

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS PELA
LAVAGEM DE AERONAVES AGRÍCOLAS E PELO
DESCARTE DAS APLICAÇÕES AÉREAS DE
AGROTÓXICOS.**

TESE DE DOUTORADO

RICARDO DOURADO FURTADO

Porto Alegre – RS

2012

TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS PELA LAVAGEM DE AERONAVES AGRÍCOLAS E PELO DESCARTE DAS APLICAÇÕES AÉREAS DE AGROTÓXICOS.

por

Ricardo Dourado Furtado

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito para obtenção do título de Doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio João de Luca

Porto Alegre, RS, Brasil

2012

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
Aprova a Tese de Doutorado

**TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS PELA LAVAGEM DE
AERONAVES AGRÍCOLAS E PELO DESCARTE DAS APLICAÇÕES
AÉREAS DE AGROTÓXICOS.**

elaborada por
Ricardo Dourado Furtado

como requisito para obtenção do grau de
Doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Sérgio João de Luca
Presidente/orientador

Prof. Dr. Luiz Olinto Montegia

Prof. Dr. Luciano Gebler

Prof. Dr. Marcos Gregório Ramos Hernandez

Porto Alegre, 31 de Julho de 2012

As pessoas importantíssimas em minha caminhada:

Meus Amores Cláudia e Natália

Meus pais, Jair e Sirley

Meu Orientador Sérgio João de Luca

A todos que me ajudaram neste projeto

Dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

A DEUS por iluminar meu caminho e me dar a saúde que preciso.

Em muito especial à Claudia, minha “Pequena”, dedico e agradeço, “Obrigado pelo eterno apoio, pela luz, obrigado pela paciência, obrigado por todo amor em todos os momentos de minha vida”.

A minha filha Natália, pelo exemplo de dedicação aos seus sonhos e projetos.

A meu Orientador, Prof. Dr. Sérgio João de Luca, pela orientação, pela amizade e principalmente pela paciência.

Aos meus pais, Jair e Sirley, pelo exemplo de vida, e de como vivê-la com nobreza.

Aos meus irmãos, Rogério e Mônica.

Ao IPH/UFRGS pelo curso que foi ministrado.

Aos colegas e amigos Eng^o Agr^o André Guilherme Mardegam e Econ. Antônio Ives de Almeida do DMAA/DIEL/SDC/MAPA, pela amizade, pelo apoio e pela garra em buscar um mundo melhor.

Ao chefe e colega FFA Mauro Marques Ruggiro, pela compreensão

Ao Ministério da Agricultura pelo apoio e pela visão de futuro.

Ao colega FFA Luis Carlos Schorn.

Ao meu amigo Marcos Hernandez, por acreditar em um sonho.

Sinceros agradecimento a Fabio e sua equipe da OZengenharia sem seu apoio e fornecimento de equipamentos este trabalho seria impossível.

A BASF S.A. que gentilmente forneceu os defensivos empregados nesta pesquisa.

Aos Cmtes. Fernando da Ibicuí Aviação Agrícola, Ledo Rosa da Rosariense Aviação Agrícola e Edson da SAPA pela prontidão e disponibilidade que acompanharam e ajudaram na coleta de dados.

Ao Cmte Marcos Scatagna, e sua equipe da Sucesso Aviação Agrícola pelo empréstimo de sua base e seus equipamentos onde foi gerado o trabalho de campo.

A todos aqueles que me acompanham, muito obrigado por tudo, pois em todas as vitórias vocês tiveram papel decisivo.

Ofereço:

;

A todos os amigos não citados.

Muito Obrigado!

*“No mar, no mar, no mar, no mar,
Eh! pôr no mar, ao vento, às vagas,
A minha vida!
Salgar de espuma arremessada pelos ventos
Meu paladar das grandes viagens.
Fustigar de água chicoteante as carnes da minha aventura,
Repassar de frios oceânicos os ossos da minha existência,
Flagelar, cortar, engelhar de ventos, de espumas, de sóis,
Meu ser ciclônico e atlântico,
Meus nervos postos como enxárcias,
Lira nas mãos dos ventos!. “(...)*

(Ode Marítima, Fernando Pessoa)

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento Ambiental
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS PELA LAVAGEM DE AERONAVES AGRÍCOLAS E DO DESCARTE DAS APLICAÇÕES AÉREAS DE AGROTÓXICOS.

