,2	51,8	61,2	63,1	82,1	71,7	72,2	67,3	61,4	69,0	
Cor Aparente	uH	73	63	304	56	59	61	79	105	157	280	113	
Cor Verdadeira	uH	11	13	54	19	7	12	5	16	31	59	33	
Turbidez	uT	8,8	8,7	74,1	12,1	13,9	7,2	17,0	26,7	37,3	53,4	14,9	
Alcalinidade Bicarbonatos	mg/L	12,3	11,7	14,5	13,4	28,6	25,0	30,4	26,1	25,3	21,4	25,5	
Absorbância (254 nm)	Adimensional	0,068	0,067	0,147	0,079	0,055	0,074	0,058	0,101	0,113	0,182	0,120	
Oxigênio Dissolvido	mg/L O ₂	9,20	4,61	9,49	7,43	7,28	6,86	6,64	6,75	7,80	5,90	6,70	
Sólidos Totais Dissolvidos	mg/L	56	50	77	43	26	74	118	67	79	83	93	
Ferro Total	mg/L Fe	0,95	1,30	2,69	*	0,72	1,86	2,04	0,87	2,56	4,75	1,34	
Manganês Total	mg/L Mn	0,06	0,05	0,45	*	0,07	0,08	0,03	0,01	0,10	0,11	0,021	
Coli Total	NPM/100 mL	49	13	49	*	17	33	79	170	79	240	170	
Coli Fecal	NPM/100 mL	17	12	17	*	8	23	17	17	11	79	130	
Diuron	µg/L	405,22	<0,01	80,74	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Hexazinona	µg/L	37,98	<0,01	50,53	<0,01	16,60	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	

Na Figura 5.1 são apresentados valores de pH obtidos em análises realizadas na água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

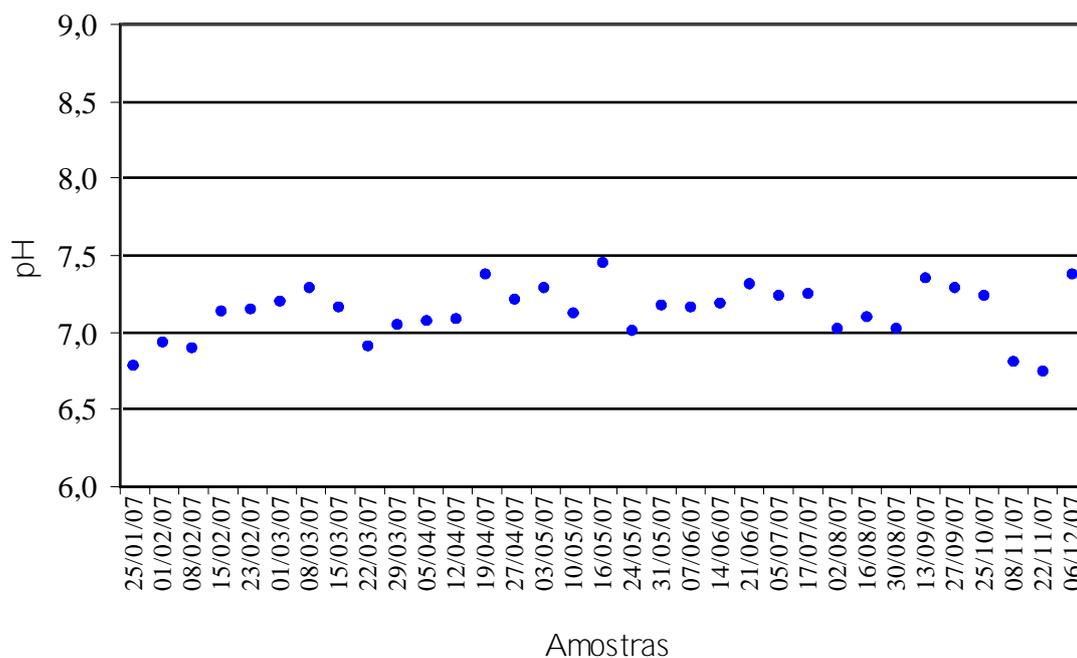


Figura 5.1: Resultados das análises de pH realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

Os valores de pH obtidos estão entre 6,7 e 7,5, o que indica que em nenhuma das análises foi obtido valor fora do padrão estabelecido pelo CONAMA 357/2005, que preconiza pH entre 6 e 9 para rios de classe 2. O pH é um importante parâmetro que define o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução. Sua alteração brusca, em um ambiente aquático, pode provocar o desaparecimento de alguns organismos, o qual normalmente estão adaptados a condições de neutralidade da água, fato que poderia causar problemas no equilíbrio do ecossistema em questão.

Na Figura 5.2 são apresentados valores de condutividade obtidos nas análises realizadas na água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

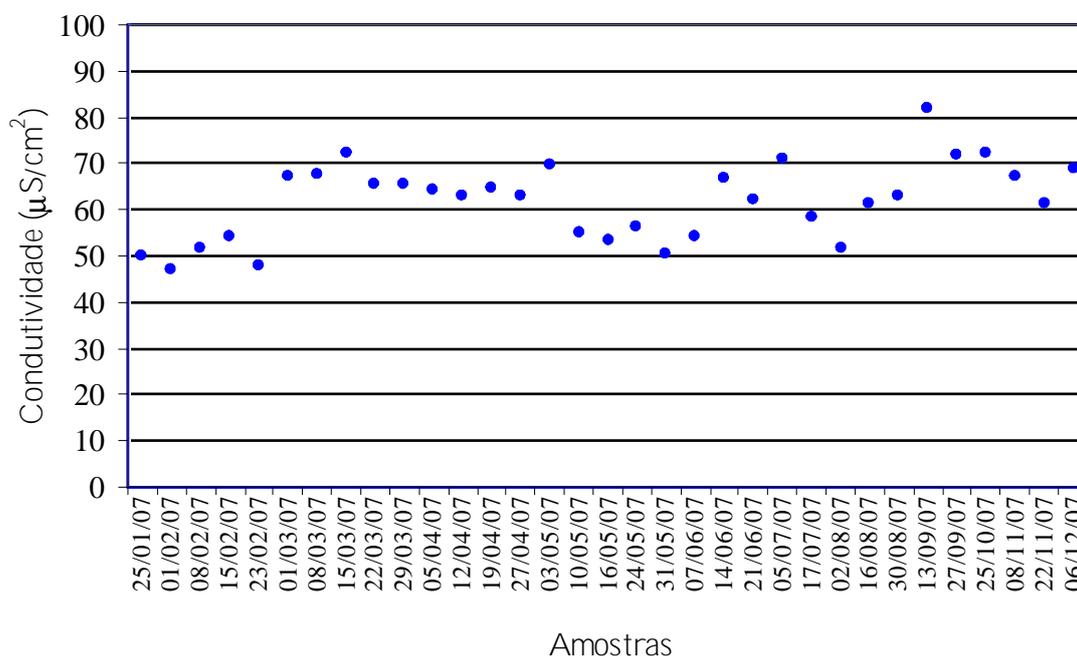


Figura 5.2: Resultados das análises de condutividade realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

A condutividade das amostras sofreu oscilações durante o ano, apresentando valor mínimo de $47,0 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ (análise realizada em água coletada no dia 01/02/2007) e máximo de $82,1 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ (análise realizada em água coletada no dia 13/09/2007). A legislação vigente (CONAMA 357/2005) não estabelece limites para condutividade (condutância específica), porém valores acima de $100 \mu\text{S}/\text{cm}^2$, segundo a CETESB (2003), seriam um indicativo de ambiente impactado. A condutividade, parâmetro que depende de fatores como concentrações iônicas e da temperatura, indica numericamente a capacidade de uma determinada água em conduzir corrente elétrica, fornecendo uma boa indicação de modificações na composição da água (concentração de minerais).

Na Figura 5.3 são demonstrados valores obtidos em análises de cor aparente e cor verdadeira realizadas na água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

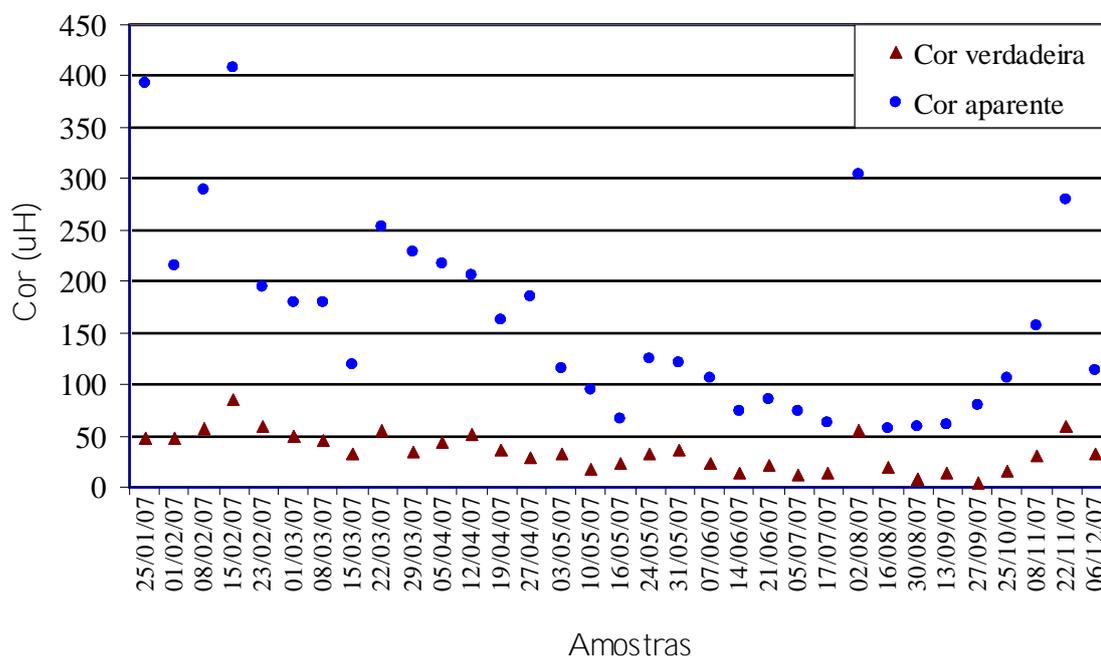


Figura 5.3: Resultados das análises de cor aparente e cor verdadeira realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

Apesar de apresentar alguns picos, pode-se observar uma tendência de cor mais alta em períodos de chuva e cor mais baixa em períodos de estiagem. A cor aparente mais alta foi de 409 uH (resultado obtido em análise de amostra coletada no dia 15/02/2007 – período de chuvas intensas) e a mais baixa, 56 uH (resultado obtido em análise de amostra coletada no dia 16/08/2007 – período de estiagem). A cor verdadeira mais alta observada foi de 56 uH (resultado obtido em análise de amostra coletada no dia 15/02/2007 – período de chuvas intensas) e a mais baixa, 5 uH (resultado obtido em análise de amostra coletada no dia 27/09/2007 – período de estiagem).

A cor da água de um rio ocorre pela presença de matéria orgânica originada da decomposição de plantas e animais (substância húmica). A remoção dessas substâncias durante o tratamento de água é muito importante uma vez que quando a desinfecção é feita com cloro livre,

as substâncias húmicas são precursoras de formação de trihalometanos (THM) e de outros compostos organo-halogenados.

Na Figura 5.4 são demonstrados valores obtidos nas análises de turbidez realizadas na água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

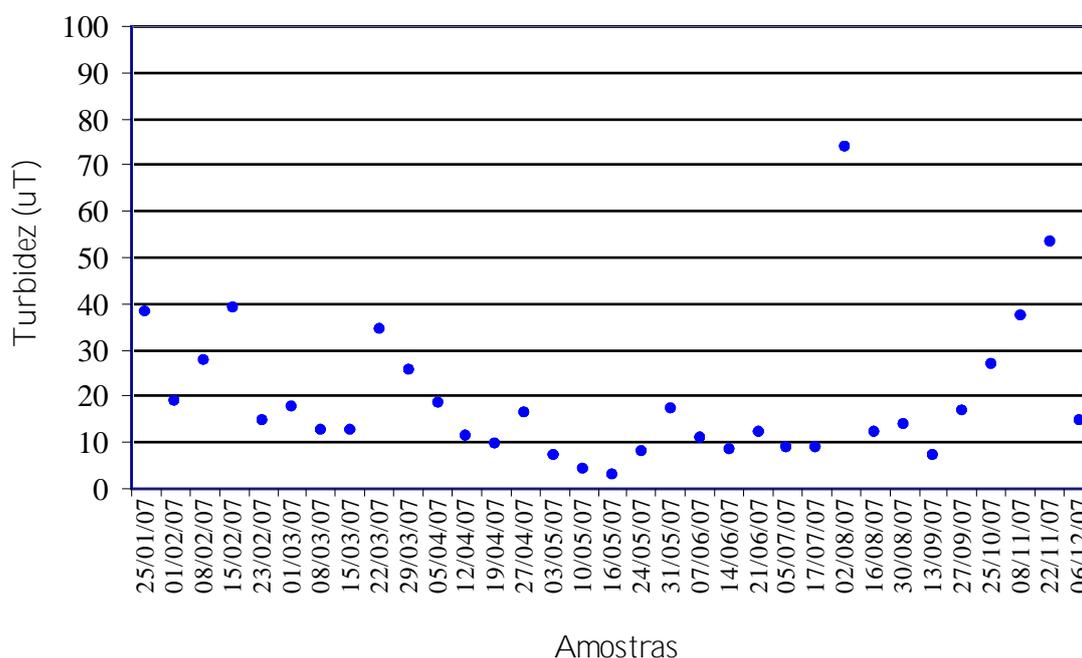


Figura 5.4: Resultados das análises de turbidez realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

O gráfico da turbidez apresentou o mesmo perfil do gráfico de cor em que foi observada uma tendência de valores mais elevados nos períodos com maior intensidade de chuvas, e valores menores nos períodos de estiagem. O maior valor obtido para esse parâmetro foi de 74,1 uT (análise realizada em amostra coletada no dia 02/08/2007), período em que a turbidez da água apresentava valores próximos de 20 uT. O valor mais baixo obtido foi de 2,93 uT (análise realizada em amostra coletada no dia 16/05/2007). Nenhuma das análises apresentou valores fora do padrão estabelecido pelo CONAMA 357/2005 para rios da classe 2 (máximo de 100 uT).

