

MÁRIAM TRIERVEILER PEREIRA AGUIAR



**VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM TRATAMENTO
CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA REMOÇÃO
DE ATRAZINA E GLIFOSATO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre. Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica, Setor
de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^ª Dr.^ª Sandra Mara Alberti

CURITIBA
2000

MÁRIAM TRIERVEILER PEREIRA AGUIAR

**VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM TRATAMENTO
CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA REMOÇÃO
DE ATRAZINA E GLIFOSATO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre. Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica, Setor
de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^ª Dr.^ª Sandra Mara Alberti

CURITIBA

2000

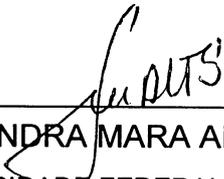
VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA A REMOÇÃO DE ATRAZINA E GLIFOSATO

por

MÁRIAM TRIERVEILER PEREIRA AGUIAR

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

ORIENTADORA:



SANDRA MARA ALBERTI

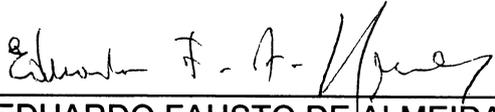
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MEMBROS:



REGINA TIEMY KISHI

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



EDUARDO FAUSTO DE ALMEIDA NEVES

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Curitiba, 15 de dezembro de 2000.

*Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco;
com os conhecimentos, vem a dúvida.*

Goethe

Às minhas famílias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de forma especial a todos que contribuíram para a realização deste trabalho e:

À Prof^ª. Dr^ª. Sandra Mara Alberti pela orientação, pela amizade e pelo incentivo;

Aos professores Eduardo Fausto de Almeida Neves, Regina Tiemy Kishi, Daniel Costa dos Santos, Carlos Mello Garcias, Adelino Pelissari e Antônio Luiz Cerdeira pela atenção dispensada;

À SANEPAR, especialmente aos engenheiros Carlos Richter, Agenor Zarpelon, Wagner Schurchardt, Cleverson Andreoli e Irineu Bonfim pelo fornecimento dos dados e empréstimo da estação piloto;

A Antônio Sérgio Machado, Marcos Aurélio Dvorack, Abrãao Vicente de Oliveira, Roberto Teixeira dos Santos, Cláudio Carignano, Lindomar Kullack e a todos os funcionários da ETA Passaúna pela preciosa ajuda durante as simulações com a estação piloto;

Ao LACTEC, especialmente aos químicos Sidney Pacheco, Valeska Schmidt e Cláudio Deger, e a Isamara e Laura pelas análises químicas, Divonzir Manggi pelas coletas e Roseli Ribeiro de Paula, Elisete Terezinha de Souza e Sérgio Henke pela ajuda prestada;

A Luiza Ribeiro e Regina Cunha pelas discussões sobre referências e métodos;

Ao ISAS Dortmund, Alemanha, especialmente aos químicos Dr. Dieter Klockow, Dr. Jürgen Nolte, Helma Geltenpoth e Rita Fobbe pela valiosa colaboração nas análises químicas;

À EMATER, especialmente aos engenheiros Ednei do Nascimento e Homero Cidade Jr. e à SEAB, especialmente aos engenheiros Reinaldo Onofre Skalisz e Sandra F. B. Cabral pelo fornecimento de dados;

À Universidade Federal do Paraná pela chance de realização deste trabalho;

À CAPES pelo incentivo financeiro;

Aos meus colegas de mestrado pela solidariedade;

À minha amiga Maria Cecília Zardo pela revisão do texto, entre outras coisas;

A Marcelo, Larissa e Luana Trierveiler Pereira pelo carinho;

Aos meus pais Amilton Eudócio Pereira e Mariléa Trierveiler Pereira pela educação, pela credibilidade e pelo estímulo;

Ao meu marido Otávio Nogueira Aguiar pela compreensão e pelo apoio;

A Deus pela vida.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
1.1. AGROTÓXICOS.....	7
1.1.1. <i>Atrazina</i>	20
1.1.2. <i>Glifosato</i>	24
1.2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA.....	26
1.2.1. <i>Filtração lenta</i>	27
1.2.2. <i>Filtração direta ascendente</i>	29
1.2.3. <i>Filtração direta descendente</i>	30
1.2.4. <i>Tratamento completo</i>	31
1.3. MATERIAIS E TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS DA ÁGUA POTÁVEL ..	36
1.3.1. <i>Adsorção em carvão ativado</i>	37
1.3.2. <i>Filtros lentos de areia</i>	39
1.3.3. <i>Processos de separação por membranas</i>	39
1.3.3.1. <i>Osmose inversa</i>	42
1.3.4. <i>Oxidação com ozônio</i>	44
1.4. LEGISLAÇÃO	45
2. MATERIAIS E MÉTODOS	56
2.1. ÁREA DE ESTUDO.....	56
2.2. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA DO PASSAÚNA	63
2.3. MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE DOS HERBICIDAS EM ÁGUA	65
2.3.1. <i>Reagentes e materiais</i>	65
2.3.2. <i>Equipamentos</i>	68
2.3.3. <i>Métodos de análise da atrazina</i>	69

2.3.4. Métodos de análise do glifosato.....	73
2.4. EFICIÊNCIA DE UM TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA REMOÇÃO DE ATRAZINA E GLIFOSATO.....	76
2.4.1. Reservatório do Passaúna.....	77
2.4.1.1. Coleta de água.....	82
2.4.1.2. Análise dos parâmetros complementares.....	83
2.4.2. Estação piloto de tratamento de água.....	85
2.5. MATERIAIS ESTUDADOS PARA A REMOÇÃO DE ATRAZINA E GLIFOSATO DA ÁGUA POTÁVEL.....	92
2.5.1. Carvão ativado em pó.....	92
2.5.2. Espuma de poliuretano.....	92
2.5.3. Carvão ativado granular.....	93
2.6. LEGISLAÇÃO.....	93
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
3.1. ANÁLISE DOS PRINCÍPIOS ATIVOS.....	95
3.1.1. Atrazina.....	95
3.1.1.1. Extração líquido-líquido com análise por HPLC.....	95
3.1.1.2. Extração sólido-líquido com análise por GC/MS.....	96
3.1.2. Glifosato.....	100
3.1.2.1. Análise por HPLC.....	100
3.1.2.2. Análise por GC/MS.....	101
3.2. VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE UM TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA PARA A REMOÇÃO DE ATRAZINA E GLIFOSATO.....	101
3.2.1. Reservatório do Passaúna.....	101
3.2.2. Estação piloto de tratamento de água.....	105
3.2.2.1. Características da estação piloto.....	105
3.2.2.2. Comparação entre as estações de tratamento de água real e piloto.....	107
3.2.2.3. Eficiência do tratamento de água convencional para a remoção de atrazina.....	115
3.2.2.4. Eficiência do tratamento de água convencional para a remoção de glifosato.....	118

3.3. MATERIAIS ESTUDADOS PARA REMOÇÃO DE ATRAZINA E GLIFOSATO DA ÁGUA	
POTÁVEL	119
3.3.1. <i>Carvão ativado em pó</i>	119
3.3.2. <i>Espuma de poliuretano</i>	120
3.3.3. <i>Carvão ativado granular</i>	121
3.4. COMPARAÇÃO ENTRE AS LEGISLAÇÕES	122
3.4.1. <i>Legislação nacional</i>	122
3.4.2. <i>Legislação internacional</i>	123
4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	124
REFERÊNCIAS	128

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Distribuição de água na Terra</i>	2
<i>Tabela 1.1 – Classificação das águas doces e tratamento requerido segundo CONAMA</i>	46
<i>Tabela 1.2 – Tratamentos recomendados pela ABNT</i>	47
<i>Tabela 2.1 – Características físico-químicas dos adsorventes</i>	66
<i>Tabela 2.2 – Características das análises feitas no HPIC</i>	68
<i>Tabela 3.1 – Recuperação da atrazina por extração LL</i>	95
<i>Tabela 3.2 – Resultados das análises de água bruta das campanhas mensais (período de agosto e dezembro de 1999)</i>	102
<i>Tabela 3.3 – Resultados das análises de água tratada das campanhas mensais (período de agosto e dezembro de 1999)</i>	102
<i>Tabela 3.4 – Parâmetros adotados para estudo com a estação piloto</i>	106
<i>Tabela 3.5 – Comparação dos valores de pH das amostras</i>	107
<i>Tabela 3.6 – Comparação dos valores de turbidez das amostras</i>	109
<i>Tabela 3.7 – Comparação dos valores de DQO das amostras</i>	110
<i>Tabela 3.8 – Comparação dos valores de cor das amostras</i>	112
<i>Tabela 3.9 – Comparação das concentrações médias de ânions das amostras</i>	113
<i>Tabela 3.10 – Comparação das concentrações médias de cátions das amostras</i> .	114
<i>Tabela 3.11 – Remoção de atrazina pelo tratamento convencional com a ETA piloto</i>	115
<i>Tabela 3.12 – Remoção de atrazina pelo tratamento com carvão ativado em pó</i> ...	119
<i>Tabela 3.13 – Remoção de atrazina pelo filtro de espuma de poliuretano</i>	120
<i>Tabela 3.14 – Remoção de atrazina pelo filtro de carvão ativado granular (concentração inicial 1,0 µg/L)</i>	121
<i>Tabela 3.15 – Remoção de atrazina pelo filtro de carvão ativado granular (concentração inicial 5,0 µg/L)</i>	121

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 – Dinâmica dos pesticidas no meio ambiente.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1.2 – Processos de transporte e transformação dos pesticidas.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 1.3 – Quantidades estimadas de DDT (em ppm) no ambiente.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 1.4 – Quantidade de produtos vendidos à base de atrazina e glifosato no ano de 1998 em Curitiba e na região metropolitana</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1.5 – Fórmulas estruturais da atrazina e dos seus principais metabólitos. ...</i>	<i>21</i>
<i>Figura 1.6 – Fórmula estrutural do glifosato.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 1.7 – Fórmula estrutural do metabólito AMPA</i>	<i>25</i>
<i>Figura 1.8 – Classificação das tecnologias de tratamento de água para abastecimento público</i>	<i>27</i>
<i>Figura 1.9a – Osmose.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 1.9b – Osmose inversa.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.1 – Foto da barragem do reservatório do Passaúna</i>	<i>56</i>
<i>Figura 2.2 – Mapa da sub-bacia hidrográfica do rio Passaúna</i>	<i>57</i>
<i>Figura 2.3 – Localização do reservatório do Passaúna</i>	<i>58</i>
<i>Figura 2.4 – Qualidade das águas superficiais na região metropolitana de Curitiba</i>	<i>61</i>
<i>Figura 2.5 – Foto da Estação de Tratamento de Água do Passaúna.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 2.6 – Metodologia para extração sólido-líquido (SL)</i>	<i>72</i>
<i>Figura 2.7 – Localização dos pontos de coleta das campanhas</i>	<i>78</i>
<i>Figura 2.8 – Foto da captação da SANEPAR no reservatório do Passaúna.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 2.9 – Foto da coleta de água tratada na ETA Passaúna.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 2.10 – Foto do ponto P₃ – captação da SANEPAR</i>	<i>80</i>
<i>Figura 2.11 – Foto do ponto P₄ – reservatório do Passaúna</i>	<i>81</i>
<i>Figura 2.12 – Foto da margem direita do reservatório do Passaúna.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 2.13 – Foto do rio Passaúna à jusante da barragem.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 2.14 – Figura esquemática da instalação da estação piloto.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 2.15 - Foto da estação piloto.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 2.16 – Foto da instalação da estação piloto.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 2.17 – Foto dos detalhes da estação piloto</i>	<i>88</i>
<i>Figura 2.18 – Foto da estação piloto em operação.....</i>	<i>88</i>

<i>Figura 2.19 – Pontos de coleta na ETA piloto.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 3.1 – Gráfico da recuperação da atrazina por extração LL.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 3.2 – Gráfico da comparação entre os adsorventes para extração SL</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.3 – Gráfico da comparação de três adsorventes para extração SL</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.4 – Curva dos padrões de atrazina para extração SL e análise preliminar com LiChrolut EN.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 3.5 – Gráfico da recuperação de cada adsorvente para 1µg/L e 5 µg/L</i>	<i>99</i>
<i>Figura 3.6 – Gráfico da comparação entre volumes de amostras</i>	<i>100</i>
<i>Figura 3.7 – Curva de calibração do glifosato e do seu metabólito AMPA.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 3.8 – Gráfico da variação do pH.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 3.9 – Gráfico da variação da turbidez</i>	<i>104</i>
<i>Figura 3.10 – Gráfico da variação da DQO.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 3.11 – Gráfico da variação dos sólidos totais</i>	<i>105</i>
<i>Figura 3.12 – Gráfico da comparação entre pH.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 3.13 – Gráfico de correlação para os valores de pH das ETA's.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 3.14 – Gráfico da comparação entre turbidez.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 3.15 – Gráfico de correlação para os valores de turbidez das ETA's.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 3.16 – Gráfico da comparação entre DQO</i>	<i>111</i>
<i>Figura 3.17 – Gráfico de correlação para os valores de DQO das ETA's.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 3.18 – Gráfico da comparação entre cor.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 3.19 – Gráfico da comparação dos ânions</i>	<i>113</i>
<i>Figura 3.20 – Gráfico da comparação dos cátions.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 3.21 – Gráfico da simulação com concentração teórica de 0,5 µg/L.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 3.22 – Gráfico da simulação com concentração teórica de 1,0 µg/L.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 3.23 – Gráfico da simulação com concentração teórica de 2,0 µg/L.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 3.24 – Gráfico da simulação com utilização de CAP.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 3.25 – Gráfico da simulação com filtração em espuma de poliuretano</i>	<i>120</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 2,4-D – ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (ácido aromático)
- AAA – ácido acético anidro
- ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABRH – Associação Brasileira de Recursos Hídricos
- ACS – Sociedade Química Americana (*American Chemical Society*)
- AHFB – ácido hepta-flúor-butírico
- Alaclor – 2-cloro-2,6-dietil-*N*-(metoximetil)-acetanilida (anilida)
- Aldrin – 1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-*endo-exo*-5,8-dimetano-naftaleno (hidrocarboneto clorado)
- AMPA – ácido amino-metil-fosfônico
- AOTE – acetato orto-tri-etílico
- APA – Área de Proteção Ambiental
- APHA – Associação Americana de Saúde Pública (*American Public Health Association*)
- ATFAA – ácido tri-flúor acético anidro
- Atrazina – 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-1,3,5-triazina (triazina)
- AWWA – Associação Americana de Trabalhos de Água (*American Water Works Association*)
- BMBF – Ministério Federal da Alemanha de Educação e Pesquisa (*Bundesministerium für Bildung und Forschung*)
- BHC – γ -1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexano (hidrocarboneto clorado)
- CAG – carvão ativado granular
- CAP – carvão ativado em pó
- CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- Carbaril – 1-naftil-*N*-metilcarbamato (carbamato)
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- Cianazina – 2-(4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triazina-2-ilamino)-2-metil-propionitrila (triazina)
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DDT – 1,1,1-tricloro-2,2-bis (*p*-clorofenil)etano
- Diazinon – 0,0-dietil-0-(2-isopropil-6-metil-4-pirimidinil)-fosforotioato (organofosforado)

Diuron – 3-(3,4-diclorfenil)-1,1-dimetil uréia (fenil-uréia)

DQO – demanda química de oxigênio

DVGW – Associação de Gás e Água da Alemanha (*Deutscher Verein des Gas und Wasserfaches*)

EEC – Comunidade Econômica Européia (*European Economic Community*)

EI – Impacto de Elétron (*Electron Impact*)

EMATER – Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural

Endossulfan – 6,7,8,9,10,10 - hexacloro - 1,5,5a,6,9,9a - hexahidro - 6,9 - metano-2,4,3-benzodiazepin-3-óxido (hidrocarboneto clorado)

Endrin – 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo-endo-5,8-dimetano-naftaleno (hidrocarboneto clorado)

ETA – Estação de Tratamento de Água

EWG – Grupo de Trabalho Ambiental (*Environmental Working Group*)

FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos – Estados Unidos (*Food and Drug Administration*)

GC/MS – Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massa (*Gas Chromatograph/ Mass Spectrometer*)

Glifosato – N-fosfometil-glicina (derivado da glicina)

Heptacloro – 1,4,5,6,7,8,8a - heptacloro - 3a,4,7,7a - tetrahydro - 4,7 - metano - indeno (hidrocarboneto clorado)

HPIC – Cromatógrafo Iônico de Alta Performance (*High Performance Ion Chromatograph*)

HPLC – Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (*High Performance Liquid Chromatograph*)

HTMS – hidróxido tri-metil-sulfônico

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

Imazaquim – ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1 - metiletil)-5-oxo-1 H - imidazol - 2 - ilo]-3-quinolina-carboxílico (imidazolinona)

INFU – Instituto para Pesquisas Ambientais da Universidade de Dortmund – Alemanha (*Institut für Umweltforschung*)

IQA – Índice de Qualidade da Água

ISAS – Instituto para Espectroscopia e Espectroquímica, Dortmund – Alemanha (*Institut für Spektroskopie und Angewandte Spektroschemie*)

ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos

LEI – Instituto de Pesquisa Agrícola Econômica, The Hage – Holanda (*Agricultural Economics Research Institute*)

LL – Líquida-líquida

Malation – 0,0-dimetil-ditiofosfato-dietil-mercapto-succinato (organofosforado)

Mancozeb – etileno-bis-ditiocarbamato de manganês com íon zinco (ditiocarbamato)

Metaclor – 2-etil-6-metil-N-(1-metil-2-metoxi-etil)-cloroacetanilida (anilida)

Metamidophos – 0,S-dimetil-fosforoamidotioato (organofosforado)

Metribuzin – 4-amino-6-tercio-butil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona (triazina)

mg/L – miligrama por litro

Monocrotophos - fosfato de cis-(2-metilcarbamoil-1-metilvinil)-dimetila (organofosforado)

Na₂CO₃ – carbonato de cálcio

NaHCO₃ – bicarbonato de cálcio

NB – Normas Brasileiras

NBR – Normas Brasileiras Regulamentadoras

ND – não detectável

NV PWN – Companhia de Fornecimento de Água do Norte da Holanda (*Water Supply Company of North Holland*)

Paration – tiofosfato de dietil paranitrofenila (organofosforado)

PCB – bifenila policlorada (bifenila)

Phorate – 0,0-dietil-S-(etiltio)-metil fosforoditioato (organofosforado)

PIAB – Programa de Impacto Ambiental de Barragens

RWW – Companhia de Água Oficial da região do Reno-Westfalia, Mülheim – Alemanha (*Rheinisch-Westfälische Wasserwerksgesellschaft mbH*)

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná

SEAB – Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Paraná

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SIM – Monitoramento de Íon Selecionado (*Selected Ion Monitoring*)

Simazina – 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-S-triazina (triazina)

SL – sólida-líquida

SUDERHSA – Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

SUREHMA – Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente

TIC – Fluxo de Íon Total (*Total Ion Current*)

Toxofeno – canfene clorado ((hidrocarboneto clorado)

Trifluralina – *a,a,a*-trifluor-2,6-dinitro-*N,N*-dipropil-*p*-toluidina (dinitroanilina)

U. S. EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*)

U. S. GS – Levantamento Geológico dos Estados Unidos (*United States Geological Survey*)

U.S. AID – Agência para o Desenvolvimento Internacional dos Estados Unidos (*United States Agency for International Development*)

UFPR – Universidade Federal do Paraná

VDI – Associação dos Engenheiros da Alemanha (*Verband Deutscher Ingenieure*)

WEF – Federação Ambiental de Água – Estados Unidos (*Water Environment Federation*)

WR – Notícias da Westfalia – Alemanha (*Westfälische Rundschau*)

WRc – Centro de Pesquisa de Água, Medmenham – Inglaterra (*Water Research Center*)

δ – desvio padrão

$\mu\text{g/L}$ – microgramas por litro

RESUMO

A questão da poluição de corpos de água por agrotóxicos vem sendo amplamente discutida em vários países. Apesar disso, estudos mostram que os processos convencionais de tratamento de água não são adequados para remover alguns desses produtos da água potável. A importância da determinação qualitativa e quantitativa e do monitoramento dos pesticidas na água potável está intimamente relacionada ao processo acumulativo no organismo e ao alto componente toxicológico a eles associados. Além disso, são necessárias leis que protejam a população da exposição a esses pesticidas.

Com base na importância do tema, este estudo teve como objetivos: a) verificar a eficiência da remoção de atrazina e glifosato, os dois principais herbicidas utilizados em Curitiba, por processos convencionais de tratamento de água destinada ao consumo humano; b) estudar materiais e tecnologias para remover os herbicidas em uma estação de tratamento de água; e c) analisar a legislação relacionada a agrotóxicos.

Simulações em uma estação de tratamento piloto mostraram uma remoção média de 7,53% para baixas concentrações de atrazina, e de 62,0% para concentrações próximas de 2,0 µg/L. Uma solução de carvão ativado em pó nas fases do tratamento não foi eficiente para remover a atrazina da água, enquanto um filtro de carvão ativado granular foi extremamente eficiente, pois removeu 89,1% do herbicida utilizado. A legislação referente ao monitoramento de agrotóxicos se encontra obsoleta, pois os pesticidas mais utilizados na região não são analisados na água potável.

ABSTRACT

Pesticide pollution of water bodies is a matter of concern in several countries. Nevertheless, studies show that the processes of conventional water treatment are not appropriate for removing some pesticide from drinking water. The importance of qualitative and quantitative determination and of pesticide monitoring in potable water is related to their accumulation in organisms and to high toxicological component. Moreover, laws are necessary to protect the population from such pesticides.

The objectives of this study were therefore to verify the efficiency of the agrochemical removal in conventional processes of water treatment; to study materials and technologies for pesticide removal in a water treatment plant; and to analyze the related agrochemical legislation.

Simulations were made for a pilot plant were made. The average removal for low pesticides concentrations was 7,53% and the average removal for concentration of 2,0 µg/L was 62,0%. A solution of powder activated carbon on the water treatment was not efficient in removing atrazine, but a granular activated carbon filter was extremely efficient, the average removal was 89,1%. Further, the legislation regarding the pesticide monitoring is obsolete.

INTRODUÇÃO

*Air, water, food, light and heat are the five essentials for human existence. About them is written the history of mankind. Fundamental as they are, however, how little thought does the average citizen of today give to them!**

GEORGE CHANDLER WHIPPLE

A água, por ser ótimo solvente, nunca é encontrada em estado de absoluta pureza. A própria chuva, que poderia se aproximar da água pura, contém várias impurezas que naturalmente, ou por efeitos antropogênicos, se encontram na atmosfera (ALBERTI et al., 2000).

A pureza química da água, entretanto, não é só dispensável como também, muitas vezes, indesejável. A água é um alimento que, embora não tenha valor energético, contribui fundamentalmente para a edificação do organismo. Faz parte da composição celular de maneira preponderante e constitui cerca de 2/3 (dois terços) do peso corporal do homem. Muitos dos compostos minerais ou elementos químicos que se encontram dissolvidos nas águas naturais constituem fatores de grande importância fisiológica seja como nutrientes seja como mantenedores do equilíbrio físico-químico do meio interno.

A quantidade de água existente na Terra pertence a um ciclo em que se considera não haver perdas, porém, a água disponível para as atividades humanas corresponde a uma pequena parcela de toda a água existente no planeta. A Tabela 1 mostra a distribuição de água no planeta.

* "Ar, água, alimento, luz e calor são os cinco elementos essenciais para a existência humana. Sobre eles está escrita a história da humanidade. Apesar de fundamentais, é pequena a importância que a maioria dos cidadãos de hoje atribui a eles!"

Tabela 1 – Distribuição de água na Terra

Localização	Quantidade (L)	% do total
neve, geleiras e oceanos	$2,90 \times 10^{19}$	86,9
águas subterrâneas	$4,00 \times 10^{18}$	12,0
lagos, reservatórios	$1,25 \times 10^{17}$	0,37
lagos salinos	$1,04 \times 10^{17}$	0,31
umidade no solo	$6,50 \times 10^{16}$	0,19
umidade dos organismos vivos	$6,50 \times 10^{16}$	0,19
atmosfera	$1,30 \times 10^{16}$	0,039
pântanos	$3,60 \times 10^{15}$	0,011
rios, canais	$1,70 \times 10^{15}$	0,0051

Fonte: AZEVEDO NETTO, 1991

Para consumo humano, geralmente, são utilizadas as águas subterrâneas e as águas superficiais (rios, lagos e reservatórios), entretanto, essas águas precisam ser tratadas para se obter a qualidade necessária.

As antigas civilizações já se preocupavam com a qualidade da água. As águas turvas de superfície eram utilizadas para bebida após filtração em aparelhos domésticos de porcelana porosa ou sedimentação em potes de barro (BRANCO, 1987), no entanto, a poluição dos rios provocada pela população era menor do que a atual.

Hoje em dia, existe uma infinidade de produtos químicos que servem para promover, direta ou indiretamente, o bem-estar e o conforto do homem, mas que podem causar poluição e desequilíbrio no meio ambiente.

A percepção dos problemas de poluição das águas de rios e lagos apareceu no cenário internacional após a II Guerra Mundial. Certamente, pelo fato de a

poluição de rios e lagos ser visível, a percepção deu-se quase simultaneamente no contexto da comunidade científica, da sociedade em geral e dos políticos, o que resultou numa crescente atenção e manipulação política dos problemas existentes. Com esse fato, o tratamento da água começou a ser aprimorado, e a poluição das fontes de abastecimento passou a ser melhor estudada (YOKOMIZO, 1988).

Logo após a guerra, em 1947, surgiu o primeiro herbicida orgânico, chamado de 2, 4-D. A partir desse, os demais pesticidas foram sendo criados e aprimorados, embora o controle químico das pragas já fosse feito desde 1896, com a utilização de sais cúpricos em culturas de cereais (YOKOMIZO, 1988).

No Brasil, o primeiro agrotóxico utilizado foi o herbicida BHC, na cidade de Caçador (SC). Em seguida, vieram o DDT, o Paration e o Toxofeno (FERREIRA, 1998).

Nas décadas de 60 e 70, os cientistas pesquisaram os efeitos dos hidrocarbonetos clorados (agroquímicos) sob o enfoque da química e da toxicologia ambiental.

Hoje, o Brasil é o quinto consumidor de agrotóxicos do mundo, produzindo 200 (duzentas) mil toneladas por ano. Essa venda gera um lucro para as indústrias de agrotóxicos de 2,5 (dois e meio) bilhões de dólares por ano (PARANÁ, 1998a).

Segundo dados de 1991 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), além das atividades agrícolas altamente predatórias e do uso intensivo de insumos químicos, cerca de 70% (setenta por cento) dos efluentes industriais no Brasil (incluindo os efluentes de indústrias de agroquímicos) são lançados nos rios sem o devido tratamento.

Apesar disso, estudos mostram que os processos convencionais de tratamento de água não são adequados para remover alguns desses produtos da água potável (GUENZI, 1974; PARANÁ, 1984; U. S. EPA, 1991).

A importância da determinação qualitativa e quantitativa e do monitoramento de pesticidas na água potável está intimamente relacionada ao processo acumulativo no organismo e ao alto componente toxicológico a eles associado. Encontram-se, também, as reações de biotransformação que podem produzir metabólitos de igual ou maior toxicidade ao ser humano. Estudos epidemiológicos e experimentais fornecem evidências de que muitos pesticidas e/ou seus metabólitos possuem atividades mutagênicas, cancerígenas e teratogênicas (SOMASUNDARAM, 1991).

Como uma consequência direta das considerações acima, por meio da Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, normas e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano no Brasil foram aprovados. Entre as características físicas, organolépticas e químicas às quais a água destinada ao consumo humano deve atender, encontram-se os valores máximos permissíveis (VMP), na faixa de $\mu\text{g/L}$, para os componentes orgânicos como os pesticidas em geral (BRASIL, 1990).

Observa-se que essa Portaria já não atende à situação atual, pois a cada ano são introduzidos no mercado diferentes compostos químicos, alguns sem a devida avaliação toxicológica.

Com base na importância do tema, este estudo tem como objetivos:

- 1) verificar a eficiência da remoção de atrazina e glifosato por processos convencionais de tratamento da água destinada ao consumo humano;
- 2) estudar

materiais e tecnologias para a remoção dos pesticidas em uma estação de tratamento de água; 3) analisar a legislação relacionada a agrotóxicos.

Para que os objetivos sejam alcançados, faz-se necessário: a) analisar amostras de água antes e depois do processo de tratamento para consumo humano; b) instalar e operar uma estação piloto para monitorar os pesticidas durante o tratamento de água; c) analisar amostras sintéticas submetidas a filtros especiais; d) comparar a legislação vigente com a situação atual do país em relação aos agrotóxicos; e) comparar a legislação nacional de agrotóxicos com legislações internacionais.

A escolha da área de interesse do estudo teve como suporte a sua importância para o abastecimento público de água e pela expressão agrícola pois permitiu relacionar a qualidade da água com o uso de agrotóxicos.

Sob esse aspecto o local selecionado para desenvolver o estudo foi o reservatório do Passaúna, na região metropolitana de Curitiba – PR, pois é utilizado para captação de água para potabilização e a região apresenta intensa atividade agrícola.

Os principais produtos cultivados na região do Passaúna são a batata, o milho, o feijão e as hortaliças. Os principais produtos químicos utilizados nessas culturas são à base de atrazina e glifosato.

No primeiro capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre:

1. os agrotóxicos de forma geral (definição, características, classificação, formas de poluição, transporte e transformação no meio ambiente, bioacumulação, modelos computacionais, utilização e casos de contaminação), e sobre atrazina e glifosato;

2. os processos de tratamento de água (filtração lenta, filtração direta ascendente, filtração direta descendente e tratamento completo);
3. os materiais e tecnologias para remoção de agrotóxicos da água potável, como adsorção em carvão ativado, filtros lentos de areia, processos de separação por membranas e oxidação com ozônio;
4. a legislação nacional e internacional sobre agrotóxicos.

No segundo capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no trabalho, como:

1. a área de estudo;
2. a Estação de Tratamento de Água do Passaúna;
3. os reagentes, materiais e equipamentos utilizados nas análises dos agrotóxicos escolhidos;
4. os métodos de análise para cada agrotóxico;
5. os métodos para a verificação da eficiência de um tratamento convencional de água para a remoção dos agrotóxicos, como o monitoramento do reservatório e a operação de uma estação piloto;
6. os materiais estudados para remoção dos agrotóxicos da água potável, como o carvão ativado em pó, o carvão ativado granular e a espuma de poliuretano;
7. a legislação utilizada.

No Capítulo 3 são apresentados todos os resultados obtidos no estudo e no Capítulo 4 encontram-se as conclusões do trabalho e recomendações para estudos futuros.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Agrotóxicos

Pode-se definir **agrotóxicos** como sendo “produtos químicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”, conforme item XX do Artigo 2º, do Decreto nº 98.816, de 11 de janeiro de 1990 (SEAB, 1997).

O princípio ativo, principal componente do agrotóxico, é o responsável pelo efeito desejado. A composição de um pesticida indicada na embalagem é a quantidade de princípio ativo que existe em um quilo de agrotóxico ou em um litro de xarope, pois o restante é material inerte.

Os pesticidas apresentam várias características físicas, químicas e toxicológicas. Alguns parâmetros importantes são: solubilidade em água, tempo de meia vida, coeficiente de sorção, pressão de vapor e classificação toxicológica.

A solubilidade em água pode fornecer uma primeira idéia sobre a mobilidade do pesticida no meio ambiente, entretanto, esse parâmetro não pode ser visto isoladamente, pois o coeficiente de sorção pode restringir a ação móvel devido à adsorção em partículas.

O tempo de meia vida do pesticida é o tempo necessário para que a massa inicial do produto se reduza pela metade devido à degradação no meio ambiente.

Esse parâmetro indica a capacidade de degradação do pesticida. Quanto menor o tempo de meia vida mais degradável é o pesticida.

De acordo com o Decreto nº 98.816, de 11 de janeiro de 1990, os agrotóxicos são classificados em função de sua utilização, modo de ação e potencial ecotoxicológico ao homem, aos seres vivos e ao meio ambiente:

- * Classe I – extremamente tóxico
- * Classe II – altamente tóxico
- * Classe III – medianamente tóxico
- * Classe IV – pouco tóxico

Diz-se que a poluição causada por pesticidas é do tipo difusa, pois não há um ponto exato de aplicação da carga poluidora. Segundo HAITH (1985), poluição difusa é a contaminação da água subterrânea e superficial pelo escoamento superficial e/ou percolação. Calcula-se que somente cerca de 0,1 % do produto aplicado atinge o alvo específico enquanto os restantes 99,9 % têm potencial de mobilidade no ambiente (BOLETIM informativo da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2000).

A poluição difusa é muito mais variável que a poluição pontual. Os diferentes caminhos de escoamento são freqüentemente difíceis de identificar e de monitorar. Além disso, a poluição difusa é causada por processos climáticos aleatórios, e os eventos de precipitação que produzem escoamento ou percolação significativos são efêmeros. Essa extrema variabilidade no tempo e no espaço dificulta a medição e o gerenciamento da poluição difusa (HAITH, 1985).

O escoamento superficial e a percolação são produzidos pela precipitação ou pela irrigação e freqüentemente poluídos por resíduos no solo ou na superfície das plantações. Segundo HAITH (1985), a maioria desses resíduos é proveniente da atividade humana. Alguns exemplos são: esgoto e lodos urbanos e industriais,

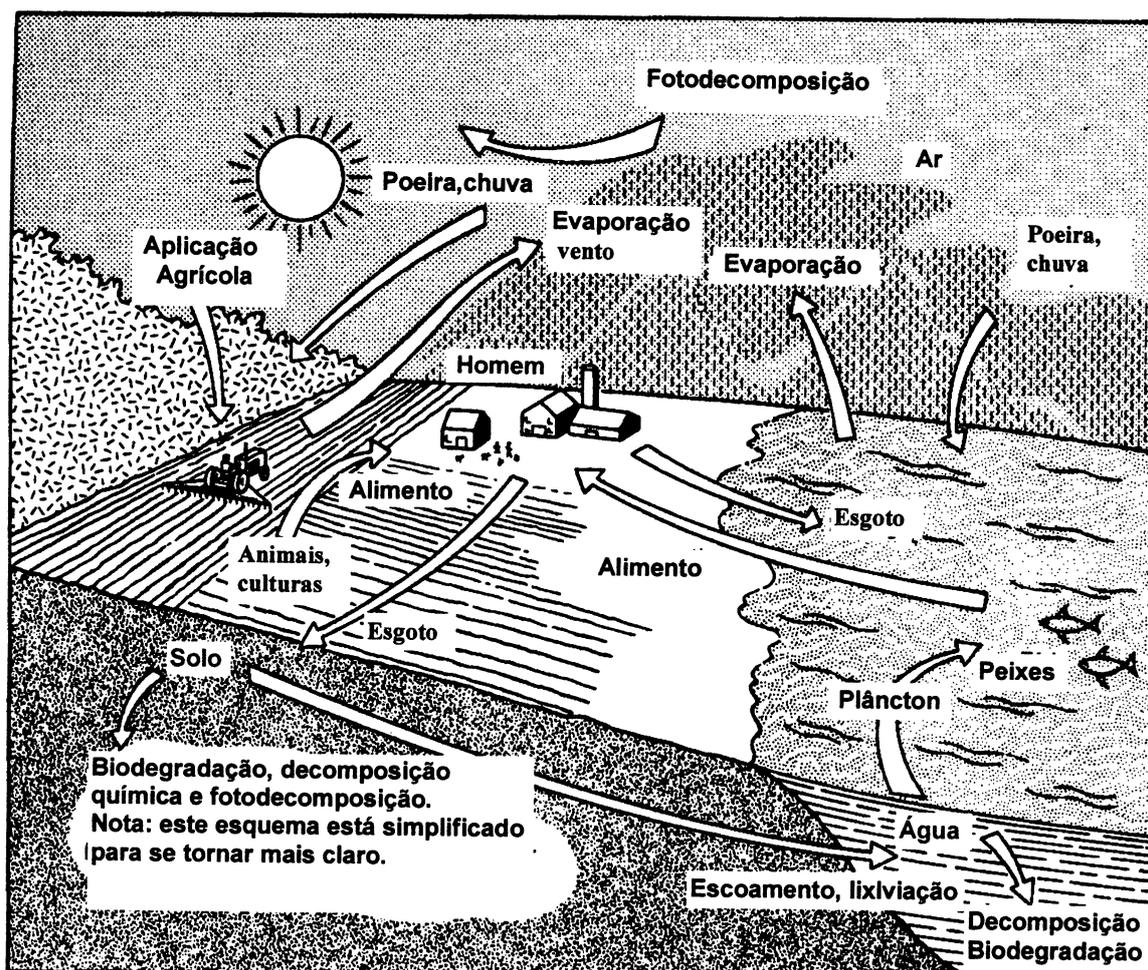
entulhos em ruas e rodovias, drenagem de fossas sépticas, resíduos sólidos urbanos e produtos químicos industriais. Outros produtos tornam-se resíduos inadvertidamente, como: pesticidas, nutrientes e sedimentos que são carregados de áreas agrícolas; sais e outros produtos químicos que se concentram com a irrigação; sulfatos da chuva ácida e drenagem em pilhas de estocagem de carvão e sal.