AUTOR: RICARDO DOURADO FURTADO
ORIENTADOR: Prof. Dr. SÉRGIO JOÃO DE LUCA

Local e Data da Defesa: Porto Alegre, 31 de Julho de 2012 .

Esta tese tem como objetivo analisar a eficiência de um sistema de tratamento de efluentes gerados na lavagem de aeronaves agrícolas e pelo descarte dos agrotóxicos não utilizados na aplicação aérea. O sistema é composto por piso de lavagem impermeabilizado, tanque de decantação, sistema de oxidação por ozônio e leito de volatilização. Esta pesquisa foi dividida em duas fases. Na Fase 1, acompanhou-se as campanhas de aplicações aéreas, coletando-se dados como: quantidade de efluente gerado, de água consumida e os agrotóxicos utilizados a fim de gerar informações para o experimento proposto e conhecer o impacto ambiental da aplicação aérea de agrotóxicos. O consumo médio de água foi de 112,8L e a produção de efluente foi de 132,8L, por lavagem. Na Fase 2, realizaram-se análises físicas e químicas, da concentração e da carga dos princípios-ativos dos agrotóxicos do efluente, nas etapas do sistema de tratamento. O efluente foi submetido a duas taxas distintas de ozônio, 1,0 e 2,0 g de O₃/hora, para avaliar o grau de degradação pela diferença de concentração. O sistema reduziu as concentrações de Piraclostrobina do efluente em 97%, Epoconazole 98,1%, Imazetapir 92,4%, Imazapic 91,8% e Flufenoxuron 82,8%, para taxa de 1,0 g de O₃/hora; e para 2,0 g reduziu a concentração de Piraclostrobina em 85,1%, de Epoconazole 97,1%, Imazetapir 97,1%, Imazapic 94,7% e Flufenoxuron 86,0 %. Com a redução da carga a partir da Amostra 1 (sem o efeito do C.O.), constatou-se redução de Piraclostrobina em 90,8%, de Epoconazole 73,0%, Imazetapir 69,1%, Imazapic 71,5% e Flufenoxuron 44,8%, para taxa de 1,0 g de O₃/hora ; e para 2,0 g houve redução de Piraclostrobina em 50,3%, de Epoconazole 59,3%, Imazetapir 80,7%, Imazapic 82,4% e Flufenoxuron 63,2. A Demanda Química de Oxigênio do efluente dos agrotóxicos após completar o tratamento apresentou valores acima do permitido para lançamento no meio ambiente, pela legislação ambiental, principalmente a Resolução CONSEMA 128/2006 que limita em 400 mg de O₂/L para vazões inferiores a 20 m³/dia. O Cascade com DQO igual a 2.165,00 mg de O₂/L, o Opera 4.191 mg de O₂/L, e o Only com 668,50 mg de O₂/L. O sistema de tratamento funcionou diminuindo a concentração e a carga dos agrotóxicos e reteve o produto final do tratamento, atendendo as legislações agrícolas e ambientais, e as características econômicas e técnicas das empresas de aviação agrícola.

Palavras-chave: efluente, aviação agrícola, agrotóxico, tratamento oxidação por ozônio, volatilização.

ABSTRACT

Doctoral Thesis
Graduate Program in Water Resources and
Environmental Sanitation
Federal University of Rio Grande do Sul

**TREATMENT SYSTEM OF WASTEWATER GENERATED BY WASHING AND
DISPOSAL OF AERIAL APPLICATIONS OF PESTICIDES.**

AUTHOR: RICARDO DOURADO FURTADO
ADVISER: PROF. Dr. SERGIO JOÃO DE LUCA

Place and Date of Defence: Porto Alegre, July 31, 2012.