Esse parâmetro demonstra o grau de atenuação da intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar uma solução por absorção ou espalhamento do mesmo. Isso ocorre pelo fato da água possuir partículas suspensas (areia, silte, argila, detritos orgânicos, algas, bactérias, plânctons etc.) maiores que o comprimento de onda da luz branca. O aumento da turbidez de uma amostra pode estar relacionado a fatores como, erosão das margens dos rios e/ou carreamento do solo, causados pela ação de chuvas, os quais também podem arrastar material sólido depositado no fundo dos mesmos, além de despejos de efluentes domésticos e/ou industriais. Valores altos de turbidez podem limitar o uso doméstico, industrial e recreacional de uma água, além de influenciar no equilíbrio das comunidades biológicas aquáticas, uma vez que limitam a penetração da radiação solar, reduzindo assim a fotossíntese.

Na Figura 5.5 são demonstrados valores obtidos nas análises de alcalinidade (bicarbonatos) realizadas na água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

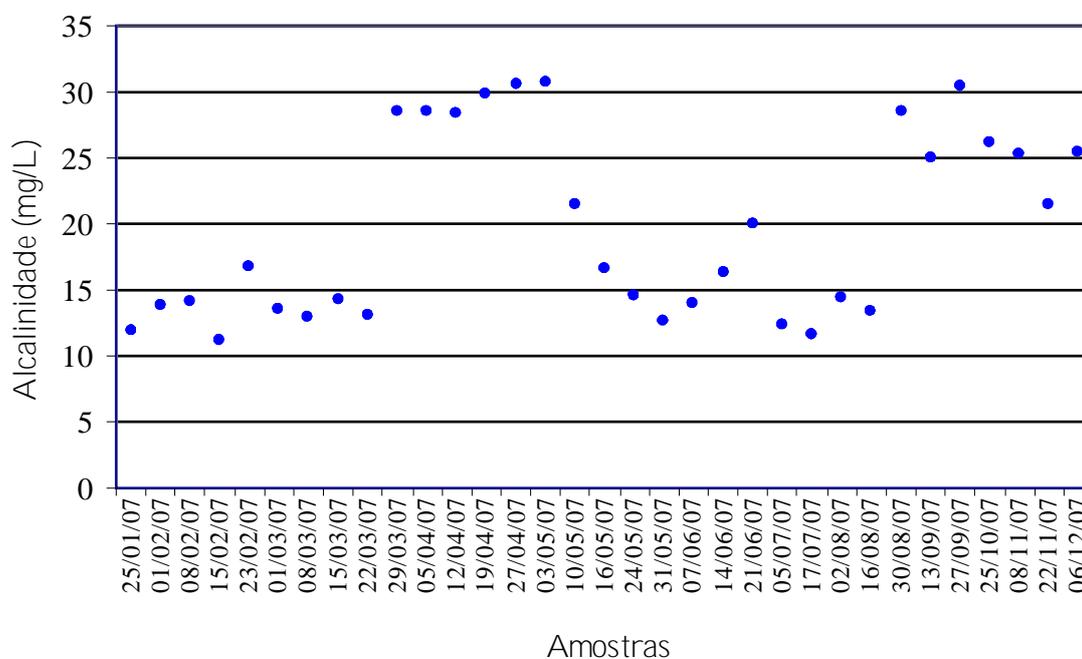


Figura 5.5: Resultados das análises de alcalinidade realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

No gráfico pode-se observar que os valores variaram entre 11,2 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 15/02/2007) e 30,8 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 03/05/2007).

A alcalinidade das águas naturais normalmente ocorre devido à presença de bicarbonatos produzidos pela ação do gás carbônico dissolvido na água sobre as rochas calcárias. É um parâmetro importante no controle da água, estando relacionado com a coagulação, a redução da dureza e a prevenção da corrosão em canalizações de ferro fundido nas redes de distribuição.

Na Figura 5.6 são demonstrados valores obtidos nas análises de absorvância na região UV-254 nm realizadas na água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

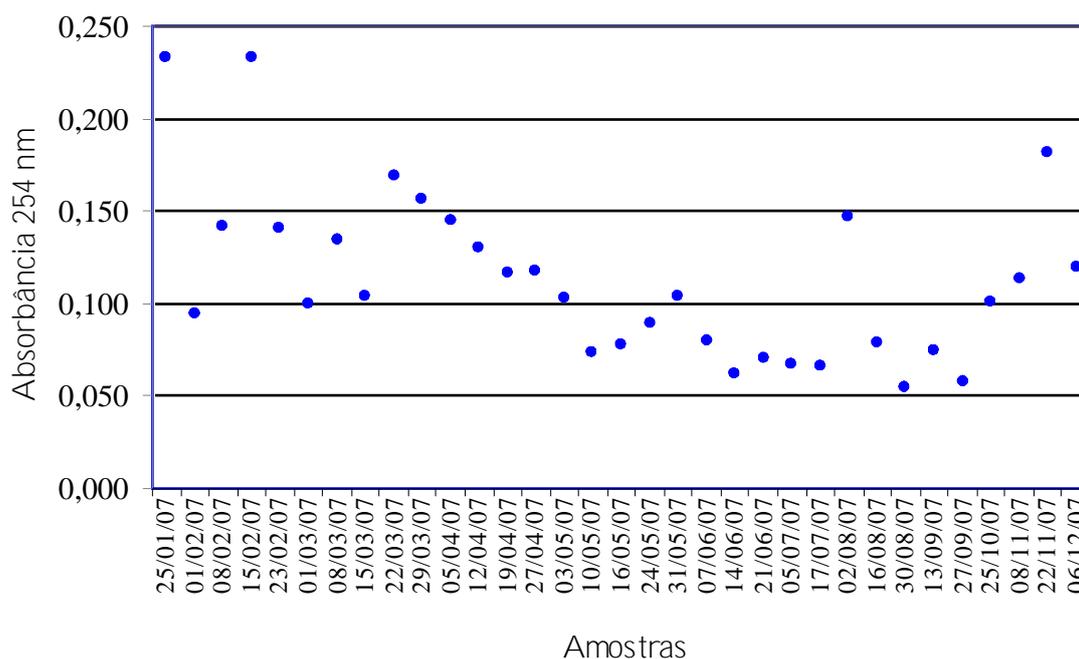


Figura 5.6: Resultados das análises de absorvância a 254 nm realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

Na Figura 5.6 pode-se observar que as análises de absorvância a 254 nm apresentam valores maiores em amostras coletadas em períodos de chuva e menores em períodos de

estiagem. O maior valor obtido para esse parâmetro foi de 0,234 (análise realizada em amostra coletada no dia 15/02/2007) e o mais baixo de 0,055 (análise realizada em amostra coletada no dia 30/08/2007).

O uso da absorbância a 254 nm em análises de amostras de águas naturais pode ser utilizado como parâmetro indicador da presença de compostos orgânicos precursores de subprodutos de desinfecção [trihalometanos (clorofórmio, bromofórmio diclorobromometano e clorodibromometano) e ácidos haloacéticos (ácido monocloroacético, dicloroacético, tricloroacético, monobromoacético e dibromoacético)]. Esses compostos orgânicos apresentam alto grau de aromaticidade, grande número de duplas e triplas ligações e grupos funcionais fenólicos, possuindo assim, a capacidade de absorver radiação ultra-violeta.

Na Figura 5.7 são demonstrados valores obtidos em análises de oxigênio dissolvido (OD) realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

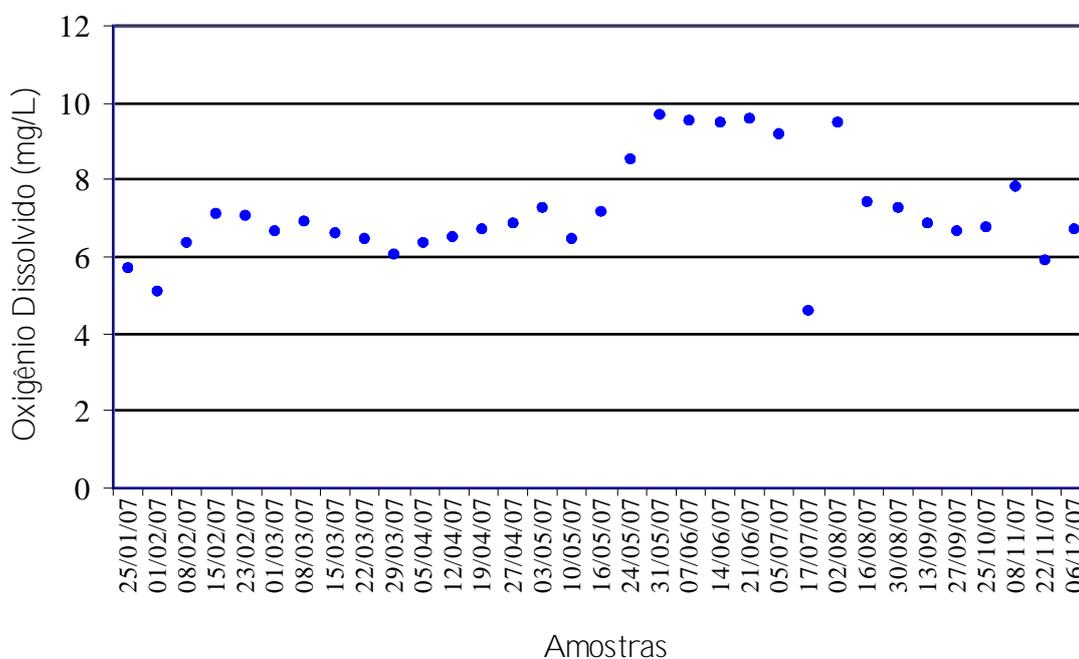


Figura 5.7: Resultados das análises de oxigênio dissolvido realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

Pode-se notar oscilações nos valores de oxigênio dissolvido na água do rio, sendo o valor mais alto obtido de 9,68 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 31/05/2007) e o mais baixo 4,61 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 17/07/2007), valor este, que se difere da tendência do período (acima de 8 mg/L). Esta amostra foi a única a apresentar valor abaixo do estabelecido pela legislação vigente (CONAMA 357/2005), que estabelece limite não inferior a 5 mg/L de O₂ para os rios classe 2. Tal fato pode indicar um possível lançamento de esgoto *in natura* ou despejo industrial por algum município.

Assim como observado por BONÁDIO (2005), os maiores valores de oxigênio dissolvido no rio foram obtidos entre os meses de junho e agosto, período em que a água e o ar apresentam temperaturas mais amenas, favorecendo assim o coeficiente e solubilidade de oxigênio em água além de outros fatores característicos da época.

Na Figura 5.8 são demonstrados valores obtidos em análises de sólidos totais dissolvidos realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

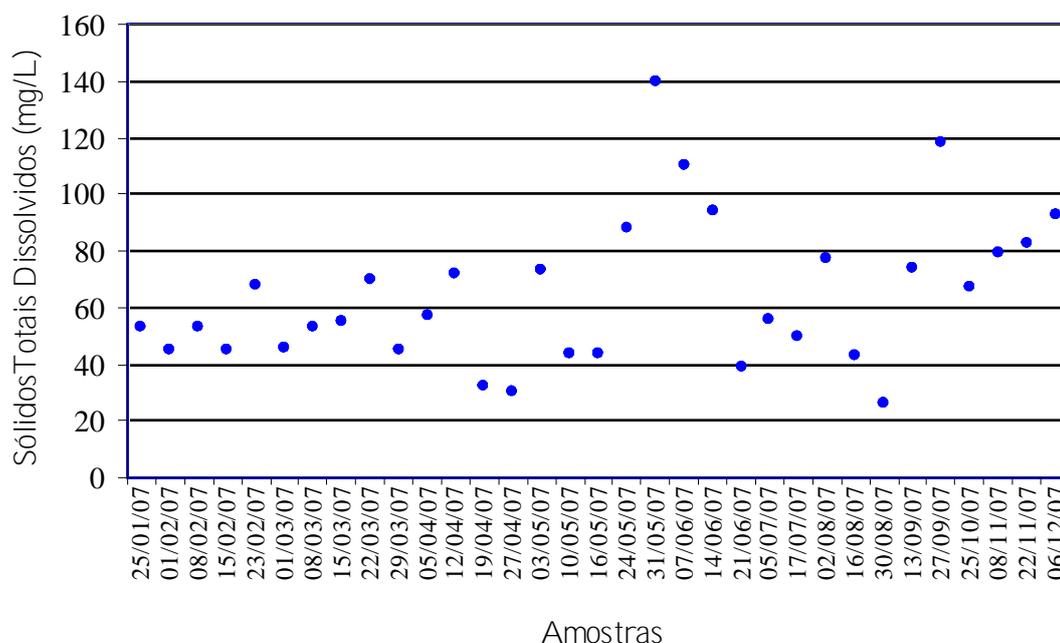


Figura 5.8: Resultados das análises de sólidos totais dissolvidos realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

Todas as análises apresentam valores abaixo de 500 mg/L, limite máximo estabelecido pelo CONAMA 357/2005. A maior parte das amostras apresentou valores na faixa 40 e 60 mg/L. A menor concentração obtida foi de 26 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 30/08/2007) e a maior, 140 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 31/05/2007).