Dessa forma, a poluição difusa pode ser reduzida se a disponibilidade de resíduos ou sua exposição à água de transporte for limitada.

Conforme HAITH (1985), os pesticidas causam a poluição difusa sob duas formas: dissolvidos na água (no escoamento superficial e na percolação) ou adsorvidos no sedimento (somente no escoamento superficial).

Essa dinâmica dos pesticidas no meio ambiente é bastante complexa. Existem muitas variáveis envolvidas e compostos diferentes, cada um com suas próprias características.

A Figura 1.1 mostra os possíveis caminhos que os pesticidas podem ter no meio ambiente. Por meio de sua aplicação na agricultura ou dos efluentes líquidos das indústrias, os pesticidas entram em contato com o solo ou com o ar. No solo, podem ser transferidos para as culturas e para os animais, podem sofrer decomposição ou podem ser transportados até os corpos de água. Na água, os pesticidas ainda podem ser decompostos, evaporados, ou podem ser bioacumulados, retornando dessa maneira para o ser humano em forma de alimentos. No ar, os pesticidas podem sofrer fotodecomposição ou podem retornar ao solo e à água por meio da poeira ou da chuva.



Fonte: COATS, 1991

Figura 1.1 – Dinâmica dos pesticidas no meio ambiente

Existem alguns princípios que regem a introdução e o transporte de pesticidas no escoamento superficial. Segundo LEONARD (1990), a extração em microescala do pesticida para o escoamento pode ser descrita como mecanismos de:

- a) difusão e transporte turbulento de pesticidas dissolvidos dos poros do solo para a corrente de escoamento;
- b) desorção das partículas de solo para a camada de líquido em movimento;
- c) dissolução de partículas de pesticidas estacionários;

- d) arraste de partículas de pesticidas e sua subsequente dissolução na água em movimento.

Os pesticidas também entram no escoamento adsorvidos em partículas de solo suspensas. O impacto da gota de chuva nas partículas suspensas de solo produz gradientes de pressão instantâneos que efetuam a troca entre a solução nos poros do solo e a corrente de escoamento (LEONARD, 1990).

Alguns agroquímicos foram descobertos em áreas remotas, incluindo a Antártida, o que comprova que podem ser transportados por longas distâncias, como mostram as literaturas (COATS, 1993; THIBODEAUX, 1996).

Alguns fatores afetam a introdução e o transporte de pesticidas no escoamento superficial. Conforme LEONARD (1990), eles podem ser divididos em: características climáticas, do solo, do pesticida e do gerenciamento do solo.

Características climáticas:

- a) *Intervalo de tempo entre a aplicação do pesticida e a chuva*: maiores concentrações de pesticidas no escoamento superficial ocorrem no primeiro evento significativo após a aplicação. A concentração do pesticida e sua disponibilidade no solo e nas plantas decrescem com o tempo.
- b) *Intensidade da chuva*: o escoamento superficial ocorre quando a chuva excede a taxa de infiltração. Com o aumento da intensidade, ocorre o aumento da taxa de escoamento e da energia disponível para a extração e o transporte do pesticida. Também pode afetar a profundidade da superfície de interação.
- c) *Duração da chuva*: afeta o volume total de escoamento. A retirada dos pesticidas das folhagens está relacionada com a quantidade total da chuva. A lixiviação para o solo também é afetada.
- d) *Tempo de escoamento superficial depois de terminada a chuva*: as concentrações no escoamento aumentam com o decréscimo do tempo

de escoamento. As concentrações dos pesticidas e sua disponibilidade são maiores no término da chuva, depois há uma redução significativa devido à lixiviação.

- e) *Temperatura da água*: o aumento da temperatura normalmente aumenta a solubilidade do pesticida e diminui a adsorção física.

Características do solo:

- a) *Textura do solo e conteúdo de matéria orgânica*: a textura afeta a taxa de infiltração, pois o escoamento superficial é geralmente maior em solos de textura fina. O tempo de escoamento é maior em solos arenosos, o que reduz a concentração inicial de pesticidas solúveis no escoamento. A textura do solo também afeta a erosão, o potencial de transporte de particulados e os fatores de concentração de químicos. O conteúdo de matéria orgânica afeta a adsorção e a mobilidade dos pesticidas.
- b) *Compactação do solo*: a compactação do solo diminui a taxa de infiltração, reduz o tempo de escoamento e aumenta a concentração inicial de pesticidas solúveis.
- c) *Conteúdo de água*: o conteúdo inicial de água no solo no começo de uma chuva pode aumentar o potencial de escoamento, reduzir o seu tempo e a lixiviação de químicos solúveis para superfícies abaixo do solo antes do término do escoamento.
- d) *Inclinação do terreno*: a maior inclinação do terreno pode aumentar a taxa de escoamento e o transporte de solo.
- e) *Grau de agregação e estabilidade*: a agregação de partículas de solo e a estabilidade afetam as taxas de infiltração, o potencial de compactação, a profundidade efetiva para entrada do composto químico, o potencial de transporte de sedimento e a adsorção do pesticida no sedimento.

Características do pesticida:

- a) *Solubilidade*: os pesticidas solúveis podem ser mais facilmente removidos de culturas e folhagens durante o início da chuva ou lixiviados para o solo; entretanto, quando o tempo de escoamento é curto, a concentração pode aumentar com a alta solubilidade.

- b) *Propriedades de sorção*: os pesticidas fortemente adsorvidos no solo ficam retidos perto do local de aplicação, possivelmente na superfície, e por isso são mais suscetíveis ao escoamento. A concentração dos pesticidas no escoamento é diretamente proporcional ao aumento da erosão e do transporte de sedimentos.
- c) *Persistência*: os pesticidas que permanecem na superfície do solo por longos períodos devido à sua resistência à volatilização e à degradação química, fotoquímica e biológica têm maior probabilidade de serem transportados pelo escoamento superficial.
- d) *Formulação*: pós-molháveis são particularmente mais suscetíveis ao transporte. Formulações líquidas devem ser mais facilmente transportadas que as granulares.
- e) *Taxa de aplicação*: concentrações no escoamento são proporcionais à quantidade de pesticida presente na zona de escoamento.
- f) *Aplicação*: pesticidas que são incorporados ao solo reduzem sua concentração no escoamento superficial.

Gerenciamento:

- a) *Práticas de controle de erosão*: reduzem o transporte de compostos adsorvidos ou insolúveis. Também reduzem o transporte de compostos solúveis se o volume de escoamento também reduzir durante tempos críticos depois da aplicação do pesticida.
- b) *Gerenciamento do resíduo*: os resíduos de pesticidas nas culturas podem reduzir a concentração de pesticidas no escoamento pelo aumento do tempo do evento, decréscimo dos volumes de água e decréscimo da erosão e do transporte de sedimentos; entretanto, os pesticidas no escoamento podem aumentar sob condições nas quais os pesticidas são lavados das culturas diretamente pela chuva.
- c) *Faixa de vegetação*: faixas de vegetação perto de campos tratados podem reduzir o transporte de alguns pesticidas por filtração secundária, deposição de sedimentos e sorção nas plantas superficiais.

d) *Irrigação*: aplicação química por irrigação com esguichos pode levar os pesticidas solúveis para camadas subjacentes do solo e reduzir o potencial de escoamento. A aplicação aérea de pesticidas durante períodos de irrigação aumenta significativamente o escoamento de pesticidas em superfícies de drenagem.

Os pesticidas, todavia, sofrem processos de transformação, que podem resultar em compostos com maior mobilidade que seus compostos de origem. Isso ocorre porque, geralmente, os produtos de degradação são mais solúveis na água e facilmente carregados pelo escoamento superficial ou pela infiltração (SOMASUNDARAM, 1991).

A transformação dos pesticidas é qualquer processo do qual resulta uma mudança na estrutura molecular do pesticida. Essa transformação pode ocorrer imediatamente depois ou até mesmo antes da aplicação, durante a estocagem (SOMASUNDARAM, 1991).

De acordo com SOMASUNDARAM (1991), a maioria dos agrotóxicos aplicados no meio ambiente é degradada até chegar a compostos universais como dióxido de carbono, amônia, água, sais minerais e substâncias húmicas. Antes da degradação completa, porém, são formados diferentes produtos químicos por diferentes processos de transformação, que podem ser: volatilização, fotólise, hidrólise, derivatização, oxidação, redução e biodegradação.

Apesar de a maioria dos produtos de degradação ser menos agressiva ao meio ambiente, existem alguns que são mais persistentes e alguns carcinogênicos (SOMASUNDARAM, 1991).

Se por um lado, atualmente, alguns agrotóxicos como o DDT, o BHC e o endrin já estão fora do mercado mundial por apresentarem efeitos residuais muito prolongados e elevado grau de toxicidade, por outro, existem vários pesticidas que

são proibidos em alguns países, mas ainda comercializados e utilizados em outros, como, por exemplo, a atrazina (PARANÁ, 1998a).

Devido às características de persistência e bioacumulação, os agroquímicos têm sido considerados responsáveis por alguns problemas toxicológicos relacionados a peixes, animais e seres humanos, incluindo efeitos crônicos e concentração de resíduos no tecido adiposo e no leite humano (COATS, 1991).

Existem modelos matemáticos e computacionais desenvolvidos para calcular a mobilidade de pesticidas no meio ambiente. Esses modelos consideram vários processos de transporte que podem ocorrer com os pesticidas.

Segundo HAITH (1985), após a aplicação nas culturas, uma parte dos pesticidas fica disponível por não ter sido utilizada conforme sua finalidade. Essa parte disponível pode ser dividida em sólida e dissolvida. A parte sólida disponível é carregada pelos sedimentos no escoamento superficial e pode sofrer degradação ou erosão. A parte dissolvida disponível pode sofrer degradação, percolação ou ser transportada pelo escoamento superficial. A Figura 1.2 ilustra os possíveis processos de transporte (erosão, escoamento e percolação) e transformação (decaimento) dos pesticidas (HAITH, 1985).

Para cada uma dessas possibilidades existe uma fórmula, empírica muitas vezes, apresentada por HAITH (1985). Os principais parâmetros utilizados no cálculo são: precipitação anual; escoamento superficial anual total; uso do solo; umidade do solo; erosão anual; aplicação anual do pesticida; tempo de meia vida do pesticida, entre outros.

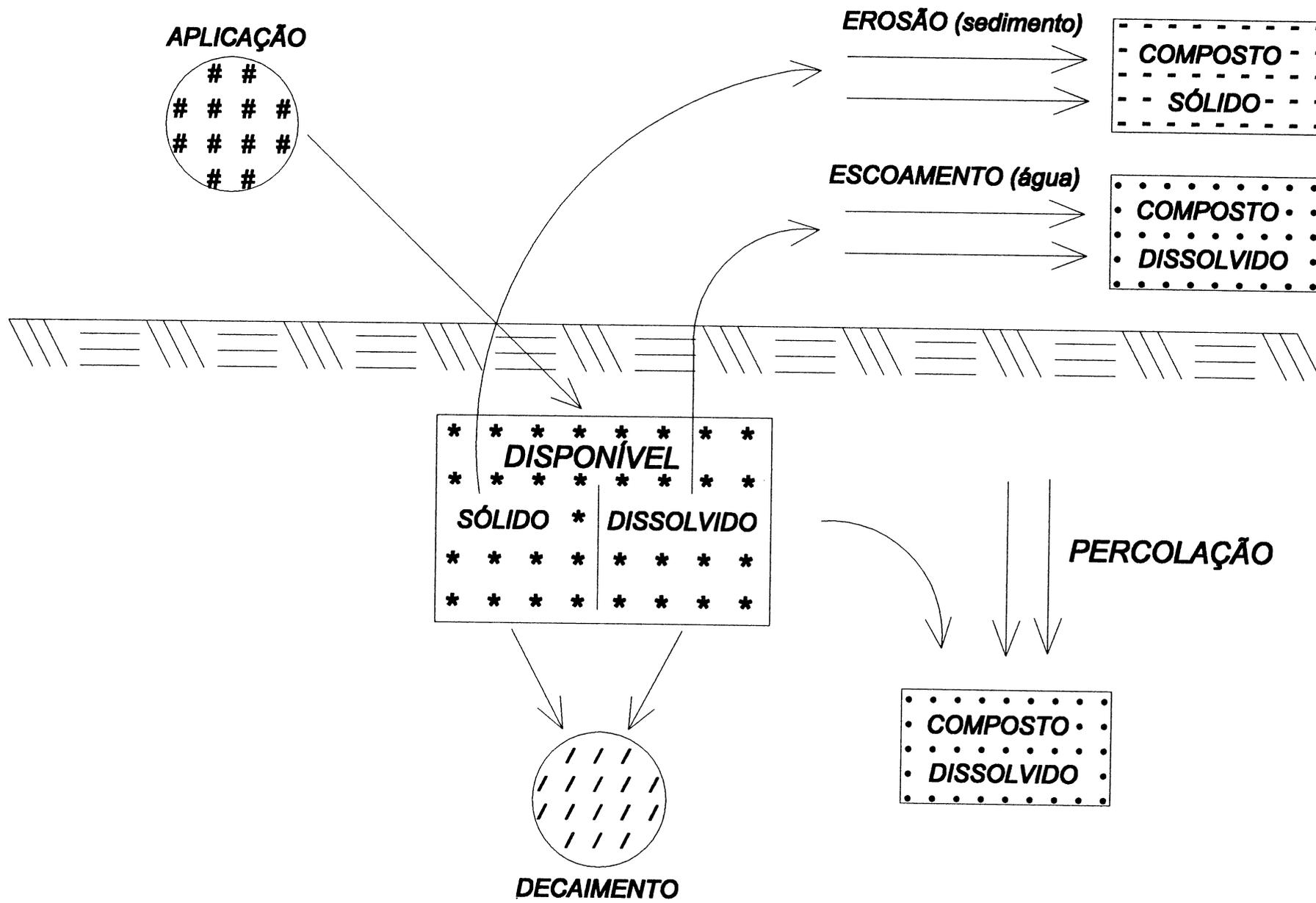
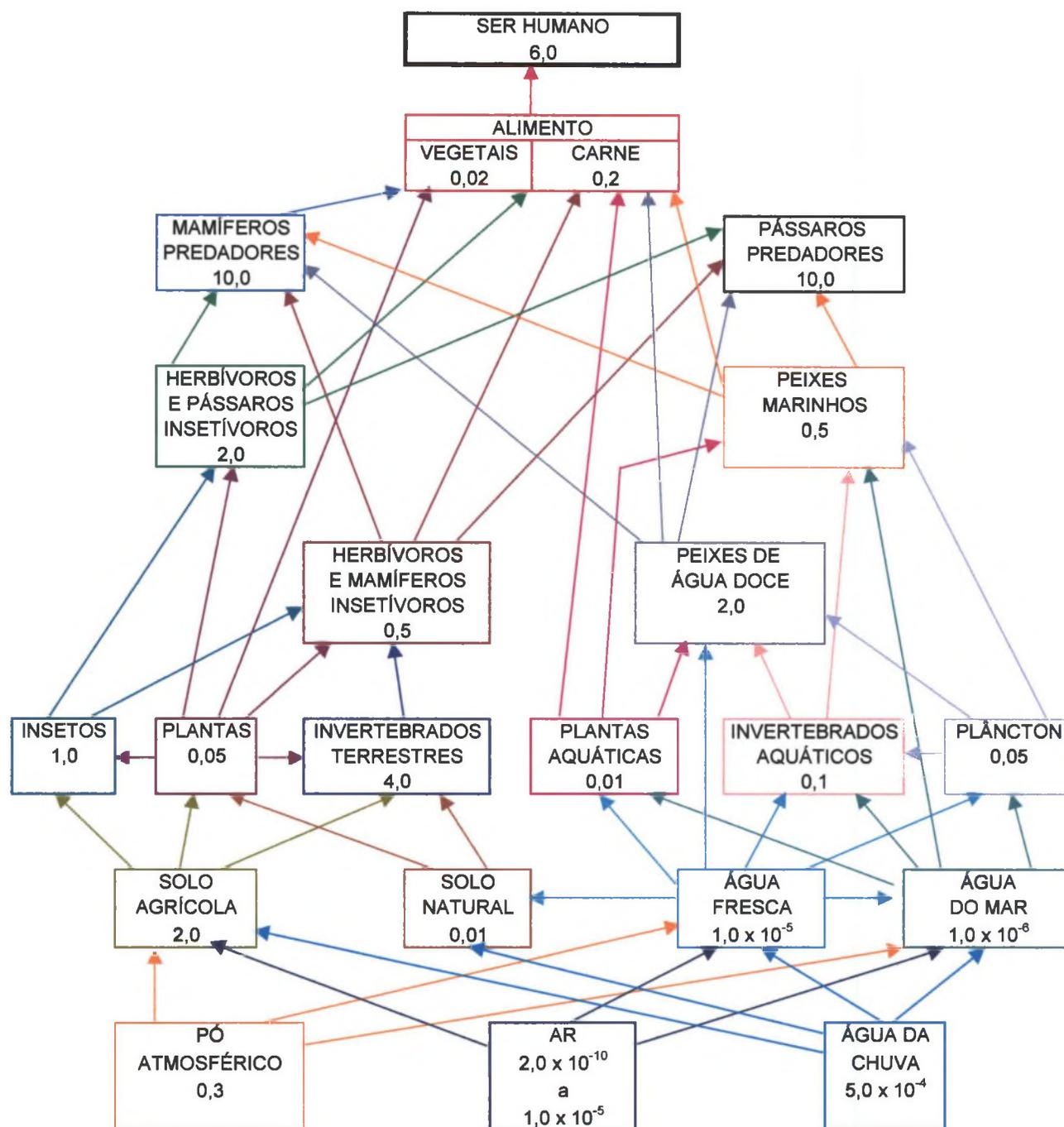


Figura 1.2 - Processos de transporte e transformação dos pesticidas

As maiores quantidades de resíduos ocorrem no topo da cadeia alimentar, principalmente nos predadores, nos carnívoros e no próprio homem, conforme pode ser observado na Figura 1.3 (YOKOMIZO, 1988).



Fonte: YOKOMIZO, 1988

Figura 1.3 – Quantidades estimadas de DDT (em ppm) no ambiente

Por esse motivo, a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos vem sendo amplamente discutida em vários países. No Paraná, um

estudo feito pela antiga Superintendência de Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA), mostra que foram encontrados resíduos de pesticidas em águas *in natura* e potável em todos os municípios analisados. Esse dado é alarmante, principalmente pela detecção de compostos organoclorados no manancial de Guaratuba, que se situa longe de áreas cultiváveis (PARANÁ, 1984).

Outro dado preocupante é a ameaça de contaminação do maior manancial subterrâneo de água doce do planeta pelo herbicida atrazina. O solo próximo a áreas de recarga do Aquífero Guarani em regiões de grande atividade agrícola, principalmente nos estados de Goiás, do Mato Grosso do Sul e do Paraná, está recebendo anualmente grandes quantidades desse produto químico (BOLETIM informativo da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2000).

Em países desenvolvidos, também existem casos de contaminação de água e de animais por agrotóxicos. Nos Estados Unidos, foram relatados em um documento elaborado pela U. S. EPA (1999) casos de intoxicação de animais, aves e peixes pelo princípio ativo Phorate.

Em um relato da U. S. GS (1999), corpos de água em áreas com agricultura significativa e desenvolvimento urbano nos Estados Unidos quase sempre possuíam misturas de nutrientes e pesticidas. Nas áreas agrícolas, foram encontradas maiores concentrações de nitrogênio e herbicidas, como atrazina, alaclor, metaclor e cianazina. Algumas das maiores concentrações de fósforo e inseticidas como diazinon, carbaril e malation foram encontradas em áreas urbanas.

Ainda nos Estados Unidos, ocorreram casos de contaminação da água potável com pesticidas em comunidades do Meio-Oeste do país no ano de 1997 (EWG, 1997).

Estudos realizados na Suíça, em 1997, mostraram que a maior contaminação por atrazina em três lagos ocorreu durante os eventos de maior chuva dentro do período de aplicação. Também concluiu-se que, apesar das diferentes áreas de drenagem, uma porcentagem de aproximadamente 2,0 % da atrazina total aplicada chegou aos lagos em 1994 (MÜLLER et al., 1997).

Um estudo realizado pela Universidade de Dortmund, Alemanha, em parceria com institutos da Holanda e da Inglaterra, sobre a política de águas da Comunidade Européia, mostrou que vários países dessa comunidade apresentam problemas com pesticidas em águas de abastecimento. Fazem parte desse grupo Áustria, França, Bélgica, Dinamarca e Holanda. Alguns países não possuem dados suficientes de monitoramento, como, por exemplo, Portugal e Finlândia. Outros países, apesar de utilizarem uma grande quantidade de pesticidas, não apresentaram contaminação das águas em valores excedentes ao permitido pela lei, ou seja, 1µg/L (INFU, 2000).

O mercado mundial de agroquímicos movimenta anualmente US\$ 30 bilhões, dos quais o Brasil contribui com US\$ 2,5 bilhões (BOLETIM informativo da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2000). Os herbicidas representam a maior parcela tanto em âmbito mundial como nacional.

Os agroquímicos mais utilizados no estado do Paraná são: glifosato, atrazina, trifluralina, endossulfan, imazaquim, metamidophos, monocrotophos, diuron, mancozeb, dissulfaton, simazina, entre outros (FERREIRA, 1998).

Os princípios ativos selecionados para este estudo foram atrazina e glifosato. De acordo com dados fornecidos pela Secretaria de Agricultura de Curitiba, no ano de 1998, foram comercializadas, aproximadamente, 230 toneladas de agrotóxicos contendo atrazina e 350 toneladas de produtos contendo glifosato, os dois principais herbicidas utilizados em Curitiba e na região metropolitana (SEAB, 1997).

A Figura 1.4 mostra a quantidade de produtos vendidos em Curitiba e na região metropolitana em 1998. Observa-se que o glifosato e a atrazina são mais utilizados nas épocas do inverno e da primavera.

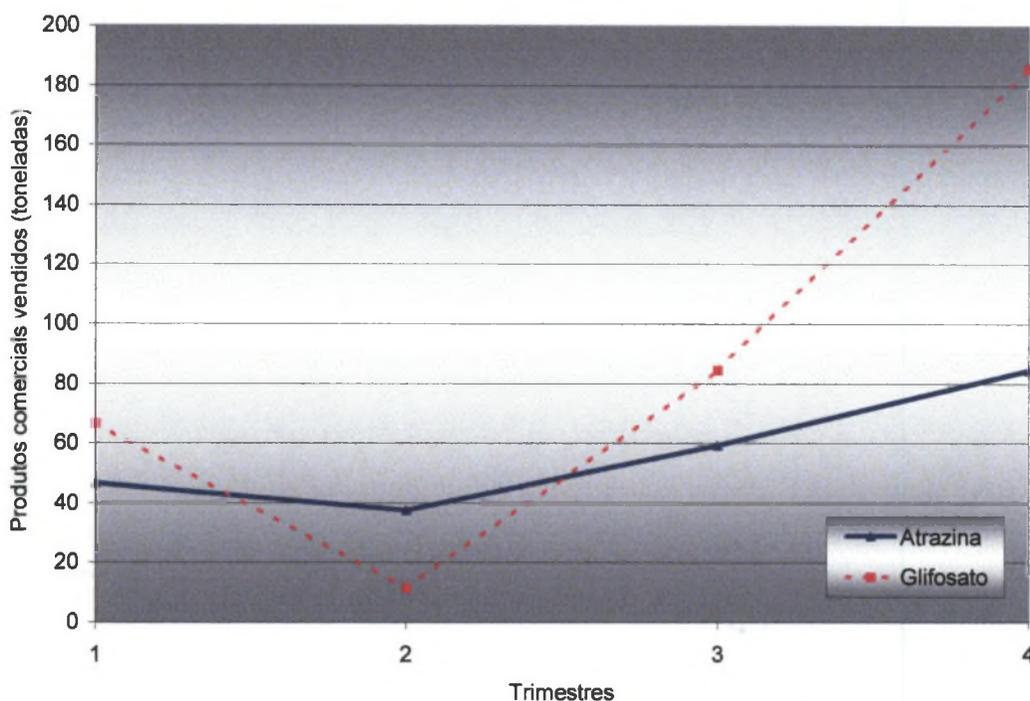


Figura 1.4 – Quantidade de produtos vendidos à base de atrazina e glifosato no ano de 1998 em Curitiba e na região metropolitana

1.1.1. Atrazina

A atrazina é um composto básico fraco, organoclorado, do grupo das triazinas, utilizado na formulação de vários herbicidas (BUBAVARI, 1996).

Seu nome químico é 2-cloro-4-etilamina-6-isopropilamina-1,3,5-triazina e sua fórmula molecular é $C_8H_{14}ClN_5$. É um cristal branco e inodoro e pode ser aplicada diretamente no solo ou com “spray” (HORNSBY, 1996).

Suas principais características químicas e físicas estão descritas a seguir:

Peso molecular:	215,72 (U.S. EPA, 1991)
Solubilidade em água:	70 mg/L (U.S. EPA, 1991)
Tempo de $\frac{1}{2}$ vida:	60 dias (HORNSBY, 1996)

Coeficiente de sorção:	100 mL/g (HORNSBY, 1996)
Pressão de vapor:	$3,0 \times 10^{-4}$ mm Hg (U.S. EPA, 1991)
Ponto de fusão:	175 a 177° C (U.S. EPA, 1991)
Existência de antídoto:	Sim (ANDREI Editora, 1993)

Os principais metabólitos da atrazina são: hidroxí-atrazina (degradação por hidrólise), de-etil-atrazina e de-isopropil-atrazina (degradação por dealquilação). A Figura 1.5 mostra a fórmula estrutural da atrazina, seus principais metabólitos e as vias de degradação (MÜLLER et al., 1997).

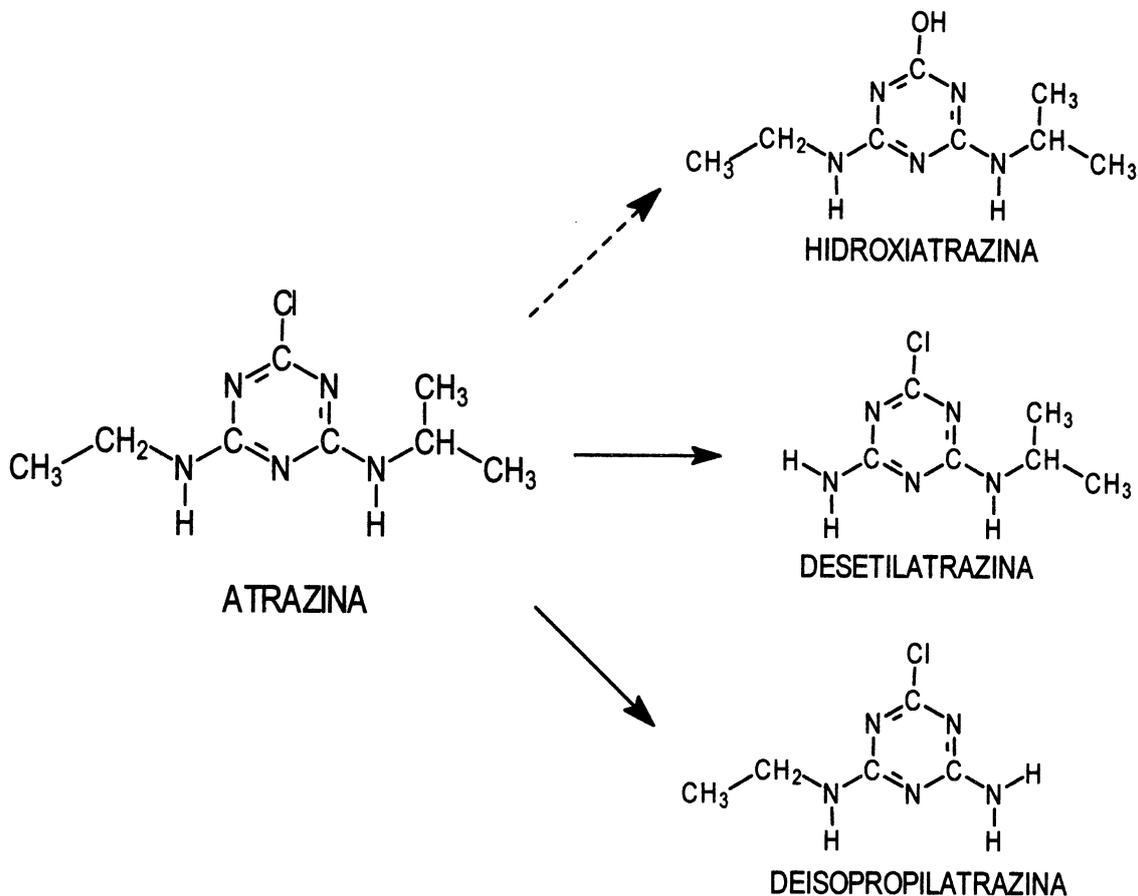


Figura 1.5 – Fórmulas estruturais da atrazina e dos seus principais metabólitos. As vias de degradação estão indicadas pelas linhas: (- -) hidrólise; (-) dealquilação

Segundo U.S. EPA (1991), a atrazina é relativamente estável no meio aquático sob condições ambientais de pH. No solo, degrada-se por fotohidrólise e processos microbiológicos. A atrazina e os seus metabólitos de-etil-atrazina e de-

isopropil-atrazina são relativamente móveis, enquanto a hidróxi-atrazina tem uma mobilidade menor.

Estudos de bioconcentração mostraram que a atrazina tem baixo potencial de bioacumulação, com uma média de 15 a 77 vezes. Estudos de farmacocinética mostraram que ela é rapidamente absorvida pelos tecidos gastrointestinais e quase totalmente excretada pela urina (U.S. EPA, 1991).

A atrazina é um produto irritante para a pele em exposições de curto prazo, tanto para seres humanos como para animais. Exposições de longo prazo podem produzir alterações cromossômicas em humanos (U.S. EPA, 1991).

Conforme U.S. EPA (1991), apesar de não haver indícios comprovados de mutagênese e carcinogênese, a atrazina apresenta alguns efeitos de reprodutibilidade e desenvolvimento fetal. Por esse motivo, ela pode ser classificada, de acordo com as normas da EPA, no Grupo C: possível efeito cancerígeno para humanos. Esse grupo é usado para substâncias com evidência limitada de carcinogênese em animais na ausência de dados para humanos.

O Conselho 76/464/EEC (da Comunidade Econômica Européia) publicou uma "lista negra" das substâncias perigosas que causam poluição ao meio ambiente aquático. Nessa lista, encontra-se a atrazina, cuja quantidade utilizada na Europa é superior a 500 (quinhentas) toneladas por ano (BARCELÓ, 1993).

Em um estudo realizado para a Comissão Européia, a atrazina foi encontrada na água potável em níveis superiores ao permitido pela lei vigente. A concentração de atrazina excedeu o valor de 1 µg/L no Noroeste da França, apesar de ser proibida, e nas regiões Norte e Sudeste da Áustria (INFU, 2000).

Na Alemanha, em 1998, foram encontrados pesticidas na água subterrânea em concentrações acima do limite permitido pelo *Die Trinkwasserverordnung*

(Decreto de Água Potável), que é de 0,1 µg/L para pesticidas individuais (ALEMANHA, 1991). Foram analisadas quase 13 mil amostras de água e, apesar de o uso da atrazina nesse país estar proibido desde 1991, ela foi freqüentemente encontrada nas amostras de água (VDI nachrichten, jan./fev. 1998; WR, jan./1998).

Estudos realizados no rio *Goodwater Creek*, Estados Unidos, mostraram a contaminação por produtos de degradação da atrazina, com concentrações de até 5,7 µg/L de hidroxí-atrazina; 1,9 µg/L de de-etil-hidroxí-atrazina e 0,72 µg/L de de-isopropil-hidroxí-atrazina (LERCH, 1995).

Os métodos convencionais de tratamento de água mostram-se ineficientes para a remover a atrazina da água potável (U. S. EPA, 1991; GUENZI, 1974), porém, tecnologias que podem removê-la da água incluem adsorção em carvão ativado, osmose inversa e oxidação por ozônio (GUENZI, 1974).

Os principais produtos comercializados na região de Curitiba que contêm atrazina (ou uma associação com outros princípios ativos) são: Agimix, Alliance WG, Atrazina 500 SC Nortox, Atrazinax 500, Extrazin SC, Gesaprim 500 Ciba-Ceiby, Herbimix SC, Primatop, Primatop SC, Primestra SC, Primóleo, Posmil, Primaiz 500 C e Triamex 500 SC (PARANÁ, 1998a).

Desses 14 produtos, existem 2 que são de classe toxicológica II (altamente tóxico); 9 de classe toxicológica III (medianamente tóxico) e 3 produtos que são de classe toxicológica IV (pouco tóxico). Essa classificação não é igual para todos os produtos porque alguns deles apresentam uma composição de dois ou mais princípios ativos e podem tornar um composto mais tóxico que outro.

Apesar de serem classificados como de classe toxicológica III ou IV, nas embalagens da maioria dos produtos constam os seguintes dizeres: "*Muito Perigoso ao meio ambiente. Este produto é Altamente Persistente no meio ambiente*". Na

embalagem de um produto classe II, ainda está escrito: “*Este produto é Lixiviável (desloca-se facilmente) no solo, podendo atingir lençóis freáticos e/ou águas superficiais*”. E, além disso, os fabricantes não fornecem informações na bula sobre o método de descontaminação de solo e água e sobre o método de desativação da molécula.

1.1.2. Glifosato

O glifosato é um composto derivado da glicina, também utilizado na formulação de herbicidas.

A fórmula molecular do glifosato é $C_3H_8NO_5P$ e seu nome químico é N-fosfometil-glicina. Também é como um cristal branco, e sua aplicação deve ser feita com “spray” (HORNSBY, 1996).

Suas principais características químicas e físicas são:

Peso molecular: 169,07 (U.S. EPA, 1991)

Solubilidade em água: 12 g/L (U.S. EPA, 1991)

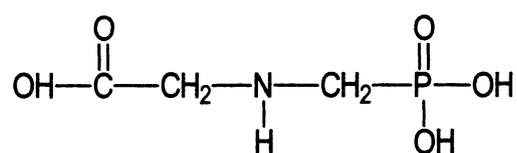
Tempo de $\frac{1}{2}$ vida: 47 dias (HORNSBY, 1996)

Coeficiente de sorção: 24000 mL/g (HORNSBY, 1996)

Ponto de fusão: 200° C (U.S. EPA, 1991)

Existência de antídoto: Sim (ANDREI Editora, 1993)

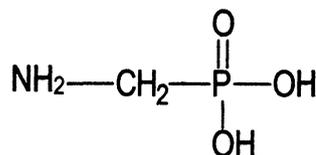
A fórmula estrutural do glifosato é mostrada na Figura 1.6 abaixo (U.S. EPA, 1991).



GLIFOSATO

Figura 1.6 – Fórmula estrutural do glifosato

Segundo U. S. EPA (1991), o glifosato é um composto não persistente no meio ambiente. A biodegradação é considerada o principal processo de degradação do glifosato e é realizada aerobicamente e anaerobicamente por microorganismos presentes no solo, na água e no lodo ativado. Seu principal metabólito é o ácido amino-metil-fosfônico – AMPA (Figura 1.7).



AMPA

Figura 1.7 – Fórmula estrutural do metabólito AMPA

Apesar de ser rapidamente degradado, constatou-se a ocorrência de glifosato em águas superficiais na Alemanha (SKARK, 1998).

Em vários estudos, o glifosato apresentou forte adsorção em solos com matéria orgânica e por isso pouca mobilidade (U.S. EPA, 1991).

Estudos de farmacocinética mostraram que o glifosato é pouco absorvido por músculos e gorduras. A distribuição, o metabolismo e a retenção do glifosato pelos tecidos é mínima, pois é rapidamente eliminado pelas fezes (U.S. EPA, 1991).

Relatos da U. S. EPA (1991) mostraram que o glifosato não possui evidências de reprodutividade, desenvolvimento fetal, mutagênese, teratogênese e carcinogênese, portanto, pelas normas da EPA, o glifosato poderia pertencer ao Grupo D: não classificável. Nessa categoria, enquadram-se substâncias com evidências inadequadas de carcinogênese em animais.

Na literatura disponível, não foram achadas informações sobre tratamento capaz de remover efetivamente o glifosato de águas contaminadas.