This thesis aims to analyze the efficiency of a system for treating wastewater generated by the washing of agricultural aircraft and the disposal of unused pesticides in aerial application. The system consists of waterproof floor washing, settling pit tank, oxidation system using ozone and volatilization bed. This study was divided into two phases. In Phase 1, followed up campaigns of aerial applications, collecting data such as: amount of effluent generated, water consumed and the pesticides used to generate informations for the proposed study and know the environmental impact of aerial application of pesticides. The average water consumption was 112.8 L and the production of effluent was 132.8 L by washing. In Phase 2, were done physical and chemical analysis, concentration and charge of the active principles of pesticides in the effluent, in the steps of treatment system. The effluent was subjected to two distinct rates of ozone, 1.0 and 2.0 g O₃/hour to assess the degree of degradation by the difference of concentration. The system reduced concentrations of Pyraclostrobin of the effluent in 97%, Epoconazole 98.1%, Imazethapyr 92.4%, Imazapic 91.8% and Flufenoxuron 82.8% for the rate of 1.0 g O₃/hour, and to 2.0 g reduced Pyraclostrobin concentration in 85.1% , Epoconazole 97.1%, Imazethapyr 97.1%, Imazapic 94.7% and Flufenoxuron 86.0%. With the reduction of the load from the Sample 1 (without the effect of Sample C.O.), it was found that there was a reduction of Pyraclostrobin in 90.8%, Epoconazole 73.0%, Imazethapyr 69.1%, Imazapic 71.8% and Flufenoxuron 44.8% to rate O₃/ hour 1.0 g, and for 2.0 g Pyraclostrobin decreased 50.3%, Epoconazole 59.3%, Imazethapyr 80.7%, Imazapic 82.4% and Flufenoxuron 63.2%. The Chemical Oxygen Demand of effluent pesticides after completing treatment showed values above allowed to release into the environment legislation, especially CONSEMA Resolution 128/2006 limiting at 400 mg O₂/L for flows less than 20 m³/day. Cascade equals 2165.00 with COD mg O₂/L, Opera 4191 mg O₂/L, and Only with 668.50 mg O₂/L. The treatment system worked decreasing the concentration and the load of pesticides and retained the final product of the treatment, given the agricultural and environmental legislation, and the economic and technical characteristics of agricultural aviation companies.

Key words: wastewater, agricultural aircraft, pesticides, oxidation by ozone treatment, volatilization.

LISTA DE SIGLAS

AGROFIT – Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente/RS
CORSAN – Companhia Riograndense de Saneamento
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
LARP/UFSM – Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas da Universidade Federal de Santa Maria
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MMA – Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal
MS – Ministério da Saúde
NBR – Norma Brasileira
PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POA – Processo Oxidativo Avançado
PROSAB – Programa De Pesquisa Em Saneamento Básico
SINDAG¹ – Sindicato Nacional das Empresas de Aviação
SINDAG² Sindicato Nacional da Indústria de Produtos de Defesa Agrícola
UFSM – Universidade Federal de Santa Maria
USAF – United States Air Force
USDA – United States Department of Agriculture
USEPA (EPA)– United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América)

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1– Croqui do modelo de pátio de descontaminação tipo sumidouro. Porto Alegre 2012. Fonte: MAPA, Manual de Fiscalização Aeroagrícola, 1997.51
- FIGURA 2 – Croqui do modelo de pátio de descontaminação modelo “3 caixas” para locais com lençol freático alto. Porto Alegre, 2012. Fonte: MAPA, Manual de Fiscalização Aeroagrícola.52
- FIGURA 3 – Sistema de caixas com calcário com o pressuposto de filtrar e reagir com o efluente para elevação do pH, em Aviação Agrícola, no município de Santa Vitória do Palmar (RS). Porto Alegre, 2012.53
- FIGURA 4 – Descarte do efluente após a passagem pelas caixas com calcário. Lançamento direto no córrego que deságua no local de captação de água do município de Santa Vitória do Palmar. Vegetação morta ao seu entorno, no ano de 2009. Porto Alegre, 2012.53
- FIGURA 5 – Efluente e o produto do descarte de agrotóxico. Lançamento direto no solo de um canal de irrigação em Santa Vitória do Palmar, no ano de 2009. Porto Alegre, 2012.56
- FIGURA 6 – Ciclo dos Pesticidas no Meio Ambiente. Porto Alegre, 2012. Fonte: Adaptado de DORES e DE-LA-MONICA FREIRE, 2001.58
- FIGURA 7 – Bioacumulação de Toxinas na Cadeia Trófica. Fonte: Toxic Chemicals in Great Lakes and Associatiated Effects: Sinopsis.1991.67
- FIGURA 8 – Mecanismos de ação do ozônio com os compostos orgânicos