Na Figura 5.9 são demonstrados valores obtidos em análises de ferro total realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

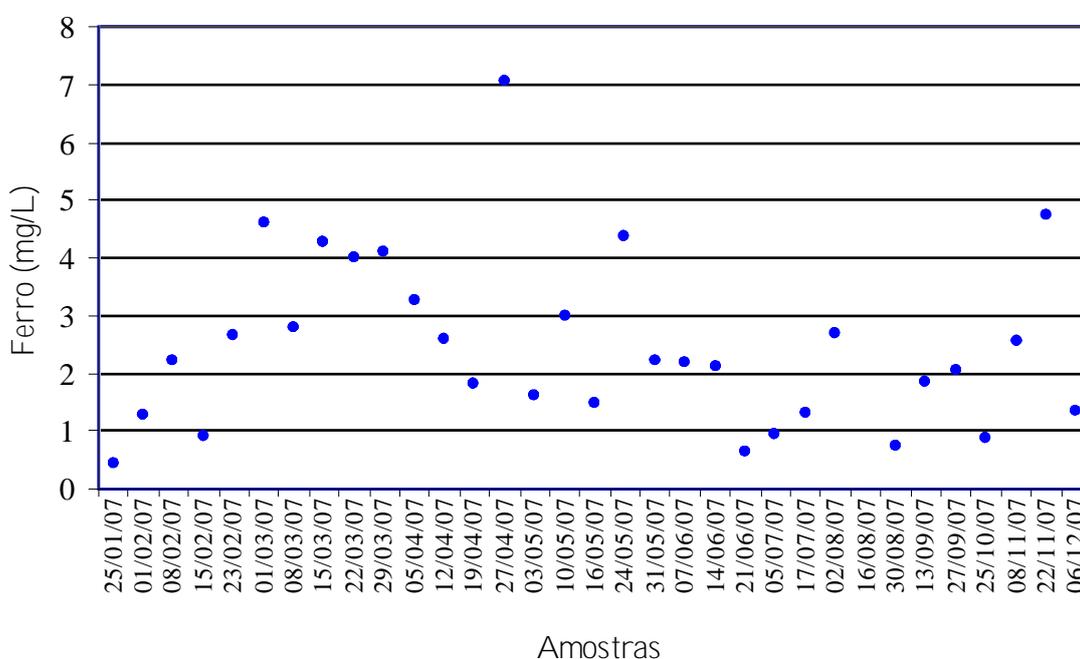


Figura 5.9: Resultados das análises de ferro dissolvido realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

Todas as análises apresentam valores acima de 0,3 mg/L, limite máximo estabelecido pelo CONAMA 357/2005. Os resultados variaram de 0,44 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 25/01/2007) a 7,04 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 27/04/2007). Apesar das chuvas contribuírem para o aumento desse elemento dissolvido nas águas, não é possível observar uma tendência na Figura 5.9.

O ferro, elemento mais abundante na superfície terrestre, é um micronutriente essencial para plantas e animais; porém, se ingerido em excesso, pode ser tóxico. Sua presença nas águas superficiais é natural, podendo atingi-las por fatores como: decomposição de rochas ricas em ferro e posterior carreamento dos solos resultantes dessa decomposição e lixiviação. A presença artificial de ferro nas águas pode ocorrer por meio do despejo de efluentes industriais. Águas com alto teor de ferro, quando oxidadas durante o tratamento, traz inconvenientes, com formação de precipitado, provocando manchas em roupas, sanitários e favorecem o crescimento da bactéria *Chrenotrix*.

Na Figura 5.10 são demonstrados valores obtidos em análises de manganês realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

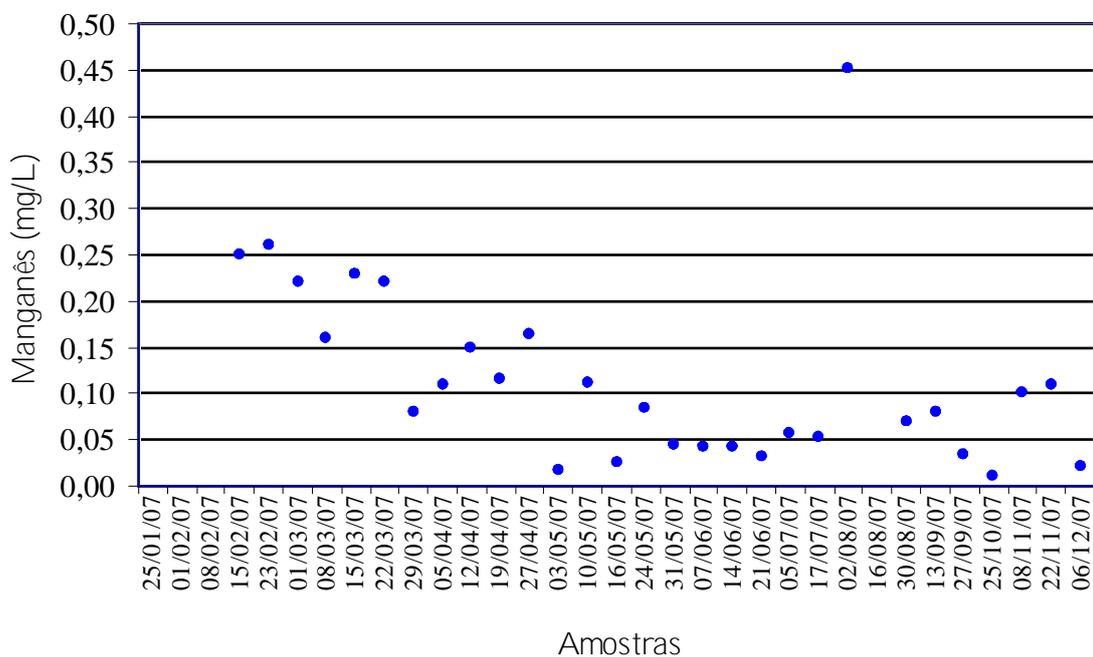


Figura 5.10: Resultados das análises de manganês dissolvido realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

O CONAMA 357/2005 estabelece valores máximos de 0,1 mg/L para o manganês. Pode-se perceber que nas análises realizadas em períodos com maior intensidade de chuvas, os valores obtidos são maiores, enquanto em períodos de estiagem são menores. Em grande parte das análises, foram obtidos valores maiores que o estabelecido pela legislação, os quais variaram de 0,01 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 24/10/2007) a 0,45 mg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 02/08/2007), este último completamente fora da tendência do período, que estava abaixo de 0,1 mg/L.

A presença do manganês nos corpos d'água ocorre de forma natural, assim como o ferro, porém, efluentes líquidos de indústrias de aço, ligas metálicas, baterias, tintas, fertilizantes e outros, podem causar aumento em sua concentração. Águas com alto teor de manganês provocam problemas semelhantes aos do ferro, porém este elemento é mais difícil de ser removido durante a coagulação (pH acima de 8). O manganês associado ao ferro, em altas concentrações, confere à água sabor amargo adstringente.

Na Figura 5.11 são demonstrados dados referentes a análises de coliformes totais e fecais realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

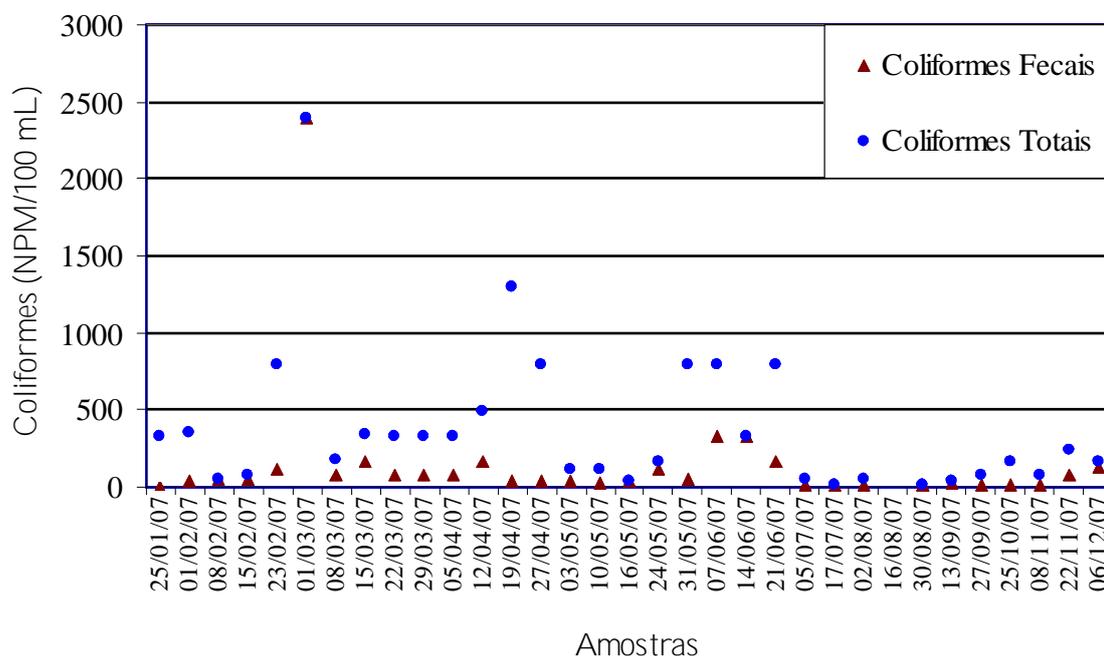


Figura 5.11: Resultados das análises de coliformes totais e coliformes fecais realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

O valor máximo de coliformes totais estabelecido para rios da classe 2 é de 1000 NPM/100 mL (CONAMA 357/2005). Apenas duas amostras (coletadas nos dias 01/03/2007 e 19/04/2007) apresentaram valores acima do limite (2400 NPM/100 mL e 1300 NPM/100 mL respectivamente).

As bactérias do grupo coliforme são importantes indicadoras de contaminação causada por efluentes domésticos, sendo as bactérias coliformes fecais os melhores indicativos. O aumento brusco dessas bactérias pode estar relacionado com o despejo de grande quantidade de esgoto doméstico sem o devido tratamento em um corpo d'água.

Na Figura 5.12 e são representados os valores das concentrações dos herbicidas diuron e hexazinona detectadas em análises de cromatografia realizadas nas amostras de água do Rio Pardo coletadas no período de janeiro a dezembro de 2007.

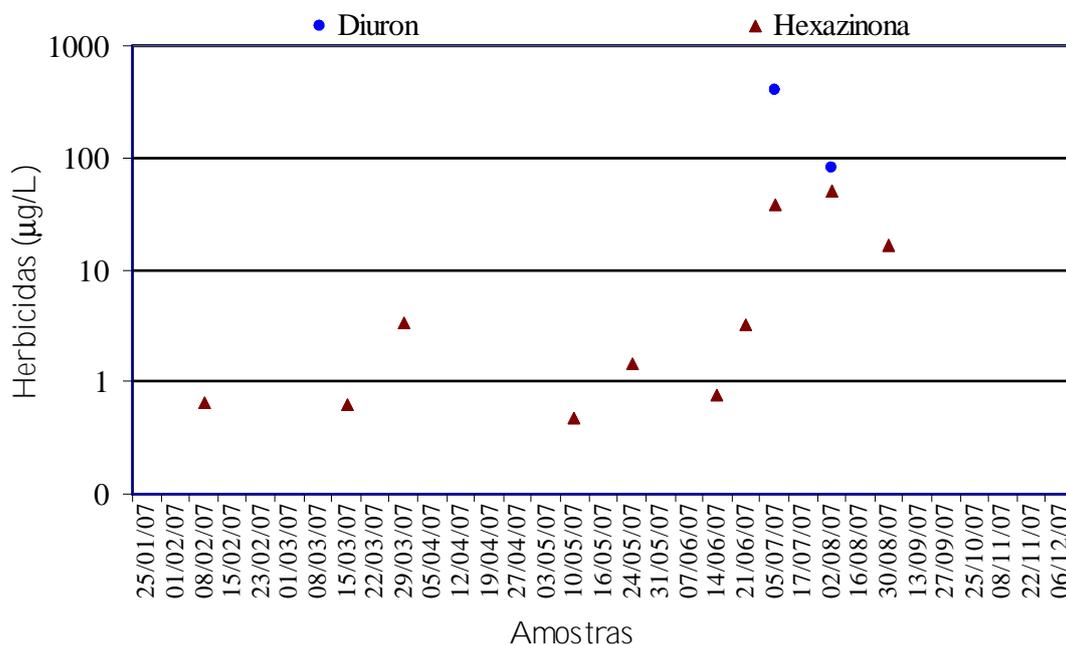


Figura 5.12: Resultados das análises dos herbicidas diuron e hexazinona realizadas em amostras de água do Rio Pardo no período de janeiro a dezembro de 2007.