Os produtos comercializados na região de Curitiba, cujo princípio ativo é o glifosato são: Glifosato 480 Agripec, Glifosato Nortox, Glion, Gliz 480 S.A.q.C., Roundup SC, Trop (PARANÁ, 1998a).

Dos 6 produtos apresentados, apenas 1 é de classe toxicológica II (altamente tóxico); e os demais são de classe toxicológica IV (pouco tóxico). Esses agrotóxicos sofreram reavaliação do Ministério da Agricultura e suas classes toxicológicas foram alteradas para IV (pouco tóxico), com exceção do produto Gliz 480 S.A.q.C., que ainda não foi reavaliado e sua classificação continua sendo II (altamente tóxico).

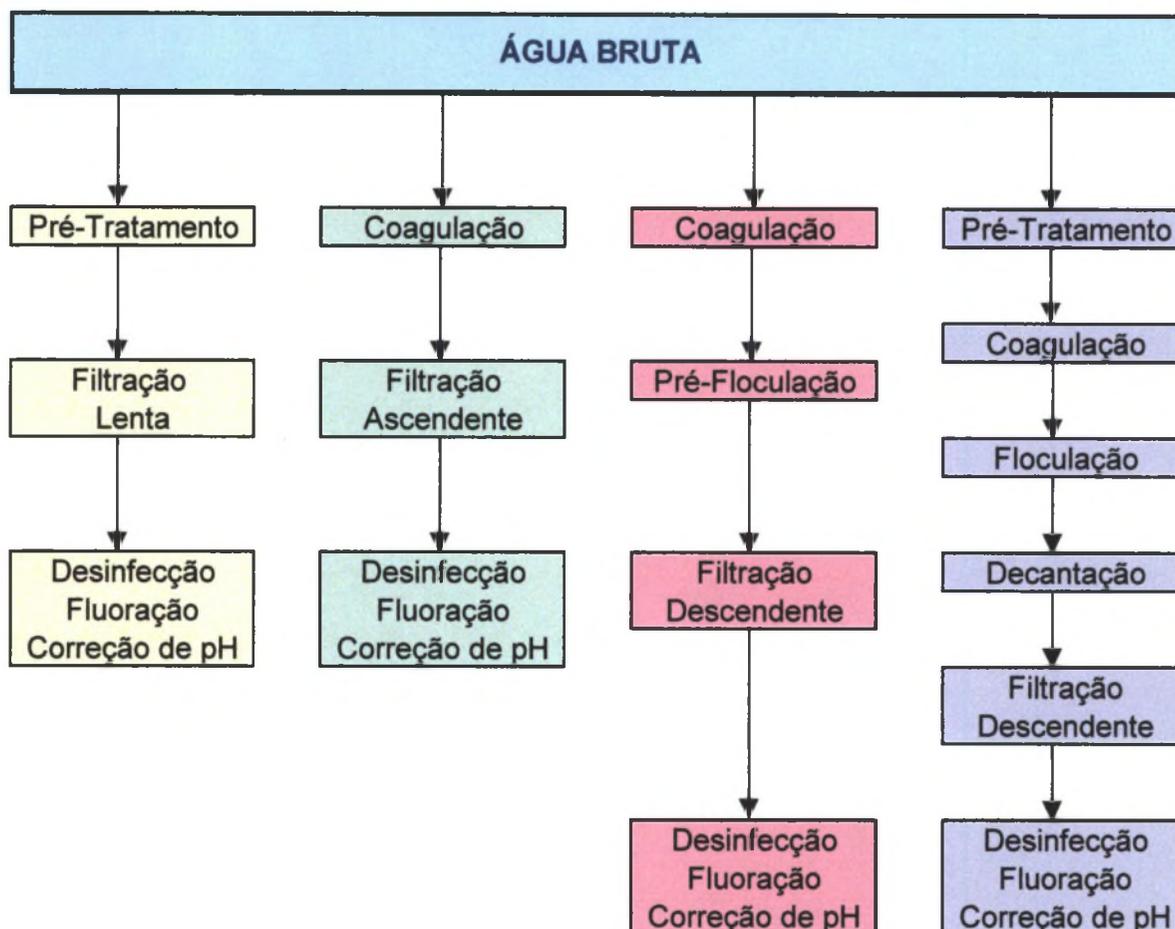
Nas embalagens desses produtos, 4 deles muito perigosos para o meio ambiente e 2 perigosos, não há referência sobre a persistência do princípio ativo. Os fabricantes não fornecem informações na bula sobre o método de descontaminação de solo e água e sobre o método de desativação da molécula.

1.2. Processos de tratamento de água

No Brasil, a maioria da água para consumo humano provém de rios e reservatórios. No Paraná, apenas 16,4 % da água produzida é de origem subterrânea e, na Bacia do Rio Iguaçu, essa porcentagem cai para 2,5 %. (PARANÁ, 1998b).

De acordo com a qualidade da água, utilizam-se vários processos de tratamento para sua potabilização, desde simples desinfecção até tratamentos terciários, com utilização de filtros e materiais especiais (AZEVEDO NETTO, 1991).

Os processos de tratamento podem ser classificados em função da filtração realizada. A Figura 1.8 mostra as principais tecnologias destinadas ao tratamento da água para abastecimento (DI BERNARDO, 1993a).



Fonte: DI BERNARDO, 1993a

Figura 1.8 – Classificação das tecnologias de tratamento de água para abastecimento público

1.2.1. Filtração lenta

No Brasil, a filtração lenta não é usualmente utilizada como processo de tratamento de água. É considerada uma tecnologia inviável, pois, nas regiões onde a qualidade da água bruta é compatível com o tratamento, não há mão-de-obra qualificada para construção, operação e manutenção dos sistemas (DI BERNARDO, 1993a).

A filtração lenta, ou tratamento simplificado, dispensa a etapa de coagulação química e é muito eficiente quando antecedida por um método de pré-tratamento em

pedregulho e areia grossa. Após a filtração lenta em areia ou manta, a água passa por processo de desinfecção, fluoretação e correção de pH.

Segundo DI BERNARDO (1993a), os primeiros filtros lentos destinados ao abastecimento público foram construídos em Londres (Inglaterra) por James Simpson no início do século XIX.

A taxa de filtração nos filtros lentos pode ser até duzentas vezes menor que a empregada nos filtros rápidos.

Como o tratamento pode demorar horas desde a entrada até a saída da água, ocorrem diversas ações no meio filtrante que removem as impurezas da água bruta. Essas ações são, principalmente, a sedimentação das impurezas, a aderência e a atividade biológica. Como a água muda de direção continuamente, favorece o contato das impurezas com os grãos do meio filtrante, de modo que a retenção ocorre principalmente em até 40 cm de profundidade (DI BERNARDO, 1993b).

De acordo com DI BERNARDO (1993b), no início do funcionamento de um filtro, a sedimentação é considerada o melhor mecanismo de remoção de impurezas; porém, outros mecanismos de remoção podem dominar após certo período de funcionamento do filtro, especialmente pela formação de uma camada biológica no topo do meio filtrante. Essa camada é constituída principalmente de partículas inertes, de matéria orgânica, de uma grande variedade de organismos e até mesmo de precipitados de ferro e manganês, quando esses estão presentes em solução na água. Essa camada é chamada de superfície de coesão ou "schmutzdecke" (DI BERNARDO, 1993b).

Assim, costuma-se dividir o início da camada de areia (cerca de 40 cm) em três zonas distintas: a) superfície de coesão; b) zona autótrofa; c) zona heterótrofa.

Podem-se considerar essas três zonas como as formadoras de um ecossistema desenvolvido com o amadurecimento do filtro.

Os fatores que influem no desempenho da filtração lenta são: a) qualidade da água bruta; b) projeto do filtro; c) operação e manutenção (DI BERNARDO, 1993b).

Algumas desvantagens dos filtros lentos são a grande área superficial de que necessitam e a boa qualidade da água do manancial (AZEVEDO NETTO, 1991).

1.2.2. Filtração direta ascendente

No século XVIII, foram construídas algumas instalações de filtração ascendente na França e na Inglaterra. Em 1918, a Candy Filter Company patenteou um filtro desse tipo (RICHTER, 1991).

No Brasil, estima-se que existam cerca de 300 sistemas de abastecimento de água em que o tratamento é realizado satisfatoriamente pela filtração direta ascendente (DI BERNARDO, 1993a).

Conforme RICHTER (1991), os filtros de corrente ascendente, também conhecidos por filtros russos ou ainda clarificadores de contato, são utilizados para a clarificação de águas de pouca turbidez e de baixo conteúdo mineral como unidades completas, sem processos anteriores ou posteriores de tratamento. Seu funcionamento é semelhante ao dos filtros rápidos, porém em sentido inverso.

A água bruta, depois de receber os coagulantes, é diretamente encaminhada para os filtros, sem passar por flocladores ou por decantadores, o que diminui as dimensões das unidades de tratamento. Após desinfecção, fluoretação e correção de pH, a água é utilizada para abastecimento.

A disposição do meio filtrante é a mesma dos filtros rápidos. Assim, a água floclada encontra primeiramente o material mais grosseiro, de maior porosidade. À

medida que atravessa o filtro, encontra um meio mais fino e menos poroso, livrando-se das impurezas menores.

Para que não houvesse fluidificação dos grãos, foram desenvolvidos dois tipos de filtro, o 'AKX' e o 'Filtro Immedium'. No primeiro, a água filtrada é coletada por tubulações no interior da camada de areia, enquanto, no segundo, existe uma malha no topo do meio filtrante (RICHTER, 1991).

1.2.3. Filtração direta descendente

A filtração direta descendente é a tecnologia de tratamento na qual se pode ter as seguintes etapas: a) mistura rápida; b) floculação; c) filtração. Em virtude da qualidade da água bruta e, principalmente, do meio filtrante, a floculação pode não ser utilizada. Assim, a tecnologia é classificada em: Filtração Direta Descendente com Pré-floculação e Filtração Direta Descendente sem Pré-floculação (DI BERNARDO, 1993b).

Segundo DI BERNARDO (1993b), algumas estações de tratamento são projetadas com certa flexibilidade operacional, de modo a possibilitar que, em épocas de estiagem, se possa tratar a água bruta sem pré-floculação.

Algumas vantagens da filtração direta em relação ao tratamento completo, conforme RICHTER (1991), são: estações mais compactas, menor investimento inicial com obras civis, menor custo de operação e manutenção, redução do consumo de coagulante e menor volume de lodo produzido na estação.

RICHTER (1991) também cita algumas desvantagens, como: sensibilidade às variações de qualidade da água bruta, que exige uma operação mais cuidadosa e mão-de-obra especializada; lavagem freqüente dos filtros; maior gasto de água para lavagem dos filtros, entre outras.

Os principais parâmetros que influem no desempenho da filtração direta descendente são: a) qualidade da água bruta; b) coagulação e produtos químicos, c) mistura rápida, d) pré-floculação, e) meio filtrante e f) operação dos filtros (DI BERNARDO, 1993b).

Geralmente, as instalações de filtração direta descendente possuem meio filtrante de camada dupla de areia e antracito (RICHTER, 1991).

No Brasil, há sistemas de filtração direta descendente em várias partes do país (DI BERNARDO, 1993a).

1.2.4. Tratamento completo

Quando a qualidade da água bruta não é muito boa, o tratamento utilizado na estação deve ser do tipo completo, isto é, a água deve ser submetida à coagulação, à floculação, à decantação e à filtração antes do condicionamento final (DI BERNARDO, 1993a). Pode-se, ainda, acrescentar alguma forma de pré-tratamento, ou filtros especiais após a filtração, dependendo da qualidade e das características da água bruta.

Os termos **coagulação** e **floculação** são freqüentemente utilizados como sinônimos, entretanto, de forma didática, costuma-se dividir as duas interpretações.

Conforme RICHTER (1991), **coagulação** é o processo por meio do qual os coagulantes são adicionados à água, reduzindo as forças que tendem a manter separadas as partículas em suspensão.

O tipo de coagulante a ser utilizado deve ser definido de acordo com a qualidade da água bruta. Os principais produtos químicos utilizados são: sulfato de alumínio, cloreto férrico e polímeros catiônicos. Algumas vezes são utilizados mais de um coagulante, pois cada produto tem suas desvantagens.

A dosagem dos produtos é determinada, principalmente, pelos métodos do filtro de papel ou do filtro piloto. Em geral, é a turbidez da água filtrada que determina a dosagem mais adequada para a coagulação. A mistura ocorre pela turbulência devido à velocidade da água (RICHTER, 1991).

Para que a dispersão do coagulante na água ocorra de modo satisfatório, é necessário um processo de mistura rápida, que pode ser hidráulico ou mecânico. Ressaltos hidráulicos e câmaras com chicanas de fluxo horizontal ou vertical são exemplos do primeiro, enquanto agitadores e difusores, do segundo (RICHTER, 1991).

RICHTER (1991) definiu **floculação** como a aglomeração das partículas por efeitos de transporte de fluido, de modo a formar partículas de maior tamanho que possam sedimentar por gravidade.

Para que ocorra uma boa flocação, é necessário que haja mistura lenta. Assim, os flocladores também podem ser hidráulicos ou mecânicos, como, por exemplo, de chicanas, com agitadores ou com telas (RICHTER, 1991).

A operação de separação das fases líquidas e sólidas após a flocação pode ocorrer tanto por sedimentação dos flocos como por flotação das partículas suspensas, o que propicia a clarificação do meio líquido.

De acordo com DI BERNARDO (1993a), a **sedimentação** é o fenômeno físico em que as partículas suspensas apresentam movimento descendente no meio líquido de menor massa específica, devido à gravidade, enquanto a **flotação** caracteriza-se pela ascensão das partículas suspensas e pela aderência de bolhas de ar às mesmas, o que as torna de menor massa específica que o meio onde se encontram.

A decantação é um dos processos mais comuns para remover partículas sólidas em suspensão. Consiste na utilização das forças gravitacionais para separar partículas ou flocos de densidade superior a da água, depositando-os em uma superfície. As partículas que não são removidas na sedimentação, seja por seu pequeno tamanho seja por serem de densidade muito próxima a da água, deverão ser removidas na filtração.

Os decantadores podem ser os clássicos tanques de fluxo horizontal ou os modernos decantadores tubulares, mais utilizados em indústrias (RICHTER, 1991).

Já o processo de flotação é uma tecnologia mais recente, empregada em unidades de tratamento doméstico na década de sessenta, principalmente para águas brutas com turbidez e cor verdadeira baixas e água com concentração elevada de algas. A flotação pode ser realizada por meio de ar disperso, por bolhas geradas por meio de processo eletrolítico ou por ar dissolvido (DI BERNARDO, 1993b).

Um filtro rápido consiste em uma ou mais camadas de areia e, às vezes, uma camada superficial de antracito, além da camada suporte composta de seixos. A granulometria dos materiais aumenta de cima para baixo (RICHTER, 1991).

O projetista deve fixar a taxa de filtração levando em consideração as condições locais, as características do meio filtrante e a carga hidráulica.

A lavagem dos filtros é feita por fluxo ascendente de água, com ou sem insuflação de ar. A lavagem somente com água utiliza, devido à expansão do meio filtrante, uma quantidade elevada de água. A velocidade ascensional varia de 80 a 100 cm/min por um período de 7 a 10 minutos (DI BERNARDO, 1993b).

A lavagem com ar e água pode ocorrer de duas formas: ar e água independente ou simultaneamente. A lavagem com ar e água independentemente é

feita em três fases: a) diminuição de água do interior do filtro até cerca de 20 – 30 cm acima do topo do meio filtrante; b) insuflação de ar, durante um período de 2 a 5 minutos; c) lavagem apenas com água, com velocidade ascensional compreendida entre 60 e 100 cm/min. A lavagem com ar e água simultaneamente ocorre em duas fases: a) insuflação de ar e fluxo de água com velocidade ascensional de 15 a 30 cm/min por um período de 2 a 5 minutos; b) lavagem somente com água, com velocidade ascensional de 60 a 100 cm/min, por um período de 2 a 5 minutos (DI BERNARDO, 1993b).

A desinfecção da água é feita após a filtração e tem por finalidade destruir microorganismos patogênicos presentes na água (bactérias, protozoários, vírus e vermes); porém, a desinfecção não é capaz de eliminar vírus como o da hepatite e o da poliomielite (RICHTER, 1991).

A desinfecção pode ser feita por agentes químicos, como cloro, bromo, iodo, ozônio, permanganato de potássio e peróxido de oxigênio, ou físicos, como calor e radiação ultra-violeta (DI BERNARDO, 1993b).

O cloro é o desinfetante mais utilizado na purificação da água, pois é facilmente encontrado, barato, de fácil aplicação, devido à sua alta solubilidade, e capaz de destruir a maioria dos microorganismos patogênicos. Além disso, deixa um residual em solução que protege o sistema de distribuição (RICHTER, 1991).

Apesar dessas vantagens, o cloro pode causar sabor e odor na água na presença de fenóis, além de ser um gás venenoso e corrosivo, requerendo cuidado no manuseio (RICHTER, 1991). Em presença de matéria orgânica, pode formar os trihalometanos, que podem causar riscos à saúde pública (DI BERNARDO, 1993a).

Os principais compostos utilizados na cloração são: cloro gasoso, cloro líquido, cal clorada, hipoclorito de cálcio (comercial) e hipoclorito de sódio (comercial) (DI BERNARDO, 1993b).

A dosagem de cloro deve ser tal que o residual na rede de distribuição seja de 0,2 mg/ L, conforme a Portaria nº 36/90 (BRASIL, 1990).

Já o ozônio desintegra fenóis, oxida matéria orgânica, reduz teores de ferro e manganês, remove certas substâncias orgânicas não biodegradáveis, entre outras. É mais eficiente que o cloro na eliminação de esporos, cistos e poliovírus, porém os residuais não são persistentes e desaparecem em pouco tempo (RICHTER, 1991). Em contrapartida, uma das grandes desvantagens é o elevado custo de instalação e operação de um ozonizador.

Em algumas cidades da Europa e dos Estados Unidos, a tendência para desinfecção é a aplicação de ozônio e, posteriormente, de cloro.

A desinfecção da água por radiação ultra-violeta é conhecida desde a década de quarenta, porém não é usualmente empregada como único desinfetante (DI BERNARDO, 1993b).

Sempre que necessário, deve-se fazer a correção do pH da água. Após o tratamento químico, a água fica agressiva e geralmente mais corrosiva que a água natural. A corrosão de canalizações, válvulas e equipamentos metálicos representa um grande prejuízo anual para os serviços de abastecimento de água (AZEVEDO NETTO, 1987).

A água tratada deve ter o pH entre 6,8 e 7,2. Quando o pH for inferior a 6,8, a água deve ser alcalinizada, ou seja, deve receber uma certa quantidade de cal para a elevação do pH (AZEVEDO NETTO, 1987). A adição de cal, no entanto, não é o único meio de correção de pH. Outros compostos também são utilizados: carbonatos

de sódio, hidróxido de sódio e polioortofosfato. Para determinar a dosagem correta, são indicados testes de laboratórios (AZEVEDO NETTO, 1987).

AZEVEDO NETTO (1987) aconselha que o flúor seja aplicado na fase final do tratamento de água, em local com certa agitação para permitir a melhor dispersão possível.

O flúor começou a ser empregado no processo de tratamento da água em 1945 nos Estados Unidos. No Brasil, a água fluoretada começou a ser utilizada em 1953. Essa medida foi adotada porque nas décadas de 1930/40 estudiosos descobriram que o flúor em excesso causa manchas nos dentes das crianças e, em escassez, não protege contra as cáries (AZEVEDO NETTO, 1987). Assim, a concentração ideal é em torno de 1 mg/L conforme os estudos realizados. Essa concentração ótima varia sobretudo em função da temperatura ambiente, sendo de 1,2 mg/L para temperaturas do ar de 10,0 a 12,1° C e de 0,7 mg/L para temperaturas de 26,4 a 32,5° C (AZEVEDO NETTO, 1987).

Até meados da década de 70, o composto mais utilizado no Brasil era o fluossilicato de sódio (Na_2SiF_6). O fluoreto de sódio (NaF), o fluoreto de cálcio (CaF_2) e a fluorita são utilizados em menor escala. O ácido fluossilícico (H_2SiF_6) é o mais utilizado atualmente devido à facilidade de obtenção (AZEVEDO NETTO, 1987).

1.3. Materiais e tecnologias para remoção de agrotóxicos da água potável

Alguns métodos convencionais de tratamento de água não são eficientes para remover agrotóxicos da água (GUENZI, 1974; PARANÁ, 1984; U. S. EPA, 1991). Alguns processos utilizados numa estação de tratamento até ajudam a reduzir a concentração do pesticida, porém a remoção eficiente só se processa por meio de tecnologias especiais.

Técnicas eficientes comprovadas para eliminar pesticidas da água potável são: a) adsorção em carvão ativado; b) filtros lentos de areia; c) osmose inversa; d) oxidação com ozônio.

1.3.1. Adsorção em carvão ativado

O carvão ativado é aplicado em tratamento de águas de abastecimento para remover sabor, agrotóxicos e compostos orgânicos em geral (DI BERNARDO, 1993a).

Esse material pode ser utilizado em uma estação de tratamento de água de duas formas: a) granular; ou b) em pó. No primeiro caso, existem colunas contendo o material através do qual a água escoar, enquanto, no segundo caso, é preparada uma suspensão e adicionada à água bruta ou à água decantada.

Para o carvão ativado granular (CAG), o tamanho dos grãos varia entre 0,42 e 2,4 mm, e a massa específica aparente do meio varia entre 350 e 500 kg/m³. O tempo de contato varia de alguns minutos até horas, e a taxa de aplicação varia de 200 a 300 m³/m² d (DI BERNARDO, 1993a).

DI BERNARDO (1993a) utilizou as seguintes fórmulas para o cálculo da taxa volumétrica e da taxa de uso do CAG:

$$q_{eo} = K_{ad} * C_e^{1/n} \quad (1) \text{ equação de Freundlich}$$

$$TV = \frac{q_e * \rho_c}{(C_o - C_e)} \quad (2)$$

$$TU = \frac{C_o - C_e}{q_{eo}} \quad (3)$$

em que:

TV: taxa volumétrica (litro de água escoada por litro de carvão)

TU: taxa de uso do carvão (grama de CAG por litro de água)

q_{eo} : capacidade de adsorção em relação à concentração inicial (mg/g)

C_o : concentração inicial (mg/L)

C_e : concentração do efluente (mg/L)

ρ_c : massa específica aparente do CAG (g/L)

$K_{ad}, 1/n$: coeficientes determinados experimentalmente, dependentes da substância a ser removida da água

De acordo com DI BERNARDO (1993a), a regeneração do CAG consiste basicamente em:

- * evaporação das substâncias adsorvidas e decomposição de algumas dessas substância a temperaturas de 200 – 500° C;
- * pirólise de substâncias não voláteis e os fragmentos daquelas voláteis com formação de resíduo carbonáceo em temperaturas de 500 a 700° C;
- * oxidação do resíduo resultante da pirólise, utilizando vapor ou dióxido de carbono em temperaturas da ordem de 700° C.

Estudos feitos em uma estação de tratamento piloto mostrou que a eficiência de um leito de CAG foi superior a 99 % quando submetido a uma taxa de 1 L/s.m³ de água contaminada com lindane, parathion, dieldrin e endrin (GUENZI, 1974).

O carvão ativado em pó (CAP) tem partículas com tamanho máximo de 100 μm e mínimo de 10 μm , e a massa específica aparente varia de 360 a 740 mg/cm³. O tempo de contato necessário pode variar desde 10 minutos até 2 horas (DI BERNARDO, 1993a).

Segundo DI BERNARDO (1993a), a fórmula utilizada para o cálculo da dosagem mínima de CAP é semelhante à fórmula da taxa de uso para CAG.

As principais vantagens do carvão ativado em pó em relação ao granular, segundo DI BERNARDO (1993a), são o investimento inicial menor e a flexibilidade

da alteração da dosagem aplicada de acordo com a mudança da qualidade da água a ser tratada.

As desvantagens do CAP estão relacionadas à impossibilidade de regeneração, à dificuldade na disposição do lodo e à perda de material (DI BERNARDO, 1993a).

Estudos mostraram que a eficiência do carvão ativado em pó para o pesticida parathion foi a mesma que para o carvão granular. Já para os demais pesticidas estudados, a eficiência foi de 80 a 95 % quando utilizada a concentração de 20 ppm de carvão na água (GUENZI, 1974).

1.3.2. Filtros lentos de areia

O processo de filtração lenta foi amplamente discutido na seção 1.2.1. (página 27).

Pesquisas na Alemanha mostraram que uma unidade de filtração lenta eliminou 99 % do pesticida PCB, que é extremamente persistente; porém, após um longo período, o produto foi sendo eliminado em pequenas concentrações (SCHIMIDT, 1977).

Já MAASFELD (1980), em seus estudos na Alemanha, observou que o herbicida metribuzin não foi eliminado por filtros lentos de areia.

1.3.3. Processos de separação por membranas

Membrana é uma barreira semipermeável que permite a passagem de alguns compostos enquanto impede ou dificulta a passagem de outros (HO, 1992).

Os processos de separação por membranas consistem em separar por uma membrana dois ou mais fluidos, aos quais é aplicada uma força motriz para impelir a

passagem preferencial de um dos componentes do fluido de um lado a outro para promover sua separação ou concentração.

A força motriz dos processos de separação por membranas pode ser a diferença de pressão, de concentração, de potencial elétrico ou de temperatura entre os dois meios separados pela membrana (HUMPHREY, 1997).

Conforme HUMPHREY (1997), o mecanismo pelo qual a membrana efetua a separação pode ser a difusão preferencial através dos poros da membrana ou a dissolução seguida por difusão de compostos afins na estrutura do material polimérico. Pela escolha do diâmetro médio dos poros e do material da membrana, pode-se adequar as características de seletividade para a separação que se deseja efetuar.

Dadas essas características, os processos de separação por membranas classificam-se, entre outros, em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, pervaporação, separação de gases, transporte facilitado e eletrodialise (HO, 1992).

As membranas podem ser porosas, não porosas, compostas ou líquidas (HUMPHREY, 1997). A seletividade das membranas porosas ocorre devido ao tamanho dos poros e das partículas a serem separadas. O material da membrana porosa tem pouca influência sobre a separação e é utilizado na microfiltração e na ultrafiltração. O processo de separação das membranas não porosas é por diferença de solubilidade e/ou permeabilidade. Essas membranas são capazes de separar moléculas do mesmo tamanho, pois são as propriedades do polímero que determinam a seletividade e a permeabilidade. Nas membranas líquidas, o transporte é feito pelo líquido preso nos poros da membrana. Pode-se obter

seletividades extremamente elevadas e remover compostos gasosos ou líquidos, iônicos ou não iônicos.

Os materiais utilizados para a confecção das membranas podem ser cerâmica, vidro, metais ou polímeros (HOWELL, 1997).

As principais diferenças entre osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração são a porosidade da membrana e a pressão utilizada no processo. A microfiltração seleciona partículas de diâmetro entre 0,1 e 1 μm , com pressão baixa entre 1 a 4 bar. A ultrafiltração é utilizada para separar partículas com diâmetro entre 0,01 e 0,1 μm , e a pressão aplicada pode ser de 5 a 10 bar. A finalidade da nanofiltração é para separar partículas de diâmetro entre 0,001 e 0,01 μm , com pressão de 20 a 40 bar. Já o processo de osmose inversa consegue separar ou concentrar partículas com diâmetro inferior a 0,001 μm , utilizando pressões até 60 bar (GEANKOPLIS, 1993).

Conforme HOWELL (1997), na pervaporação, a transferência de massa através de uma membrana polimérica não porosa é combinada com uma troca de fase de líquido para vapor. Esse processo pode ser descrito como uma evaporação seletiva através de uma membrana semipermeável. Assim, o processo de pervaporação utiliza as diferenças de comportamento na sorção e na difusão dos diferentes compostos.

A separação de gases, com membrana densa, ocorre por afinidade físico-química entre o material da membrana e o gás a ser utilizado, mediante aplicação de pressão. Quando a membrana é porosa, o transporte de massa é baseado na difusão molecular, ou seja, o diâmetro do poro é menor que o caminho livre médio das moléculas, e as moléculas são independentemente transportadas através da membrana pela colisão com as paredes do poro (HOWELL, 1997).

Segundo GEANKOPLIS (1993), o transporte facilitado é um processo que utiliza membranas líquidas. Na membrana, existe um agente capaz de formar um complexo reversível com o composto a ser separado.

A força motriz no processo de eletrodialise é o campo elétrico, baseado no mecanismo da troca iônica. A separação é feita por membranas de troca catiônica e aniônica, por meio da aplicação de um potencial elétrico. As partículas carregadas negativamente migram para o ânodo (carga positiva), e as partículas positivas são atraídas para o cátodo (carga negativa). Assim, partículas neutras podem facilmente ser separadas de partículas carregadas (HOWELL, 1997).

1.3.3.1. *Osmose inversa*

O fenômeno de osmose pode ser observado quando uma solução concentrada é separada de seu solvente ou de uma solução de menor concentração por uma membrana semipermeável, ou seja, permeável para o solvente mas impermeável para o soluto (HO, 1992).

Em uma solução, a pressão osmótica aumenta enquanto reduz a pressão parcial do solvente dentro da solução, como mostra a Figura 1.9a (HOWELL, 1997). Essa pressão resulta em um fluxo na direção da solução concentrada.

A osmose inversa é a situação contrária desse processo por aplicação de uma pressão hidrostática, que deve ser maior que a diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana, como ilustra a Figura 1.9b (HOWELL, 1997). Como resultado, tem-se a concentração da solução.

A osmose inversa, ou hiperfiltração, é aplicada para separar solutos de baixo peso molecular, como, por exemplo, sais e moléculas orgânicas. Segundo HOWELL (1997), a diferença entre osmose inversa e microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração é o tamanho dos solutos separados.

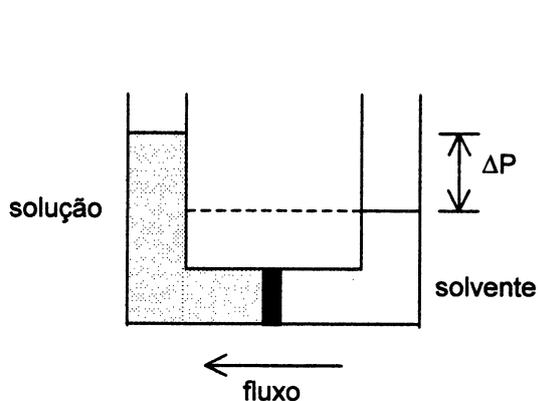


Figura 1.9a – Osmose

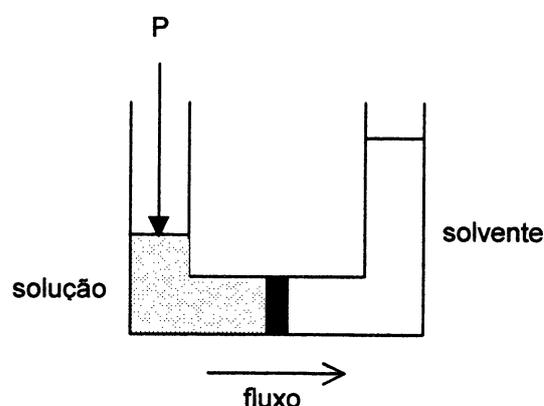


Figura 1.9b – Osmose inversa

As membranas utilizadas na hiperfiltração são um tipo intermediário entre as membranas porosas e as membranas densas. A separação ocorre por afinidade físico-química (sorção – difusão).

Devido à alta resistência da membrana, a pressão aplicada é maior que na nanofiltração ou na ultrafiltração; porém, por serem processos semelhantes, a nanofiltração também recebe o nome de osmose inversa à baixa pressão (HOWELL, 1997).

Em 1994, a Companhia de Fornecimento de Água do Norte da Holanda (NV PWN) e a Consultoria Kiwa realizaram um grande estudo piloto para verificar a remoção de micropoluentes por osmose inversa da água tratada. Foram utilizadas membranas de acetato de celulose e de poliamida à baixa pressão (HOFMAN, 1997).

O estudo concluiu que o processo de separação por membranas com baixa pressão tem alta taxa de rejeição para pesticidas, entre outros compostos. Os micropoluentes orgânicos em concentrações abaixo de 1 $\mu\text{g/L}$ e em alguns casos

até 5 µg/L foram removidos para concentrações abaixo dos limites estabelecidos, na Europa, para água potável.

Em um projeto de pesquisa realizado pelo Ministério Federal da Alemanha de Educação e Pesquisa (BMBF) e pela Associação de Gás e Água da Alemanha (DVGW), foi investigada a rejeição de compostos orgânicos por nanofiltração em experimentos laboratoriais (BERG, 1997).

Concluiu-se que a rejeição de orgânicos neutros é determinada principalmente por impedimento estérico; porém, a alta rejeição de moléculas orgânicas carregadas pode ser explicada por repulsão eletrostática pelas membranas, também carregadas.

1.3.4. Oxidação com ozônio

O ozônio é utilizado nas estações de tratamento de água para desinfecção; oxidação de matéria orgânica e inorgânica (metais); auxílio na remoção de turbidez, cor, sabor, odor e pesticidas; diminuição da dosagem de cloro na pós-cloração; redução da concentração dos precursores de trihalometanos; destruição de algas; entre outros (DI BERNARDO, 1993a).

O ozônio é produzido em células complexas e geralmente próximo ao local de uso devido ao difícil transporte e armazenamento. Em um ozonizador, o ar ou o oxigênio escoam em uma célula onde uma descarga elétrica, produzida por uma fonte de alta voltagem, provoca a reação de transformação em ozônio.

A aplicação do ozônio pode ser feita por meio de vários métodos, conforme RICHTER (1991): a) espargimento de água numa atmosfera rica em ozônio; b) mistura do ar ozonizado à água por meio de injetores; c) aplicação de ar ozonizado por meio de difusores porosos instalados no fundo de câmaras de

contato; d) utilização de um misturador do tipo de rotor mecânico. O tempo de contato deve ser de 5 a 10 minutos.

A ação do ozônio sobre os pesticidas é muito variável. Alguns pesticidas, como aldrin, são rapidamente destruídos com pequenas dosagens, enquanto outros são pouco reativos. Malation e paration podem ser oxidados e destruídos pelo ozônio, porém o heptacloro é oxidado e transformado em um produto estável e muito tóxico (DI BERNARDO, 1993a).

1.4. Legislação

Em nível mundial, não existe, ainda, um consenso sobre os padrões de qualidade ou os valores de referência que devem subsidiar o controle do uso, a proteção ou a melhoria da água de diferentes fontes (subterrânea ou superficial). A tendência atual, entretanto, é considerar que os padrões de qualidade ou potabilidade da água têm por objetivo fundamental a proteção da saúde pública. Devem ter por base os aspectos toxicológicos dos limites máximos permissíveis de determinados constituintes presentes na água destinada ao consumo humano (FIELDING, 1991).

Os valores limites dos padrões de qualidade das águas de consumo, em geral, variam de um país para outro e até mesmo de um estado para outro dentro do mesmo país.

Segundo FIELDING (1991), a tendência mundial é de se adotar um único padrão de potabilidade para as águas, na medida em que o objetivo principal é a proteção da saúde pública, independentemente de o manancial ser de origem superficial ou subterrâneo, de a água ser consumida "in-natura" ou ter sido previamente tratada.

Nesse aspecto, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – estabeleceu a Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, que considera necessária a reavaliação dos seguintes tópicos no âmbito de recursos hídricos:

- a) a classificação das águas;
- b) os custos do controle de poluição;
- c) o enquadramento dos corpos de água;
- d) a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático;
- e) a necessidade de se criar instrumentos para avaliar a evolução da qualidade das águas;

Por meio da Resolução nº 20, o CONAMA classificou as águas doces, salinas e salobras no Brasil em nove classes. Dessas, apenas quatro classes de águas doces podem ser destinadas ao abastecimento doméstico.

Para cada classe, o CONAMA estabeleceu o tipo de tratamento requerido para as águas destinadas ao abastecimento público, conforme mostrado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Classificação das águas doces e tratamento requerido segundo CONAMA

Classificação	Tratamento requerido
Classe Especial	Desinfecção
Classe 1	Tratamento simplificado
Classe 2	Tratamento convencional
Classe 3	Tratamento convencional

Esses tratamentos não são claramente explicados na legislação, porém diz-se:

- * Desinfecção – processo apenas com utilização de algum agente oxidante, como, por exemplo, cloro, ozônio, peróxido de oxigênio, radiação ultravioleta etc.
- * Tratamento simplificado – processo em que não há coagulação química, apenas filtração e desinfecção, e eventual pré-tratamento.
- * Tratamento convencional – processo que inclui as seguintes etapas: pré-tratamento (se necessário), coagulação química, floculação, decantação ou flotação, filtração, cloração, fluoretação e correção de pH.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT – utiliza outra classificação para águas naturais, por meio da NB – 592 – “Projetos de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público”. Nessa classificação, as águas podem ser de quatro tipos.