(LANGLAIS et al 1991). M= molécula reagente	76
FIGURA 9 – Geração do ozônio através do processo corona. Fonte: Russel, A.; et al; 1999.	79
FIGURA 10 – Degradação do Agrotóxico Parathion e do seu metabólito Paraoxon em função do Tempo de ozonização. Fonte: LaPlanche, A. et al, 1976.	81
FIGURA 11 – Croqui do Pátio de Descontaminação de Aeronaves apresentado na IN 02 de Janeiro de 2008. Porto Alegre 2012.....	92
FIGURA 12 – Área de influência das empresas Ibicuí, Rosariense e SAPA no estado do Rio Grande do Sul.....	94
FIGURA 13 – Vista aérea do aeroporto de Rosário do Sul, onde estão localizadas as empresas Ibicuí (em 30°16'32.07"S e 54°55'32.76"O) e Rosariense (em 30°16'33.96"S e 54°55'44.22"O).....	95
FIGURA 14 – Vista aérea da base operacional da empresa SAPA em Dom Pedrito (em 30°56'14.66"S e 54°39'16.19"O).....	95
FIGURA 15 – Imagem espacial do Pátio de Descontaminação da Sucesso Aviação Agrícola, município de Viamão, Localidade de Capão da Porteira (Lat 30° 06`07.42` S e Long 50° 42`03.70" O). Fonte: Google Earth 2011.....	96
FIGURA 16 – Croqui com o pátio de descontaminação e o local da amostragem durante o fluxo do processo. Porto Alegre, 2012.	99
FIGURA 17 – Estrutura molecular do princípio ativo Epoxiconazole. Fonte: BASF S.A.	100
FIGURA 18 – Estrutura molecular do princípio ativo Piraclostrobina. Fonte BASF: S.A.	101
FIGURA 19 – Estrutura molecular do princípio ativo Imazapic. Fonte: BASF S.A. ...	102
FIGURA 20 – Estrutura molecular do princípio ativo Imazetapyr. Fonte: BASF S.A.	102

FIGURA 21 – Estrutura molecular do princípio ativo Flufenoxuron. Fonte: BASF S.A.	103
FIGURA 22 – Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	112
FIGURA 23– Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamento oxidativo de 1,0 g de O ₃ /hora.....	113
FIGURA 24 – Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamento oxidativo de 2,0 g de O ₃ /hora.....	114
FIGURA 25– Carga de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	116
FIGURA 26 – Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O ₃	117
FIGURA 27 – Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora sem o efeito da calda original.	118
FIGURA 28 – Gráfico e equação de regressão do decaimento da concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O ₃ /hora sem o efeito da calda original.....	119
FIGURA 29 – Carga de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	120
FIGURA 30– Alcalinidade (em mg/L CaCO ₃) do efluente do Fungicida Opera (em	

mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora de O₃. 121

FIGURA 31 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 122

FIGURA 32 – Condutividade (em mS/cm) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 124

FIGURA 33 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 125

FIGURA 34– Concentração de Imazetapir no efluente do Fungicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 130

FIGURA 35 – Decaimento da concentração de Imazetapir no efluente do Fungicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original. 130

FIGURA 36 – Concentração de Imazetapir no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original. 131

FIGURA 37 – Carga de Imazetapir no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 133

FIGURA 38 – Gráfico da concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de

aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 134

FIGURA 39 – Concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original. 135

FIGURA 40 – Concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original. 136

FIGURA 41 – Carga de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 137

FIGURA 42 – Alcalinidade (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 138

FIGURA 43 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 139

FIGURA 44 – Condutividade (em mS/cm) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 141

FIGURA 45 – Cor (em mg/L Pt) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 142

FIGURA 46 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 143

FIGURA 47 – pH do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 145

- FIGURA 48 – Concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 147
- FIGURA 49 – Decaimento da concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original..... 148
- FIGURA 50 – Decaimento da concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original..... 148
- FIGURA 51 – Carga de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 150
- FIGURA 52 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 151
- FIGURA 53 – Condutividade (em mS/cm) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 152
- FIGURA 54 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 154
- FIGURA 55 – Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 155
- FIGURA 56 – pH do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de

amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 156

FIGURA 57 – Análise exploratória de dados. Análise de Componentes Principais (PCA), comportamento das amostras durante a passagem pelo sistema de degradação. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012. 159

FIGURA 58 – Análise exploratória de dados. Análise de Componentes Principais (PCA), comportamento das amostras durante a passagem pelo sistema de degradação. Tratamentos oxidativos com 2,0 g/hora. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012. 160

FIGURA 59– Análise de Variância Multivariada (MANOVA) com finalidade de comparar a significância entre os dados físico químicos do tratamento com 1,0 e 2,0g de O₃/hora. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012. 161