As análises que não apresentam pontos no gráfico, representaram concentrações inexpressivas (traços) dos herbicidas. O fato da maior parte das amostras detectarem apenas o herbicida hexazinona, pode estar relacionado com a maior solubilidade deste composto em água quando comparada com o diuron. Os valores mais expressivos detectados para o herbicida diuron foram de 405,22 µg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 05/07/2007) e 80,74 µg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 02/08/2007). Para o herbicida hexazinona, os maiores valores obtidos foram de 37,98 µg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 05/07/2007), 50,53 µg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 02/08/2007) e 16,60 µg/L (análise realizada em amostra coletada no dia 30/08/2007).

5.2. ENSAIOS DE BANCADA PARA TRATAMENTO DA ÁGUA DE ESTUDO

5.2.1. Caracterização da água de estudo

Após o preparo da água sintética utilizada nessa pesquisa, foi feita sua caracterização segundo alguns parâmetros importantes para seu tratamento. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Resultados das análises realizadas na água de estudo para sua caracterização.

Parâmetro	Unidade	Resultados
pH	Adimensional	6,53
Condutividade	$\mu\text{S}/\text{cm}^2$	66,4
Cor aparente	uH	253
Cor verdadeira	uH	3
Turbidez	uT	62,2
Alcalinidade (bicarbonatos)	mg/L	16,1
Absorbância 254 nm	Adimensional	1,34
COT	mg/L	17,23
DQO	mg/L	65
Diuron	mg/L	16,67
Hexazinona	mg/L	5,34

De acordo com os dados obtidos, percebem-se resultados diferentes do esperado, tanto para o diuron, quanto para a hexazinona presentes na água de estudo. Segundo o fabricante, a quantidade em massa de diuron presente no produto é de 46,8%. Baseando-se nessa porcentagem e na quantidade do produto comercial adicionado na água (50 mg/L), esperava-se encontrar uma concentração de 23,6 mg/L de diuron, porém o cromatograma detectou 16,67 mg/L (diferença de 29,4%). Para a hexazinona, a concentração esperada era de 6,6 mg/L, porém o cromatograma detectou 5,34 mg/L (diferença de 19,1%).

Essa diferença de valores provavelmente pode ser consequência de três fatores: interação físico-química entre os herbicidas e as partículas de argila e/ou alguma outra substância presente na água, problemas com a metodologia (cromatografia), uma vez que a mesma apresenta valores mais precisos para pequenas concentrações ou a ínfima probabilidade de problemas no lote do produto comercial, resultando em uma porcentagem menor tanto do diuron quanto da hexazinona.

As concentrações dos herbicidas consideradas na seqüência da pesquisa foram, portanto, as demonstradas na Figura 5.4.

5.2.2. Resultados dos ensaios para otimização de dosagens e construção dos diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio

Nessa etapa dos estudos de tratabilidade foram realizados sete ensaios em jar teste para se obter dosagem de coagulante versus pH de coagulação. Na Figura 5.13 é apresentada uma foto de um dos ensaios.



Figura 5.13: Foto de ensaio para otimização de dosagens (dosagem coagulante x pH coagulação) e construção dos diagramas de coagulação para o sulfato de alumínio.

Os dados e resultados obtidos nos ensaios são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Dados e resultados dos ensaios realizados com o coagulante sulfato de alumínio.

Ensaio	Jarros	Dosagem de Produtos Químicos					pH Coagulação	Água Coagulada			
		Sulfato de Alumínio (20g/L)		Al	Hidróxido de Sódio			Ts1= 2,33 min Vs1= 3,0 cm/min		Ts2= 4,66 min Vs2= 1,5 cm/min	
		(mg/L)	(mL)	(mg/L)	(mg/L)	(mL)		Turbidez (uT)	Cor (uH)	Turbidez (uT)	Cor (uH)
ensaio 01	1	50	5,0	2,12	5,00	2,0	5,60	78,40	500	75,50	500
	2	50	5,0	2,12	6,25	2,5	5,75	75,10	500	72,00	500
	3	50	5,0	2,12	7,50	3,0	5,94	41,50	146	32,40	113
	4	50	5,0	2,12	8,75	3,5	6,28	35,70	125	29,10	97
	5	50	5,0	2,12	10,00	4,0	6,45	4,73	14	3,76	10
	6	50	5,0	2,12	11,25	4,5	6,62	3,67	12	2,53	8
ensaio 02	1	40	4,0	1,69	7,50	3,0	6,33	35,60	110	17,60	68
	2	40	4,0	1,69	8,75	3,5	6,42	5,07	16	4,51	12
	3	40	4,0	1,69	10,00	4,0	6,67	3,54	9	3,37	6
	4	40	4,0	1,69	11,25	4,5	6,86	3,14	8	2,61	6
	5	40	4,0	1,69	12,50	5,0	7,17	7,19	28	7,08	25
	6	40	4,0	1,69	13,75	5,5	7,40	32,50	116	28,60	93
ensaio 03	1	30	3,0	1,27	6,25	2,5	6,31	18,60	50	13,50	46
	2	30	3,0	1,27	7,50	3,0	6,53	5,45	10	5,07	10
	3	30	3,0	1,27	8,75	3,5	6,74	4,78	10	4,46	8
	4	30	3,0	1,27	10,00	4,0	6,99	4,72	14	3,95	12
	5	30	3,0	1,27	11,25	4,5	7,25	7,17	25	6,87	21
	6	30	3,0	1,27	12,50	5,0	7,56	42,50	148	37,20	123
ensaio 04	1	45	4,5	1,91	7,50	3,0	6,23	23,50	60	19,50	54
	2	45	4,5	1,91	8,75	3,5	6,45	4,70	15	3,90	8
	3	45	4,5	1,91	10,00	4,0	6,54	3,73	7	2,43	6
	4	45	4,5	1,91	11,25	4,5	6,75	3,06	6	2,32	5
	5	45	4,5	1,91	12,50	5,0	7,14	4,08	8	2,92	6
	6	45	4,5	1,91	13,75	5,5	7,44	38,90	121	33,90	81
ensaio 05	1	25	2,5	1,06	6,25	2,5	6,22	44,80	138	35,30	119
	2	25	2,5	1,06	7,50	3,0	6,45	8,78	36	6,64	32
	3	25	2,5	1,06	8,75	3,5	6,63	5,08	17	4,68	16
	4	25	2,5	1,06	10,00	4,0	6,91	5,21	19	4,81	15
	5	25	2,5	1,06	11,25	4,5	7,05	6,45	33	5,45	22
	6	25	2,5	1,06	12,50	5,0	7,24	10,10	45	9,25	31
ensaio 06	1	35	3,5	1,48	6,25	2,5	6,40	10,30	32	9,12	28
	2	35	3,5	1,48	7,50	3,0	6,62	4,38	16	3,45	14
	3	35	3,5	1,48	8,75	3,5	6,71	3,67	13	3,24	8
	4	35	3,5	1,48	10,00	4,0	6,86	3,55	12	3,41	12
	5	35	3,5	1,48	11,25	4,5	7,12	6,44	22	5,21	21
	6	35	3,5	1,48	12,50	5,0	7,43	42,50	148	37,20	123
ensaio 07	1	50	5,0	2,12	11,25	5,0	6,75	3,27	9	2,47	7
	2	50	5,0	2,12	10,00	5,3	6,98	3,45	11	2,97	9
	3	50	5,0	2,12	8,75	5,6	7,13	6,78	21	5,02	17
	4	50	5,0	2,12	7,50	6,0	7,29	21,50	78	14,20	66
	5	50	5,0	2,12	6,25	6,3	7,42	34,20	112	26,50	97
	6	50	5,0	2,12	5,00	6,7	7,89	78,40	500	75,50	500

Na Figura 5.14 é apresentado o diagrama de coagulação do sulfato de alumínio com a turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a velocidade de sedimentação V_{s1} de 3,0 cm/min.

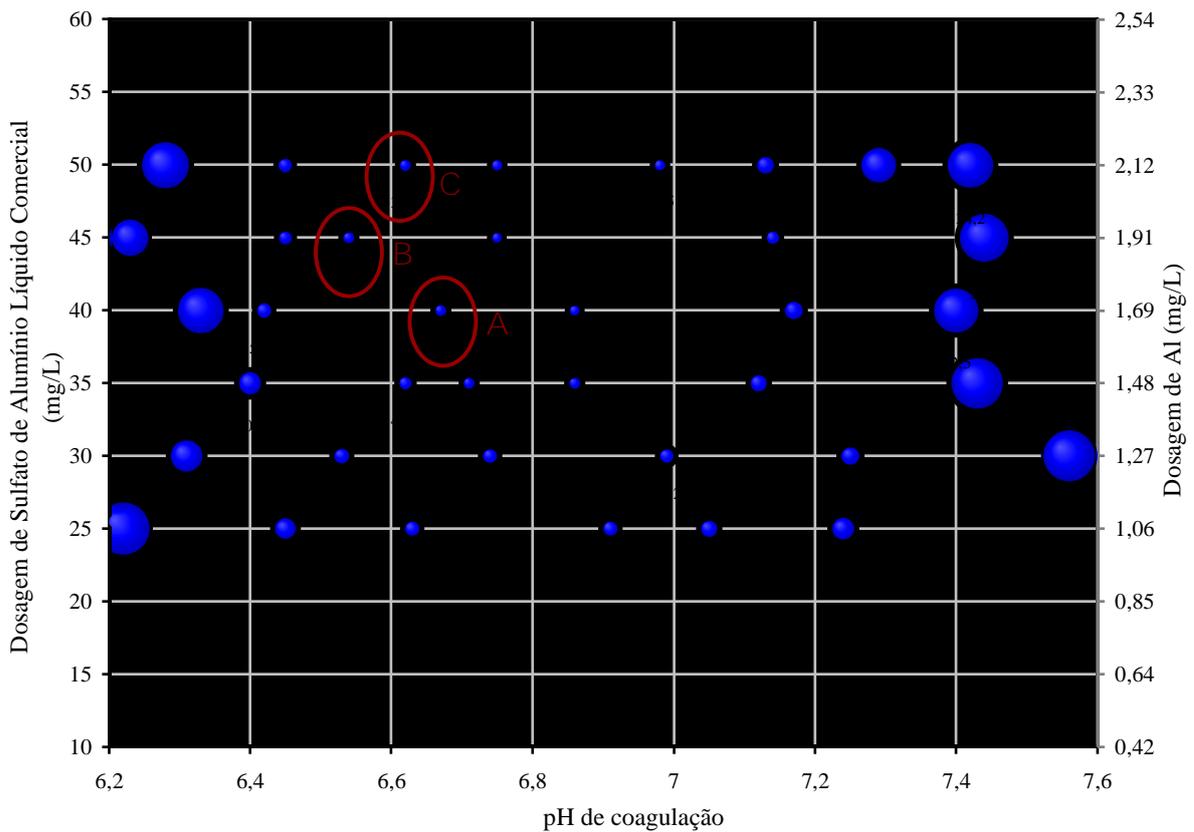


Figura 5.14: Diagrama de coagulação com a turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação ($V_{s1}=3,0$ cm/min).

Analisando-se a Figura 5.14, pode-se verificar que a região onde se obteve maior eficiência na remoção de turbidez para a V_{s1} (turbidez $< 4uT$) foi a que apresentou dosagens entre 35 e 50 mg/L de sulfato de alumínio em uma faixa de pH de 6,54 a 6,98. Dosagens acima de 55 mg/L de coagulante não foram estudadas por fatores econômicos.

Na Figura 5.15 é demonstrado o diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio com os valores de turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a velocidade de sedimentação V_{s2} de 1,5 cm/min.