Como o CONAMA, a ABNT também estabeleceu tecnologias de tratamento para cada tipo de água, conforme mostrado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Tratamentos recomendados pela ABNT

Classificação	Tratamento requerido
Tipo A	Desinfecção e correção do pH
Tipo B	Desinfecção, correção do pH e: <ul style="list-style-type: none"> * decantação simples para águas contendo sólidos sedimentáveis, de modo a atender ao padrão de potabilidade; * filtração, precedida ou não de decantação, quando a turbidez e a cor aparente forem inferiores a, respectivamente, 40 UNT e 20 UH.
Tipo C	Coagulação, seguida ou não de decantação, filtração rápida, desinfecção e correção do pH
Tipo D	Tratamento mínimo da água Tipo C e tratamento complementar apropriado para cada caso

A Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, definiu os valores máximos permissíveis (VMP), na faixa de µg/L, para alguns pesticidas específicos, utilizados como indicadores da qualidade da água para o abastecimento doméstico. A frequência de amostragem é semestral, de acordo com a Tabela III, item II-b, do Anexo à Portaria nº 36/90.

Alguns desses princípios ativos não são permitidos desde a publicação das Portarias nº 329, de 2 de setembro de 1985; nº 95, de 21 de novembro de 1985, e nº 22, de 4 de junho de 1986, que proibiram, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos seguintes produtos agrotóxicos organoclorados: Aldrin, BHC, Canfeno Clorado (Toxafeno), DDT, Dodecacloro, Endrin, Heptacloro, Lindane, Metoxicloro, Nonacloro.

A Portaria nº 36 também prevê:

“3. O Ministério da Saúde promoverá a revisão das normas e do padrão aprovados por esta Portaria, a cada 5 (cinco) anos ou, a qualquer tempo, mediante solicitação justificada dos órgãos de saúde ou de instituições de pesquisa de reconhecida confiabilidade.”

A legislação federal conta com a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 98.816, de 11 de janeiro de 1990, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e das embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.

Alguns itens da legislação merecem atenção especial, pois tratam de assuntos de extrema importância relacionados a agrotóxicos.

O § 6º, do Art. 3º, da Lei nº 7.802 diz:

“§ 6º - Fica proibido o registro de agrotóxicos, seus componentes e afins.

a) para os quais o Brasil não disponha de métodos para desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos remanescentes provoquem risco ao meio ambiente e à saúde pública;

...

f) cujas características causem danos ao meio ambiente.

O Art. 7º da mesma lei diz que:

“Art. 7º - Para serem vendidos ou expostos à venda em todo território nacional, os agrotóxicos e afins ficam obrigados a exibir rótulos apropriados, redigidos em português, que contenham, entre outros, os seguintes dados:

...

III - informações relativas aos perigos potenciais, compreendidos:

a) os possíveis efeitos prejudiciais sobre a saúde do homem, dos animais e sobre o meio ambiente;

...”

No Capítulo das Competências do Decreto nº 98.816/90, o Art. 3º diz:

“Art. 3º - Ao Ministério da Agricultura compete:

...

VI - controlar e analisar os agrotóxicos e afins, com finalidade fitossanitária, bem como estabelecer os métodos oficiais de amostragem e os limites de tolerância analítica, na sua área de competência;

...”

Ainda nesse Capítulo, o Art. 5º diz:

“Art. 5º - Ao Ministério do Interior compete:

...

III - avaliar os agrotóxicos, seus componentes e afins e estabelecer a sua classificação, quanto ao potencial de periculosidade ambiental;

...

VII – controlar, fiscalizar e inspecionar a produção, a importação e a exportação dos agrotóxicos, seus componentes e afins, bem como os respectivos estabelecimentos, com vistas à proteção ambiental;

...”

O Decreto nº 98.816/90 também resolve sobre o registro dos produtos. Nesse sentido, o Art. 8º diz:

“Art. 8º - Para efeito de registro de agrotóxicos, seus componentes e afins, o requerente deverá encaminhar ao órgão federal competente:

I – requerimento, em quatro vias, solicitando o registro de agrotóxicos, seus componentes e afins, no qual deverá constar, no mínimo:

...

r) métodos de desativação do agrotóxico e de seus componentes e afins.

...”

O Art. 9º desse decreto fala sobre a reavaliação dos registros:

“Art. 9º - Os agrotóxicos, seus componentes e afins, que apresentam redução de sua eficiência agrônômica, riscos à saúde humana ou ao meio ambiente poderão ser reavaliados a qualquer tempo e ter seus registros alterados, suspensos ou cancelados.”

Ainda sobre avaliação de produtos, o Art. 13, do Decreto nº 98.816/90, diz:

“Art. 13 – Quando organizações internacionais responsáveis pela saúde, alimentação ou meio ambiente, das quais o Brasil seja membro integrante ou signatário de acordo ou convênio, alertarem para riscos ou desaconselharem o uso de agrotóxicos, seus componentes e afins, caberá ao órgão federal registrante avaliar imediatamente os problemas e informações apresentados, consultando o órgão oficial de Agricultura, Saúde ou Meio Ambiente, conforme o caso.”

No Decreto nº 98.816/90, na Seção III, das Proibições, encontra-se o Art. 22, que diz:

“Art. 22 - São proibidos os registros de agrotóxicos, seus componentes e afins:

I – para os quais o País não disponha de métodos para desativação de seus componentes, de modo a impedir que os seus resíduos remanescentes provoquem riscos ao meio ambiente e à saúde pública;

...”

No Capítulo IV, do Decreto nº 98.816/90, são regulamentadas as normas para embalagem, rotulagem e propaganda. Assim, o Art. 38 diz:

“Art. 38 – Deverão constar obrigatoriamente do rótulo de agrotóxicos e afins, conforme modelo do Anexo IV:

...

II - na coluna da esquerda:

a) precauções de uso e advertências quanto aos cuidados de proteção ao meio ambiente;

...”

O Art. 41 trata da bula dos produtos:

“Art. 41 – Deverão constar necessariamente do folheto ou bula, além de todos os dados constantes do rótulo, os que se seguem:

...

III - dados relativos à proteção do meio ambiente;”

A Portaria Normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996, do IBAMA, acrescentou no Anexo I:

“f – Modelo de bula, conforme disposto no artigo 41, do Decreto nº 98.816/90, sendo que, no que concerne ao inciso III, deverão ser incluídos:

...

b) métodos e procedimentos para descontaminação de solo e água;

...

e) descrição do método para desativação do agrotóxico, componentes e afins.”

Ainda no Capítulo IV, do Decreto nº 98.816/90, encontra-se o Art. 45 que fala sobre a destinação final de resíduos e embalagens:

“Art. 45 – É proibida a reutilização de embalagens de agrotóxicos e afins pelo usuário, comerciante, distribuidor, cooperativas e prestadores de serviços.”

A Portaria Normativa nº 139, de 21 de dezembro de 1994, do IBAMA, salienta os dizeres da Lei nº 7.802 e do Decreto nº 98.816, no que diz respeito à classificação dos produtos, conforme Parágrafo único, do Art. 2º:

“...

Parágrafo único – Será conferida a classificação de “Produto de Periculosidade Impeditiva à Obtenção de

Registro” a agrotóxicos, seus componentes e afins cujas características causem dano ao meio ambiente, como prevê a alínea f, do § 6º, do artigo 3º, da Lei nº 7.802 e inciso VIII, do artigo 22, do Decreto nº 98.816, pelo enquadramento do produto em uma ou mais das seguintes situações:

- a) não houver disponibilidade de métodos de desativação de seus componentes, como preceitua a alínea a, do § 6º, do artigo 3º, da Lei nº 7.802 e inciso I, do artigo 22, do Decreto nº 98.816;*

...”

Na legislação estadual, também são encontradas regulamentações sobre agrotóxicos. O Anexo do Decreto nº 3.876, de 20 de setembro de 1984, em seu Art. 16, diz:

“Art. 16 – Compete à Secretaria de Estado do Interior:

1 - realizar a amostragem de ar, água e solo para determinação analítica de resíduos remanescentes e contaminantes de agrotóxicos e/ou biocidas e outros poluentes diversos;

...”

Com relação aos crimes ambientais, a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, também chamada de Nova Lei de Crimes Ambientais, dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente no Brasil. A Seção III dessa Lei trata de poluição e outros crimes ambientais. O Art. 54 diz:

“Art. 54 – Causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoque a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora:

Pena – reclusão, de um a quatro anos, e multa.

§ 1º Se o crime é culposo:

Pena – detenção, de seis meses a um ano, e multa.

§ 2º Se o crime:

...

III – causar poluição hídrica que torne necessária a interrupção do abastecimento público de água de uma comunidade;

...

Pena – reclusão, de um a cinco anos.

...”

Quando se compara essas leis com as de outros países, percebem-se divergências quanto ao uso e o monitoramento de pesticidas em água. A atrazina, por exemplo, é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente, porém está proibida na Alemanha desde 1991, por ter sido considerada prejudicial à saúde (VDI nachrichten, jan/feb 1998; WR Westfälische Rundsehan, 1998).

Para água potável, a *Commission of the European Communities* (Comissão das Comunidades Europeias – CCE) fixou um nível de 0,1 µg/L para pesticidas individuais e 0,5 µg/L para pesticidas totais (BARCELÓ, 1993); todavia esses valores não fazem distinção entre pesticidas de diferentes toxicidades.

No relatório anual de 1999 da estação de tratamento de água da cidade de Dortmund, Alemanha, a soma das concentrações dos pesticidas foi menor que 0,008 µg/L na água potável (DORTMUNDER Energie und Wasser, 1999). Na cidade de Mülheim, Alemanha, a concentração média anual de atrazina na água potável em 1999 foi menor que 0,01 µg/L e, dos 36 princípios ativos analisados, todos estavam abaixo do valor permitido pela lei (RWW-Zentrallabor, 1999).

Já o Escritório da Água (*Office of Water*), da EPA, estabeleceu níveis individuais para cada pesticida. Assim, o nível de tolerância nos EUA para a atrazina

é de 3 $\mu\text{g/L}$ e para o glifosato é de 700 $\mu\text{g/L}$. Esses valores parecem mais corretos que os da CCE, pois são baseados em dados toxicológicos (BARCELÓ, 1993).

As análises de água, de acordo com a lei norte-americana *Safe Drinking Water Act* (Decreto de Água Potável), devem ser realizadas uma vez a cada quatro meses. Se os pesticidas indicadores não forem detectados ou se a média anual da concentração estiver bem abaixo dos níveis máximos permitidos pelo EPA, a frequência de amostragem pode ser reduzida a uma ou duas vezes ao ano. Esse método de amostragem, porém, não obedece à sazonalidade de alguns pesticidas. A atrazina, por exemplo, é utilizada principalmente na primavera nos EUA, mas sua concentração média anual pode ficar abaixo dos limites exigidos. Seu monitoramento poderia ser cancelado nas estações do ano em que não é utilizada (NEWMAN, 1995).

Os métodos analíticos utilizados mundialmente também diferem entre si. As leis rigorosas da Europa têm resultado no desenvolvimento de métodos analíticos que podem detectar pesticidas a níveis de 0,02 $\mu\text{g/L}$ ou menos. Nos EUA, os diferentes métodos são baseados nos grupos de pesticidas a serem analisados, e o limite de detecção é maior (BARCELÓ, 1993).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item são apresentados: a área de estudo, a Estação de Tratamento de Água do Passaúna, os métodos e os materiais utilizados na análise dos herbicidas, a metodologia utilizada na verificação da eficiência do tratamento convencional descrito, os materiais estudados para a remoção dos herbicidas da água potável e a legislação referente a agrotóxicos.

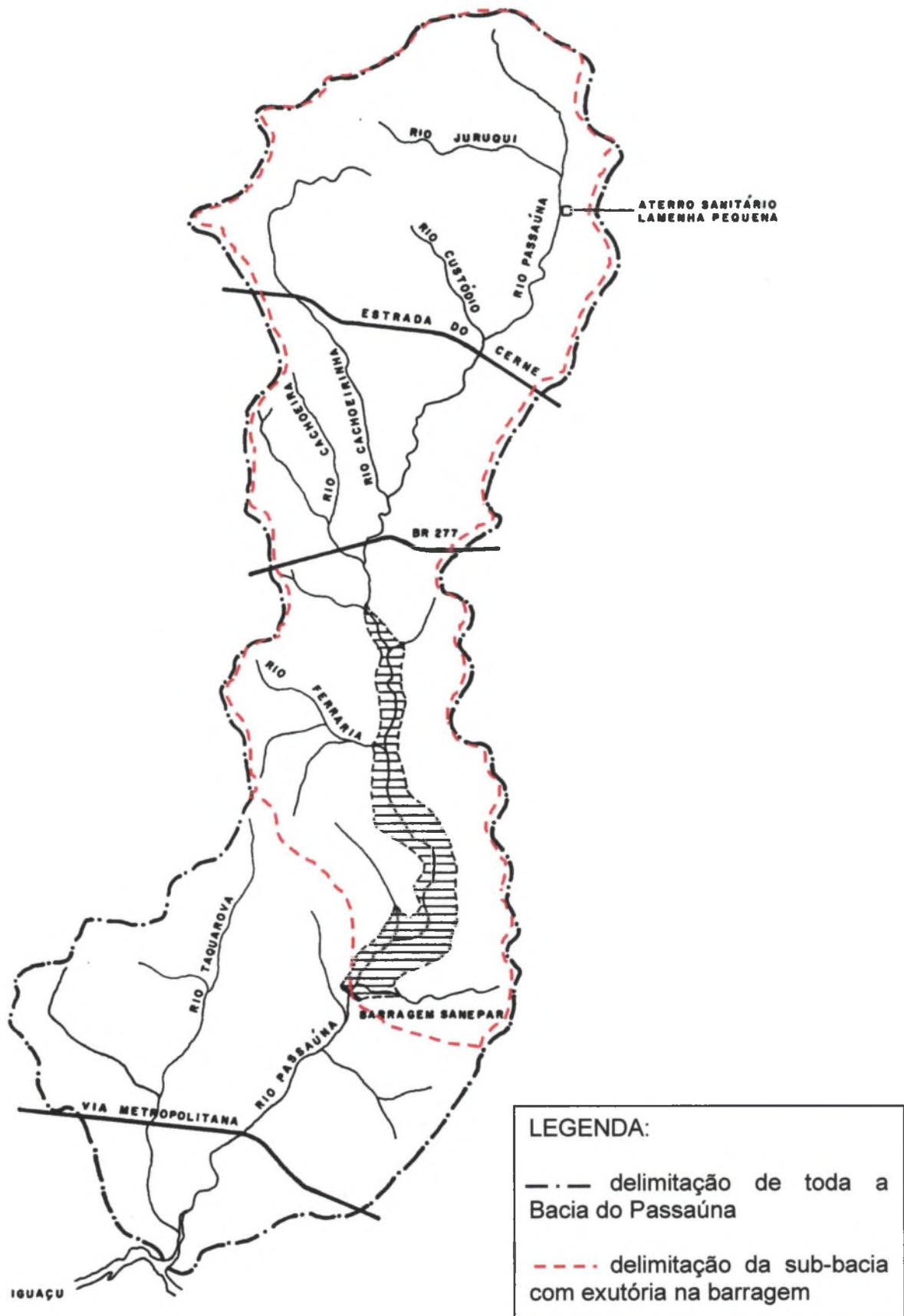
2.1. Área de estudo

A região selecionada para desenvolver o estudo foi a sub-bacia hidrográfica do rio Passaúna, com exutória na barragem (Figura 2.1) que forma o reservatório do Passaúna, como ilustra a Figura 2.2 (PARANÁ, 1992a).

A barragem do reservatório do Passaúna está localizada a 22 km da cidade de Curitiba, e sua bacia de drenagem abrange os municípios de Almirante Tamandaré, Campo Largo, Curitiba e Araucária, como mostra a Figura 2.3.

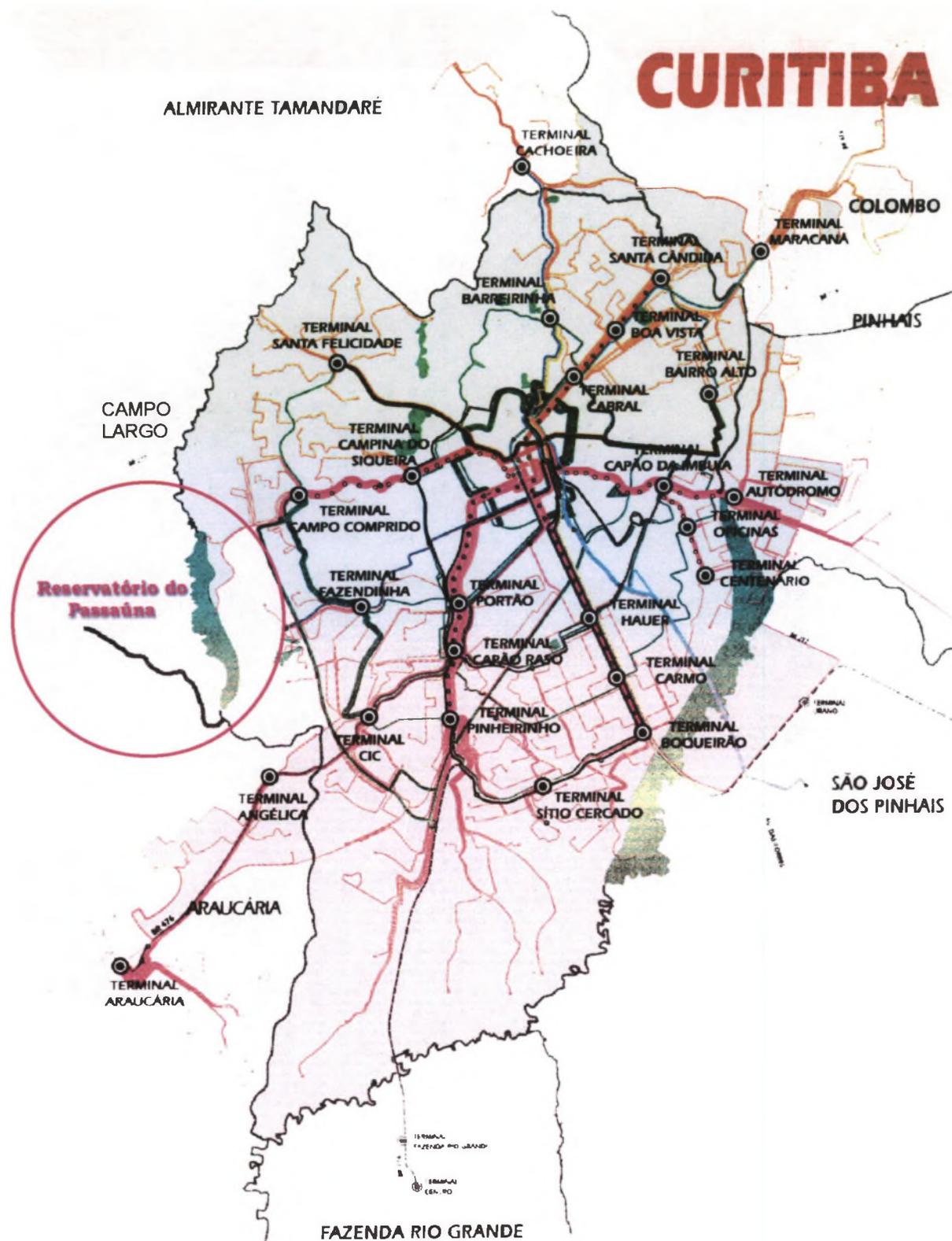


Figura 2.1 – Foto da barragem do reservatório do Passaúna



Fonte: PARANÁ, 1992a

Figura 2.2 – Mapa da sub-bacia hidrográfica do rio Passaúna



Fonte: EDITEL, 1999/2000

Figura 2.3 – Localização do reservatório do Passaúna

O rio Passaúna nasce no município de Almirante Tamandaré e deságua no rio Iguaçu, depois de percorrer cerca de 38 km. Os principais afluentes do rio Passaúna no local de interesse são os rios: Juruqui, Custódio, Cachoeirinha, Cachoeira e Ferraria, todos localizados na margem direita do Passaúna; porém, o principal contribuinte direto no reservatório é o Rio Ferraria.

Outras características do reservatório do Passaúna são (PARANÁ, 1992a):

- * área da bacia de drenagem: 150,0 km²
- * área superficial do reservatório: 8,61 x 10⁶ m²
- * volume normal do reservatório: 71,60 x 10⁶ m³
- * volume morto para abastecimento: 16,50 x 10⁶ m³
- * vazão no vertedouro: 2,39 m³/s
- * profundidade máxima: 22 metros (MACHADO, 2000)
- * tempo médio de residência da água no reservatório: 3 anos (OLIVEIRA, 2000)

Segundo OLIVEIRA (2000), o número estimado da população na bacia do Passaúna é de 35 mil habitantes.

A área total de plantações na bacia de drenagem é de 45,0 km² e estão localizadas na margem direita do reservatório. Na margem esquerda é proibido o plantio, pois está localizada a captação de água para potabilização da SANEPAR.

As principais culturas da região são batata, milho, feijão e hortaliças (NASCIMENTO, 1995). Os herbicidas atrazina e glifosato são utilizados no preparo do solo e durante o crescimento dessas plantas.

As águas do reservatório do Passaúna são de classe 2, conforme classificação do CONAMA 20/86 (PARANÁ, 1992b). A Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental realizou um estudo

sobre a qualidade das águas do Estado do Paraná e o resultado no reservatório do Passaúna, à montante da captação para abastecimento, foi que a água encontra-se comprometida, de acordo com a Figura 2.4 (PARANÁ, 1998b). Essa classificação indica que o valor do IQA (Índice de Qualidade da Água) está entre 37 e 51, ou seja, a qualidade da água bruta é “aceitável”, de acordo com PARANÁ (1997).

Na região do reservatório do Passaúna, o solo é classificado como:

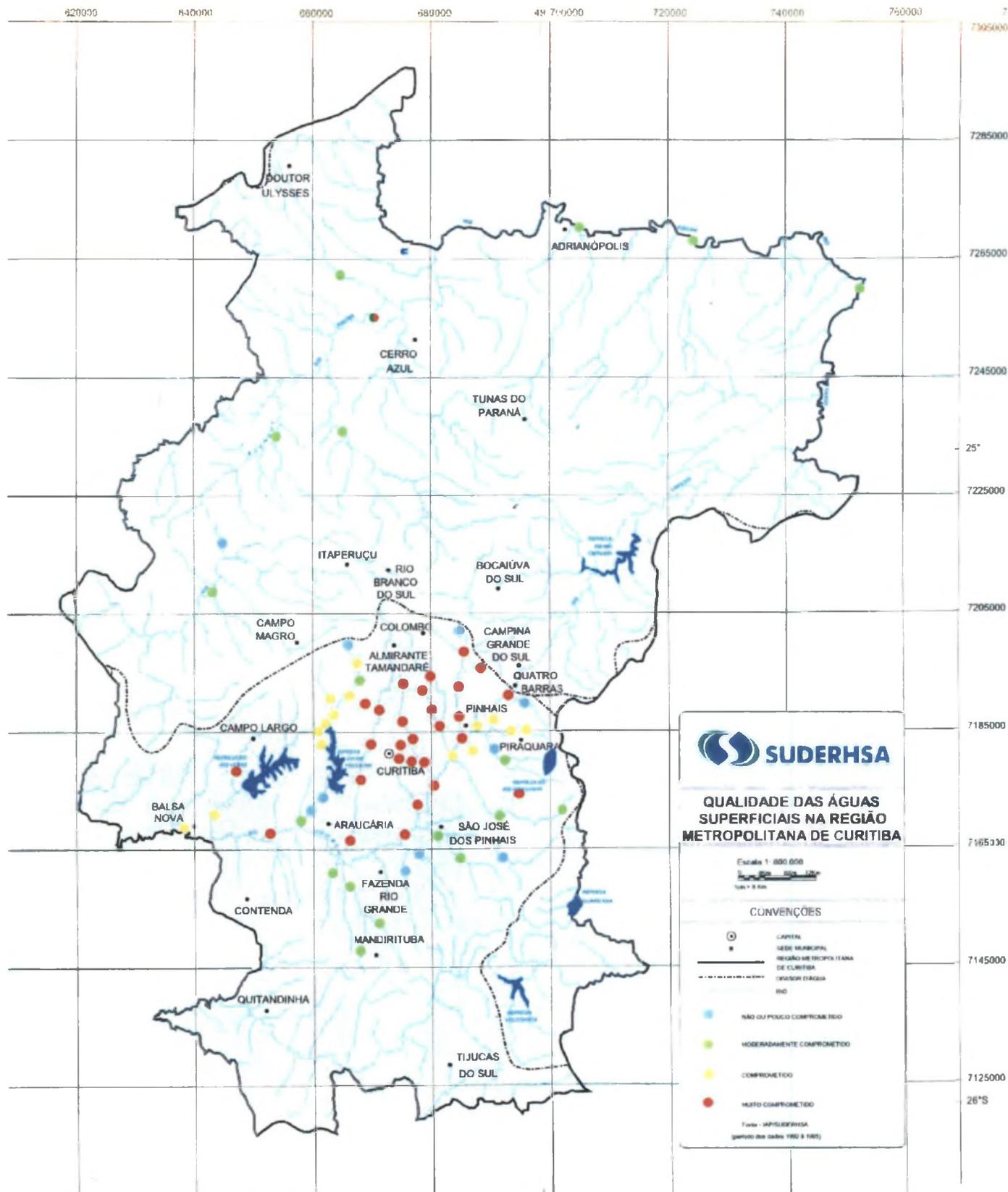
- * *Pva21*: associação *Podzólico Vermelho-Amarelo Álico Tb*, com textura média/argilosa com cascalho, relevo fortemente ondulado + *Podzólico Vermelho-Amarelo Álico latossólico*, com textura argilosa com cascalho e relevo ondulado. Ambos os perfis são do tipo A moderado com cobertura de floresta subtropical perenifólia (EMPRAPA, 1981).

O solo perto da foz do rio Passaúna apresenta outra classificação, conforme EMBRAPA (1981):

- * *Lva5*: *Latossolo Vermelho-Amarelo Álico podzólico*, com textura argilosa, relevo ondulado, perfil A moderado e cobertura de floresta subtropical perenifólia.

O rio Passaúna foi escolhido para a implantação de um novo manancial devido à necessidade de se ampliar a oferta de abastecimento de água da Região Metropolitana de Curitiba.

A execução da barragem no rio Passaúna foi concluída no ano de 1989 pela SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná – e o primeiro vertimento pelo extravasor de superfície ocorreu após um ano, em 1990 (PARANÁ, 1992a).



Fonte: PARANÁ, 1998b

Figura 2.4 – Qualidade das águas superficiais na região metropolitana de Curitiba

Antes da construção da barragem, a região possuía ocupação predominantemente rarefeita, com alguns loteamentos esparsos ao longo das principais vias, porém era constituída em sua grande parte por loteamentos rurais (PARANÁ, 1990).

Com a formação do lago, os maiores impactos, entre outros, foram sofridos pelos agricultores localizados na cota de inundação 888,80 m, que tiveram suas propriedades ou parte delas desapropriadas (PARANÁ, 1995).

A colônia Thomaz Coelho, em Araucária, sofreu uma seção de sua área: a igreja e o colégio ficaram afastados e, por isso, de difícil acesso para os moradores, que perderam também a via de ligação fácil para a sede do município e para Curitiba. Mais tarde, esse problema foi solucionado pela implantação de uma nova via de ligação, que cruza inclusive os braços da represa (PARANÁ, 1995).

Segundo NASCIMENTO (1995), os impactos ambientais que as culturas causam na região são os seguintes:

- * preparo inadequado do solo;
- * solo sem aptidão;
- * inexistência de práticas de conservação do solo;
- * uso intensivo de agrotóxicos;
- * falta de instrução dos agricultores no preparo da calda (agrotóxico junto com água), pois as águas são coletadas diretamente em mananciais e, na maioria da vezes, as embalagens são abandonadas nas estradas, nos mananciais ou nas suas margens;
- * falta de instrução dos agricultores na aplicação da calda, pois ocorrem erros de dosagem; mistura de mais de um produto; aplicação em horário inadequado; uso de equipamentos mal regulados; não observância do

período de carência; lavagem dos pulverizadores no rio; lavagem da produção agrícola, principalmente olerícolas, diretamente no rio.

Apesar desses problemas, a água captada no reservatório do rio Passaúna é considerada pela SANEPAR como a de melhor qualidade (menor poluição orgânica e inorgânica) do sistema de abastecimento de Curitiba e região (PARANÁ, 1995).

2.2. Estação de Tratamento de Água do Passaúna

A Estação de Tratamento de Água do Passaúna está em funcionamento desde 1990 e localiza-se a 20 km de Curitiba, no município de Araucária. Produz uma média de 149.595 m³ por dia de água tratada, vazão que garante o abastecimento de 600 mil habitantes (MACHADO, 2000).

A água, captada no reservatório do Passaúna, na profundidade de 12 metros, é bombeada por duas adutoras, de 600 mm e 900 mm de diâmetro, por uma distância de 2 km até a estação de tratamento (MACHADO, 2000).

De acordo com MACHADO (2000), em algumas épocas do ano, principalmente na primavera e no verão, é necessária a adição de sulfato de cobre (dosagem de 1 %) na água captada do reservatório devido à presença de algas, que podem entupir tubulações e conferir sabor e odor à água.

A ETA Passaúna (Figura 2.5) foi construída em dois módulos idênticos. Possui duas calhas Parshal para mistura rápida, 4 tanques de floculação, 16 tanques de decantação e 24 filtros de areia. A água tratada é armazenada em dois reservatórios, sendo que o elevado possui capacidade para 261 m³ e o semi-enterrado, 9500 m³ (MACHADO, 2000).



Figura 2.5 – Foto da Estação de Tratamento de Água do Passaúna

O coagulante utilizado na ETA Passaúna é o cloreto férrico, FeCl_3 , e a mistura rápida é feita nas calhas Parshal. A concentração utilizada é de 43 %, segundo MACHADO (2000).

A floculação é realizada por mistura lenta em tanques com chicanas verticais. É utilizado carvão ativado em pó nos tanques de floculação quando há o aparecimento de algas no reservatório, conforme MACHADO (2000).

A separação dos flocos é feita por decantação em tanques com placas inclinadas. A limpeza dos decantadores é realizada a cada 15 dias (MACHADO, 2000).

Os filtros são compostos de areia e antracito. A lavagem de 18 filtros é feita de forma automática a cada 24 horas, com insuflação de ar por 8 minutos e retrolavagem por 20 minutos. Os restantes 6 filtros são lavados manualmente, por retrolavagem apenas. A quantidade de água utilizada na lavagem dos filtros é de 98 m^3 nos filtros automáticos e 63 m^3 nos filtros manuais. A água utilizada na lavagem dos filtros é tratada e reaproveitada no processo (MACHADO, 2000).

A cloração é feita com cloro gasoso e a fluoretação é feita por meio de um saturador. Se há presença de algas na água bruta, a correção do pH é realizada com poliórtofosfato, do contrário a correção é feita com cal em solução (MACHADO, 2000).

2.3. Materiais e métodos de análise dos herbicidas em água

Para a análise dos herbicidas na água, foram testados dois métodos de extração: líquido-líquido (LL) e sólido-líquido (SL). Para a primeira extração (LL) foram utilizados solventes orgânicos e a análise foi feita por HPLC. Para o segundo método (SL) foram necessários adsorventes e a análise foi realizada por GC/MS.

Amostras sintéticas com herbicidas foram preparadas e submetidas a uma dispersão de carvão ativado em pó e a filtros especiais de espuma de poliuretano e carvão ativado granular para simulações em uma estação piloto de tratamento de água.

Nos itens seguintes são apresentados os reagentes, materiais e equipamentos utilizados e a metodologia de análise para a atrazina e o glifosato.

2.3.1. Reagentes e materiais

Os solventes metanol (p.a.), acetato de etila (grau pesticida) e t-metil-eter (p.a.) foram adquiridos da Merck (Rio de Janeiro); hexano e diclorometano (grau HPLC) foram obtidos da EM Science (Darmstadt); acetonitrila (grau HPLC) foi adquirida da J. T. Baker (Phillipsburg). Os reagentes ácido clorídrico, ácido hidróclórico, hidróxido de amônio, solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, acetato orto-trietilílico (AOTE), ácido tri-flúor acético anidro (ATFAA), ácido hepta-flúor-butírico (AHFB), ácido acético anidro (AAA) foram obtidos da Merck (Darmstadt); hidróxido tri-metil-sulfônico (HTMS) foi obtido Macherey & Nagel (Alemanha).

Para a preparação de amostras sintéticas, foi utilizada água destilada pelo sistema de purificação Milli-Q plus, da Millipore. Os padrões dos pesticidas foram obtidos do *Institute of Industrial Organic Chemistry* (Polônia).

Para análise dos herbicidas foram feitos experimentos de extração sólido-líquido (SL) com diferentes tipos de adsorventes, usualmente utilizados para análises de pesticidas: a) *Isolute C₁₈*, da ICT; b) *C₁₈ Hydra*, da Macherey & Nagel; c) *Isolute ENVI+*, da Merck; d) *LiChrolut EN*, da Merck; e) *SDB1*, da Mallinckrodt & Backer; f) *HR-P*, da Macherey & Nagel; g) *ENVI Carb*, da Supelco e h) *Absolut Nexus*, da Varian. As características físico-químicas de cada material encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Características físico-químicas dos adsorventes

Adsorventes	Propriedades	Preço aproximado
<i>Isolute C₁₈</i>	fase não polar em silicagel, 536 m ² /g, tamanho do poro 54A	
<i>Isolute ENVI+</i>	não ionogênico, polímero de poliestireno divinilbenzeno altamente poroso, área 1100 m ² /g, 40-140 μm	US\$ 12,20 /g
<i>LiChrolut EN</i>	não ionogênico, polímero de poliestireno divinilbenzeno altamente poroso, área 1200 m ² /g, 40-120 μm	US\$ 7,84 /g
<i>SDB1</i>	polímero de poliestireno divinilbenzeno modificado	
<i>HR-P</i>	50-100 μm	
<i>ENVI Carb</i>	grafitizado, carvão não poroso, área 100 m ² /g, 120-400 mesh	
<i>C₁₈ Hydra</i>	silicagel, 500 m ² /g, tamanho do poro 60A (C ₁₈ especial para análise polar)	US\$ 10,46 /g
<i>Absolut Nexus</i>	material co-polimérico ultralimpo, área 575 m ² /g, tamanho do poro 100A	US\$ 15,98 /g

A coluna de espuma de poliuretano, tipo ORBO – 1000, foi adquirida da Supelco (USA). As características da espuma são:

Diâmetro médio:	22 mm
Comprimento:	76 mm
Densidade:	0,022 g/cm ³
Pré-limpeza:	< 100 ng de contaminantes totais por espuma
Preço estimado:	US\$ 115,00/ unidade

O carvão ativado em pó utilizado foi do tipo PWI 185, classe MB 107, pulverizado, da empresa *Larissa Pereira Dias* (Guarapuava). Suas características são:

Granulometria:	6,8 %
Teor de iodo:	660 mg/g
pH:	9,0
Conteúdo de cinza:	7,1 %
Conteúdo de água:	4,2 %
Preço aproximado:	US\$ 0,39 /kg

O carvão ativado granular utilizado foi tipo TA 19.030, da Medite Universal (Alemanha), com as seguintes características:

Diâmetro médio dos grãos:	4 mm
Densidade dos poros:	470 kg/m ³
Conteúdo de água:	< 5,0 %
Conteúdo de cinza:	< 5,0 %
Área superficial:	1000 m ² /g

Volume dos poros:	0,77 cm ³ /g
Ponto de ignição:	> 400° C
Densidade real:	2,1 g/cm ³
Preço aproximado:	US\$ 10,09 /kg

2.3.2. Equipamentos

O procedimento de extração líquido-líquido (LL) foi feito em funil separador de vidro de 1000 mL, da Vidrolabor, e a evaporação do solvente foi realizada em rotavapor Büchi R-124 acoplado a um banho de água Büchi B-480 e bomba de vácuo Fanem Dia-Pump.

O procedimento de extração sólido-líquido (SL) foi realizado em uma caixa de vácuo Merck LiChrolut, com capacidade para 12 amostras. Os adsorventes foram secados, e os solventes evaporados sob uma corrente de nitrogênio em um bloco de secagem DB2D, da Techne.