FIGURA 60 – Resultado da Análise de Variância multivariada (MANOVA) com finalidade de comparar a significância entre as unidades amostrais. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012. 163

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Grupo de Pesticidas Baseados na sua Persistência no Solo sob condições de incubação em Laboratório. Fonte: Rao & Davidson(1980).....	39
TABELA 2 – Classe de Agrotóxicos e Número de Produtos Registrados para Aplicação Terrestre/Aérea. Fonte: MAPA-AGROFIT, 2010.	48
TABELA 3 – Concentração máxima de agrotóxicos em três épocas, em águas superficiais da região orizícola do RS e SC.(DA SILVA, et al, 2009b)	59
TABELA 4 – Concentração de Colinesterase (ppm-Equivalente Paration) na Cultura de Arroz Irrigado.....	60
TABELA 5 – Absorbância (ηm) UV 254 na Cultura de Arroz Irrigado. Fonte: De Luca e Furtado (2003).....	61
TABELA 6 – Classificação das Águas de acordo com a Dureza, segundo BOYD (1990). Fonte: ESTEVES,1998.	65
TABELA 7 – Alguns Padrões de Lançamento de Efluentes das Resoluções CONAMA 357/2005 e CONSEMA 128/2006.	70
TABELA 8 – Processos Oxidativos Avançados na Degradação de Pesticidas em Meio Aquoso. Fonte: IKEHANA, K. et al, 2005.	72
TABELA 9 – Agentes Oxidantes Comerciais e seus Respective Potenciais de Oxidação(MANLEY et al., 1967 apud GUZEL-SEYDIM et al., 2004.	74
TABELA 10 – Principais Propriedades Físico-Químicas do Ozônio (VIDAL, 2003; MANLEY, 1967 apud GUZEL-SEYDIM et al., 2004b).....	75

TABELA 11 – Resultado das análises da oxidação por ozônio do efluente da lavagem das máquinas agrícolas, na Fazenda Itaquerê no Estado do Mato Grosso.2009.	85
TABELA 12 – Resultado das análises da oxidação por ozônio do efluente da lavagem das máquinas agrícolas, na Fazenda Bahia no Estado do Mato Grosso, 2009.	86
TABELA 13 – Resumo da amostragem geral do experimento.	99
TABELA 14 – Características da Concentração dos Princípios Ativos, na Calda e no Efluente dos Agrotóxicos.	104
TABELA 15 – Parâmetros medidos e Métodos Analíticos utilizados. Porto Alegre, 2012.	105
TABELA 16 – Volume de efluentes gerados durante o período de aplicação no Rio Grande do Sul, safra 2008/2009. Porto Alegre, 2012.	108
TABELA 17 – Quantidade de Efluente medido durante o Processo de Tratamento .	110
TABELA 18 – Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.	111
TABELA 19 – Carga de Piraclostrobina por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a.) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.	115
TABELA 20 – Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.	117
TABELA 21 – Carga de Epocanazole por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a.) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.	120
TABELA 22 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO ₃) do efluente do Fungicida	

Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 123

TABELA 23 – Cor (em mg/L Pt) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 125

TABELA 24 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 126

TABELA 25 – Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 127

TABELA 26 – pH do do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 128

TABELA 27– Concentração de Imazetapir no efluente do Fungicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 129

TABELA 28 – Carga de Imazetapyr por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 132

TABELA 29 – Concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 133

TABELA 30 – Carga de Imazapic por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a.) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g

de O ₃ /hora.....	137
TABELA 31 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO ₃) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	140
TABELA 32 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O ₂) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	143
TABELA 33 – Dureza Total (em mg/L CaCO ₃) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	144
TABELA 34 – Turbidez (em UNT) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.	145
TABELA 35 – Concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	146
TABELA 36 – Carga de Flufenoxuron por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	149
TABELA 37 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO ₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	152
TABELA 38 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O ₂) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	154

TABELA 39 – Turbidez (em UNT) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 156

TABELA AP C 1 – Análise estatística da Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃. 187

TABELA AP C 2 – Análise estatística da Carga de Piraclostrobina por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃. 187

TABELA AP C 3 – Análise estatística da Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃. 188

TABELA AP C 4 – Análise estatística da Carga de Epoconazole por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃. 188

TABELA AP C 5 – Análise estatística da Alcalinidade (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃. 189

TABELA AP C 6 – Análise estatística do Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃. 189