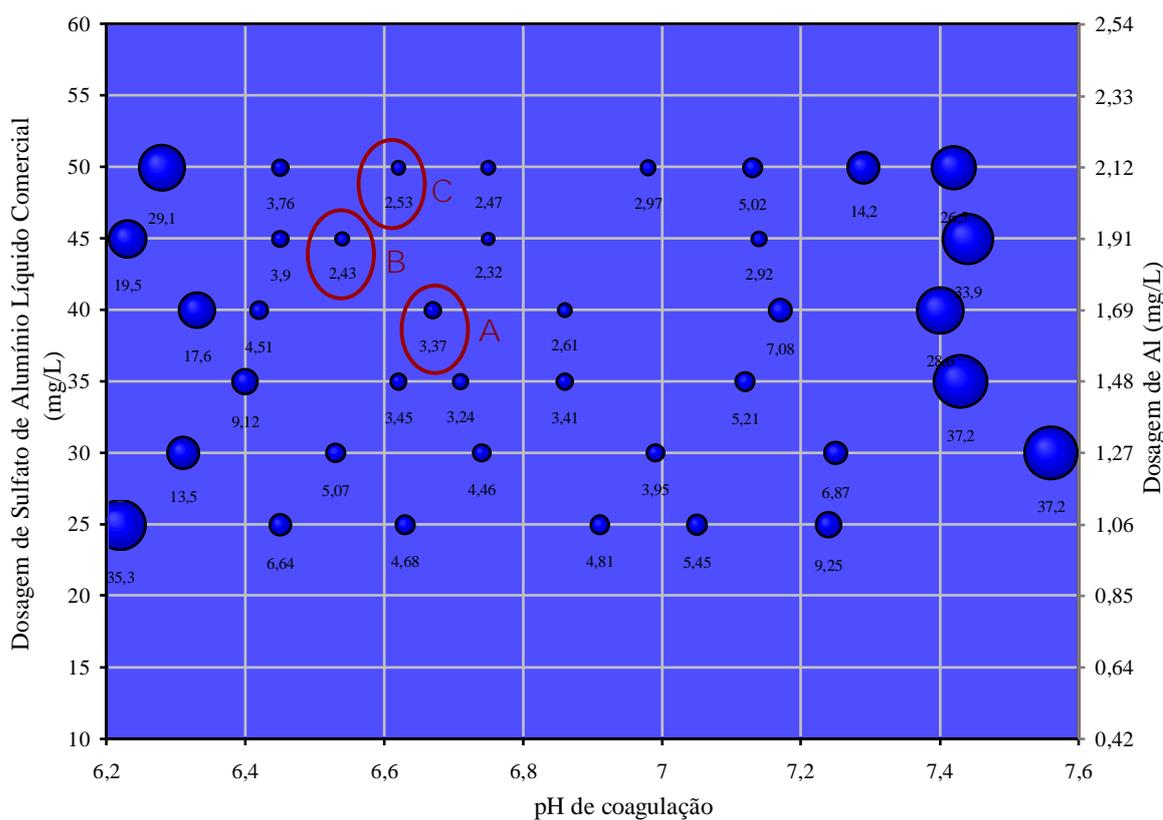


Figura 5.15: Diagrama de coagulação com a turbidez remanescente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação ($V_{s2} = 1,5$ cm/min).

Analisando-se a Figura 5.15, nota-se que na região supracitada do diagrama (dosagens de coagulante versus pH), na V_{s2} , os valores de turbidez remanescente caíram, ficando entre 2,32 uT e 3,41 uT.

Na Figura 5.16 é demonstrado o diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio com os valores de cor aparente remanescente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação na velocidade de sedimentação V_{s1} de 3,0 cm/min.

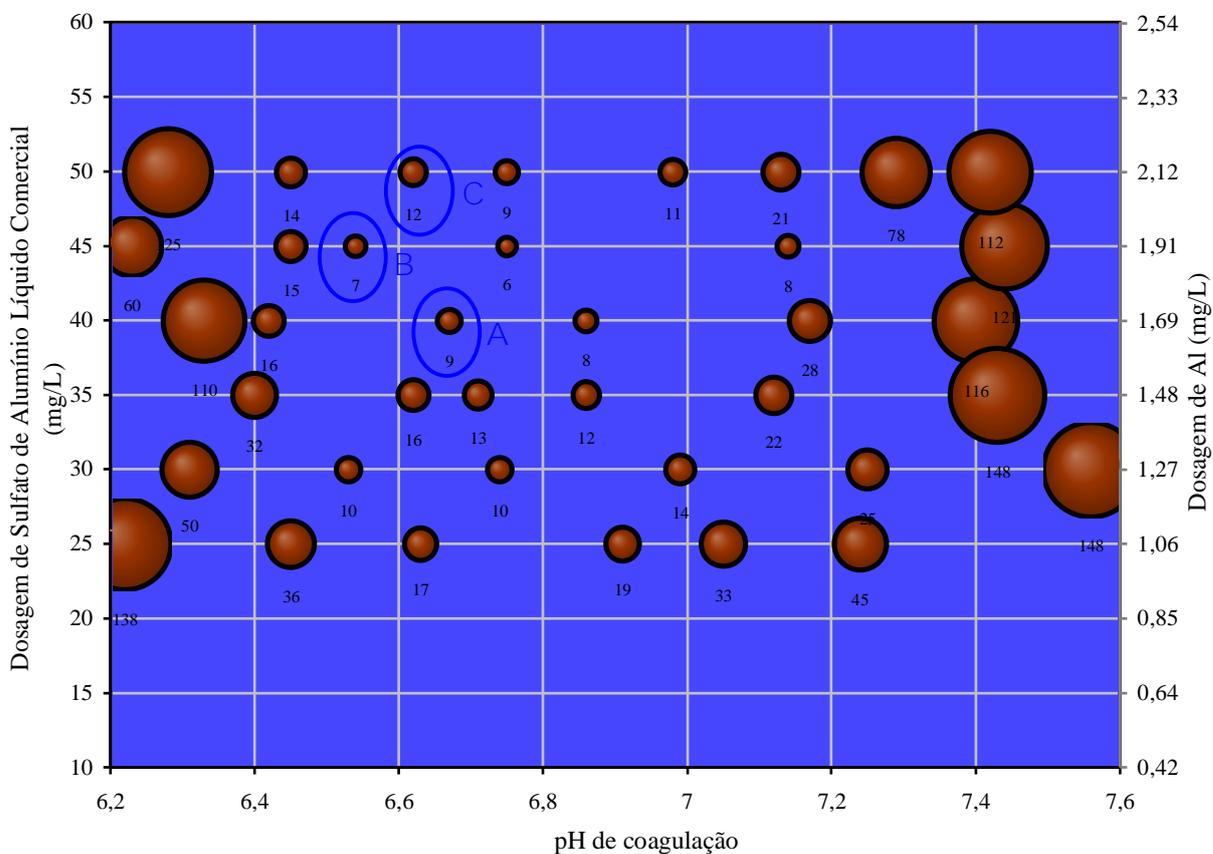


Figura 5.16: Diagrama de coagulação com a cor aparente remanescente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação ($Vs1=3,0$ cm/min).

Analisando-se a Figura 5.16, nota-se que na região supracitada do diagrama (dosagens de coagulante versus pH), na $Vs1$, a cor aparente remanescente apresentou valores entre 6 uH e 16 uH.

Na Figura 5.17 é demonstrado o diagrama de coagulação para o sulfato de alumínio com os valores de cor aparente remanescente em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a velocidade de sedimentação $Vs2$ de 1,5 cm/min.

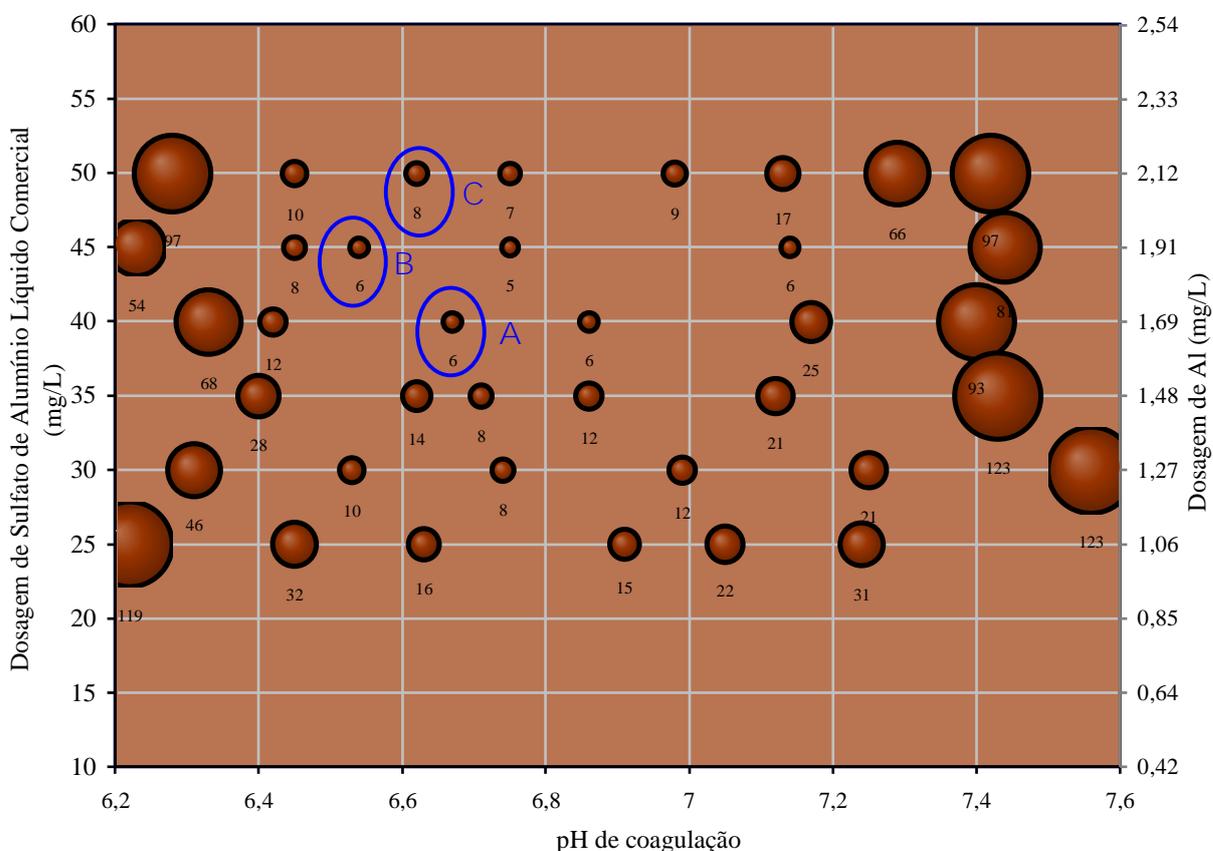


Figura 5.17: Diagrama com valores de cor remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante versus pH de coagulação para a velocidade de sedimentação 2 ($Vs1=1,5$ cm/min).

Analisando-se a Figura 5.17, nota-se que na região supracitada do diagrama (dosagens de coagulante versus pH), na $Vs2$, em vários pontos, a cor aparente remanescente caiu, passando a apresentar valor mínimo de 5 uH e máximo de 14 uH.

Após observados os quatro diagramas de coagulação e análise de dados, foram escolhidos três pontos (A, B e C), os quais foram utilizados nas demais séries de ensaios. Esses pontos foram escolhidos baseando-se na eficiência de remoção de turbidez e cor aparente além da economia de produtos químicos. Os três pontos escolhidos foram circutados e podem ser observados nos quatro diagramas (Figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17).

Na Tabela 5.6 são comparados alguns dados e os resultados dos três pontos.

Tabela 5.6: Dados para comparação dos pontos escolhidos nos diagramas de coagulação.

Pontos Escolhidos	Dosagem Produtos		pH Coag.	Vs1		Vs2		% Remoção (Vs2)	
	Sulfato de Alumínio (mg/L)	Hidróxido de Sódio (mg/L)		Turbidez (uT)	Cor Aparente (uH)	Turbidez (uT)	Cor Aparente (uH)	Turbidez	Cor Aparente
Ponto A	40	10,00	6,67	3,54	9	3,37	6	94,6	90,4
Ponto B	45	11,25	6,54	3,73	7	2,43	6	96,1	90,4
Ponto C	50	11,25	6,62	3,67	12	2,43	8	96,1	87,1

5.2.3. Ensaio para verificação dos pontos do diagrama (Série II)

Nesse ensaio, os pontos selecionados nos diagramas de coagulação (sub-item 5.2.3.) foram reproduzidos em réplica.

As dosagens de coagulante, pH de coagulação e resultados obtidos para os três pontos são mostrados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Dosagens de coagulante e o pH de coagulação e resultados obtidos para os três pontos escolhidos do diagrama.

			JARROS					
			Ponto A		Ponto B		Ponto C	
			1	2	3	4	5	6
Sulfato de Alumínio (mg/L)			40	40	45	45	50	50
pH de Coagulação			6,76	6,83	6,88	6,76	6,88	6,85
Água Decantada	Vs ₁ =3,0 (cm/min)	Turbidez (uT)	2,82	2,96	2,69	2,70	2,97	2,65
		Cor ap. (uH)	13	12	9	9	12	9
	Vs ₂ =1,5 (cm/min)	Turbidez (uT)	2,38	2,45	2,03	2,05	2,15	2,08
		Cor ap. (uH)	8	9	6	6	7	6
Água Filtrada	Turbidez (uT)		0,42	0,46	0,42	0,43	0,42	0,43
	Cor verdadeira (uH)		<1	<1	<1	<1	<1	<1
	Absorbância (254 nm)		1,857	1,793	1,749	1,754	1,846	1,836
	Diuron (mg/L)		5,01	3,49	6,44	3,14	10,35	15,05
	Hexazinona (mg/L)		1,93	1,53	3,64	1,51	8,87	9,66
	COT (mg/L)		14,94	14,38	13,27	13,98	13,87	14,93

Na Tabela 5.7, pode-se observar que os valores de pH aumentaram em relação aos encontrados para os mesmos pontos anteriormente em todos os jarros. Esse aumento de pH (variação de 6,76 a 6,88) resultou também em uma maior remoção de turbidez para a água decantada, tanto na Vs1 quanto na Vs2, ficando ambas em uma faixa menor que 3 uT.