O Cromatógrafo Iônico de Alta Performance (HPIC) utilizado foi o da Dionex, modelo DX 500 – 1998. As condições e as características das análises estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Características das análises feitas no HPIC

Características	Ânions	Cátions
Eluente	Na ₂ CO ₃ (4,8 mM) / NaHCO ₃ (0,6 mM)	H ₂ SO ₄ (22mN)
Fluxo	2,0 mL min ⁻¹ pressão ≈ 1800 psi	1,2 mL min ⁻¹ pressão ≈ 2000 psi
Condutividade de Fundo	< 20 μS	< 3 μS
Coluna	AS14 + AG14 – 4 mm	CS12A + CG12A – 4 mm

A água utilizada foi ultrapura, com resistividade de 18,2 MΩcm; o *loop* de injeção foi de 50 µL e o auto-injetor foi o AS40 *Dionex*. A supressão foi feita com membrana auto-regenerante ASRS-II e CSRS-II; a detecção foi condutimétrica e a calibração seguiu a Curva de Padrões Externos.

O Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (HPLC) utilizado foi o da *Dionex*, modelo DX 500 – 1998, com auto-injetor AS 3500, da *Dionex*.

O sistema de Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massa (GC/MS) utilizado foi composto de:

Cromatógrafo Gasoso: *Varian 3400*

coluna: HP-5-MS; 30m;0,25mm ID; 0,25µm/ft

Espectrômetro de Massa: *ITS 40 Magnum*

software: *Saturn-Varian*

auto-injetor: *CTC A200S*

2.3.3. Métodos de análise da atrazina

Para análise da atrazina, foram testados dois métodos de extração.

O primeiro método utilizado foi a extração LL, com diclorometano como solvente, seguindo as recomendações feitas por GUENZI (1974). A extração foi feita em um funil separador, onde o solvente, mais denso, foi recuperado. A evaporação foi feita no rotavapor por 20 minutos, com banho de 30° C, rotação da amostra de 30 rpm e pressão de 500 mm de Hg. As determinações de atrazina foram feitas por HPLC. As características e as condições do equipamento foram:

- * HPLC: DX 500 – 1998, da *Dionex*
- * coluna: C-18, 45° C
- * detetor: UV/vis, rede de diodos *Dionex* PD 40, 220 nm

- * volume de injeção: 50 μ L
- * tempo de retenção: 14,6 minutos
- * *software*: EZ Chrom Chromatography Data System
- * fase móvel: mistura de acetonitrila e água, com variação da porcentagem de cada solvente de acordo com o tempo de análise.

tempo (minutos)	E1	E2
0 a 15	60 %	40 %
15 a 20	100 %	0 %
20 a 30	60 %	40 %

E1 = acetonitrila 71%

E2 = água

Foi feita uma solução padrão de atrazina 10 μ g/mL em acetonitrila. As amostras preparadas tiveram o pH corrigido para 9,0 com hidróxido de amônio. No funil separador, foram colocados 500 mL da amostra e 50 mL de diclorometano, em duas etapas. A solução foi agitada manualmente por 5 minutos, e o diclorometano, recuperado e evaporado completamente no rotavapor. O resíduo foi ressuspensão em 1 mL de acetonitrila e analisado por HPLC. Os testes foram repetidos 5 vezes para cada concentração. O limite de detecção desse método é de 0,1 μ g/L.

Foram preparadas amostras sintéticas com água destilada e concentrações de 10 e 100 μ g/L de atrazina para a curva de calibração.

O segundo método testado foi a extração SL, ou extração em fase sólida, segundo U. S. AID, 1997. Os testes foram realizados no *Institut für Spektroskopie und Angewandte Spektrochemie – ISAS*, em Dortmund, Alemanha. As determinações de atrazina foram realizadas pelo sistema GC/MS. As características e as condições do equipamento foram:

GC: Varian 3400

forno: 100° C (0,1')/ 10° C * min⁻¹/ 250° C (15')

injetor: 70° C (0,1')/ 300° C * min⁻¹/ 270° C (15')

volume de injeção: 1µL

MS: ITS 40 *Magnum*

m/z: 50-399

tempo de retenção: 12'

modo de *scan*: *scan* completo

modo de ionização: EI (*Electron Impact*)

limite de quantificação de massa: 200-202

Uma solução padrão de atrazina de 16,1 µg/mL foi preparada em acetato de etila. As amostras foram preparadas com água destilada, e o pH, corrigido para 2,0 com ácido clorídrico. Em uma seringa de 3 mL, foram colocados 200 mg de adsorvente, que foram condicionados com 2 mL de acetato de etila; 1,5 mL de metanol e 8 mL de água destilada pH = 2. O adsorvente *Absefut Nexus* não foi condicionado, pois apresenta uma técnica revolucionária de extração SL sem condicionamento. Em seguida, toda a amostra passou através do adsorvente (Figura 2.6).

O volume das amostras testadas variou de 100 mL a 1000 mL. Antes da eluição, o adsorvente foi secado sob uma corrente de nitrogênio. Em seguida, o adsorvente foi eluído com 3 mL de acetato de etila. Esse volume foi evaporado para 1 mL sob corrente de nitrogênio e analisado por GC/MS.

Os experimentos foram realizados 3 vezes para cada concentração. O limite de detecção desse método é de 0,1 µg/L, porém se o volume final da amostra for reduzido de 1 mL para 200 µL, o limite de detecção cai para 0,02 µg/L.

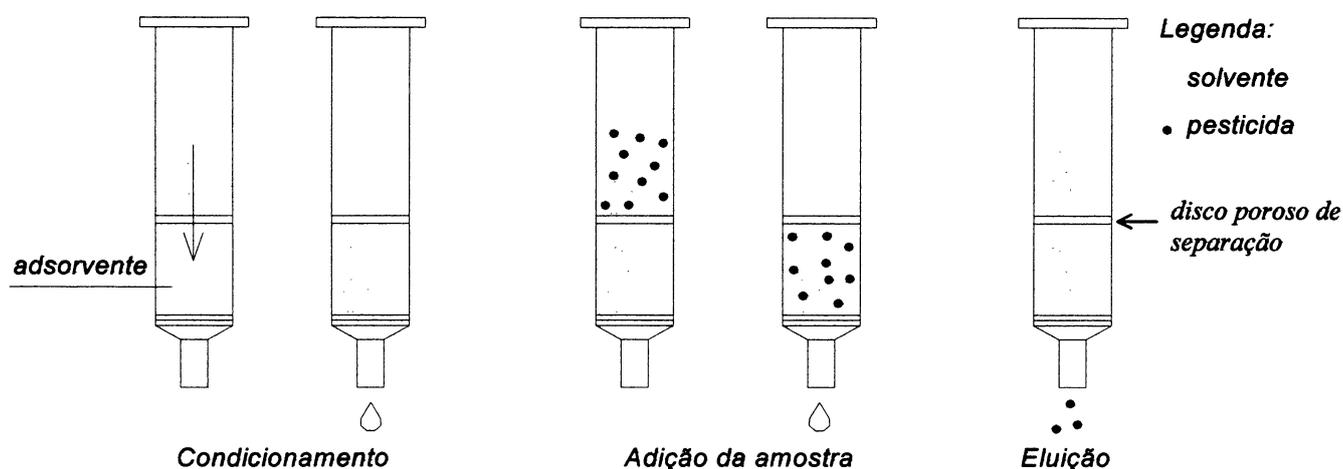


Figura 2.6 – Metodologia para extração sólido-líquido (SL)

Um teste qualitativo foi feito com os adsorventes *Isolute C₁₈*, *Isolute ENVI+*, *LiChrolut EN*, *SDB1*, *HR-P* e *ENVI Carb*. As amostras foram preparadas com 100 mL de água destilada (pH = 2), com concentração de 6,4 µg/L de atrazina.

Um segundo teste qualitativo foi feito com os adsorventes *LiChrolut EN*, *C₁₈* *Hydra* e *Absolut Nexus*. Essas amostras também foram preparadas com 100 mL de água destilada (pH = 2), com concentração de 3,0 µg/L de atrazina.

As amostras-padrão, com concentrações de 0,1 a 1,0 µg/L, foram preparadas em *vial* de 2 mL com a solução padrão de atrazina diluída em acetato de etila.

Um teste quantitativo foi realizado com seis amostras em diferentes concentrações, utilizando os adsorventes *LiChrolut EN*, *C₁₈* *Hydra* e *Absolut Nexus*. Essas amostras foram preparadas com 100 mL de água tratada, 10 mL de ácido clorídrico, HCl 0,1 M (pH = 2) com concentrações que variaram entre 0,5 a 5 µg/L de atrazina.

Um segundo teste quantitativo foi feito com o adsorvente *C₁₈ Hydra*. As amostras foram preparadas com 100 mL, 500 mL e 1000 mL de água tratada, cujo pH foi corrigido para 2,0 com HCl, com concentração de 2 µg/L de atrazina.

2.3.4. Métodos de análise do glifosato

Para a determinação de glifosato também foram testados dois métodos: análise por HPLC e por GC/MS.

O primeiro método utilizado seguiu o *Standard Methods*, parte 6651 B, com reação pós-coluna (APHA, AWWA & WEF, 1995). A análise de glifosato em água foi feita diretamente, sem necessidade de extração ou pré-concentração da amostra, em HPLC. As características do sistema completo foram:

HPLC: DX 500 – 1998, da *Dionex*

- * coluna de troca catiônica de base Potássio
- * detetor de fluorescência Jasco FP-920, ex. 330 nm, em. 465 nm
- * reator pós-coluna PCX 5200, da *Pickering Laboratories*
- * volume de injeção: 60 µL
- * *software*: PeakNet 5.01, da *Dionex*
- * tempo de retenção: 8,3 minutos para glifosato; 15,4 minutos para AMPA
- * reagentes:

Condições	Reagente	Bomba	Reator
1	100 µL de 5 % NaOCl (<i>Clorox</i>) em diluente GA 116	0,30 mL/min	500 µL a 36° C
2	o-Phtalaldeído e Tiofluor em solução de borato GA 104	0,30 mL/min	100 µL a temp. ambiente

O limite de detecção desse método é de 1 µg/L.

Outras tentativas foram feitas com outros métodos de extração e análise por GC/MS. Esses testes foram realizados no *Institut für Spektroskopie und Angewandte Spektrochemie – ISAS*, em Dortmund, Alemanha.

As condições do método foram:

GC: *forno*: 100° C (0,1')/ 10° C * min⁻¹/ 250° C (15')

injetor: 70° C (0,1')/ 300° C * min⁻¹/ 270° C (15')

volume de injeção: 1 µL

MS: *m/z*: 50-399

tempo de retenção: 12'

modo de scan: scan completo

modo de ionização: EI (*Electron Impact*)

ionization mode: EI (*Electron Impact*)

Uma solução padrão de 11,5 µg/mL foi preparada em água destilada.

Primeiramente, foi feita uma metilação com HTMS. Em um *vial* de 2 mL, foram colocados 900 µL de acetato de etila, 100 µL da solução padrão de glifosato e 10 µL de HTMS. A solução foi agitada e aquecida a 50° C por 30 minutos. A análise foi feita por GC/MS.

Uma segunda metilação também foi feita em *vial* com 900 µL de metanol, 100 µL de solução padrão de glifosato e 50 µL de HTMS. A solução também foi agitada, aquecida a 60° C por 1 hora e analisada por GC/MS.

Finalmente, foi feita uma acetilação com extração SL. Em uma garrafa de vidro, foram colocados 100 mL de água destilada, 100 µL de solução padrão de glifosato, 10 mL de uma solução tampão NaHCO₃/Na₂CO₃ e 1 mL de AAA. A

amostra foi deixada em agitação magnética por 15 minutos. A extração em fase sólida foi realizada com o adsorvente *LiChrolut EN*, conforme foi descrito no item anterior. A análise foi feita por GC/MS.

Outras seis amostras foram preparadas em garrafas de vidro com 100 mL de água destilada e 200 µL de solução padrão de glifosato. Em três dessas amostras, foram adicionados 2 mL de AOTE. Na primeira amostra, foi realizada extração SL; na segunda amostra, extração LL com 10 mL de hexano e na terceira amostra, extração LL com 10 mL de diclorometano. Nas três amostras restantes, foram adicionados 2 mL de ATFAA, e as extrações, feitas como as anteriores. Antes das extrações, porém, as amostras foram deixadas em agitação magnética por 30 minutos a 80° C. Os solventes foram evaporados sob corrente de nitrogênio até 1 mL e analisados por GC/MS.

Em uma garrafa de polipropileno foram colocados 50 mL de água destilada, 200 µL de solução padrão de glifosato, 10 mL de solução tampão $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (para pH = 9) e 2 mL de ATFAA e deixados em agitação magnética por 30 minutos. Foi realizada uma extração LL em duas etapas: a primeira com 10 mL de hexano com agitação magnética, e a segunda com 10 mL de hexano com agitação manual. Os 20 mL de solvente foram evaporados para 1 mL sob corrente de nitrogênio e analisados por GC/MS.

Outras duas amostras foram preparadas em garrafas de vidro. Na primeira garrafa, foram colocados 100 mL de água destilada, 200 µL de solução padrão de glifosato, 100 µL de HCl, 1 mL de ATFAA e 200 µL de AHFB (pH = 2). Na segunda garrafa, foram colocados 100 mL de água destilada, 200 µL de solução padrão de glifosato, 10 mL de $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, 1 mL de ATFAA e 1 mL de AAA (pH = 10). Ambas as amostras foram deixadas em agitação magnética por 10 minutos sem

aquecimento e, então, mais uma hora em agitação a 90° C. Foram feitas extrações LL com 10 mL de hexano, que foram evaporados para 1 mL e analisados por GC/MS.

A última tentativa foi feita de acordo com o que recomenda MANNING (1998). Uma amostra foi preparada com 100 mL de água destilada e 200 µL de solução padrão de glifosato. Essa amostra foi totalmente secada em rotavapor a 80° C. O resíduo foi dissolvido com uma solução de *água: metanol: ácido clorídrico* numa relação de 1:1:1 (0,5 mL de cada solvente). Em um *vial*, foram adicionados 800 µL de ATFAA, 200 µL de AHFB e 100 µL da solução *água: metanol: ácido clorídrico* com glifosato. Esse *vial* foi deixado por uma hora a 95° C. Os solventes foram totalmente evaporados sob corrente de nitrogênio. O resíduo foi dissolvido com 200 µL de acetato de etila e analisados por GC/MS. Uma segunda amostra foi preparada da mesma forma, porém, antes de adicionar a solução *água: metanol: ácido clorídrico* com glifosato, o *vial* com ATFAA e AHFB foi deixado por uma hora no freezer a -18° C.

2.4. Eficiência de um tratamento convencional de água para remoção de atrazina e glifosato

Para verificar a eficiência do tratamento convencional de água para remoção de atrazina e glifosato, foram realizados dois estudos: a) monitoramento do reservatório do Passaúna, com coletas de amostras de água do reservatório e da água para o abastecimento; b) operação e simulação com uma estação piloto de tratamento de água.

2.4.1. Reservatório do Passaúna

O primeiro estudo de eficiência do tratamento foi realizado no reservatório do Passaúna, por meio da comparação de resíduos de pesticidas na água do reservatório e na água tratada, como realizado pela SUREHMA (PARANÁ, 1986).

Como os pesticidas são encontrados dissolvidos em rios e reservatórios ou adsorvidos nos sólidos, os parâmetros complementares analisados na água foram:

- * pH;
- * turbidez;
- * demanda química de oxigênio (DQO);
- * sólidos totais.

Foram realizadas quatro campanhas para coleta de água.

A Figura 2.7 mostra a sub-bacia do rio Passaúna com a localização dos pontos de coleta de cada campanha.

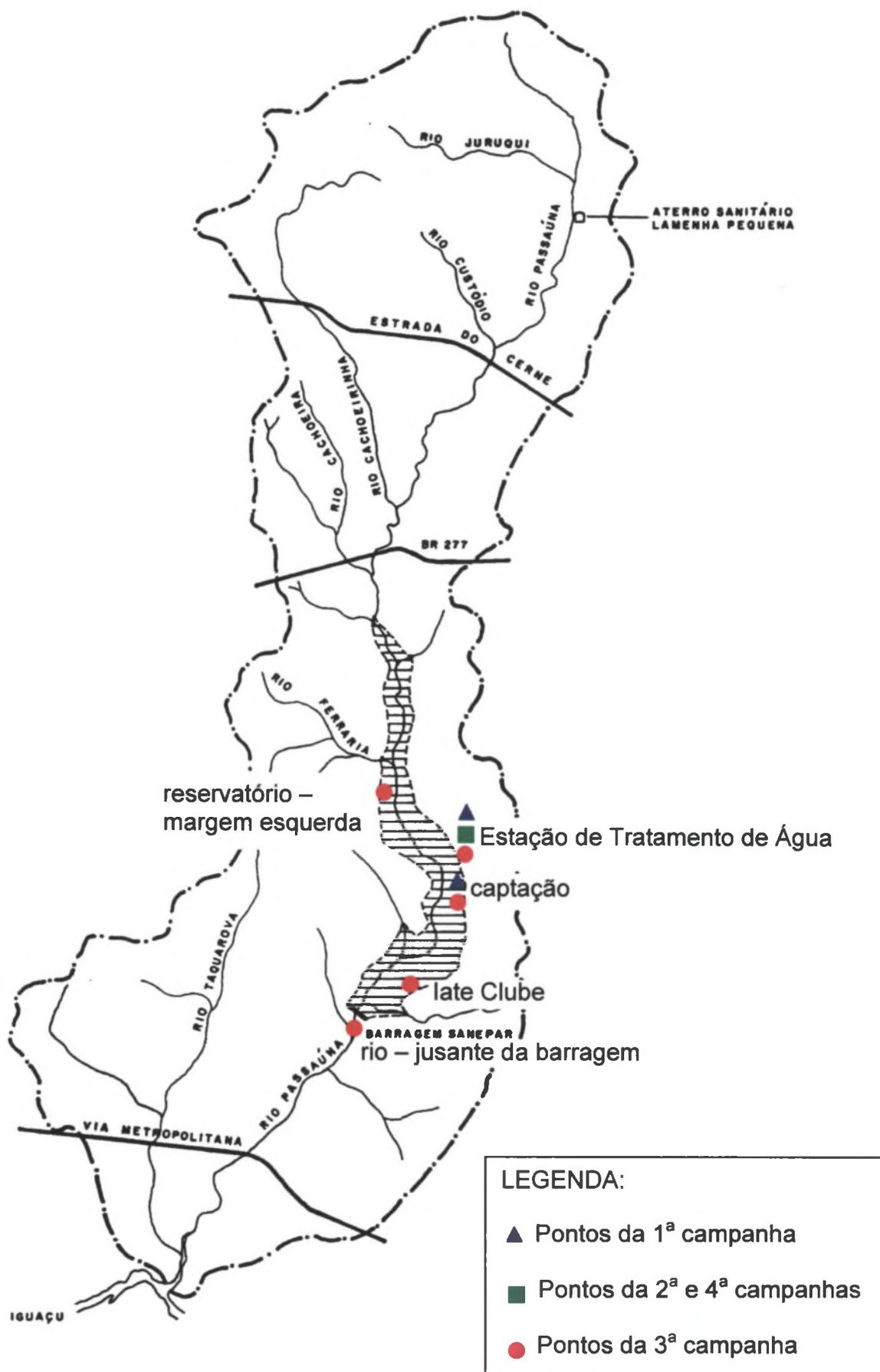


Figura 2.7 – Localização dos pontos de coleta das campanhas

A descrição de cada ponto de coleta das campanhas é a seguinte:

1ª campanha: dia 17 de agosto de 1999.

Ponto P₁ – água do reservatório do Passaúna, coletada na captação da SANEPAR (Figura 2.8);



Figura 2.8 – Foto da captação da SANEPAR no reservatório do Passaúna

Ponto P₂ – água tratada, coletada no laboratório da Estação de Tratamento de Água do Passaúna, onde existe o controle das etapas do tratamento – torneira central (Figura 2.9).



Figura 2.9 – Foto da coleta de água tratada na ETA Passaúna

2ª campanha: dia 30 de setembro de 1999.

Ponto P_1 – água do reservatório do Passaúna, coletada na captação da SANEPAR ;

Ponto P_2 – água tratada, coletada na Estação de Tratamento de Água do Passaúna.

3ª campanha: dia 20 de outubro de 1999.

Ponto P_1 – água bruta, coletada na Estação de Tratamento de Água do Passaúna;

Ponto P_2 – água tratada, coletada na Estação de Tratamento de Água do Passaúna;

Ponto P_3 – água do reservatório do Passaúna, coletada na captação da SANEPAR, margem esquerda (Figura 2.10);

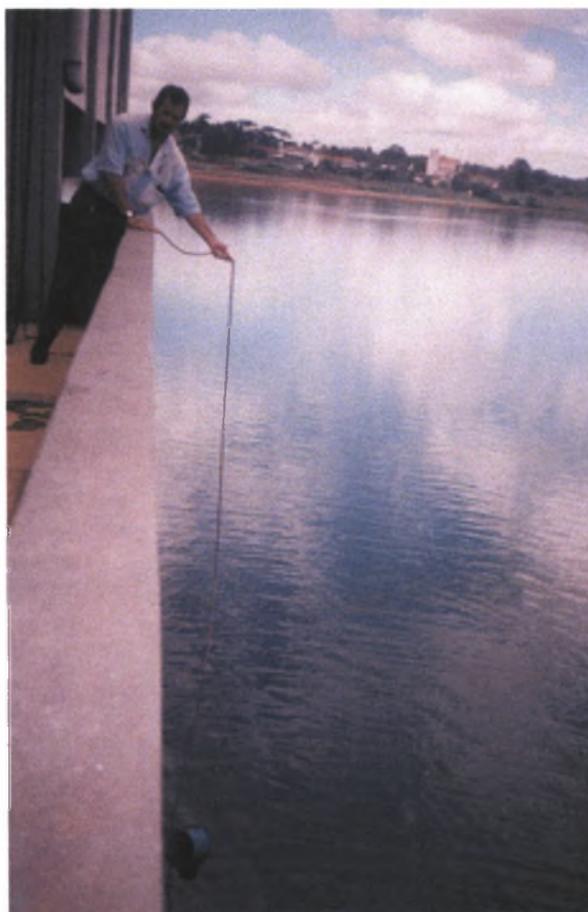


Figura 2.10 – Foto do ponto P_3 – captação da SANEPAR

Ponto P₄ – água do reservatório do Passaúna, coletada no late Clube, margem esquerda (Figura 2.11);



Figura 2.11 – Foto do ponto P₄ – reservatório do Passaúna

Ponto P₅ – água do reservatório do Passaúna, coletada na margem direita (Figura 2.12);



Figura 2.12 – Foto da margem direita do reservatório do Passaúna

Ponto P₆ – água do rio Passaúna, coletada na margem à jusante da barragem do reservatório (Figura 2.13);



Figura 2.13 – Foto do rio Passaúna à jusante da barragem

4ª campanha: dia 3 de dezembro de 1999.

Ponto P₁ – água bruta, coletada na Estação de Tratamento de Água do Passaúna;

Ponto P₂ – água tratada, coletada na Estação de Tratamento de Água do Passaúna.

2.4.1.1. Coleta de água

A metodologia adotada para a coleta de água foi a recomendada por U. S. AID, EPA & FDA (1997).

Para determinação de pesticidas, os procedimentos de coleta foram os seguintes:

- Os frascos para a coleta foram de vidro, com tampa de rosca. Esses frascos foram previamente lavados e enxaguados com metanol e secados ao ar;

- Para uma amostra representativa da fonte, foram coletados três litros de água em cada ponto;
- Após a coleta, a boca dos frascos foi coberta com papel alumínio antes de fechá-los com a tampa, para que não houvesse contato com ela;
- O transporte das amostras para o laboratório foi feito a 4° C em caixa de isopor com gelo.

Para as análises físico-químicas, foi coletado um litro de água em frasco de plástico limpo, sem preservantes. Os frascos foram mantidos a 4° C até o momento da análise.

2.4.1.2. Análise dos parâmetros complementares

a) pH:

A determinação do pH é um dos testes mais importantes e mais utilizados na química da água. A uma dada temperatura, a intensidade da característica ácida ou básica de uma solução é indicada pelo pH, que é definido como um fator de “intensidade” da acidez (APHA, AWWA & WEF, 1995).

A determinação do pH foi feita em laboratório com o auxílio de um equipamento *Microprocessado Portátil Digimed*, modelo DM2, com sistema de eletrodo de vidro, de acordo com *Standard Methods*, parte 4500-H⁺ B (APHA, AWWA & WEF, 1995). A faixa de medição do pH foi de 0 a 14, com resolução de 0,1 ou 0,01 e precisão relativa de 0,07%.

b) Turbidez:

A claridade de um corpo de água natural é um determinante essencial de sua condição e produtividade (APHA, AWWA & WEF, 1995). Partículas insolúveis de solo, orgânicos, microorganismos e outros materiais impedem a passagem de luz através da água, dispersando ou absorvendo os raios. Essa interferência da

passagem de luz através da água é chamada de turbidez. A unidade de medida é Unidade de Turbidez Nefelométrica (UTN).

A análise da turbidez foi feita no laboratório, pelo método nefelométrico, em um *Turbidímetro Cole-Palmer*, modelo 8391-40, de acordo com *Standard Methods*, parte 2130 B (APHA, AWWA & WEF, 1995). As faixas de medição foram: de 0 – 2 UTN; 0 – 20 UTN e 0 – 200 UTN, com resolução de 0,1 % da medição e precisão de $\pm 2\%$.

c) *Demanda Química de Oxigênio (DQO):*

A demanda química de oxigênio é largamente utilizada para caracterizar a quantidade de material orgânico na água. O teste mede a quantidade necessária de oxigênio para a oxidação química de matéria orgânica na amostra até dióxido de carbono e água (GOLTERMAN, 1978). A unidade de medida é miligrama por litro (mg/L).

A metodologia adotada para análise da DQO foi uma variante da proposta por GOLTERMAN (1978). Os reagentes utilizados foram:

- * KMnO_4 - 0,1M (permanganato de potássio);
- * $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - 0,1M (tiosulfato de sódio);
- * H_2SO_4 - 2M (ácido sulfúrico);
- * solução de KI - 10% (iodeto de potássio);
- * solução de amido - 1%.

d) *Sólidos totais:*

Entende-se por sólidos totais o resíduo da evaporação da amostra a 105°C . A unidade de medida também é miligrama por litro (mg/L). O termo 'sólidos totais' inclui 'sólidos totais suspensos' (porção total de sólidos retidos em filtro) e 'sólidos totais dissolvidos' (porção que passa pelo filtro) (APHA, AWWA & WEF, 1995).

A metodologia adotada para a análise de sólidos totais foi a proposta pelo *Standard Methods*, parte 2540 B (APHA, AWWA & WEF, 1995). O material necessário foi:

- * cápsulas de porcelana de 250 mL;
- * mufla;
- * estufa;
- * dessecador;
- * balança analítica com precisão de 0,1 mg.

2.4.2. Estação piloto de tratamento de água

O segundo estudo sobre eficiência do tratamento convencional de água para a remoção de pesticidas contou com a operação e com simulações em uma estação piloto de tratamento de água, cedida pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR.

Essa estação piloto possui as fases principais do tratamento de água: floculação, decantação e filtração. Para a instalação da estação piloto ainda foram necessários dois misturadores rápidos, tipo escada, e um homogeneizador (galão de 30 litros), como mostra a Figura 2.14.

A estação piloto (Figura 2.15) permaneceu instalada na Estação de Tratamento de Água do Passaúna, no período de junho a julho de 2000 (Figura 2.16). A água utilizada para a simulação foi a água bruta do reservatório do Passaúna, a mesma da estação real.

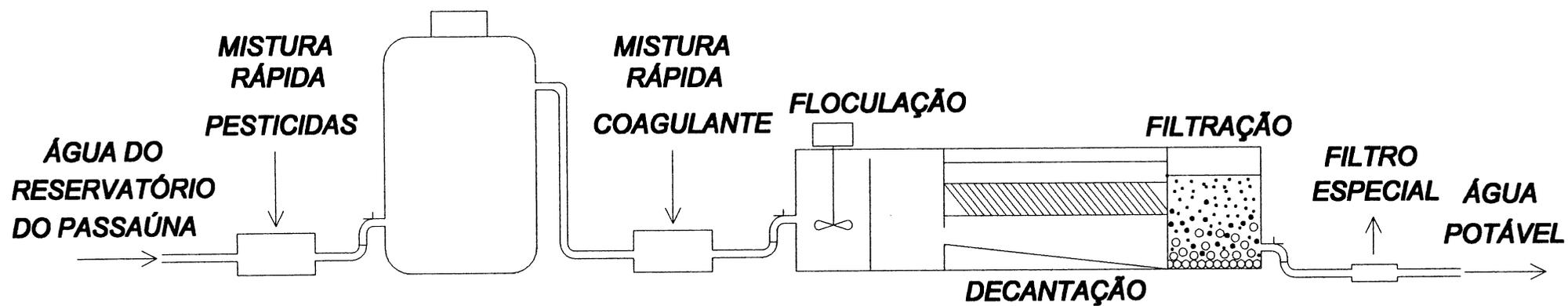


Figura 2.14 - Figura esquemática da instalação da estação piloto



Figura 2.15 - Foto da estação piloto



Figura 2.16 – Foto da instalação da estação piloto

Antes de a água entrar na estação piloto, era adicionado o coagulante em um misturador rápido tipo escada. Para as simulações com os pesticidas, a água recebia os agroquímicos em outro misturador rápido tipo escada, e a

homogeneização era produzida por fluxo ascensional em um galão de 30 litros. A Figura 2.17 mostra os detalhes da instalação da estação piloto.

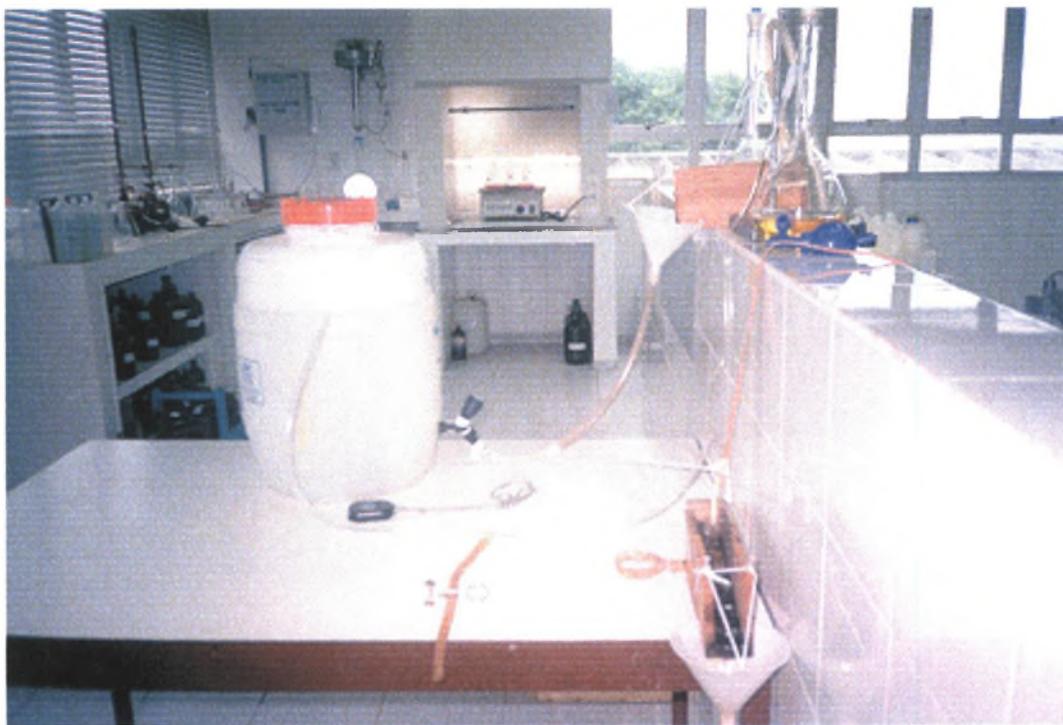


Figura 2.17 – Foto dos detalhes da estação piloto

Foram realizadas análises físico-químicas para calibração das variáveis na estação piloto e comparação com a estação real (Figura 2.18).



Figura 2.18 – Foto da estação piloto em operação

Primeiramente, a estação foi colocada em funcionamento para verificação de suas características.

As variáveis estudadas foram vazão, velocidade de ascensão dos flocos na fase de decantação, concentração e dosagem do coagulante, potência do agitador e tempo ideal para coleta. A comparação do funcionamento das estações foi feita com base na qualidade da água por meio das análises de pH, turbidez, matéria orgânica (DQO), cor, ânions e cátions.

As análises de pH, turbidez e DQO foram feitas de acordo com a metodologia descrita.

A cor da água é o resultado principalmente dos processos de decomposição que ocorrem no meio ambiente. A cor também pode ocorrer devido à presença de plâncton, macrófitas, despejos industriais e de alguns íons metálicos como ferro e manganês. A cor aparente ocorre devido ao material em suspensão, enquanto a cor verdadeira é causada por material dissolvido e colóides (PORTO, 1991). A cor das amostras foi determinada por espectrofotômetro *Acqua Test*, no laboratório da ETA Passaúna.

Os íons caracterizados na água foram sódio, amônio, potássio, magnésio, cálcio, fluoreto, cloretos, brometo, nitrato e sulfato. As análises dos íons foram feitas em HPIC.

Após a definição das características da estação piloto, foram adicionados na água bruta os herbicidas a serem monitorados (atrazina e glifosato).

Foram realizados experimentos com concentrações diferentes de pesticidas. As concentrações teóricas dos herbicidas variou de 0,5 µg/L (cinco vezes o valor do limite de detecção) a 2,0 µg/L (valor intermediário entre as legislações europeia e norte-americana). Entretanto, as concentrações reais analisadas foram entre 0,31 e

1,58 $\mu\text{g/L}$, pois existe dificuldade na dosagem dos herbicidas, variabilidade na vazão da água afluyente e a recuperação da extração não é de 100 %.

As concentrações foram obtidas a partir de uma solução padrão de 10 mg/L de cada herbicida.

Os testes foram repetidos 3 vezes para cada situação. Essas amostras foram preparadas por extração LL, e a análise, feita por HPLC.

Foram selecionados 6 pontos de coleta na estação piloto, descritos a seguir:

Ponto P₁ – água bruta

Ponto P₂ – água bruta com adição dos pesticidas

Ponto P₃ – água floculada

Ponto P₄ – água decantada

Ponto P₅ – água filtrada

Ponto P₆ – água filtrada após a passagem pelo filtro especial (espuma de poliuretano).

A Figura 2.19 mostra esses pontos de coleta.

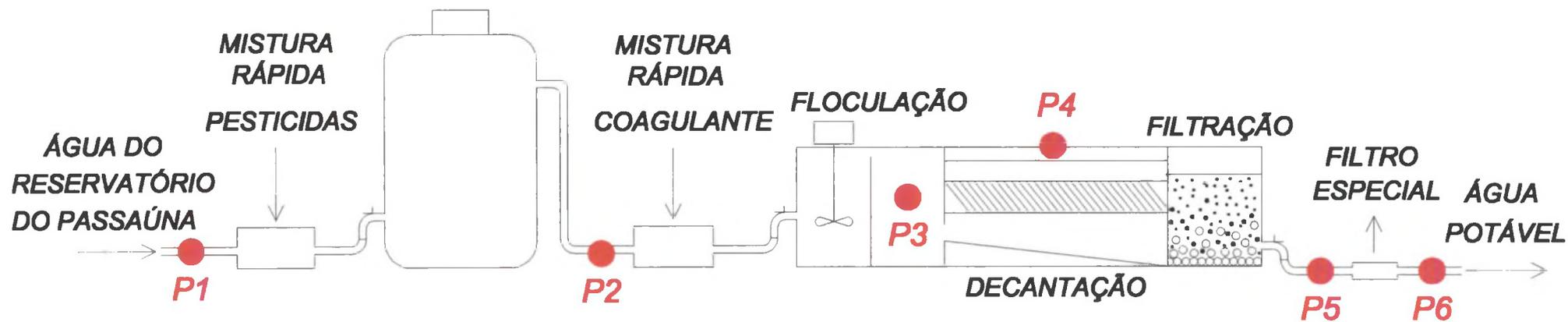


Figura 2.19 - Pontos de coleta na ETA piloto

2.5. Materiais estudados para a remoção de atrazina e glifosato da água potável

2.5.1. Carvão ativado em pó

Foram realizados dois experimentos com carvão ativado em pó na fase de floculação, quando a concentração teórica dos herbicidas na estação piloto era de 0,5 µg/L (concentração real = 0,44 µg/L). Foi utilizada uma dispersão coloidal de CAP a 0,4 %, com uma vazão de 0,005 µL/s (1 gota a cada 10 segundos). Esses valores foram ajustados de acordo com os demais parâmetros da ETA piloto.

2.5.2. Espuma de poliuretano

Testes qualitativos com filtros especiais foram feitos para se obter uma idéia de suas eficiências.