TABELA AP C 7 – Análise estatística da Condutividade (em mS/cm) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de

descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃..... 190

TABELA AP C 8 – Análise estatística da Cor (em mg/L Pt) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃..... 190

TABELA AP C 9 – Análise estatística da Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 191

TABELA AP C 10 – Análise estatística da Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 191

TABELA AP C 11 – Análise estatística do pH do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 192

TABELA AP C 12 – Análise estatística da Turbidez do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 192

TABELA AP C 13 – Análise estatística da Concentração de Imazetapir no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 193

TABELA AP C 14 – Análise estatística da Carga de Imazetapir por Tratamento (batelada) no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 193

TABELA AP C 15 – Análise estatística da Concentração de Imazapic no efluente do

Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 194

TABELA AP C 16 – Análise estatística da Carga de Imazapic por Tratamento (batelada) no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora. 194

TABELA AP C 17 – Análise estatística da Alcalinidade (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 195

TABELA AP C 18 – Análise estatística do Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 195

TABELA AP C 19 – Análise estatística da Condutividade (em mS/cm) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 196

TABELA AP C 20 – Análise estatística da Cor (em mg/L Pt) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 196

TABELA AP C 21 – Análise estatística da Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 197

TABELA AP C 22 – Análise estatística da Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora..... 197

TABELA AP C 23 – Análise estatística do pH do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.	198
TABELA AP C 24 – Análise estatística da Turbidez (em UNT) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	198
TABELA AP C 25 – Análise estatística da Concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	199
TABELA AP C 26 – Análise estatística da Carga de Flufenoxuron por Tratamento (batelada) no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.	199
TABELA AP C 27 – Análise estatística da Alcalinidade (em mg/L CaCO ₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	200
TABELA AP C 28 – Análise estatística do Carbono Orgânico Total (em mg/L) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	200
TABELA AP C 29 – Análise estatística da Condutividade (em mS/cm) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	201
TABELA AP C 30 – Análise estatística da Cor (em mg/L Pt) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O ₃ /hora e 2,0 g de O ₃ /hora.....	201

TABELA AP C 31 – Análise estatística da Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.202

TABELA AP C 32 – Análise estatística da Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.202

TABELA AP C 33 – Análise estatística da pH do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.....203

TABELA AP C 34 – Análise estatística da Turbidez (em UNT) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.203

APÊNDICE

- APÊNDICE A – Especificações Técnicas da Aeronave Agrícola Ipanema Modelo EMB-202. Para haver homogeneidade nos dados coletados, a aeronave empregada para a simulação do experimento será um Ipanema EMB-202. (Moretti, 2004): 180
- APÊNDICE B – Ficha de dados técnicos operacionais de pátios de descontaminação. Porto Alegre, 2012. 181
- APÊNDICE C– Resultados da estatística: do desvio padrão (N), resíduo (R), Médias da concentração de produtos, % da variação dos resíduos, % variação total dos produtos químicos usados nas culturas agrícolas, após a submissão dos tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃ , dos resultados das Análises laboratoriais, dos pesticidas realizadas pelo Laboratório de Análise de Pesticidas da Universidade Federal de Santa Maria. Porto Alegre, 2010/2011. 186

ANEXOS

ANEXO 1- Laudo Laboratorial das análises das amostras de efluente coletados na Fazenda Itaquerê e tratado com Ozonização com 10,0 g de O ₃ /hora, Mato Grosso, 2009.	205
ANEXO 2 - Laudo Laboratorial das análises das amostras de efluente coletados na Fazenda Itaquerê e tratado com Ozonização com 10,0 g de O ₃ /hora, Mato Grosso, 2009.	206

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
1.1 Justificativa.....	35
1.2 Relevância:	38
1.3 Hipóteses de Trabalho	42
1.4 Objetivo geral:	43
1.5 Objetivos específicos:	43
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	45
2.1 Aviação Agrícola	45
2.2 Definição de Agrotóxicos, Classes e Usos	47
2.2.1 Definição	47
2.2.2 Classificação	48
2.3 Sistemas de Aplicação e Concentração dos Agrotóxicos na Calda.....	49
2.4 Legislação Aeroagrícola versus Legislação Ambiental.....	50
2.5 Impactos Ambientais gerados pela Atividade Aeroagrícola	54
2.6 Qualidade e Característica do Efluente de Pátio de Operação de Aviação Agrícola.....	61
2.6.1 Quantificação dos volumes produzidos no pátio de descontaminação	62
2.6.2 Principais parâmetros do efluente	62
2.6.2.1 Princípio Ativo	62
2.6.2.2 Carbono Orgânico Total	63
2.6.2.3 Demanda Química de Oxigênio	63