Após 20 minutos do início da filtração foram feitas coletas de água para análises. A turbidez da água filtrada em todos os jarros resultou em valores abaixo de 0,5 uT. A cor verdadeira da água filtrada resultou em valores menores que 1 uH.

Considerando-se apenas os parâmetros turbidez e cor verdadeira da água filtrada, optou-se pelo Ponto A para dar seqüência aos estudos de tratabilidade, pois as remoções estão bem próximas e esta é a opção mais econômica (uso de menores quantidades de coagulante e alcalinizante).

No Ponto A foram obtidos maiores valores de COT e menores residuais de diuron e hexazinona. Nas análises de absorvância foram obtidos valores bem próximos. Esses resultados podem ser observados na Figura 5.18.

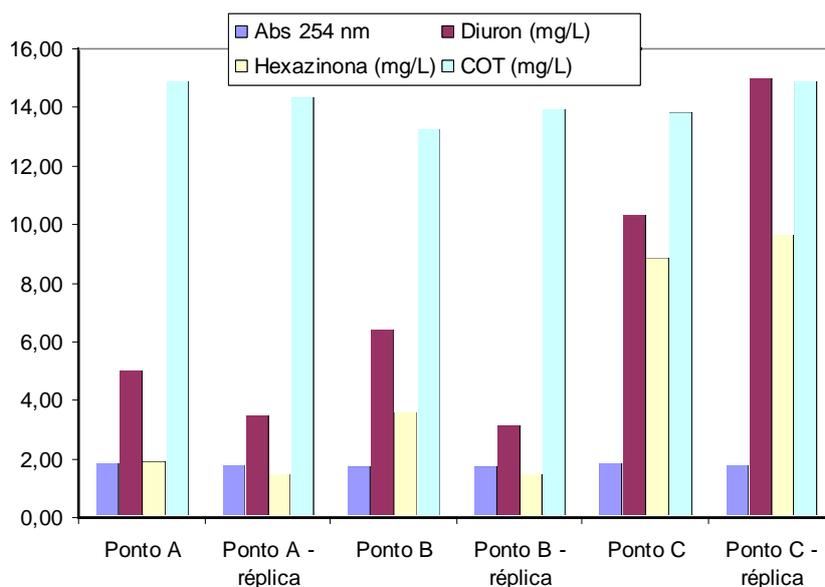


Figura 5.18 – Resultados dos ensaios de coagulação, floculação e sedimentação e filtração – Valores de Abs 254 nm, Diuron, Hexazinona e COT da água filtrada.

5.2.4. Ensaio em Ciclo Completo sem o uso de CAP (Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-cloração) – Série III

Com os parâmetros otimizados nos sub-itens 5.2.2 e 5.2.3, nesse ensaio o Ponto A foi reproduzido nos seis jarros do jarteste utilizando-se tratamento em ciclo completo sem o uso de CAP da água. Esse ensaio foi feito também para avaliar a formação de subprodutos da desinfecção, uma vez que foi feita a pós-cloração com cloro.

Na Figura 5.19 é mostrada a foto do ensaio.



Figura 5.19: Foto do ensaio em ciclo completo sem o uso de CAP.

Todos os dados do ensaio podem ser observados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Dados e resultados do ensaio de ciclo completo sem CAP.

		JARROS						
		1	2	3	4	5	6	
Sulfato de Alumínio (mg/L)		40						
pH de Coagulação		6,92	6,93	6,92	6,94	6,90	6,93	
Água Decantada	Vs ₁ =3,0 (cm/min)	Turbidez (uT)	2,60	2,62	2,32	2,37	2,42	2,25
		Cor ap. (uH)	9	11	10	8	11	10
	Vs ₂ =1,5 (cm/min)	Turbidez (uT)	1,82	1,85	1,72	1,96	1,98	1,95
		Cor ap. (uH)	6	6	6	7	8	8
	pH		7,02					
	Absorbância 254 nm		1,597					
	Diuron (mg/L)		18,25 - 16,63 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		5,67 - 5,50 (réplica)					
Água Filtrada	pH		7,11					
	Turbidez (uT)		0,38	0,37	0,36	0,41	0,42	0,38
	Cor verdadeira (uH)		<1	<1	<1	<1	<1	<1
	Absorbância 254 nm		1,654	1,658	1,663	1,668	1,660	1,663
	Ferro (mg/L)		0,010					
	Manganês (mg/L)		0,004					
	Alumínio (mg/L)		0,071					
	COT (mg/L)		15,96					
	Diuron (mg/L)		17,68 - 18,51 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		5,03 - 5,26 (réplica)					
Água Filtrada, Tamponada e Pós-clorada (após 30 minutos)	pH		7,14					
	Cor verdadeira (uH)		<1					
	Turbidez (uT)		0,46					
	Absorbância 254 nm		1,56					
	Cloro Residual (mg/L)		0,92					
	COT (mg/L)		16,05					
	Diuron (mg/L)		18,45 - 18,90 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		5,39 - 5,75 (réplica)					
	Clorofórmio (µg/L)		8,89					
	Total Halogenados (µg/L)		<10					
Água Filtrada, Tamponada e Pós-clorada (após 24 horas)	pH		7,16					
	Cor verdadeira (uH)		<1					
	Turbidez (uT)		0,43					
	Absorbância 254 nm		1,584					
	Cloro Residual (mg/L)		0,62					
	COT (mg/L)		16,14					
	Diuron (mg/L)		16,53 - 17,26 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		5,20 - 5,73 (réplica)					
	Clorofórmio (µg/L)		6,51					
	Total Halogenados (µg/L)		<10					

Nesse ensaio os valores de pH tiveram um pequeno aumento em relação ao observado no ensaio anterior, ficando entre 6,90 e 6,94.

Após a decantação da água, foram feitas as coletas nas Vs1 e Vs2, para análises de turbidez remanescente e cor aparente remanescente. A faixa de turbidez, assim como no ensaio do sub-item 5.2.3, ficou abaixo de 3 uT na Vs1 e abaixo de 2 uT na Vs2. A faixa para cor aparente remanescente ficou entre 8 uH e 11 uH na Vs1 e entre 6 uH e 8 uH na Vs2. As análises de cromatografia, realizadas em réplica, revelaram que a simples coagulação da água não remove nenhum dos herbicidas em estudo.

Após a filtração, a turbidez reduziu, passando a apresentar valores menores que 0,50 uT em todos os frascos, sendo a menor de 0,36 uT (frasco 3). A cor verdadeira também caiu em todos os frascos, passando a apresentar valores abaixo de 1 uH.

Com exceção das análises de turbidez, cor real e absorbância a 254 nm, todas as outras foram realizadas em amostras retiradas de um volume total de 2 L de água filtrada, obtida da mistura de partes iguais de água coletada nos seis frascos do jarreste.

Após a filtração também não foi verificada remoção dos herbicidas.

Os dois litros de água coletados no ensaio, após passarem pelas devidas análises, foram tamponados e pós-clorados. Após 30 minutos, foram realizadas novas análises nessa água. Os resultados revelaram que não houve nenhuma alteração considerável dos parâmetros analisados. Após 24 horas, foram realizadas novas análises, não havendo novamente variações consideráveis.

Após o término do ensaio, e posterior verificação e interpretação dos resultados obtidos na série de análises realizadas, ficou claro que o tratamento em ciclo completo sem o uso de CAP não é suficiente para remover os herbicidas diuron e hexazinona da água em tratamento.

Em todos os jarros foram obtidos valores bem acima dos limites de potabilidade de normas internacionais utilizadas nesse estudo. A legislação brasileira não estabelece limites para esses herbicidas nos corpos d'água.

5.2.5. Ensaio de Adsorção em CAP (Série IV)

Nessa etapa foram realizados dois ensaios de adsorção em jarreste para estudar a influência da dosagem de CAP e do tempo de contato na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona. Na Figura 5.20 é apresentada uma foto de um desses ensaios.



Figura 5.20: Foto de um ensaio de adsorção em CAP.

Os dados e resultados obtidos nesses ensaios podem ser observados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Resultados obtidos em ensaios para verificar a adsorção em dosagens diferentes de CAP.

Amostra	Dosagem CAP (mg/L)	Diuron (mg/L)	Hexazinona (mg/L)	pH	Cor verdadeira (uH)	Absorbância (254 nm)
CAP 80	80	5,03	7,32	6,97	28	0,656
CAP 100	100	2,49	6,46	7,16	33	0,473
CAP 120	120	1,08	4,93	7,09	29	0,329
CAP 135	135	0,67	4,93	7,19	37	0,259
CAP 150	150	0,78	4,50	7,04	52	0,220
CAP 175	175	0,15	5,17	7,26	37	0,139
CAP 200	200	0,13	2,97	7,70	36	0,100
CAP 225	225	0,07	0,77	7,77	35	0,095
CAP 250	250	0,05	0,25	7,20	52	0,067
CAP 275	275	0,03	0,05	6,98	47	0,079
CAP 300	300	0,02	0,03	7,25	44	0,081

Na Figura 5.21 são demonstrados os resultados referentes às concentrações remanescentes de diuron e hexazinona, usando como referência os valores da Tabela 5.18.

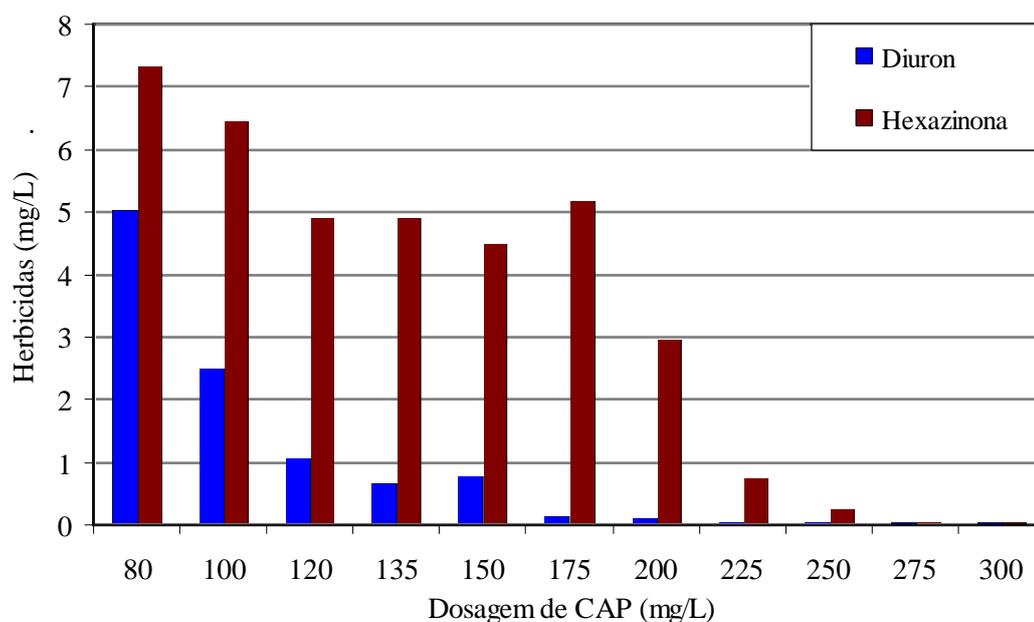


Figura 5.21: Concentrações remanescentes dos herbicidas diuron e hexazinona frente a diferentes dosagens de CAP.

Analisando-se a Tabela 5.9 e a Figura 5.21, pode-se verificar uma tendência clara de queda nas concentrações dos herbicidas supracitados, em decorrência das maiores concentrações de CAP. Para dosagem de 250 mg/L de CAP, foi observada redução de 16,67 para 0,05 mg/L de diuron (eficiência de 99,7% na remoção). Para a mesma dosagem, foi verificada redução de 5,34 para 0,25 mg/L de hexazinona (eficiência de 95,3% na remoção). Essa dosagem de CAP foi escolhida visando tanto sua eficiência na remoção dos herbicidas, quanto a questão econômica.

Para o diuron, a concentração de 0,05 mg/L (50 µg/L) está dentro do valor estabelecido pelas normas britânica e canadense, que estipulam o limite máximo de 0,15 mg/L (150 µg/L) para esse herbicida em água de abastecimento.

Para a hexazinona, a concentração de 0,25 mg/L (225 µg/L) está dentro dos valores estabelecidos pelas normas norte americana e da Nova Zelândia, que estipulam valores máximos de 0,40 mg/L (400 µg/L), além da norma Australiana que limita para a hexazinona valores máximos de 0,30 mg/L (300 µg/L).

5.2.6. Ensaio para a Verificação das Condições de Coagulação com o uso do CAP (Série V)

Após a realização dos ensaios de adsorção com o uso de CAP (sub-item 5.2.5) visando a otimização da remoção dos herbicidas, realizou-se outro ensaio, agora para verificar se a condição de coagulação (dosagem 40 mg/L de sulfato de alumínio) era afetada pela adição de diferentes dosagens de CAP. Na Figura 5.22 está ilustrado o ensaio.



Figura 5.22: Foto do ensaio para verificação das condições de coagulação com o uso do CAP.

As dosagens de produtos químicos, assim como o pH de coagulação obtido, podem ser observadas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Dosagens de produtos químicos utilizados na água e pH de coagulação.