O primeiro filtro foi de espuma de poliuretano quando a concentração teórica de atrazina na estação piloto era de 2,0 µg/L (concentração real = 1,81µg/L). Essas espumas são muito utilizadas para amostragem de pesticidas no ar (SUPELCO, 1998).

O volume de água filtrado pela espuma foi de 30 L. As amostras foram coletadas antes e depois da filtração, preparadas com extração líquido-líquido e analisadas por HPLC.

A fim de se realizar um balanço de massa, foi feita extração do princípio ativo da espuma. Primeiramente, a espuma foi deixada sob corrente de nitrogênio por 8 horas até a secagem completa. Depois, foi eluída com um solução de 60 mL de hexano e 5 mL de t-metil-éter. O solvente foi evaporado até 200 µL e analisado por GC/MS.

2.5.3. Carvão ativado granular

Um segundo filtro foi preparado com carvão ativado granular, porém, esse experimento foi realizado em laboratório, sem a utilização da estação piloto.

Como não foram encontrados valores de coeficientes experimentais para atrazina e como a concentração era pequena, não foram realizados cálculos da taxa de carvão. Em uma coluna de vidro de 22 cm de diâmetro, foram colocados 28,484 g de CAG, o suficiente para completá-la.

Através dessa coluna, foram filtrados 5 litros de água tratada contendo 1 µg/L de atrazina numa primeira etapa e depois foram filtrados mais 5 litros contendo 5 µg/L de atrazina numa segunda etapa. As concentrações de atrazina foram diferentes porque o experimento foi realizado no *ISAS*, Alemanha, com diferente metodologia de análise.

Foram coletadas amostras depois da passagem de 1, 3 e 5 litros de água. As amostras foram submetidas à extração SL, com adsorvente *C₁₈ Hydra*, e analisadas por GC/MS.

Assim como para a espuma, tentou-se fazer um balanço de massa para o CAG. A camada superior do filtro de carvão (2,318 g) foi eluída com 10 mL de acetato de etila. O solvente foi evaporado a 1 mL sob corrente de nitrogênio e analisado por GC/MS.

2.6. Legislação

A legislação nacional, referente a agrotóxicos, foi comparada para verificar sua compatibilidade com a situação atual do país. As leis estudadas foram:

- * Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde (SENAI, 1991);
- * Portaria nº 329, de 2 de setembro de 1985, do Ministério de Estado da Agricultura (BRASIL, 1985a);
- * Portaria nº 95, de 21 de novembro de 1985, da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária (BRASIL, 1985b);
- * Portaria nº 22, de 4 de junho de 1986, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária (BRASIL, 1986);
- * Lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (SEAB, 1997);
- * Decreto Federal nº 98.816, de 11 de janeiro de 1990 (SEAB, 1997);
- * Portaria Normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996, do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA;
- * Decreto Estadual nº 3.876, de 20 de setembro de 1984 (SEAB, 1997);
- * Lei Federal nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 (ATLAS, 1998).

Também foram comparadas algumas leis internacionais com as nacionais, para se ter uma visão melhor do comportamento mundial com relação aos agrotóxicos e às questões ambientais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise dos princípios ativos

3.1.1. Atrazina

3.1.1.1. Extração líquido-líquido com análise por HPLC

A Tabela 3.1 e a Figura 3.1 mostram os resultados dos testes de recuperação da atrazina por extração LL.

Tabela 3.1 – Recuperação da atrazina por extração LL

Concentração da amostra ($\mu\text{g/L}$)	Recuperação média (%)
10	86,2
100	79,5
Média	82,9
Desvio padrão	4,8

tamanho amostral: n=5

Nota-se que a média de recuperação é superior a 80 %, portanto o método é eficiente. Pode-se perceber também que, na média, a recuperação da atrazina é melhor para baixos valores de concentração.

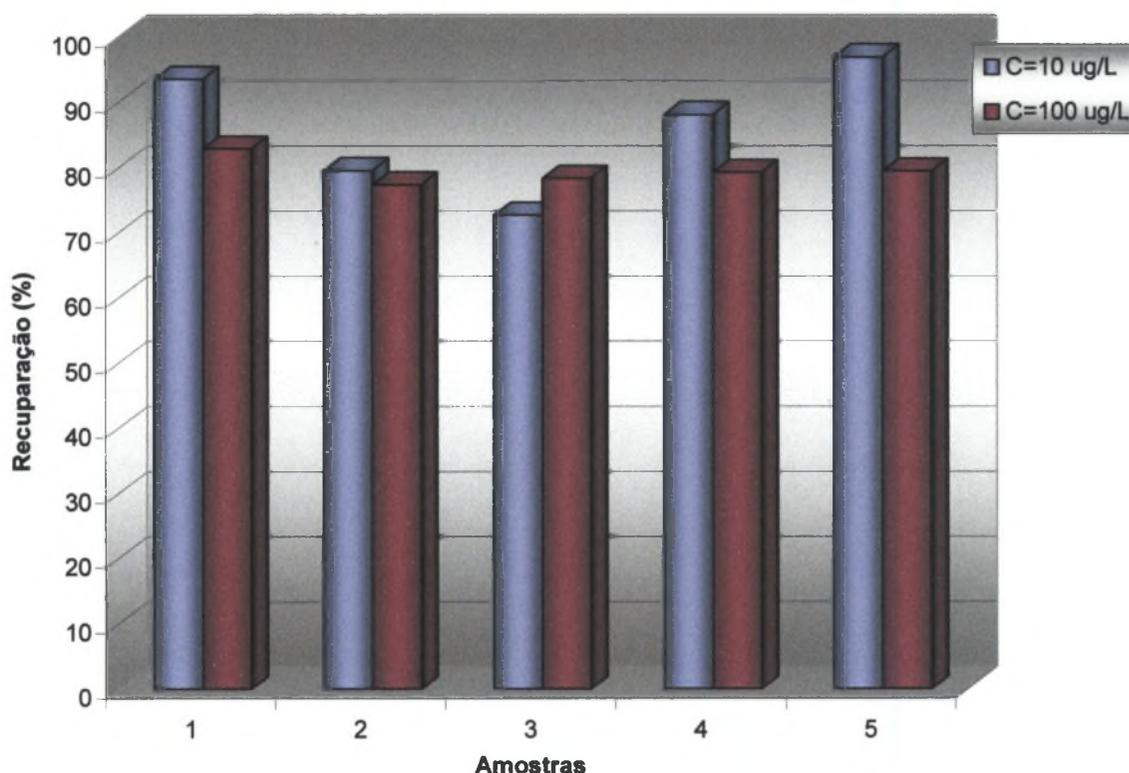


Figura 3.1 – Gráfico da recuperação da atrazina por extração LL

3.1.1.2. Extração sólido-líquido com análise por GC/MS

Para o método de extração SL foram testados vários adsorventes. Os resultados do primeiro teste qualitativo estão apresentados na Figura 3.2.

Entre esses adsorventes, os que apresentaram melhor resultado foram *SDB 1* e *LiChrolut EN*.

O adsorvente *LiChrolut EN* é o mais utilizado para a extração SL de compostos orgânicos em amostras. Por isso, foi feita uma segunda comparação desse material com outros dois, que são recentes no mercado. Os resultados desse segundo teste qualitativo encontram-se na Figura 3.3.

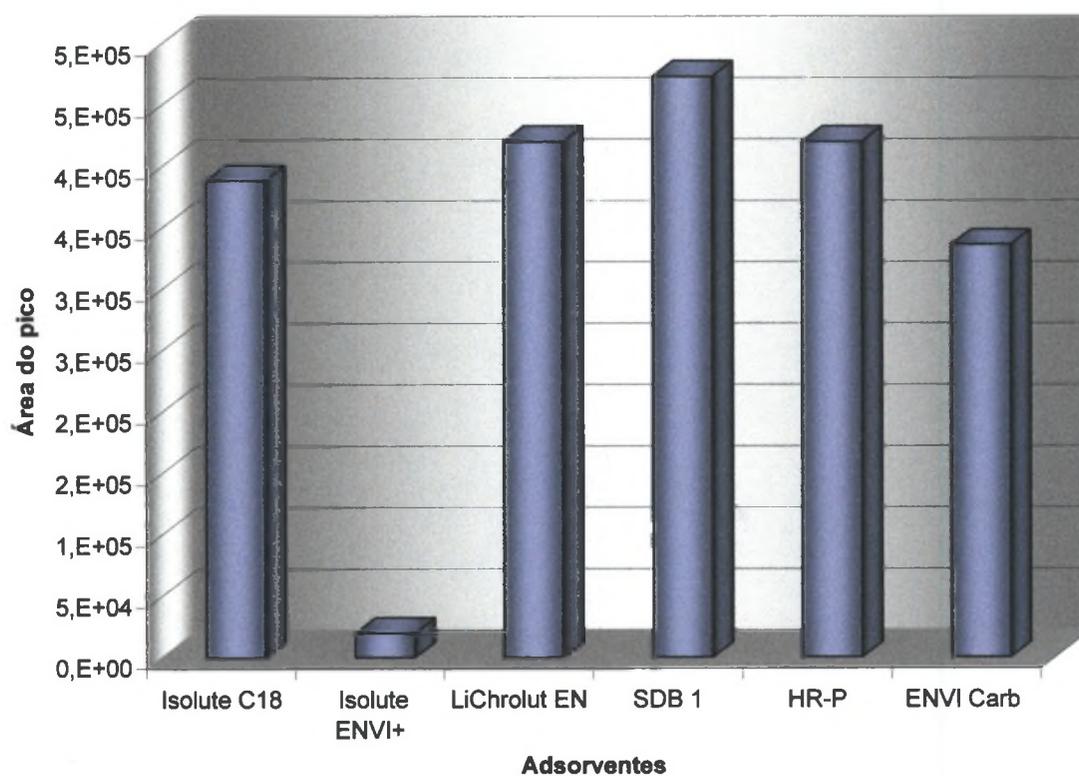


Figura 3.2 – Gráfico da comparação entre os adsorventes para extração SL

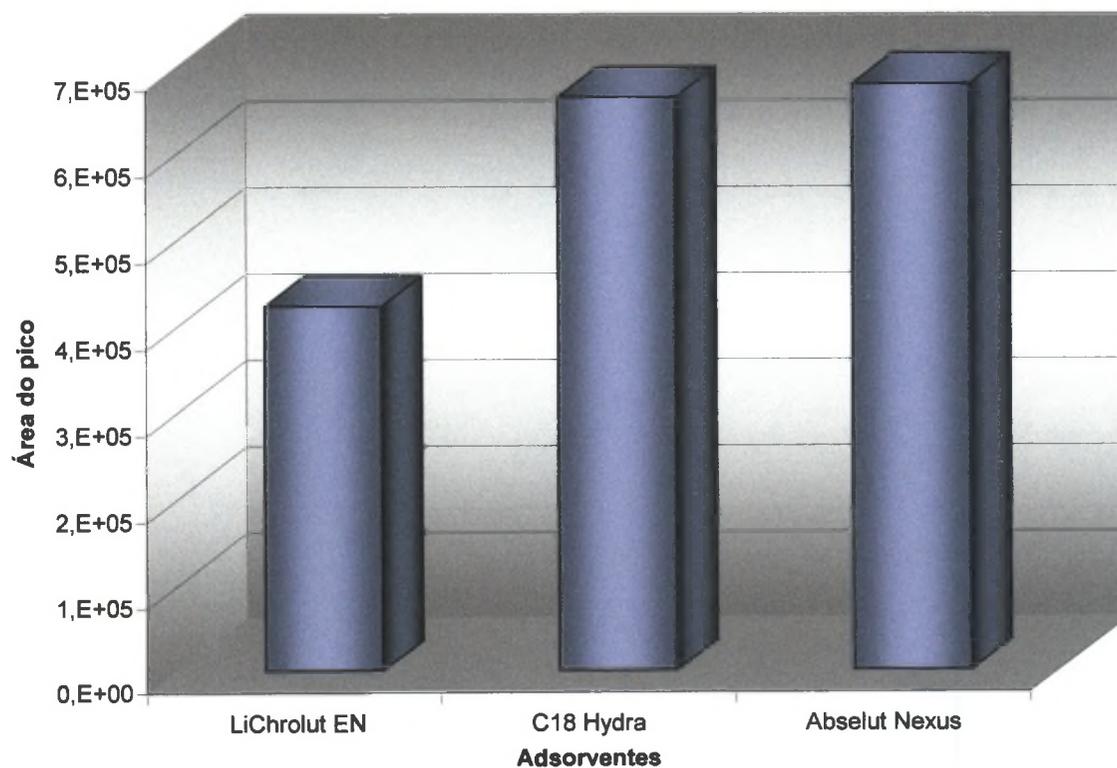


Figura 3.3 – Gráfico da comparação de três adsorventes para extração SL

Percebe-se que o *Absolut Nexus* é o melhor adsorvente para extração SL.

Os adsorventes *LiChrolut EN*, *C₁₈ Hydra* e *Absolut Nexus* foram escolhidos para realizar testes quantitativos e verificar a porcentagem de recuperação da atrazina de cada um deles.

A Figura 3.4 mostra a curva dos padrões da atrazina para o método de extração sólido-líquido e resultados preliminares de extração com *LiChrolut EN*, sendo cada ponto a média de 5 análises.

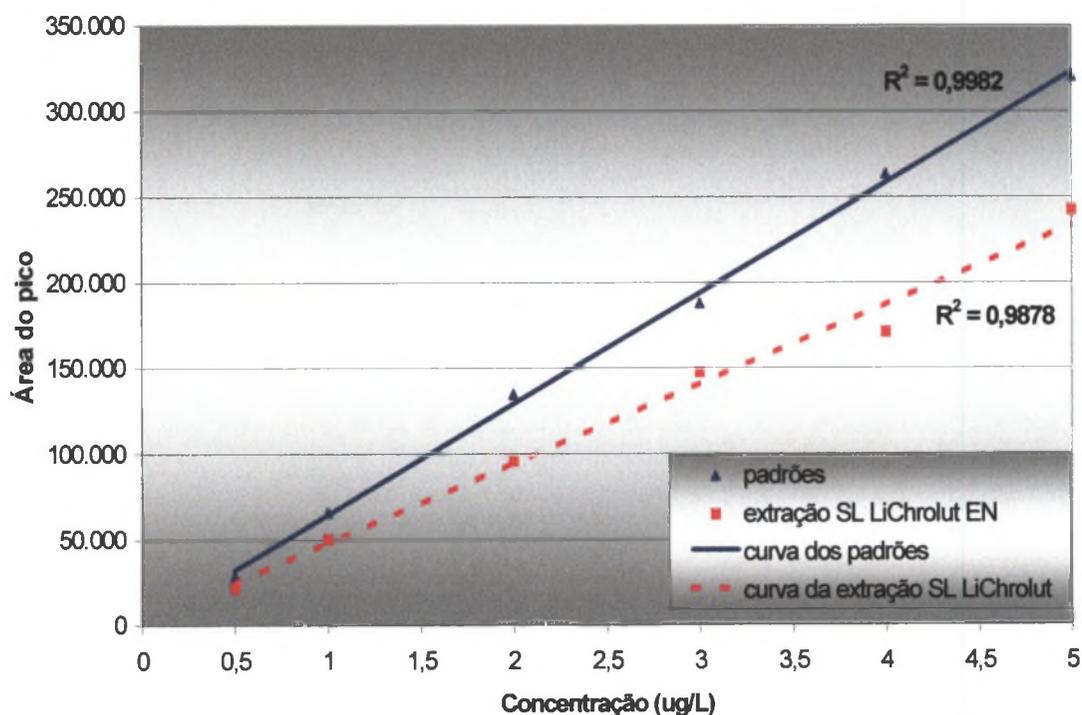


Figura 3.4 – Curva dos padrões de atrazina para extração SL e análise preliminar com *LiChrolut EN*

A recuperação média da atrazina pela extração SL com *LiChrolut EN* nos testes preliminares foi de 73,7 %, com desvio padrão de 4,5 %.

A integração das áreas no GC/MS para a curva dos padrões e para as análises preliminares foram feitas pelo método TIC – *Total Ion Current*.

As porcentagens recuperadas de atrazina nos três adsorventes escolhidos estão apresentadas na Figura 3.5, como média de 3 testes. A média de recuperação para *LiChrolut EN* foi de 54,9 % ($\delta^1 = 6,47$ %), para *C₁₈ Hydra* a média foi de 80,7 % ($\delta = 0,87$ %) e para, *Absolut Nexus*, a média foi de 88,0 % ($\delta = 0,0$ %).

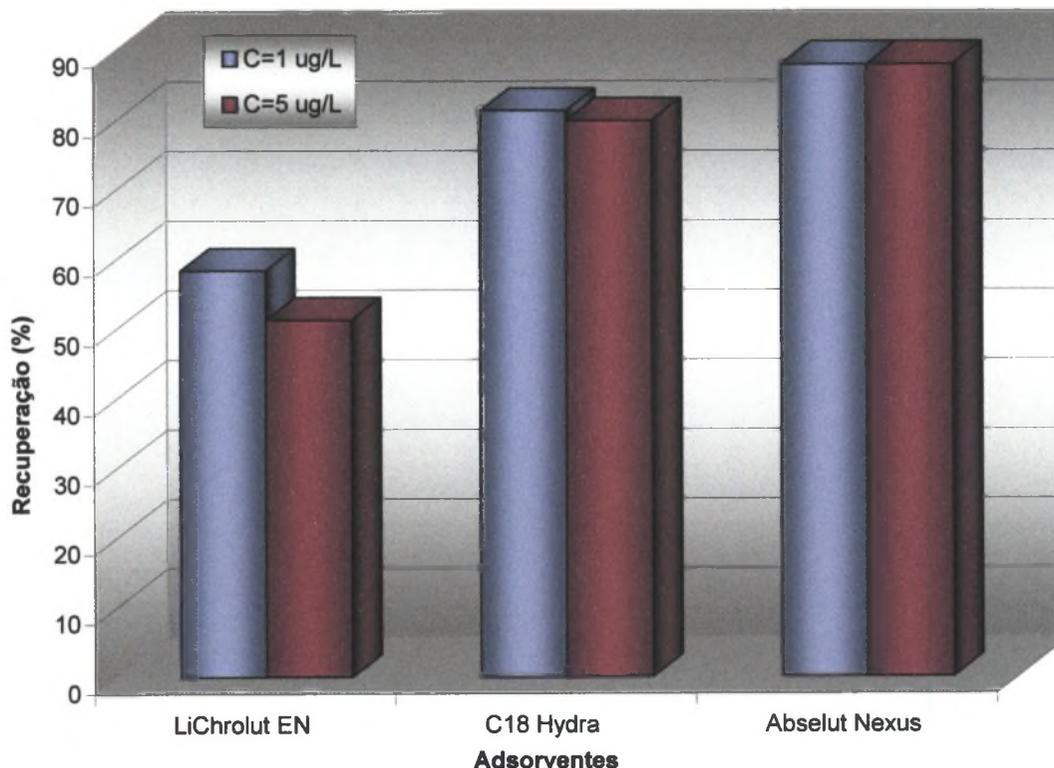


Figura 3.5 – Gráfico da recuperação de cada adsorvente para 1 $\mu\text{g/L}$ e 5 $\mu\text{g/L}$

Como já indicava o teste qualitativo, o melhor adsorvente para extração SL para atrazina é o *Absolut Nexus*.

Os resultados das análises das amostras preparadas com 100 mL, 500 mL e 1000 mL submetidas a extração SL com adsorvente *C₁₈ Hydra* estão apresentados na Figura 3.6. A quantificação dessas amostras pelo GC/MS foi feita por SIM – *Selected Ion Monitoring*. Portanto, as áreas de integração são inferiores às áreas da curva dos padrões e das análises preliminares, ilustradas na Figura 3.4.

¹ δ - desvio padrão

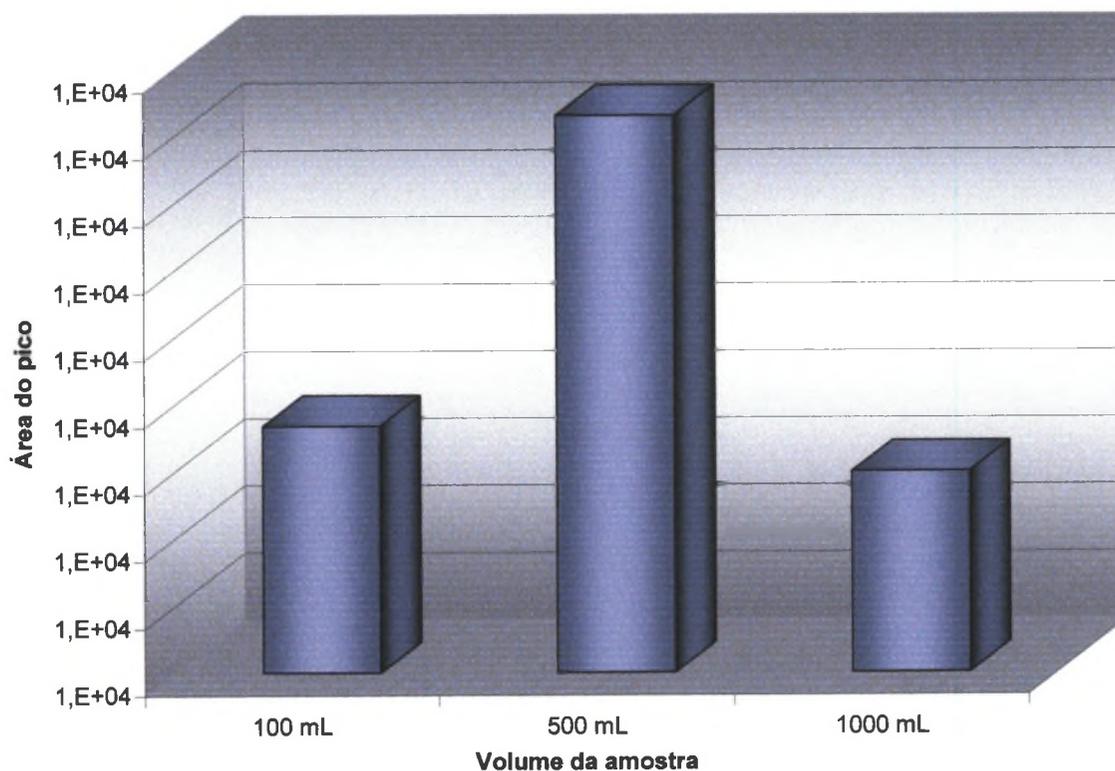


Figura 3.6 – Gráfico da comparação entre volumes de amostras

Por esses resultados, pode-se notar que o volume da amostra não tem influência significativa na recuperação da atrazina pelo adsorvente. Portanto, um volume de apenas 100 mL de amostra é suficiente para análises submetidas à extração SL, com determinação por GC/MS.

3.1.2. Glifosato

3.1.2.1. Análise por HPLC

A curva de calibração do glifosato e seu metabólito, AMPA, para HPLC estão ilustradas na Figura 3.7, abaixo. Os pontos indicam a média de três análises.

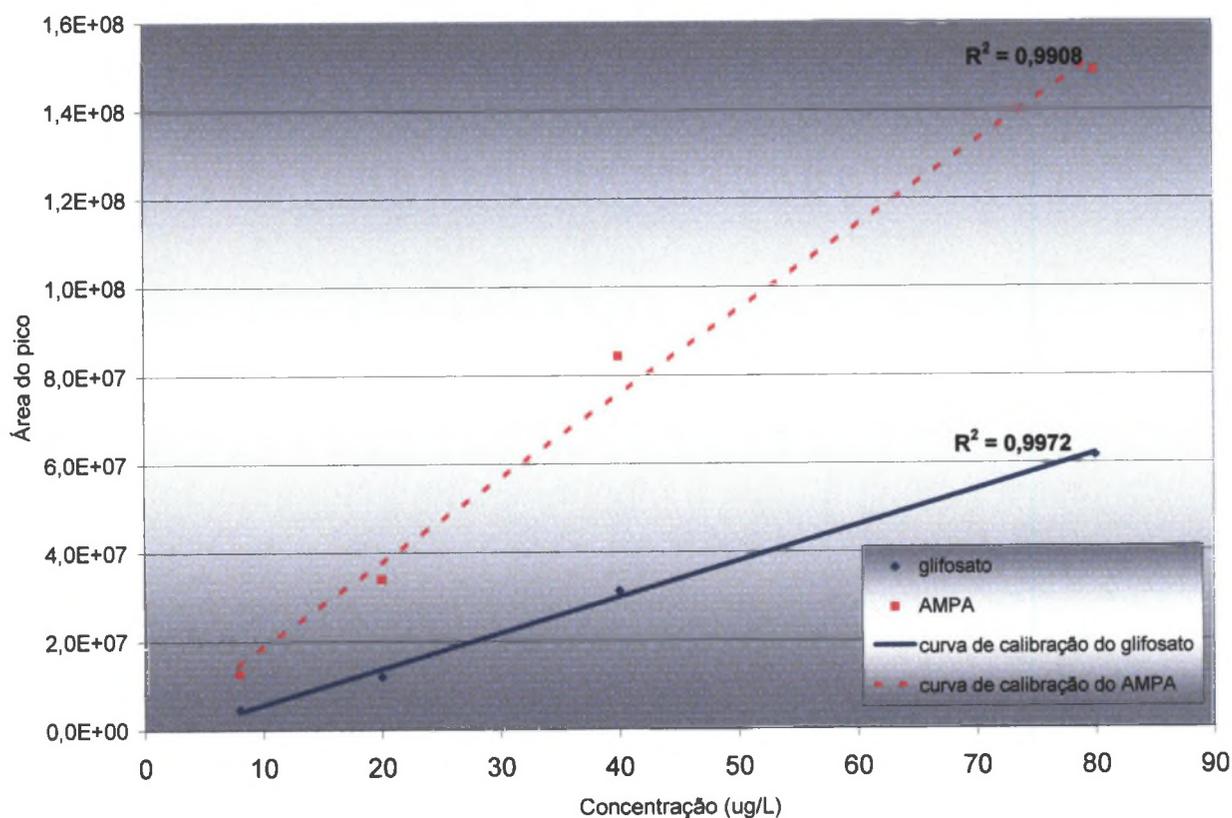


Figura 3.7 – Curva de calibração do glifosato e do seu metabólito AMPA

3.1.2.2. Análise por GC/MS

As extrações feitas para determinação do glifosato por GC/MS não obtiveram resultados satisfatórios. As extrações não foram eficientes e as determinações não foram possíveis.

3.2. Verificação da eficiência de um tratamento convencional de água para a remoção de atrazina e glifosato

3.2.1. Reservatório do Passaúna

Os resultados das quatro campanhas realizadas estão apresentados nas Tabelas 3.2 (amostras de água do reservatório) e 3.3 (amostras de água tratada), abaixo.

Tabela 3.2 – Resultados das análises de água bruta das campanhas mensais (período de agosto e dezembro de 1999)

Água bruta	Parâmetros					
	pH	turbidez (UTN)	DQO (mg/L)	sólidos totais (mg/L)	atrazina (µg/L)	glifosato (µg/L)
média	8,08	7,47	3,39	87,09	ND	ND
desvio padrão	0,46	6,14	0,65	14,37	-	-

tamanho amostral: n = 8

Tabela 3.3 – Resultados das análises de água tratada das campanhas mensais (período de agosto e dezembro de 1999)

Água tratada	Parâmetros					
	pH	turbidez (UTN)	DQO (mg/L)	sólidos totais (mg/L)	atrazina (µg/L)	glifosato (µg/L)
média	6,90	0,26	1,90	84,81	ND	ND
Desvio padrão	0,20	0,05	0,08	11,92	-	-

tamanho amostral: n = 4

Pode-se perceber que com o tratamento da água o valor de pH é reduzido em mais de uma unidade, a turbidez é quase totalmente eliminada e a DQO é quase reduzida pela metade. Porém, a quantidade de sólidos totais não difere significativamente nas águas bruta e tratada, pois no processo de tratamento são adicionados produtos químicos que deixam resíduos. Nas campanhas não foram encontrados resíduos de atrazina ou glifosato.

As Figuras 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 mostram a variação dos parâmetros analisados nas amostras de água do reservatório e de água tratada. As amostras de água tratada foram todas coletadas no laboratório da ETA Passaúna (campanhas de agosto a dezembro de 1999) e as amostras do reservatório estão descritas a seguir:

Amostra 1 – água do reservatório, coletada na captação da SANEPAR (17/08/99);

Amostra 2 – água do reservatório, coletada na captação da SANEPAR (30/09/99);

Amostra 3 – água bruta, coletada na ETA Passaúna (20/10/99);

Amostra 4 – água do reservatório, coletada na captação da SANEPAR (20/10/99);

Amostra 5 – água do reservatório, coletada no late Clube (20/10/99);

Amostra 6 – água do reservatório, coletada na margem direita (20/10/99);

Amostra 7 – água do rio Passaúna, coletada à jusante da barragem (20/10/99);

Amostra 8 – água bruta, coletada na ETA Passaúna (3/12/99).

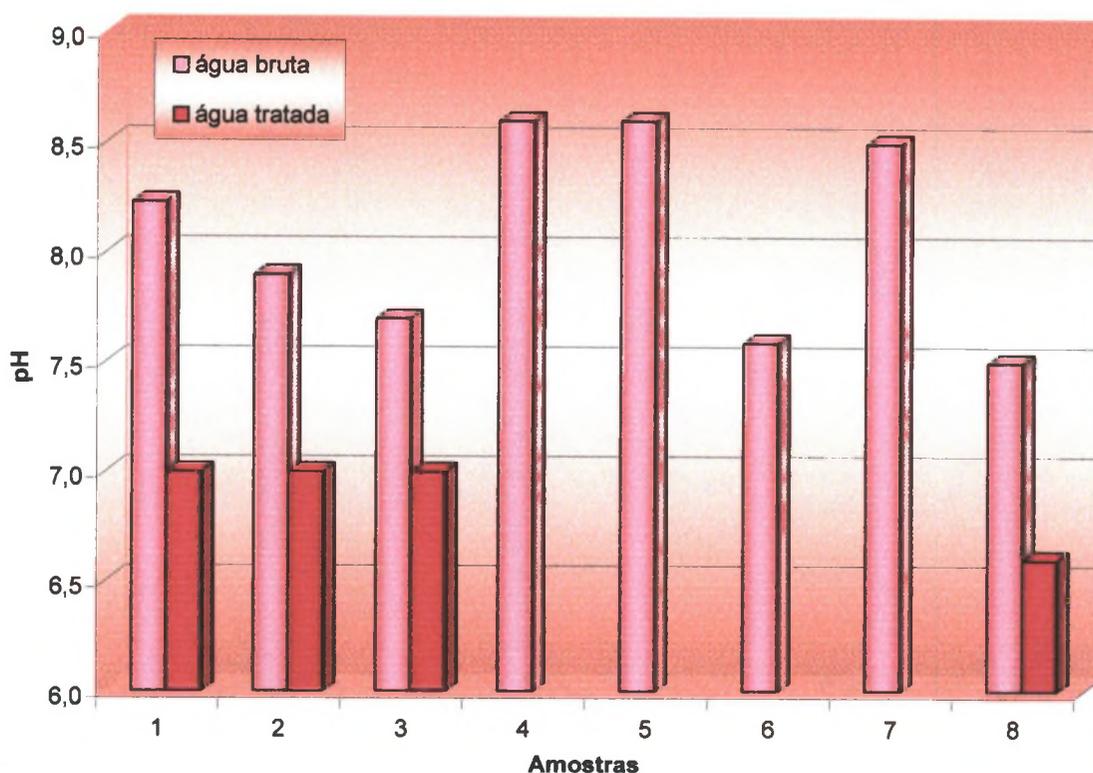


Figura 3.8 – Gráfico da variação do pH

Percebe-se um aumento do pH em quase todas as amostras da campanha do dia 20/10/99 (amostras 3, 4, 5, 6 e 7), com exceção das amostras da ETA Passaúna (amostra 3) e da margem direita do reservatório (amostra 6).

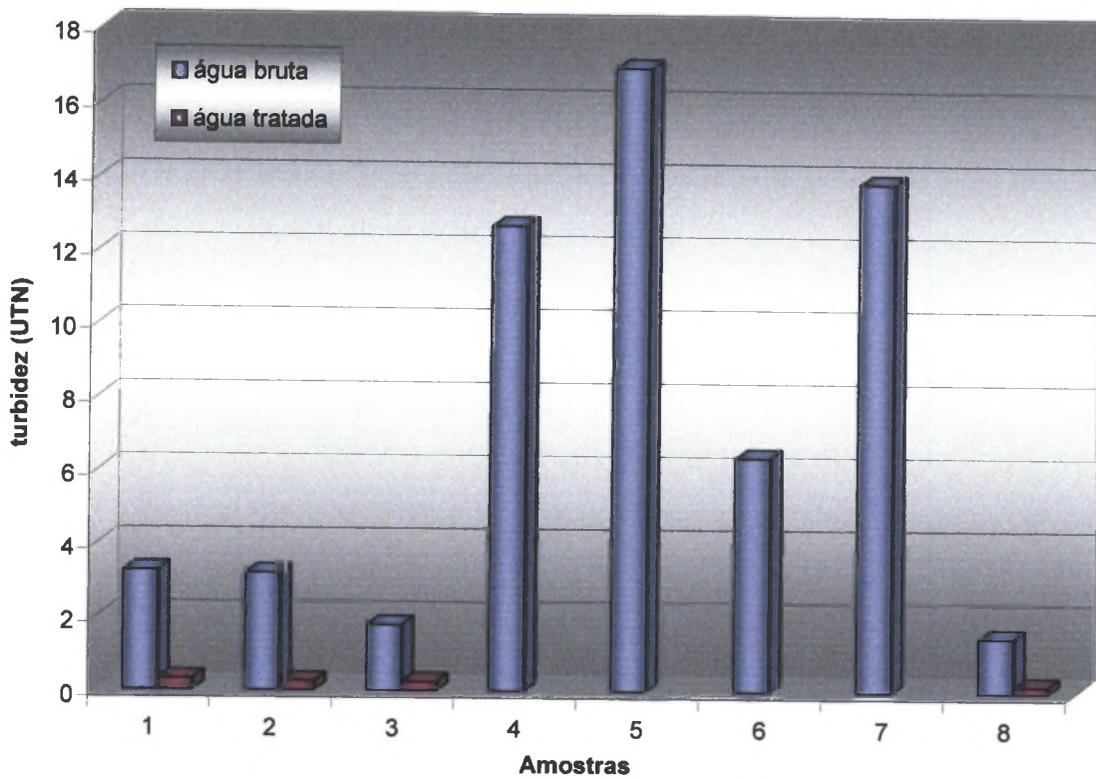


Figura 3.9 – Gráfico da variação da turbidez

Os valores de turbidez apresentam um comportamento semelhante aos valores do pH, pois existe um aumento de turbidez nas amostras do dia 20/10/99.

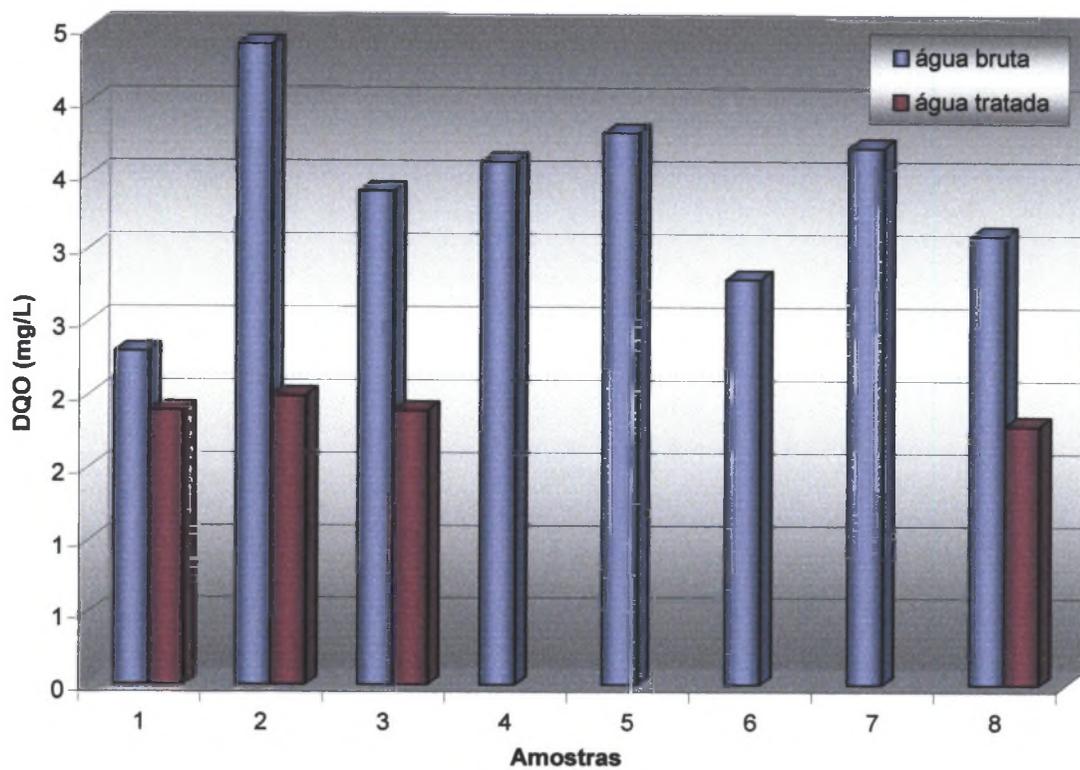


Figura 3.10 – Gráfico da variação da DQO

Os valores de DQO não indicam alguma tendência, porém a amostra do dia 30/09/99 (amostra 2 – captação na SANEPAR) é a que apresenta a maior DQO.