			JARROS					
			1	2	3	4	5	6
Sulfato de Alumínio (mg/L)			40					
CAP (mg/L)			100	150	175	200	225	250
pH de Coagulação			6,85	6,82	6,86	6,79	6,83	6,85
Água Decantada	Vs ₁ =3,0 (cm/min)	Turbidez (uT)	3,27	3,22	3,31	3,78	3,88	4,12
		Cor ap. (uH)	12	11	14	15	15	17
	Vs ₂ =1,5 (cm/min)	Turbidez (uT)	2,87	2,81	2,97	3,01	3,12	3,53
		Cor ap. (uH)	9	8	10	11	10	9
Água Filtrada (após 20 minutos)	Turbidez (uT)		0,41	0,42	0,41	0,43	0,42	0,42
	Cor verdadeira (uH)		<1	<1	<1	<1	<1	<1
	Absorbância 254 nm		0,486	0,136	0,081	0,050	0,022	0,018
	Diuron (mg/L)		0,68	0,13	0,12	0,10	0,09	0,04
	Hexazinona (mg/L)		1,99	3,19	2,04	1,31	0,43	0,10
	COT (mg/L)		3,76	2,66	2,32	1,74	1,49	0,96

Os valores de pH obtidos após a adição dos produtos químicos permaneceram na faixa já verificada como sendo ideal para a coagulação (próximo de 6,8). Após a coagulação e sedimentação, foram retiradas duas amostras de água (para Vs1 e Vs2) para verificar a turbidez remanescente e cor aparente remanescente. Os valores de turbidez remanescente e cor aparente remanescente mantiveram as condições de coagulação-sedimentação parecidas com as observadas nos ensaios anteriores. Para a Vs1 os valores de turbidez variaram entre 3,22 e 4,12 uT e para Vs2, entre 2,81 e 3,53 uT. Os valores obtidos nas análises de cor aparente ficaram entre 11 e 17 uH para a Vs1 e entre 8 e 11 uH para a Vs2.

Após 20 minutos do início da filtração, foram coletadas amostras de água de todos os jarros para as análises. Os valores de turbidez permaneceram abaixo de 0,5 uT e a cor real abaixo de 1 uH, assim como observado no ensaio do sub-item 5.2.4. Para a dosagem de 250 mg/L de CAP, foi obtida uma remoção ainda maior que a observada no sub-item 5.2.5 (ensaios somente de adsorção com CAP), principalmente para a hexazinona. Comparando os resultados desse ensaio (dosagem de 250 mg/L de CAP) com o ensaio de adsorção (sub-item 5.2.5), percebe-se que a concentração de diuron remanescente passou de 0,05 mg/L (50 µg/L) para 0,04 mg/L (40 µg/L), aumentando a eficiência de 97,70% para 97,74% na remoção do herbicida. Para a hexazinona, a concentração diminuiu de 0,25 mg/L (250 µg/L) para 0,10 mg/L (100 µg/L), aumentando a eficiência de remoção de 95,32% para 98,13%.

Na Figura 5.23 são demonstrados os residuais dos herbicidas diuron e hexazinona, COT e a absorbância a 254 nm obtidos em análises das amostras de água filtrada retiradas de cada um dos jarros.

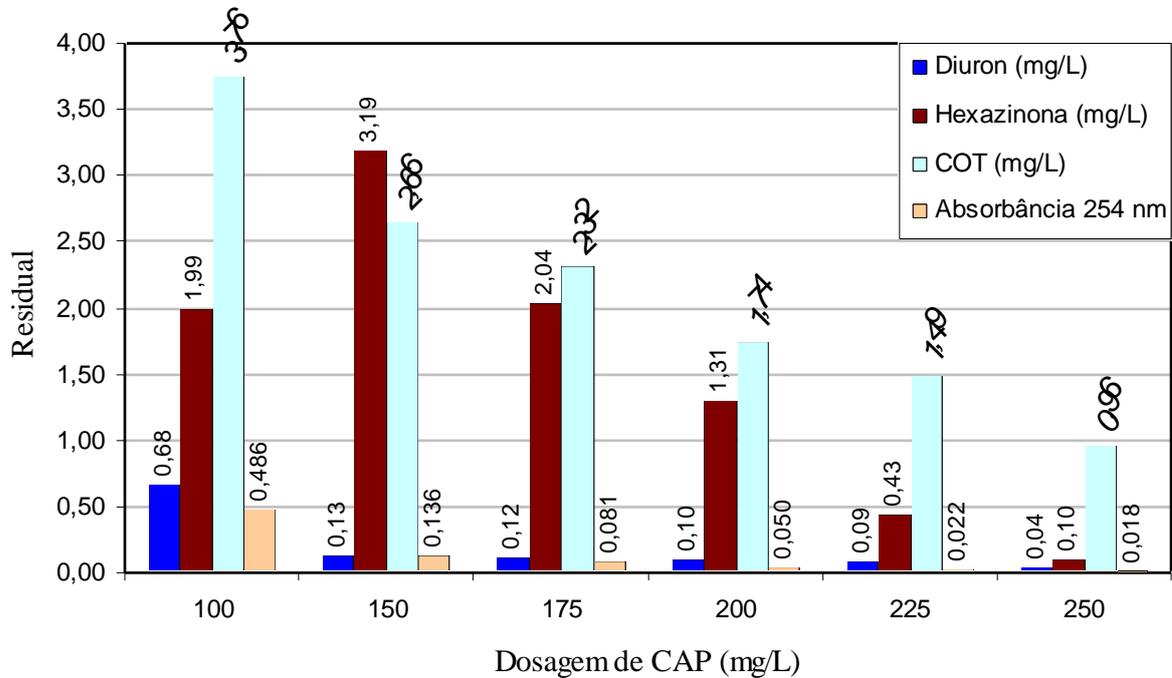


Figura 5.23: Residuais dos herbicidas, COT e absorvância de amostras de água filtrada.

Na Figura 5.23 pode-se observar que com o aumento da concentração da suspensão de CAP ocorreu diminuição dos residuais de diuron, hexazinona, COT e absorvância das amostras da água tratada.

Considerando-se esses resultados, na próxima etapa (sub-item 5.2.7), foram mantidas as condições utilizadas para o jarro 6.

5.2.7. Ensaio em Ciclo Completo com CAP (Adsorção em CAP, Coagulação, Floculação, Sedimentação, Filtração e Pós-Cloração) – Série VI

A partir dos dados otimizados nas etapas dos estudos de tratabilidade anteriores, foi realizado um ensaio utilizando ciclo completo precedido por adsorção em CAP e pós-cloração. O

que diferencia este ensaio dos demais é a verificação da formação de subprodutos devido a pós-cloração. Na Figura 5.24 está ilustrado o ensaio.



Figura 5.24: Foto do ensaio em ciclo completo com CAP.

Na Tabela 5.11 são demonstrados os dados e resultados do ensaio em ciclo completo com o uso de CAP.

Tabela 5.11: Dados e resultados do ensaio de ciclo completo com o uso de CAP.

		JARROS						
		1	2	3	4	5	6	
Sulfato de Alumínio (mg/L)		40						
CAP (mg/L)		250						
pH de Coagulação		6,91	6,92	6,91	6,93	6,87	6,90	
Água Decantada	Vs ₁ =3,0 (cm/min)	Turbidez (uT)	3,61	3,52	3,55	3,48	3,42	3,51
		Cor ap. (uH)	10	9	9	8	8	9
	Vs ₂ =1,5 (cm/min)	Turbidez (uT)	2,53	2,52	2,45	2,44	2,37	2,47
		Cor ap. (uH)	7	6	6	7	6	7
	pH		7,06					
	Absorbância 254 nm		0,049					
	Diuron (mg/L)		0,092 - 0,091 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		0,063 - 0,062 (réplica)					
Água Filtrada (após 20 minutos)	pH		7,11					
	Turbidez (uT)		0,49	0,51	0,46	0,43	0,38	0,39
	Cor verdadeira (uH)		<1	<1	<1	<1	<1	<1
	Absorbância 254 nm		0,0543	0,0482	0,0496	0,0468	0,0502	0,0496
	Ferro (mg/L)		0,009					
	Manganês (mg/L)		0,004					
	Alumínio (mg/L)		0,101					
	COT (mg/L)		0,9710					
	Diuron (mg/L)		0,092 - 0,091 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		0,087 - 0,078 (réplica)					
Água Tratada (30 min após o término da pós-cloração)	pH		7,15					
	Cor verdadeira (uH)		<1					
	Turbidez (uT)		0,49					
	Absorbância 254 nm		0,046					
	Cloro Residual (mg/L)		1,01					
	COT (mg/L)		0,9910					
	Diuron (mg/L)		0,071 - 0,076 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		0,059 - 0,063 (réplica)					
	Clorofórmio (µg/L)		6,57					
	Total Halogenados (µg/L)		<10					
Água Tratada (24 H após o término da pós-cloração)	pH		7,15					
	Cor verdadeira (uH)		<1					
	Turbidez (uT)		0,630					
	Absorbância 254 nm		0,063					
	Cloro Residual (mg/L)		0,66					
	COT (mg/L)		1,0800					
	Diuron (mg/L)		0,066 - 0,076 (réplica)					
	Hexazinona (mg/L)		0,065 - 0,071 (réplica)					
	Clorofórmio (µg/L)		5,05					
Total Halogenados (µg/L)		<10						

Os valores obtidos nas análises de pH permaneceram bem próximos do esperado (entre 6,87 e 6,93).

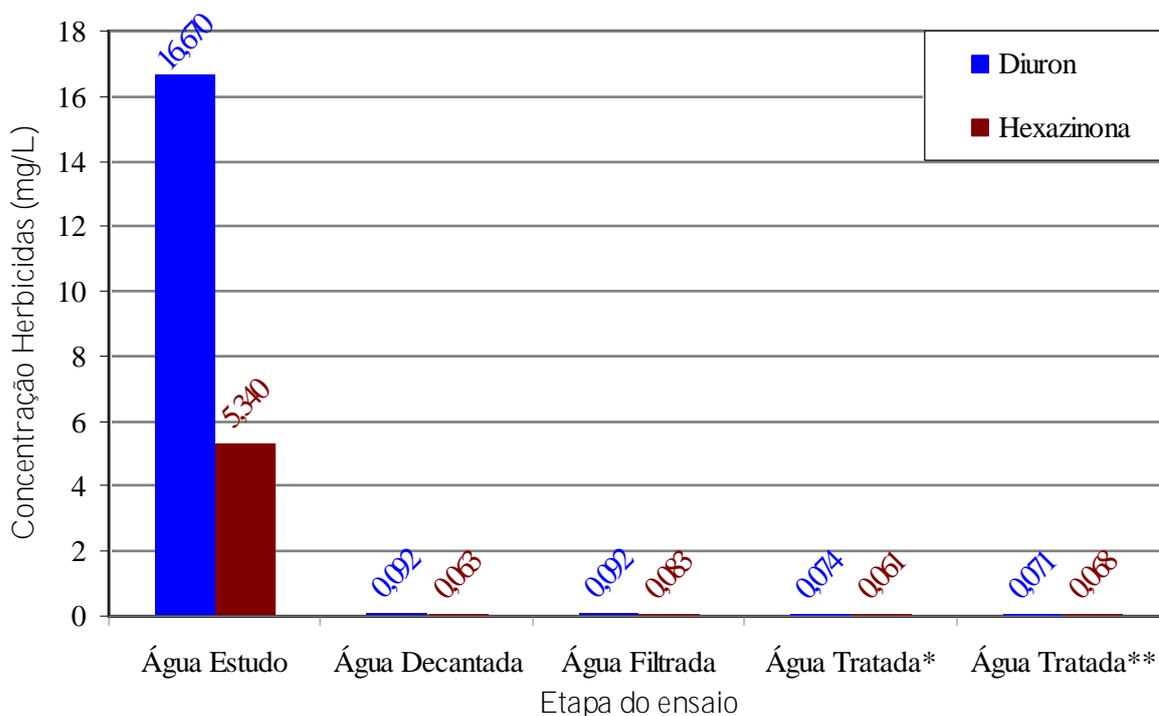
Após o pré-tratamento com uso de CAP, coagulação, floculação e sedimentação foram feitas coletas para a Vs1 e Vs2, objetivando a análise de turbidez remanescente e cor aparente remanescente. A faixa de turbidez remanescente, assim como observado no ensaio do sub-item 5.2.6, permaneceu abaixo de 3 uT. O valor obtido para cor aparente remanescente ficou entre 8 e 10 uH. As análises de cromatografia revelaram uma significativa queda na concentração de diuron (16,670 para 0,092 mg/L), revelando uma eficiência de 99,45% na remoção do herbicida apenas nessa etapa. Para a hexazinona foi observada diminuição na concentração de 5,340 para 0,063 mg/L, revelando uma eficiência de 98,83% na remoção.

Após 20 minutos do início da filtração, foram coletadas novas amostras de água para análises. A turbidez da água caiu para valores menores que 0,50 uT em todos os frascos, sendo a menor de 0,36 uT (frasco 3). A cor verdadeira atingiu valores abaixo de 1 uH em todos os frascos. Não houve diminuição nas concentrações dos herbicidas. Com exceção das análises de turbidez, cor verdadeira e absorvância a 254 nm, todas as outras análises foram realizadas em amostras de água retiradas de um volume total de 2 L de água filtrada (mistura de quantidades iguais de água coletada nos seis frascos do jarreste).