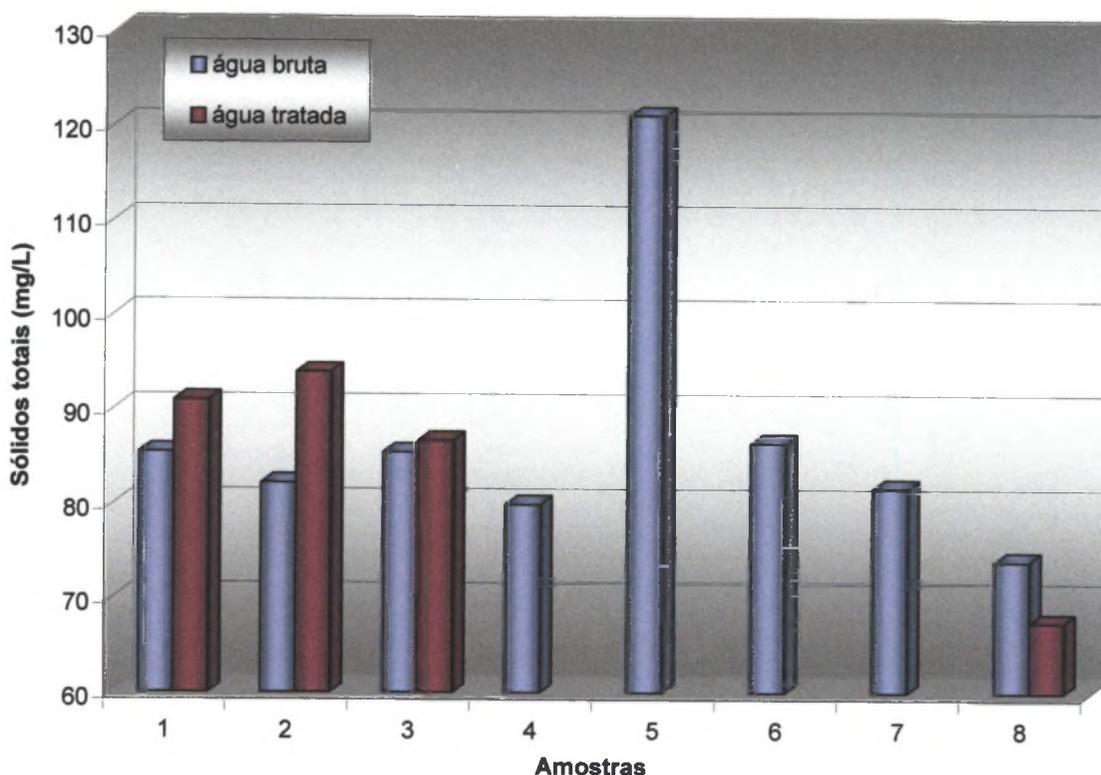


Figura 3.11 – Gráfico da variação dos sólidos totais

A análise de sólidos totais também não apresenta tendência. O maior valor é da amostra do dia 20/10/99, coletada no late Clube (amostra 5).

Para um estudo mais completo deveria ser feito um monitoramento anual em vários pontos do reservatório e em várias profundidades.

3.2.2. Estação piloto de tratamento de água

3.2.2.1. Características da estação piloto

A estação piloto tem capacidade para, aproximadamente, 60 litros de água.

A vazão máxima com que pode operar é de 4 litros por minuto. Com essa vazão, a velocidade de ascensão da água na passagem da fase de floculação para

a decantação foi de 1,4 centímetros por segundo. Essa velocidade é muito alta para que haja deposição dos flocos no fundo da estação e nas placas inclinadas. Por esse motivo, foi adotada para o estudo uma vazão de 1 L/min, o que reduziu a velocidade de ascensão da água para 3,5 milímetros por segundo. Com essa velocidade, ocorreu boa floculação e decantação.

O tempo mínimo de funcionamento da estação piloto com a vazão de 1 L/minuto é de 1 hora para que toda a água seja renovada. Assim, as coletas foram feitas após 2 horas de funcionamento.

Como na Estação de Tratamento de Água do Passaúna é utilizado como coagulante o cloreto férrico, ele também foi adotado na estação piloto. A concentração adotada para o cloreto férrico foi a mesma do *Jar Test*, ou seja, 1 % da solução utilizada na ETA Passaúna. A dosagem foi sendo ajustada até se obter uma boa floculação. Adotou-se, portanto, 1,5 mL por minuto, ou seja, 1 gota a cada 2 segundos. A potência do agitador foi de 30 rpm.

Para que se obtivessem resultados satisfatórios, o filtro da estação piloto foi lavado a cada 6 horas de utilização por retrolavagem durante 5 minutos.

A Tabela 3.4 resume os parâmetros adotados para a operação da estação piloto.

Tabela 3.4 – Parâmetros adotados para estudo com a estação piloto

Volume	Vazão	Velocidade de ascensão	Tempo para coleta	Coagulante	Concentração do coagulante	Dosagem do coagulante
60 L	1 L/ min	3,5 mm/ s	2 h	FeCl ₃	1%	1,5 mL/min

3.2.2.2. Comparação entre as estações de tratamento de água real e piloto

A comparação entre as estações de tratamento foi feita por meio de tabelas, gráficos e índices estatísticos.

A Tabela 3.5 mostra a comparação entre pH, respectivamente, entre as estações de tratamento de água real e piloto. A média foi calculada a partir de oito valores medidos.

Tabela 3.5 – Comparação dos valores de pH das amostras

	pH médio	desvio padrão
água bruta	8,4	0,22
ETA Passaúna	7,0	0,10
ETA piloto	7,0	0,30

tamanho amostral: n=8

A Figura 3.12 mostra os valores do pH da água bruta, da ETA Passaúna e da ETA piloto nas oito amostras.

Observa-se a redução do pH por meio do tratamento da água pelas estações real e piloto para valores semelhantes.

A Figura 3.13 apresenta os valores de pH da ETA Passaúna contra os valores da ETA piloto, assim como a reta de aproximação, que possui inclinação segundo ângulo de 45° com o eixo das abcissas. O valor do erro é dado pela distância dos pontos até a reta de aproximação pela seguinte fórmula:

$$\text{Erro} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2}{n-1}} \quad (4)$$

onde:

y_i – coordenada no ponto i

\bar{y}_i – coordenada da reta de aproximação no ponto i

n – número de pontos

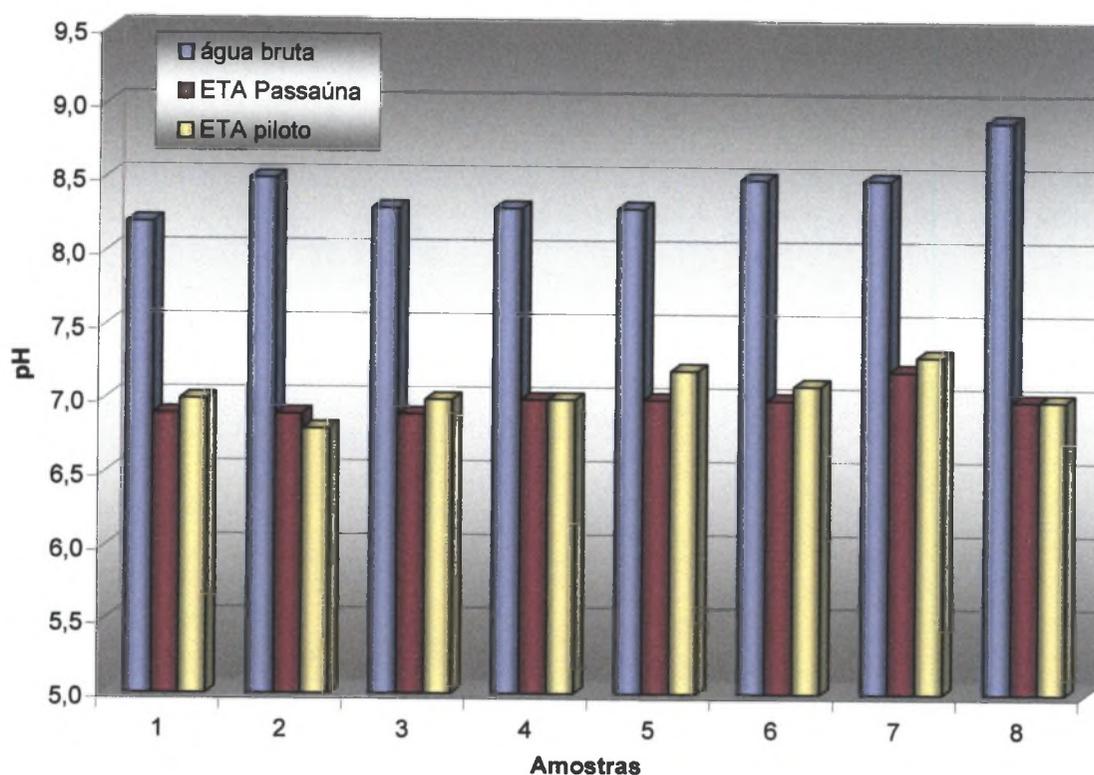


Figura 3.12 – Gráfico da comparação entre pH

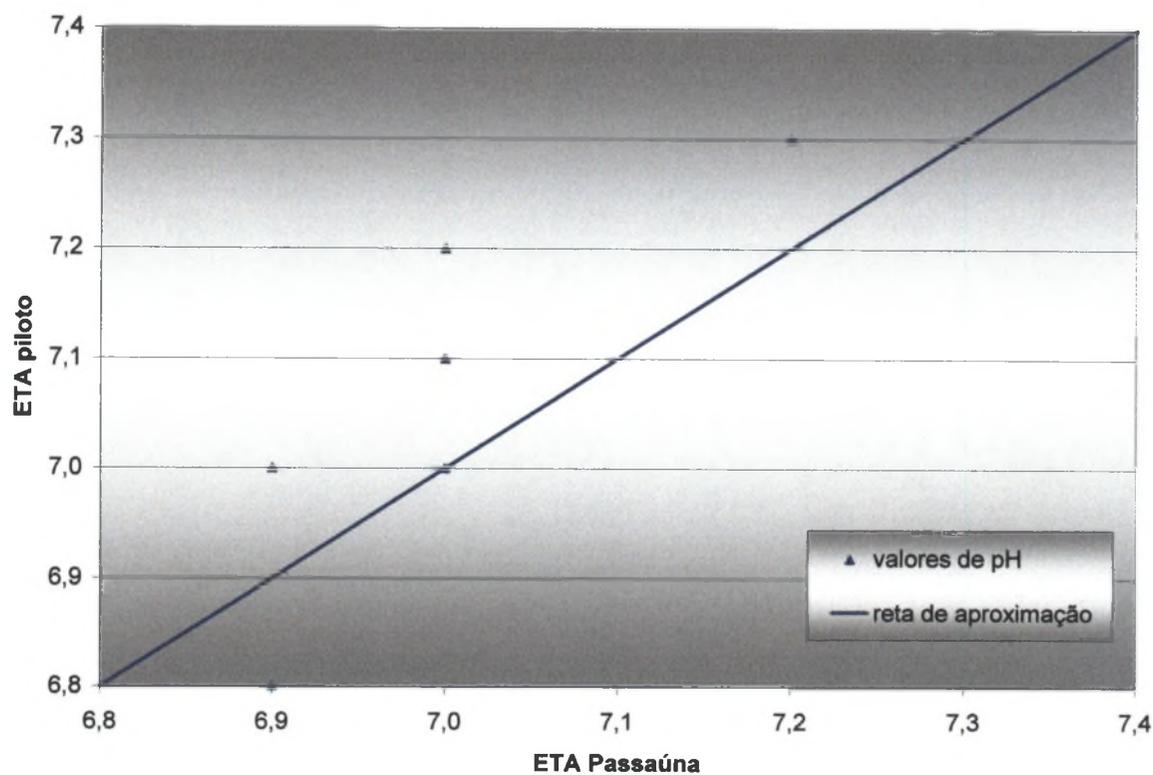


Figura 3.13 – Gráfico de correlação para os valores de pH das ETA's

O erro das análises, como mostra a Figura 3.13, é de 0,13 unidades de pH, portanto existe semelhança nos processos de tratamentos das estações.

A Tabela 3.6 apresenta a comparação para os valores de turbidez das amostras para água bruta e das estações.

Tabela 3.6 – Comparação dos valores de turbidez das amostras

	turbidez média (UNT)	desvio padrão
água bruta	4,21	1,06
ETA Passaúna	0,30	0,04
ETA piloto	0,14	0,02

tamanho amostral: n = 8

A Figura 3.14 indica os valores de turbidez para cada amostra. A Figura 3.15 mostra esses valores relacionados nas duas estações de tratamento e a reta de aproximação.

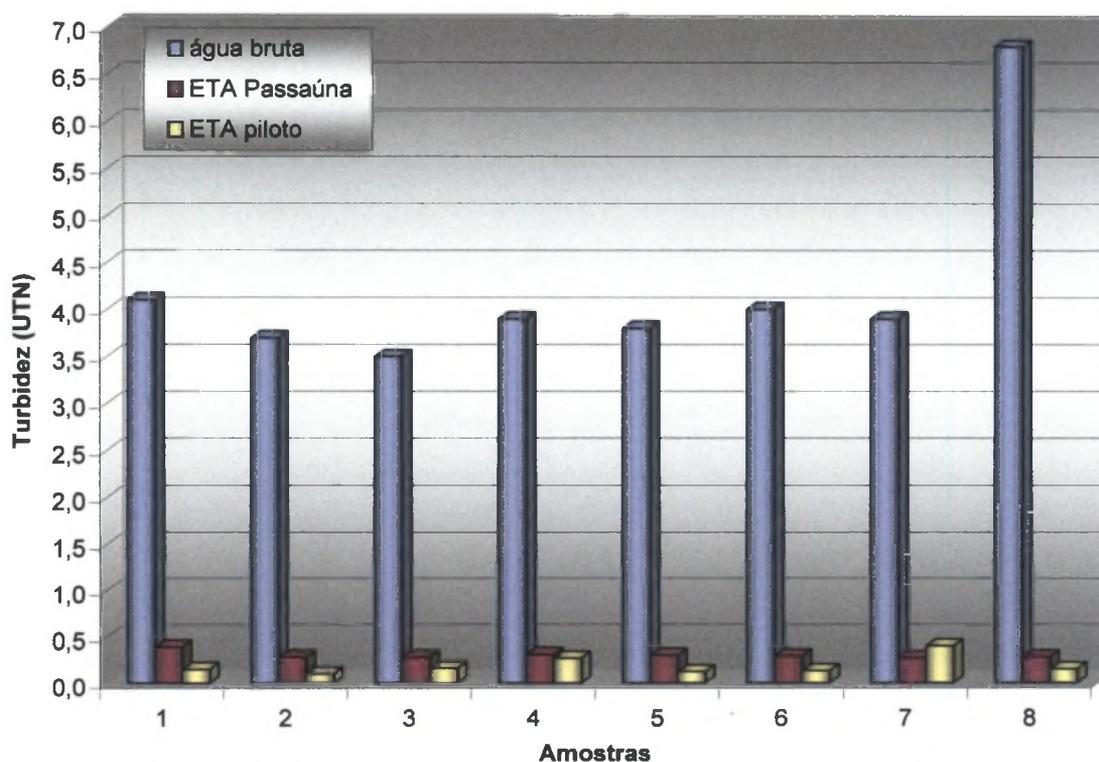


Figura 3.14 – Gráfico da comparação entre turbidez

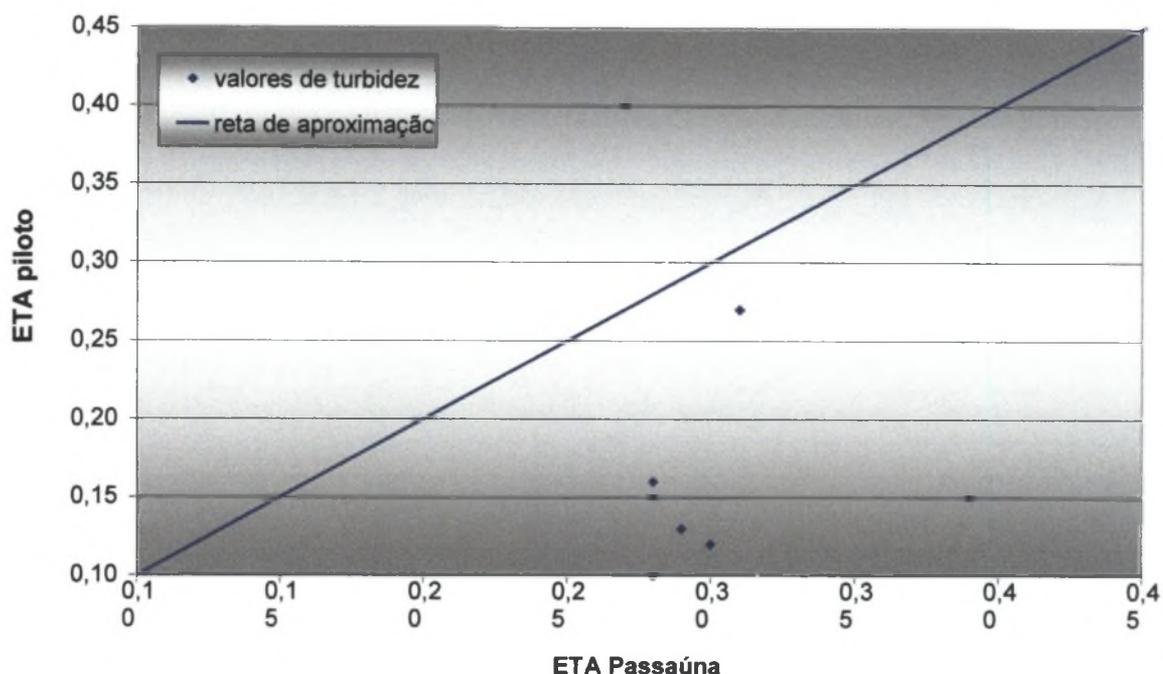


Figura 3.15 – Gráfico de correlação para os valores de turbidez das ETA's

A redução de turbidez é significativa após os processos de tratamento, conforme Figura 3.14. Na Figura 3.15 observa-se que a maioria dos pontos estão abaixo da reta de aproximação, o que sugere que a estação piloto tem um funcionamento melhor do que a ETA Passaúna, provavelmente devido à vazão da água ser menor. O erro é de 0,16 mg/L e indica que o funcionamento das estações é semelhante.

A Tabela 3.7 e a Figura 3.16 exibem os valores de comparação da DQO . A Figura 3.17 apresenta os valores de DQO da ETA Passaúna contra os valores da ETA piloto. Nota-se que a DQO é reduzida por ambas estações de tratamento.

Tabela 3.7 – Comparação dos valores de DQO das amostras

	DQO média (mg/L)	desvio padrão
água bruta	4,1	0,27
ETA Passaúna	2,1	0,30
ETA piloto	2,1	0,42

tamanho amostrai: n=8

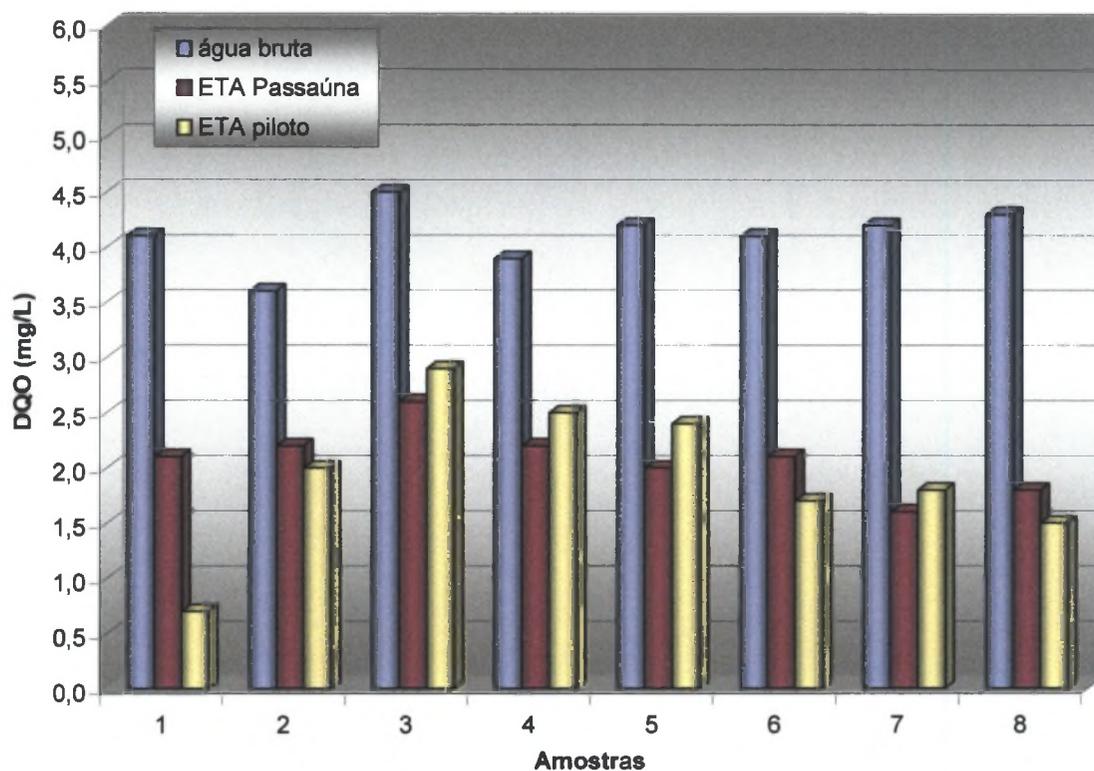


Figura 3.16 – Gráfico da comparação entre DQO

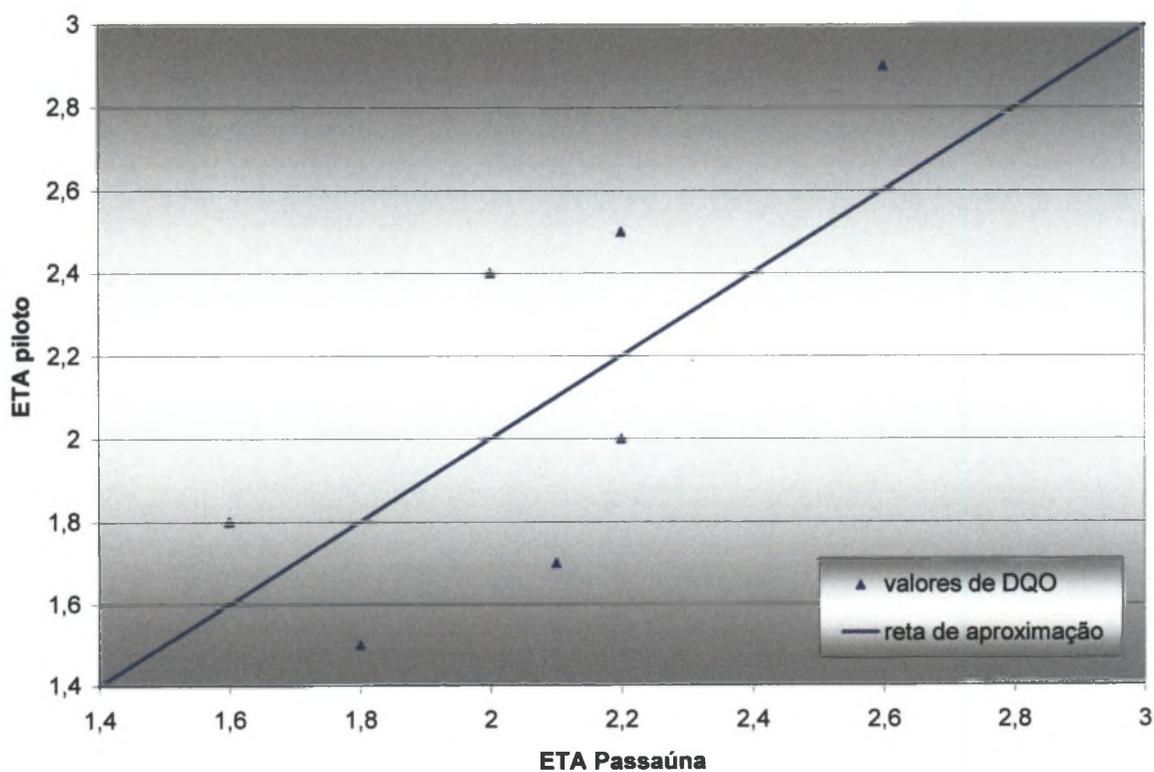


Figura 3.17 – Gráfico de correlação para os valores de DQO das ETA's

O erro para a DQO é de 0,32 mg/L e apesar desse erro ser maior do que para os valores de pH e turbidez, é aceitável para comparação dos processos de tratamento.

A Tabela 3.8 e a Figura 3.18 ilustram a comparação para a cor das amostras.

Tabela 3.8 – Comparação dos valores de cor das amostras

	cor média (unidades de cor)	Desvio padrão
água bruta	17,5	0
ETA Passaúna	2,5	0
ETA piloto	2,5	0

tamanho amostral: n=8

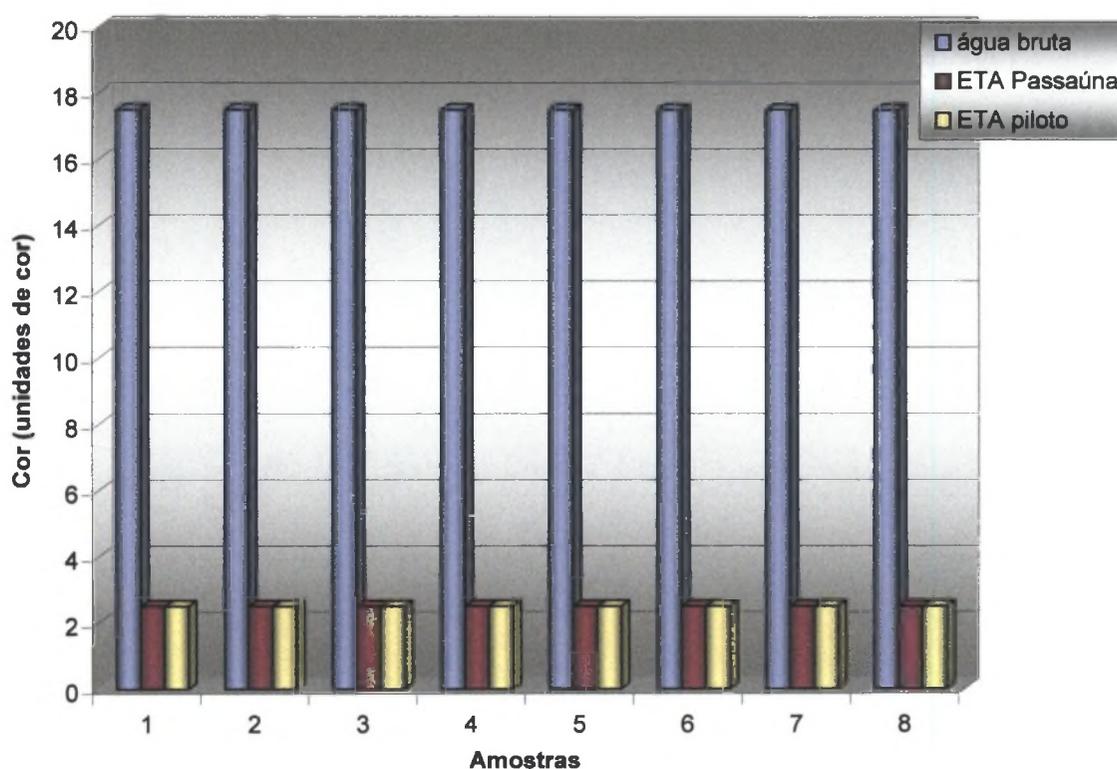


Figura 3.18 – Gráfico da comparação entre cor

Pode-se perceber que os valores de cor para a ETA Passaúna e para a ETA piloto são iguais, ou seja, ambas removem 15 unidades de cor da água bruta. Neste caso, não é necessário um gráfico de correlação.

Também foram comparadas as concentrações de ânions e cátions para a água bruta e para as águas das estações de tratamento. A Tabela 3.9 e a Figura 3.19 mostram os resultados dessas análises para ânions. Os valores indicam a média de 5 análises, e os desvios padrões foram menores que 1%.

Tabela 3.9 – Comparação das concentrações médias de ânions das amostras

	fluoreto (mg/l)	cloreto (mg/l)	brometo (mg/l)	nitrato (mg/l)	sulfato (mg/l)
Água bruta	0,07	5,1	0,03	0,18	2,1
ETA Passaúna	0,51	22,6	ND	0,06	2,3
ETA piloto	0,11	18,1	0,03	0,03	2,8

tamanho amostral: n=5

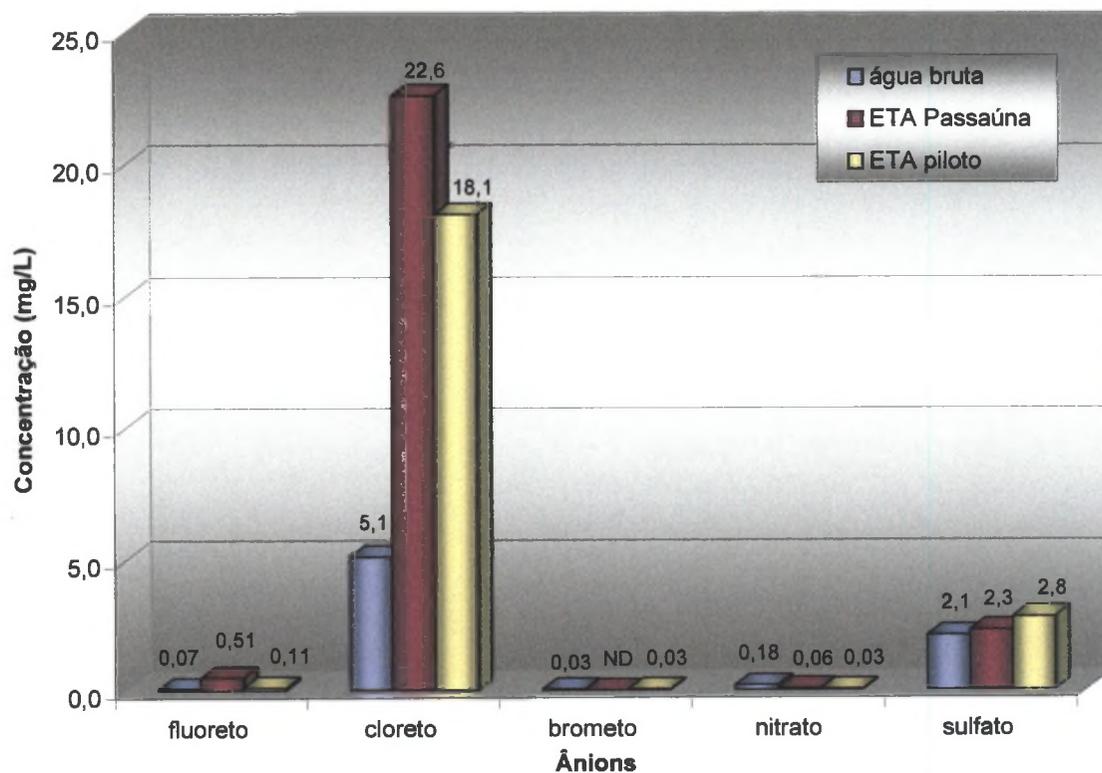


Figura 3.19 – Gráfico da comparação dos ânions

A Tabela 3.10 e a Figura 3.20 apresentam os resultados das análises para os cátions. Os valores também são a média de 5 análises, e os desvios padrões foram menores que 1%.

Tabela 3.10 – Comparação das concentrações médias de cátions das amostras

	sódio (mg/l)	amônio (mg/l)	Potássio (mg/l)	magnésio (mg/l)	cálcio (mg/l)
Água bruta	5,4	0,09	2,2	5,7	11,7
ETA Passaúna	5,3	0,05	2,2	5,5	11,7
ETA piloto	5,3	ND	2,2	5,5	11,7

tamanho amostral: n=5

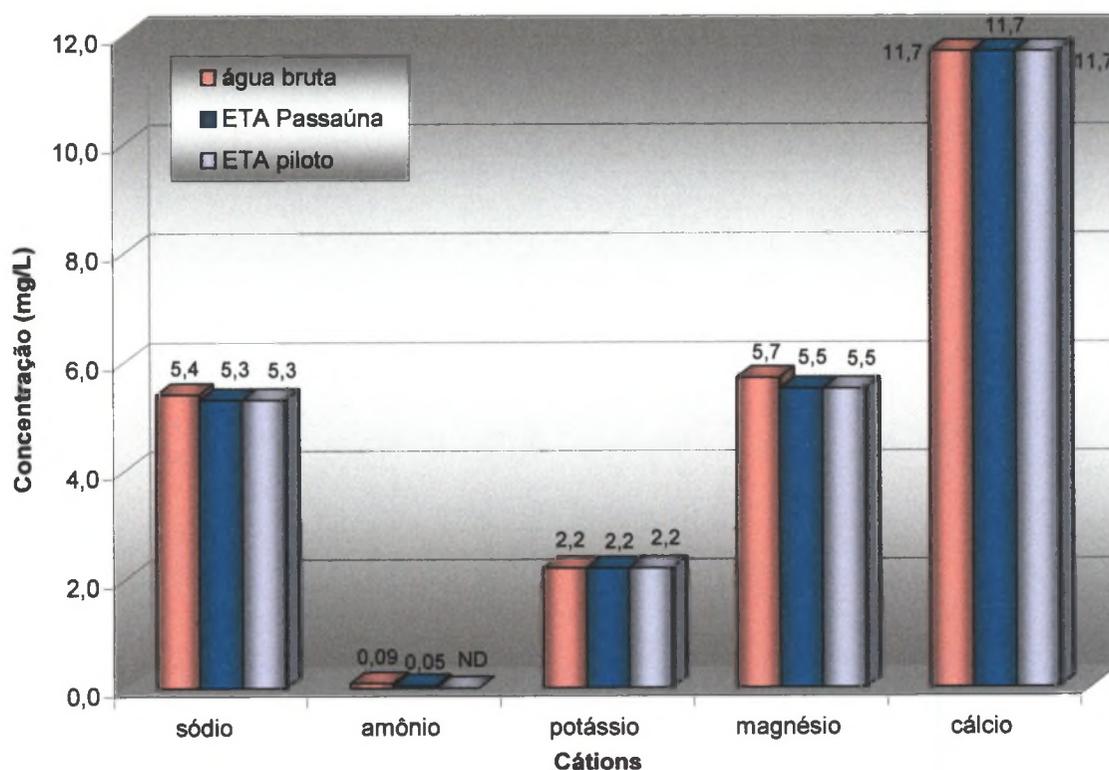


Figura 3.20 – Gráfico da comparação dos cátions

Nota-se que existem diferenças nas concentrações de ânions entre as águas bruta e tratada, porém não há diferenças significativas nas concentrações de

cátions. Percebe-se, ainda, que os valores dos íons na ETA Passaúna são semelhantes aos da ETA piloto.

Com os resultados da comparação dos valores de pH, turbidez, DQO, cor e íons entre as estações real e piloto pode-se dizer que o tratamento realizado pela estação piloto é semelhante ao tratamento feito pela estação real.

3.2.2.3. Eficiência do tratamento de água convencional para a remoção de atrazina

Foram coletadas 3 amostras em cada ponto da estação piloto (ver Figura 2.19). A Tabela 3.11 apresenta as concentrações médias de atrazina nas fases do tratamento pela estação piloto e o percentual de remoção do pesticida. O desvio padrão desses pontos não ultrapassou 0,5 %.

As concentrações teóricas escolhidas foram de 0,5 a 2 $\mu\text{g/L}$ e as concentrações reais variaram de 0,31 a 1,58 $\mu\text{g/L}$ (ver P₂). O ponto P₁, água bruta, é considerado 'branco' (sem contaminação), e o ponto P₂, com adição da atrazina, é considerado 'padrão' (concentração inicial).

Tabela 3.11 – Remoção de atrazina pelo tratamento convencional com a ETA piloto

Concentração teórica ($\mu\text{g/L}$)	Concentração ($\mu\text{g/L}$)					Remoção (%)
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	
0,5	ND	0,31	0,22	0,22	0,29	7,53
1,0	0,11	0,93	0,62	0,56	0,53	42,5
2,0	0,23	1,58	1,10	0,59	0,60	62,0

tamanho amostral: n = 3

Percebe-se que a remoção da atrazina é muito pequena para baixa concentração. Para a maior concentração, próxima de $1,6 \mu\text{g/L}$ (em P_2), a remoção é mais eficiente. Porém, as concentração remanescentes não podem ser consideradas nulas, uma vez que a atrazina possui efeitos de bioacumulação.

Nota-se também que a maior parcela de remoção ocorre na fase de floculação/decantação (pontos P_3 e P_4).

Outro fato para discussão é o aparecimento de atrazina na água bruta (P_1). Essas concentrações, todavia, não ocorreram nas campanhas realizadas no reservatório do Passaúna no período de agosto a dezembro de 1999, período com maior utilização do herbicida, de acordo com a Figura 1.4.

Como as simulações com a estação piloto ocorreram no período de junho a julho de 2000, existem possibilidades para explicar tal fato:

- a) o ano de 1999 apresentou menor índice pluviométrico do que o ano de 2000, conseqüentemente, a mobilidade do herbicida pode ter sido maior, pois está diretamente relacionada com a intensidade e a duração da chuva, e a taxa de escoamento superficial;
- b) existência de um tempo mínimo entre a aplicação, o transporte e a ocorrência do herbicida nos corpos de água, o que pode explicar o aparecimento da atrazina numa época de pouca utilização.

As Figuras 3.21, 3.22 e 3.23 mostram a variação da concentração de atrazina nas fases do tratamento pela estação piloto nas três simulações.

Nesses gráficos é apresentado o desenho esquemático da estação piloto com os pontos de coleta para que sua identificação seja mais fácil.

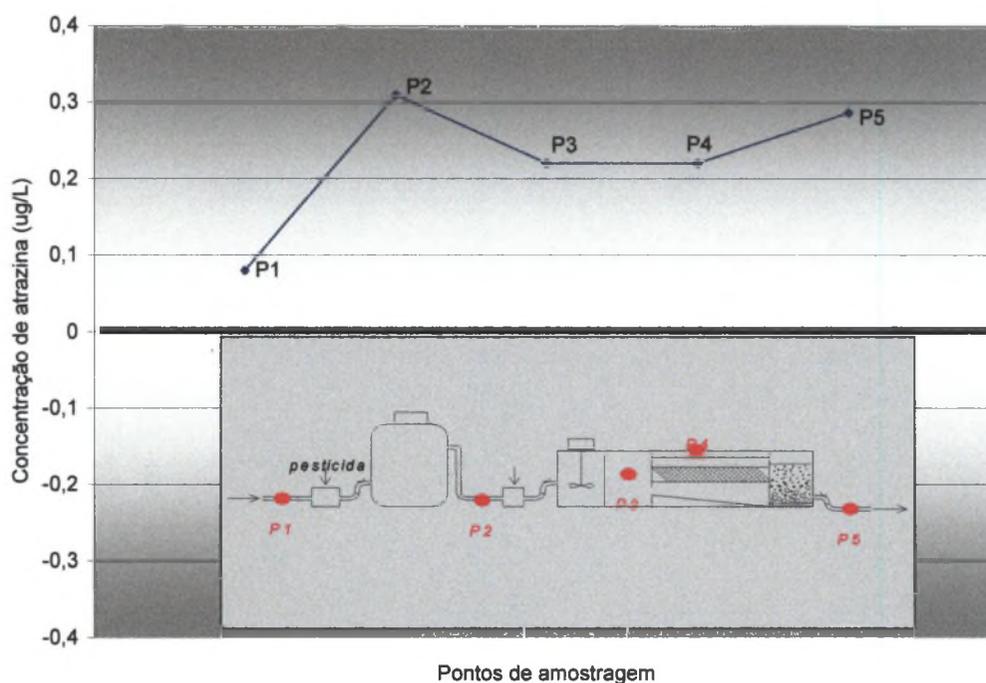


Figura 3.21 – Gráfico da simulação com concentração teórica de $0,5 \mu\text{g/L}$

Percebe-se, na Figura 3.21, que a atrazina teve um pequeno aumento de concentração após a etapa de filtração. Entretanto, não se pode considerar como um aumento efetivo, pois, por se tratar de baixa concentração, a diferença dos valores faz parte do erro do método analítico.

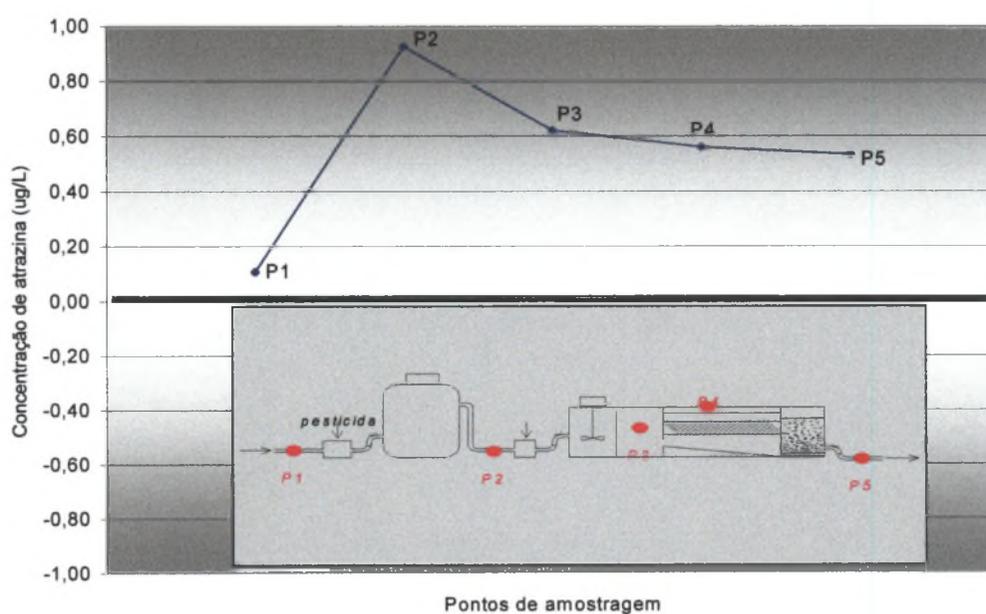


Figura 3.22 – Gráfico da simulação com concentração teórica de $1,0 \mu\text{g/L}$

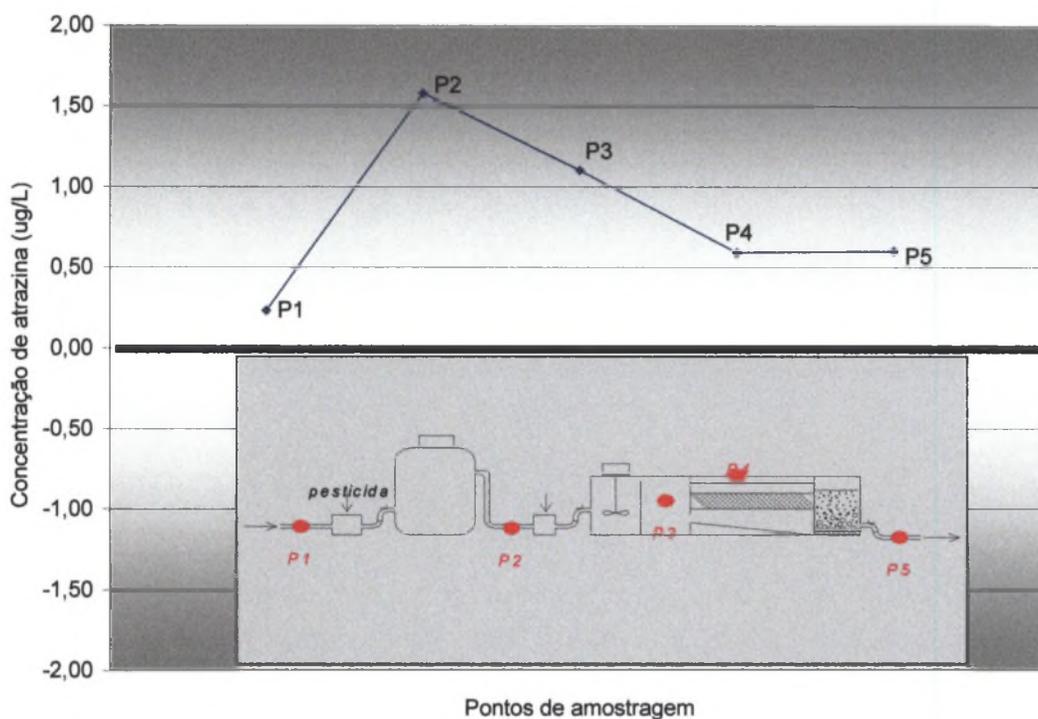


Figura 3.23 – Gráfico da simulação com concentração teórica de 2,0 µg/L

As Figuras 3.22 e 3.23 já mostram a redução da concentração da atrazina nas fases do tratamento.

3.2.2.4. Eficiência do tratamento de água convencional para a remoção de glifosato

Os experimentos realizados com glifosato na estação piloto não foram satisfatórios, pois os resíduos do pesticida não foram detectados nas amostras.

Vários fatores podem ter interferido nesses resultados: a) preparação do padrão; b) coleta das amostras; c) armazenamento das amostras; d) contaminação da coluna utilizada no HPLC.

3.3. Materiais estudados para remoção de atrazina e glifosato da água potável

3.3.1. Carvão ativado em pó

Na Tabela 3.12 e na Figura 3.24 estão apresentadas as concentrações dos pesticidas nas fases do tratamento com a utilização da solução de carvão ativado em pó.

Tabela 3.12 – Remoção de atrazina pelo tratamento com carvão ativado em pó

Concentração teórica ($\mu\text{g/L}$)	Concentração ($\mu\text{g/L}$)					Remoção (%)
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	
0,5	0,10	0,44	0,34	0,34	0,30	31,8

tamanho amostral: n = 2

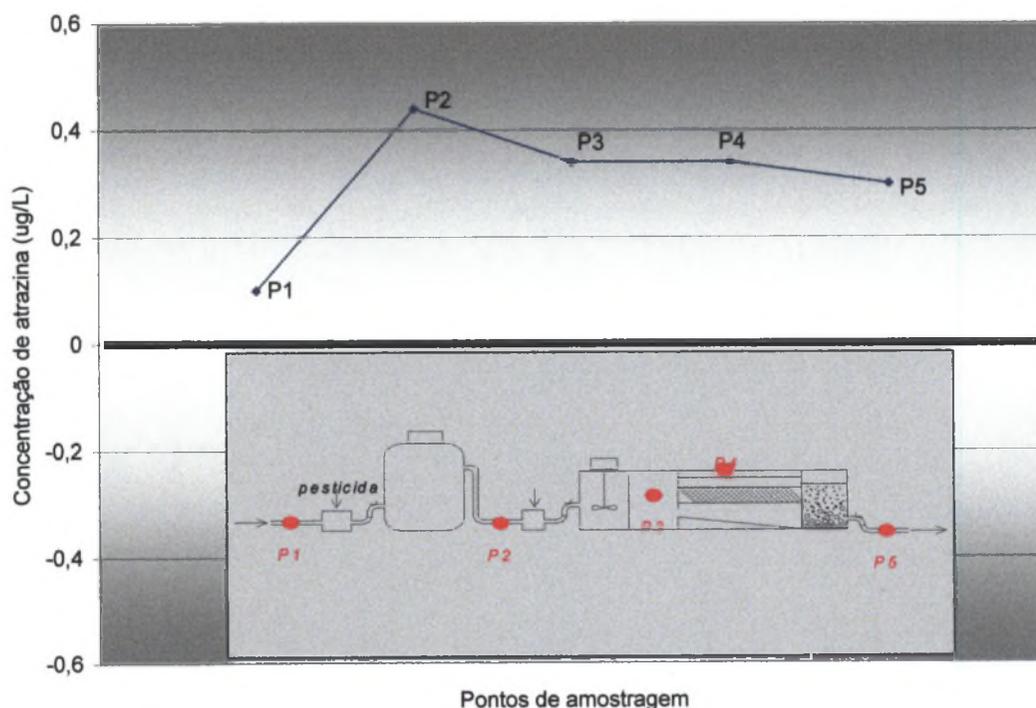


Figura 3.24 – Gráfico da simulação com utilização de CAP

Com o filtro de CAP, houve uma maior remoção da atrazina para concentração de 0,5 $\mu\text{g/L}$ (31,8%) em relação à remoção apenas pelo tratamento

convencional (7,53 %); porém, essa remoção é pequena se considerar que ainda restou 0,3 $\mu\text{g/L}$ na água.

3.3.2. Espuma de poliuretano

A porcentagem de remoção da atrazina pela espuma de poliuretano utilizada como filtro especial se encontra na Tabela 3.13, assim como as concentrações do pesticida em cada fase do tratamento pela estação piloto.

Tabela 3.13 – Remoção de atrazina pelo filtro de espuma de poliuretano

Concentração inicial ($\mu\text{g/L}$)	Concentração final ($\mu\text{g/L}$)						Remoção (%)
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	
2,0	ND	1,81	1,79	1,21	0,83	0,80	55,8

tamanho amostral: n = 1

A Figura 3.25 ilustra as concentrações do pesticida em cada fase do tratamento com filtro de espuma de poliuretano.

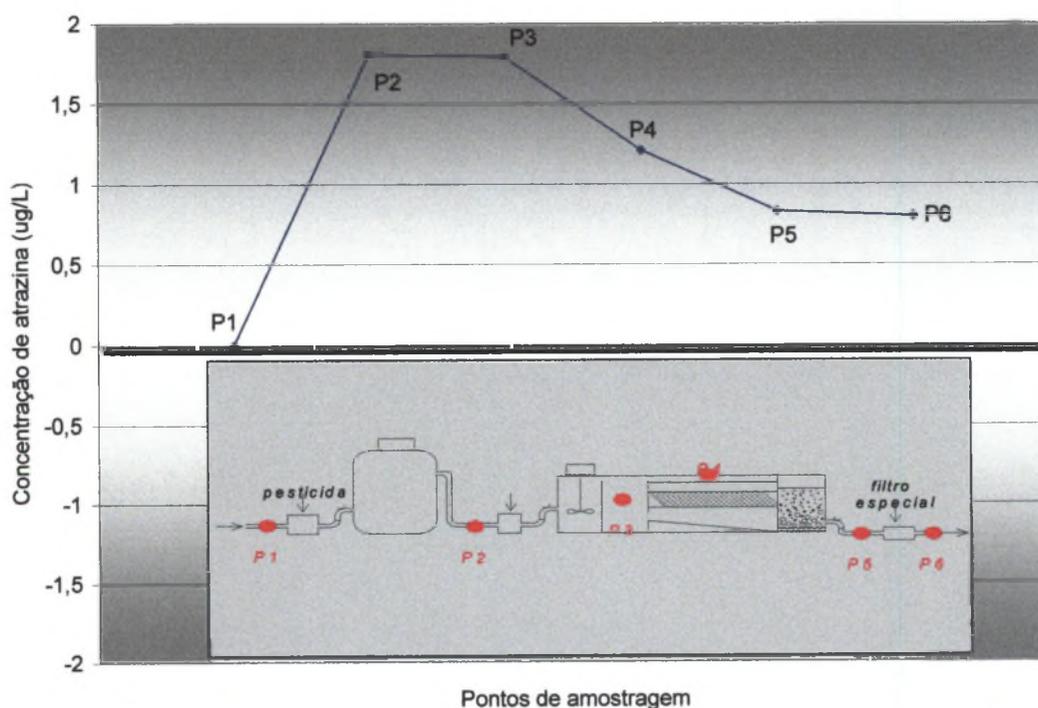


Figura 3.25 – Gráfico da simulação com filtração em espuma de poliuretano

Nota-se que a remoção da atrazina pela espuma de poliuretano não foi eficiente. A redução na concentração da atrazina aconteceu após a decantação e a filtração pela areia, e apenas uma parcela insignificante foi removida após a filtração pela espuma. Portanto, a remoção de 55,8% é atribuída ao tratamento convencional.

Não foram encontrados resíduos de atrazina na espuma submetida à extração com solvente.

3.3.3. Carvão ativado granular

As Tabelas 3.14 e 3.15 apresentam os resultados dos experimentos feitos com o filtro especial de CAG para as concentrações iniciais de 1,0 e 5,0 $\mu\text{g/L}$.

*Tabela 3.14 – Remoção de atrazina pelo filtro de carvão ativado granular
(concentração inicial 1,0 $\mu\text{g/L}$)*

Filtração	Concentração ($\mu\text{g/L}$)	Remoção (%)
depois de 1L	-	-
depois de 3L	0,14	86,0
depois de 5L	0,04	96,0
Média	0,09	91,0
Desvio padrão (%)	0,1	7,1

tamanho amostral: n=1

*Tabela 3.15 – Remoção de atrazina pelo filtro de carvão ativado granular
(concentração inicial 5,0 $\mu\text{g/L}$)*

Filtração	Concentração ($\mu\text{g/L}$)	Remoção (%)
depois de 1L	0,55	89,0
depois de 3L	0,88	82,4
depois de 5L	0,51	89,8
Média	0,65	87,1
Desvio padrão (%)	0,2	4,1

tamanho amostral: n=1

Observa-se que a remoção do pesticida pelo carvão ativado granular é maior que a remoção pelo carvão ativado em pó (média de remoção = 89,1%)

A concentração encontrada na camada superior da coluna de carvão ativado granular foi de apenas 0,16 µg/L. Esse resultado mostra que a extração da atrazina não foi eficiente com o solvente utilizado e também indica a forte adsorção que ocorre entre o carvão e a atrazina.

3.4. Comparação entre as legislações

3.4.1. Legislação nacional

Por meio da revisão feita na legislação nacional sobre agrotóxicos, pôde-se perceber que não estão sendo cumpridos alguns itens e que outros já estão obsoletos.

Dos 21 componentes orgânicos que afetam a saúde, relacionados na Tabela I do Padrão de Potabilidade, anexo à Portaria nº 36/90, nove estão proibidos de ser comercializados, usados e distribuídos desde 1985 e 1986.

Nenhum dos princípios ativos mais utilizados em agrotóxicos no Paraná tem o monitoramento previsto pela Portaria nº 36/90. Uma consequência direta disso é que a SANEPAR não analisa princípios ativos na água para abastecimento.

Felizmente, existe um projeto para atualização da Portaria nº 36/90. Assim, uma versão mais completa do padrão de potabilidade da água deverá entrar em vigor no começo de 2001.

De acordo com § 6º, do Art. 3º, da Lei nº 7.802/89; do inciso I, do Art. 22, do Decreto nº 98.816/90; e da alínea b, do parágrafo único, do Art. 2º, da Portaria IBAMA 139/94 são proibidos os registros de produtos para os quais o país não

disponha de métodos de desativação de seus componentes; e pela Portaria IBAMA nº 84/96, o método de descontaminação do solo e da água e a descrição do método de desativação do agrotóxico devem constar na bula do produto. Porém, os fabricantes dos principais agrotóxicos utilizados no Paraná à base de atrazina e glifosato não apresentam esses dados.

As informações de proteção ao meio ambiente aparecem em todos os rótulos e nas bulas dos agrotóxicos estudados, segundo a alínea a, do inciso II, do Art. 38 e Art. 41, do Decreto nº 98.816/90. Entretanto, esses dados contradizem o § 6º, do Art. 3º, da Lei 7.802/89, pois a maioria dos produtos é classificada como muito perigosa e altamente persistente ao meio ambiente.

No Decreto nº 3.876/84, é prevista amostragem de água para determinação analítica de resíduos de agrotóxicos pela Secretaria de Estado Interior, porém, não indica a frequência ou a situação em que a amostragem deve ser feita.

3.4.2. Legislação internacional

As legislações internacionais, principalmente a dos Estados Unidos da América e a da Comunidade Comum Européia, são mais atuais que a legislação nacional em termos de níveis de tolerância para pesticidas.

No Brasil, assim como nos E.U.A, os níveis foram definidos individualmente para cada pesticida, baseados em dados toxicológicos, porém, como já dito, esses pesticidas estão proibidos. Já na Europa, foi fixado apenas um valor para pesticidas individuais e um valor para pesticidas totais, sem levar em conta as características particulares. Todavia, a vantagem de limites baixos fez com que a Europa desenvolvesse métodos analíticos mais sensíveis, além de cuidar melhor da saúde de sua população.

4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Deste estudo pode-se tirar algumas conclusões importantes.

A respeito da metodologia de coleta, extração e análise dos herbicidas conclui-se que:

1. Os métodos de coleta, extração e análise de atrazina por HPLC ou GC/MS são confiáveis. Ambos apresentaram bom desempenho. Para a extração LL, a média de recuperação foi de 82,9 %. Para a extração SL, o melhor adsorvente foi o *Absolut Nexus*, com recuperação de 88,0 %, seguido do *C₁₈ Hydra*, com 80,7 %. O adsorvente *LiChrolut EN* apresentou uma recuperação média de apenas 54,9 %, não sendo recomendável para extração para análises de atrazina.

2. Os métodos de preparação de amostras para determinação de glifosato se mostraram ineficientes para análise por GC/MS. O método de análise de glifosato por HPLC, com reação pós-coluna é eficiente, porém podem ocorrer várias interferências como, por exemplo, métodos de amostragem, de preservação, de armazenamento, contaminação da coluna cromatográfica, degradação dos reagentes etc. Portanto, para determinações de glifosato, o tempo entre a coleta e a análise deve ser o menor possível.

Com relação às simulações na estação piloto, pode-se concluir que:

3. A estação piloto pode ser utilizada para trabalhos técnicos de simulação do processo de tratamento de água. Suas características, porém, devem ser avaliadas sempre que for iniciado um novo estudo.

As conclusões sobre a eficiência de um tratamento convencional de água são:

4. O tratamento de água convencional não é eficiente para remover atrazina da água potável. As simulações apresentaram uma remoção média de 7,53 % para baixas concentrações e 62,0 % para concentrações próximas de 2,0 µg/L.

Alguns materiais foram estudados para a remoção de atrazina e glifosato da água potável. Esses estudos têm como conclusões:

5. A dispersão de carvão ativado em pó nas fases do tratamento não foi eficiente para a remoção de atrazina da água, apresentando uma redução de apenas 31,8 %. Sua utilização é indicada apenas para remoção de sabor e odor.

6. O filtro de poliuretano não foi eficiente para a remoção de atrazina da água, pois apresentou uma redução de 55,8 % da concentração inicial, valor atribuído ao tratamento convencional.

7. O filtro de carvão ativado granular foi extremamente eficiente para a adsorção de atrazina da água tratada para abastecimento doméstico. Sua média de remoção foi de 89,1 %.

8. O adsorvente *Absolut Nexus* seria excelente para remoção de atrazina, porém, por se tratar de um material cromatográfico, recente e de alta tecnologia, seu custo é totalmente inviável.

Quanto à legislação, conclui-se que:

9. A Portaria nº 36/90 está obsoleta com relação ao monitoramento de ingredientes ativos dos produtos agrotóxicos. A maioria dos princípios ativos, definidos como indicadores, está proibida de ser comercializada no Brasil. Essa Portaria está sendo revista e uma versão mais atualizada deve entrar em vigor no começo do ano 2001. Nesse novo padrão de potabilidade da água serão fixados valores limites para os ingredientes ativos mais comuns no Brasil, inclusive para a atrazina e para o glifosato.

10. Os principais agrotóxicos utilizados no Paraná à base de atrazina e glifosato não apresentam na bula informações sobre métodos de descontaminação de solo e água e métodos de desativação das moléculas do princípio ativo. Além disso, os produtos classificados como perigosos e persistentes ao meio ambiente devem ser reavaliados pelo órgão federal competente.

As recomendações para trabalhos futuros são as seguintes:

1. Estudar a possibilidade de se utilizar uma camada de carvão ativado granular nos filtros das Estações de Tratamento de Água que se localizam em áreas agrícolas;

2. Relacionar parâmetros físico-químicos com a concentração de pesticidas na água do reservatório do Passaúna, como por exemplo, turbidez, sólidos totais e matéria orgânica;

3. Verificar a influência da textura e conteúdo de matéria orgânica do solo nos processos de transporte e adsorção do glifosato;

4. Analisar pesticidas nos sedimentos do reservatório do Passaúna;

5. Realizar um balanço de massa de pesticidas no reservatório do Passaúna, englobando as variáveis físico-químicas da água, as características do solo e as análises de sedimento para verificar se a qualidade da água à jusante da barragem sofre influência do reservatório;

6. Desenvolver um modelo computacional para a bacia do Passaúna, levando em consideração parâmetros importantes dos pesticidas no meio ambiente (solo, água e ar);

7. Estudar o comportamento do glifosato na estação piloto em concentrações na ordem de 500 µg/L;

8. Estudar outros pesticidas na estação piloto para verificar seu comportamento durante o processo de tratamento de água;

9. Estudar outros materiais como filtros para a remoção de pesticidas da água potável em uma ETA;

10. Estudar a possibilidade de se utilizar filtros caseiros com materiais especiais para remoção de pesticidas da água potável.

REFERÊNCIAS

- ABNT. 1989a. **NB – 592**: “Projeto de Estação de Tratamento de Água para Abastecimento Público”. Rio de Janeiro: ABNT.
- _____. 1989b. **Referências bibliográficas**. NBR 6023. Rio de Janeiro: ABNT.
- ALBERTI, Sandra M.; PRATES, José E.; PEREIRA, Máriam T. et al. 2000. “Caracterização química da deposição úmida associada a processos de transporte atmosféricos na região da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR”. In: **SBPN Scientific Journal**. Curitiba, v. 4, supl. 1, p. 146.
- ALEMANHA. 1991. **Die Trinkwasserverordnung**. Berlim: Erich Schmidt Verlag.
- ANDREI Editora (org.). 1993. **Compêndio de defensivos agrícolas**. 4 ed. São Paulo: Andrei. 448 p.
- APHA, AWWA & WEF (ed.). 1995. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19^a ed. Washington: APHA, AWWA, WEF.
- ATLAS. 1998. **Nova lei de crimes ambientais**. Manuais de Legislação Atlas. v. 49. São Paulo.
- AZEVEDO NETTO, J. M. de. (coord.). 1987. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. 3^a ed. v. 2. São Paulo: CETESB/ASCETESB.
- AZEVEDO NETTO, José M. de., BOTELHO, Manoel H. C. 1991. **Manual de saneamento de cidades e edificações**. São Paulo: Pini.

- BARCELÓ, D. 1993. "Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water". In: ***Journal of Chromatography***. n. 643, p. 117-143.
- BERG, P.; HAGMEYER, G.; GIMBEL, R. 1997. "Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration". In: ***Desalination***, v. 113, p. 205-208.
- BOLETIM informativo da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Jun./2000. ***Herbicidas ameaçam águas subterrâneas***. Curitiba, n. 103, p. 6-7.
- BRANCO, Samuel M. 1987. ***Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária***. CETESB, São Paulo.
- BRASIL. 1985a. Portaria nº 329, de 2 de setembro de 1985. ***Diário Oficial da União***, Brasília, 3 de setembro de 1985.
- _____. 1985b. Portaria nº 95, de 21 de novembro de 1985. ***Diário Oficial da União***, Brasília, 22 de novembro de 1985.
- _____. 1986a. Portaria nº 22, de 4 de junho de 1986. ***Diário Oficial da União***, Brasília, 9 de junho de 1986.
- _____. 1986b. CONAMA. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelece a seguinte classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. ***Diário Oficial da União***. Brasília, 30 de julho de 1986.
- _____. 1990. Ministério da Saúde. Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. ***Diário Oficial da União***. Brasília, 23 de janeiro de 1990.

- BUBAVARI, Susan (ed.). 1996. *The Merck index*. 20th ed. New Jersey: Merck Research Laboratories.
- COATS, Joel R. 1993. *What happens to degradable pesticides?*, American Chemical Society.
- COATS, Joel R., SOMASUNDARAM, L. 1991. *Pesticides and the future*, Ver. Pestic. Toxicol., n. 1, p. 23.
- DI BERNARDO, Luiz. 1993a. *Métodos e técnicas de tratamento*. v. I. Rio de Janeiro: ABES.
- _____. 1993b. *Métodos e técnicas de tratamento*. v. II. Rio de Janeiro: ABES.
- DORTMUNDER Energie und Wasser. 1999. Wasserqualität. *Chemisch-bakteriologische trinkwasseranalyse*. Dortmund.
- EDITEL. 1999/2000. *Aqui*: lista de endereços, compras e serviços. Curitiba. 395 p.
- EMBRAPA, 1981. *Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná*. Curitiba: EMBRAPA: IAPAR: SUDESUL. Mapa em escala 1:600.000; lat/long 22304830.
- EWG. 1997. "Contamination in widespread". In: *Tough to swallow*: how pesticides companies profit from poisoning America's tap water. www.ewg.org/pub/home/reports/toughtoswallow/contam.html. 12 ago.
- FERREIRA, Andréia C., ANDREOLI, Cleverson V. 1998. "Levantamento quantitativo de agrotóxicos como base para a definição de indicadores de monitoramento de impacto ambiental na água". In: *VIII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*.

- FIELDING, M. 1991. *Pesticides in ground and drinking water*. Water Pollution Report, 27, Commission of the European Communities.
- GEANKOPLIS, Christie J. 1993. *Transport process and unit operations*. 3^a ed. New Jersey: Prentice Hall. 921 p.
- GOLTERMAN, H. L., CLYMO, R. S., OHNSTAD, M. A. M. 1978. *Methods for physical & chemical analysis of fresh waters*. 2^a ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- GUENZI, W. D. (ed.). 1974. *Pesticides in soil and water*. Madison: Soil Science Society of America. 562 p.
- HAITH, Douglas A.; MILLS, W. B. et al. 1985. *Water quality assessment*. Athen: U.S. EPA.
- HO, W. S. W.; KAMALESH, K. S. (ed.). 1992. *Membrane handbook*. New York: Chapman & Hall. 954 p.
- HOFMAN, J. A. M. H. et al. 1997. "Removal of pesticides and other micropollutants with cellulose-acetate, polyamida and ultra-low pressure reverse osmosis membranes". In: *Desalination*, v. 113, p. 209-214.
- HORNSBY, Arthur G.; DON WAUCHOPE, R.; HERNER; Albert E. 1996. *Pesticide properties in the environment*. New York: Springer. 206 p.
- HOWELL, John A. 1997. *Membrane separation processes I*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Notas de aula.

- HUMPHREY, Jimmy L.; KELLER, George E. 1997. ***Separation process technology***. New York: McGraw-Hill. 409 p.
- INFU, LEI & WRc. (ed.). 2000. ***Co-operative agreements in agriculture as an instrument to improve the economic and ecological efficiency on the European Union water policy***. Research project for the EU Commission – DG XII. Dortmund: University of Dortmund.
- LEONARD, R. A. 1990. "Movement of pesticides into surface waters". In: ***Pesticides in the environment***. Madison: Science Society of America.
- LERCH, Robert N. et al. 1995. ***Hydroxylated atrazine degradation products in a small Missouri stream***. ACS Symposium Series 630. Washington, D.C.: American Chemical Society.
- MAASFELD, Wolfgang; KETTRUP, Antonius. 1980. "The behavior of Methabenzthiazuron and Metribuzin during slow sand filtration (semi-technical pilot plant) for obtaining drinking water". In: ***Sonderdruck aus Vom Wasser***, n. 55, p. 121-130.
- MACHADO, Antônio S. 2000. ***Entrevista concedida pelo coordenador do Sistema Passaúna***. Curitiba, 2 out.
- MANNING, Michael. 1998. ***Determination of glyphosate and AMPA in water by Gas Chromatography with Mass-Selective Detection***. Monsanto Company. Glyphosate and AMPA analysis in water Symposium, St. Louis, 9 e 10 set.
- MÜLLER, Stephan R. et al. 1997. "Atrazine and its primary metabolites in Swiss lakes". In: ***Environmental Science & Technology***, v. 31, n. 7, p. 2104 – 2113.

- NASCIMENTO, Ednei Bueno do. 1995. **Formas de impacto ambiental da agricultura nos mananciais de R.M.C.** Versão preliminar do estudo interno realizado pela EMATER – PR. Curitiba.
- NEWMAN, Alan. 1995. "Would less frequent pesticides monitoring be better?" In: **Environmental Science & Technology**. v. 29, n. 2.
- OLIVEIRA, Mário L. de. 2000. **Entrevista concedida pelo engenheiro da Estação de Tratamento de Água do Tarumã.** Curitiba, 11 out.
- PARANÁ. 1984. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente – SUREHMA. **Impacto dos pesticidas no meio ambiente.** Curitiba.
- _____. 1990. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente – SUREHMA. **Alguns aspectos da caracterização ambiental da bacia do rio Passaúna.** Relatório Técnico do PIAB. Curitiba.
- _____. 1992a. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente – SUREHMA. **Estudo do assoreamento do reservatório do Passaúna.** Relatório Técnico do PIAB. Curitiba.
- _____. 1992b. Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente – SUREHMA. **Monitoramento da qualidade das águas do rio Passaúna, reservatório e principais afluentes no período de março/90 a abril/92.** Relatório Técnico do PIAB. Curitiba.
- _____. 1995. Governo do Estado. **APA estadual do Passaúna: Zoneamento Ecológico-Econômico.** Curitiba.

_____. 1997. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos e Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental – SUDERHSA. **Qualidade das águas interiores do Estado do Paraná**. Curitiba.

_____. 1998a. Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. **Levantamento trimestral de agrotóxicos**. Núcleo Regional de Curitiba, Curitiba. janeiro – dezembro.

_____. 1998b. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Atlas de recursos hídricos do Estado do Paraná**. Curitiba.

PORTO, Rubem La Laina (org.). 1991. **Hidrologia ambiental**. Coleção ABRH de Recursos Hídricos, v. 3. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. de A. 1991. **Tratamento de água**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda. 332 p.

RWW-Zentrallabor. 1999. **Trinkwasseranalyse 1999**. Mülheim.

SANTOS, Antonio Raimundo dos. 1998. **Metodologia da construção do conhecimento científico**. Curitiba.

SCHIMIDT, Karlheinz. 1977. "Behavior os special pollutants in slow sand filters used in artificial recharge of groundwater". In: **XVIIth Congress of the International Association for Hydraulic Research**. Baden-Baden.

SEAB. 1997. Departamento de Fiscalização. **Coletânea da legislação estadual e federal de agrotóxicos**. Curitiba. 215 p.

SKARK, Christian et al. 1998. "The occurrence of glyphosate in surface water". In: *International Journal of Environment Analytic Chemistry*, n. 70, p. 93-104, Malaysia: Overseas Publishers Association.

SOMASUNDARAM, L., COATS, Joel R. 1991. *Pesticides transformation products: fate and significance in the environment*. ACS Symposium Series 459. Washington, D.C.: American Chemical Society.

SUPELCO. 1998. *Polyurethane foam as na effective adsorvent for pesticides in air (GC analysis)*. Note 103. Bellefonte: Supelco.

THIBODEAUX, L. J. 1996. *Environmental chemodynamics*. 2^a ed., New York: Wiley-Interscience.

U. S. EPA. 1991. *Drinking water health advisory*. Pesticides. Chelsea: Lewis Publishers. 819 p.

_____. 1999. "Table 1: Phorate ecological Incidents". In: *Organophosphate pesticides: documents for Phorate*. www.epa.gov/pesticides/op/phorate.htm. 14 set.

U. S. GS. 1999. "The quality of our nation's waters". In: *Pesticides in U.S. water*. www.igc.org/panna/panups. 15 set.

U.S. AID, EPA & FDA. 1997. *Manual para treinamento para laboratorio de pesticidas*. Washington, D.C. : U.S. AID.

UFPR. 1996. Biblioteca Central. "Referências bibliográficas". In: *Normas para apresentação de trabalhos*. v. 6. 6^a ed. Curitiba: Ed. da UFPR.

VDI nachrichten. jan/1998. ***Pestizide im grundwasser.*** n. 5. Düsseldorf: VDI-Publishingfirm.

_____. feb/1998. ***Pestizide auf dem Acker schaden viel und nutzen wenig.*** n. 6.

WR. jan/1998. ***Pflanzengifte belasten das Grundwasser.*** n. 9. Essen: Westfälischer-Zeitschriften.

YOKOMIZO, Y., 1988. ***Curso sobre resíduos de pesticidas.*** ITAL, Campinas.