Os dois litros de água coletados no ensaio, após passar pelas devidas análises, foram tamponados e pós-clorados. Após 30 minutos, foram realizadas novas análises. Os resultados revelaram que, após a adição de cloro, ocorreu possível oxidação dos herbicidas estudados, resultando em uma queda de 0,092 mg/L (92 µg/L) de diuron para 0,074 mg/L (74 µg/L). Para a hexazinona, houve queda de 0,083 mg/L (µg/L) para 0,061 mg/L (µg/L). Com a pós-cloração houve formação de subprodutos (Clorofórmio = 6,57 µg/L e Total de Halogenados < 10 µg/L) A

presença de cloro residual (1,01 mg/L) pode provocar uma possível queda na quantidade de herbicidas, pela oxidação de suas moléculas; em virtude disso, após 24 horas, foram realizadas novas análises nessa água e os resultados revelaram que houve uma pequena redução na concentração do diuron, resultado de uma possível oxidação. A concentração de diuron caiu de 0,074 mg/L (74 µg/L) para 0,071 mg/L (71 µg/L), já a de hexazinona, não mostrou nenhum tipo de redução.

Na Figura 5.25 observa-se a queda na concentração dos herbicidas.



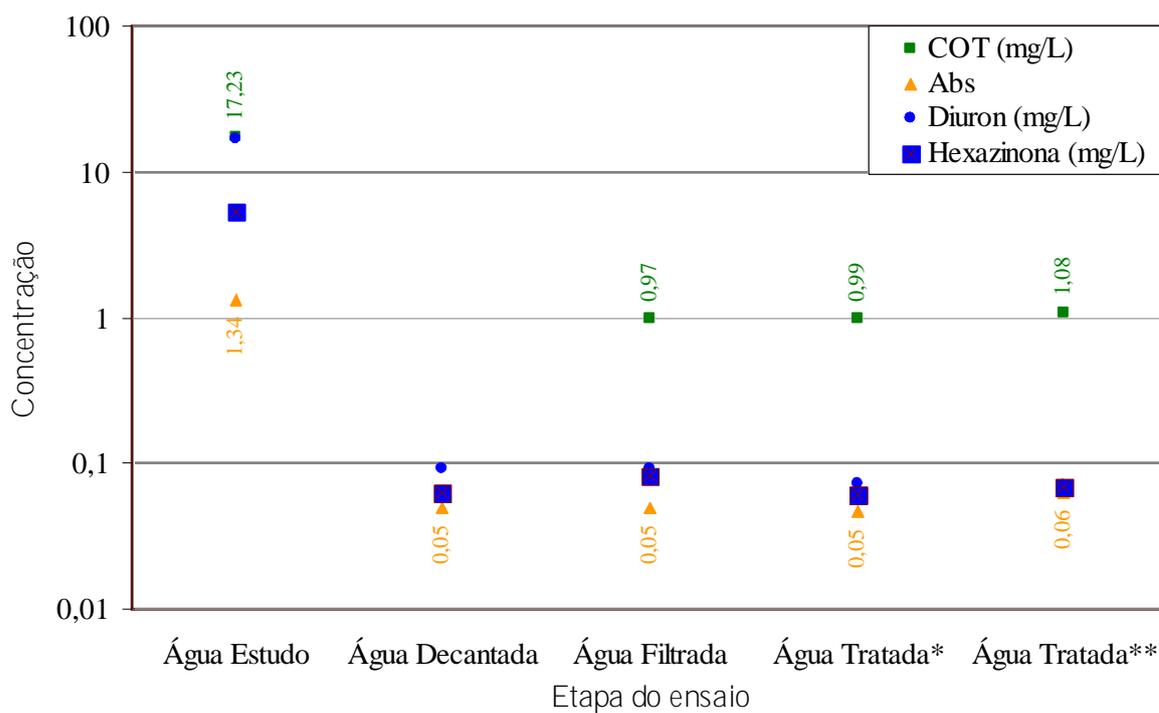
* Água Tratada (30 minutos após o término da pós-cloração);

** Água Tratada (24 horas após o término da pós-cloração).

Figura 5.25: Concentrações de diuron e hexazinona durante as etapas do ensaio.

Nesse ensaio, verificou-se uma significativa remoção dos herbicidas, durante a etapa de adsorção-coagulação. Nas outras etapas, a redução foi muito pequena.

Considerando que o ciclo completo termina com o fim da pós-cloração, a eficiência do tratamento na remoção do herbicida diuron foi de 99,56% e da hexazinona de 98,86%.



* Água Tratada (30 minutos após o término da pós-cloração);

** Água Tratada (24 horas após o término da pós-cloração).

Figura 5.25: Concentrações de diuron e hexazinona em escala logarítmica durante as etapas do ensaio.

Na Figura 5.26, pode-se observar que os residuais de COT e a absorvância a 254 nm acompanham o comportamento dos residuais dos herbicidas diuron e hexazinona.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Após a realização de todas as etapas propostas nessa pesquisa concluiu-se que:

- De acordo com os parâmetros escolhidos para monitorar o Rio Pardo foi observado que sua água apresentou qualidade satisfatória para os padrões estabelecidos pelo CONAMA 357/2005 para rios da Classe II. Os valores de ferro e manganês encontraram-se acima do padrão, assim como já observado por BONÁDIO (2005);
- Em duas amostras de água coletadas no Rio Pardo foi detectada a presença do herbicida diuron acima do limite máximo para os padrões de potabilidade determinado em normas internacionais;
- O tratamento em ciclo completo sem a adição de carvão ativado pulverizado (CAP) de babaçu não se mostrou eficaz na remoção dos herbicidas diuron e hexazinona da água de estudo nas concentrações de contaminação propostas neste estudo;
- O tratamento em ciclo completo precedido da adsorção com o uso de CAP de babaçu foi capaz de remover o herbicida diuron com eficiência de 99,56% e o herbicida hexazinona com eficiência de 98,86% da água de estudo.

Após a conclusão desse trabalho, recomenda-se para pesquisas futuras:

- Estudo de outras concentrações dos herbicidas diuron e hexazinona para verificar o efeito da concentração de contaminação na eficiência de remoção de ambos;
- Uso de outros coagulantes para verificar a eficácia do tratamento em ciclo completo na remoção dos herbicidas;
- Estudo da pré-oxidação, antecedendo a adsorção, para a verificação da eficiência desse procedimento na remoção de diuron e hexazinona.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. Disponível em : <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/informed/paginaoutros.htm>>. Acesso em: 19 mai. 2006.

ARMAS, E. D. et al. Diagnóstico Espaço-Temporal da Ocorrência de Herbicidas nas Águas Superficiais e Sedimentos do Rio Corumbataí e Principais Afluentes. *Química Nova*. v. 30, n. 30, p. 1119-1127, 2007.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 316-401.

BONADIO, S. L. Avaliação da Qualidade das Águas do Rio Pardo no Trecho Situado entre o Clube de Regatas de Ribeirão Preto e a Ponte da Rodovia Vicinal Pontal/Candia. 2005, 113f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, São Paulo, 2005.

BRASIL, C. P. & BRANDÃO, C. C. S. Avaliação da remoção de microcistina em água de abastecimento público por diferentes carvões ativados em pó produzidos no Brasil. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. I-114, Campo Grande. Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. p. 1-9.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente–Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 2005.

CAMPOS, L. C. & ESPIRITO SANTO, D. Uso do carvão ativado em pó e granulado na remoção de agrotóxicos. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 26 (AIDIS 98). Lima - Peru: Asociación Peruana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental; AIDIS, 1998. p.1-11.

CANADA. British Columbia's legal champion for the environment. What BC needs in safe drinking water legislation- Proposed Bill 20/2001–submission to the drinking water review panel on the bc drinking water protection act. West Coast Environmental Law. 16f, 2001.

CHEN, W. & YOUNG, T. M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. Environ. Sci. Technol. v. 42, p. 1072-1077, 2008.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003, 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Diagnóstico da Bacia do Rio Pardo. Ribeirão Preto, 1994.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB. Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo. 2003. São Paulo: CETESB, 283p., 2004.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB. Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo. 2006. São Paulo: CETESB, 327p., 2007.

DI BERNARDO, L. & DANTAS, A.D.B. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água – 2 volumes. 2 ed. São Carlos: Rima, 2005. 1566 p.

EMBRAPA. Boletim de Pesquisa - Avaliação do Potencial de Transporte de Agrotóxicos usados no Brasil por Modelos *Screening* e Planilha Eletrônica. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/public/public_pdf21.php3?tipo=bo&id=110>. Acesso em: 16 set. 2007

ENVIRONMENT CANADA/AGRICULTURE CANADA. Pesticide Registrant Survey. Commercial Chemicals Branch, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, 1987.

GONTIJO, L. C. Preparação e caracterização de carvão ativado de endocarpo de coco da Bahia. 1996. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, 1996.

HAMILTON, D.J. et al. Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, v.75, n.8, p.1123-1155, 2003.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Defensivos Agrícolas: Preços em queda. Disponível em: < <http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=7597>>. Acesso em: 01 dez. 2007.

JACOMINI, A. E. Estudo da Presença de Herbicida Ametrina em águas, sedimentos e moluscos, nas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. 2006, 113f. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto, São Paulo - SP, 2006.

KAMRIN, M. A. Pesticide Profiles. Toxicity, Environmental Impact, and Fate. 1 title. Institute for Environmental Toxicity, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 1997. Lewis Publishers.

KOURAS, A., ZOUBOULIS, A.; SAMARA, C. and KOUIMTZIS, T. Removal of pesticides from aqueous solutions by combined physicochemical processes – the behaviour of lidane. Environmental Pollution. v. 103, p. 193-202, nov. 1998.

LAVORENTI, A. & LANÇAS F. M. Monitoramento de hexazinone e diuron em águas de superfície (rios) em regiões canavieiras do estado de São Paulo. São Carlos: ESALQ-USP, 2003. 1-50 p. (Relatório)

LIBÂNIO, M. Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água. Campinas. Editora Átomo. 2005. 444p.

MARTÍN-GULLÓN, I. & FONT, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Water Res.* v. 35, p.516–520, 2001.

MIRANDA, E. E. de; COUTINHO, A. C. (Coord.). *Brasil Visto do Espaço. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2004. Disponível em: <http://www.cdbrasil.cnpm.embrapa.br>>. Acesso em: 31 out. 2007.*

NEW ZEALAND. Ministry of Health. Review of the Standards for toxicological and microbiological hazards of drinking-water supplies. *Drinking-Water Standards for New Zealand 2000, New Zealand, v.1, p. 1-145, August, 2000.*

PASCHOAL, A.D. *Pragas, Praguicidas e a Crise Ambiental: Problemas e soluções Rio de Janeiro. Ed. Fundação Getúlio Vargas. p.102, 1979.*

PASCHOALATO, C.F.P.R, DI BERNARDO, L., DANTAS, A.D.B.(2007). *Remoção de Microcontaminantes de Água Superficial e Subterrânea. Relatório Parcial - PROSAB – 5, REDE 1, set. 2007.*

PAVANELLI, G. *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. 2001, 233f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos -USP, São Carlos, São Paulo, 2001.*

PESSOA, M. C. P. Y. et al. Avaliação do Potencial de Transporte de Pesticidas usados no Brasil por Modelos Screening e Planilha Eletrônica. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. Junho, 2007.

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

SARKAR, B. et al. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach. *Desalination*. v. 212., p.129-140. jun. 2006.

SILVA, C. L. Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja. Campinas. 2004, 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas –UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2004.

SNOEYINK, V.L. Adsorption of organic compounds. In: Pontius, F.W. (Editor). *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*. Nova York, EUA. Mc Graw Hill. p.781-867, 1990.

SPADOTTO, C. A. Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas. Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas. 2002. Disponível em: <<http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas>>. Acesso em: 25 set. 2007.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 19 ed, American Public Health Association, Washington, USA, 1995.

TAMBO, N. & FRANÇOIS, R.J. Mixing, Breakup and Floc Characteristics. In: AWWA - Mixing in Coagulation and Flocculation, USA. Ed. AWWA. Research Foundation, p.256-81, 1991.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO - UNICA. UNICA prevê que safra 2008/09 será a maior da história. Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticias>>. Acesso em 17 de abril de 2008.

VAZZOLER, H. Estudo da adsorção do pesticida atrazina em diferentes águas utilizando como adsorvente o carvão ativado. 2005, 100f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Espírito Santo, 2005.

VEIGA, M. M. et al. Análise da Contaminação dos Sistemas Hídricos por Agrotóxicos numa Pequena Comunidade Rural do Sudeste do Brasil. Cad. Saúde Pública. v. 22, n. 11., p. 2391-2399, nov. 2006.

Nome do arquivo: FALBROS, R. J. R. (DISSERTAÇÃO)
Pasta: C:\Users\rcfab\Documents\Recado
Modelo: C:\Users\rcfab\AppData\Roaming\Microsoft\Modèles\Normal.dot
Título: 1
Autor: Usuário
Palavras-chave:
Conteúdo:
Data de criação: 25/08/2008 10:51:00
Número de alterações: 12
Última gravação: 15/09/2008 08:25:00
Salvo por: rcfab
Tempo total de edição: 151 Minutos
Última impressão: 15/09/2008 08:25:00
Como a última impressão:
Número de páginas: 120
Número de palavras: 22.693 (aprox.)
Número de caracteres: 122.543 (aprox.)