2.6.2.4 Alcalinidade Total	63
2.6.2.5 pH.....	64
2.6.2.6 Dureza Total.....	65
2.6.2.7 Condutividade	65
2.6.2.8 Turbidez	66
2.6.2.9 Cor.....	66
2.6.3. Efeitos da Toxicidade do agrotóxico sobre o meio ambiente.....	66
2.6.3.1 Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos	68
2.7 Técnicas de Remoção da Toxicidade do Agrotóxico.....	70
2.7.1 Processos Oxidativos Avançados.	71
2.7.2. Ozônio	72
2.7.2.1 Histórico	73
2.7.2.2 Propriedades Físicas e Químicas.....	74
2.7.2.3 Geração do Ozônio	77
2.7.2.4 Oxidação de Agrotóxicos com Ozônio.....	79
2.8 Testes de Campo.....	84
2.8.1 Teste na Fazenda Itaquerê – Município de Novo São Joaquim/MT	84
2.8.2 Teste na Fazenda Bahia – Município de Pedra Preta/MT	85
2.9 Método Estatístico	86
3 Materiais e Métodos	88
3.1 Pátio de Descontaminação de Aeronaves	88
3.1.1 Piso de Escorrimento	89
3.1.2 Tanque de Decantação.....	90
3.1.3 Tanque de Oxidação com utilização de Ozonização.....	90
3.1.4 Leito de Volatilização.....	91
3.2 Etapa 1 – Qualitativa e Quantificação do Efluente	93
3.2.1 Procedimento	93
3.2.2 Localização das Empresas e da Condução da Coleta de Dados da Etapa 1.....	94
3.2.3 Empresas Amostradas	95
3.3 Etapa 2 – Amostragem e Avaliação do Efeito do Sistema de Tratamento sobre a Qualidade do Efluente	96
3.3.1 Localização do Pátio de Descontaminação Tratamento do Efluente	96

3.3.2 Descrição do Experimento	97
3.3.3 Amostragem	98
3.3.4 Agrotóxicos Avaliados	100
3.3.4.1 Fungicida – Ópera	100
3.3.4.1.1 Epoxiconazole	100
3.3.4.1.2 Piraclostrobina.....	101
3.3.4.2 Herbicida – Only.....	101
3.3.4.2.1 Imazapic.....	101
3.3.4.2.2 Imazetapir.....	102
3.3.4.3 Inseticida (Fonte: Agrofit/MAPA 2011)	102
3.2.4.3.1 - Cascade, produto composto pelo princípio ativo flufenoxuron.....	103
3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	106
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	108
4.1 Resultados da Fase 1.....	108
4.2 Resultados da Fase 2.....	109
4.2.1 Resultados e Discussão sobre o Efeito do Tratamento no Fungicida OPERA®.....	111
4.2.1.1 Princípio Ativo Piraclostrobina.....	111
4.2.1.1.1 Concentração do Princípio Ativo Piraclostrobina no Efluente.....	111
4.2.1.1.2 Carga de Princípio Ativo Piraclostrobina por Batelada.....	114
4.2.1.2 Princípio Ativo: Epoconazole.....	116
4.2.1.2.1 Concentração de Princípio Ativo Epoconazole no Efluente.....	116
4.2.1.2.2 Carga de Princípio Ativo Epoconazole na Batelada	119
4.2.1.3 Análises Físicas e Químicas	121
4.2.1.3.1 Alcalinidade	121
4.2.1.3.2 Carbono Orgânico Total	122
4.2.1.3.3 Condutividade	123
4.2.1.3.4 Cor.....	124
4.2.1.3.5 Demanda Química de Oxigênio	125
4.2.1.3.6 Dureza Total.....	127
4.2.1.3.7 pH.....	127
4.2.1.3.8 Turbidez	128
4.2.2 Resultados e discussão sobre o efeito do tratamento no Herbicida ONLY®	128

4.2.2.1 Princípio Ativo: Imazetapir.....	129
4.2.2.1.1 Concentração de Princípio Ativo Imazetapir no Efluente.....	129
4.2.2.1.2 Carga de Princípio Ativo Imazetapir por Batelada.....	131
4.2.2.2 Princípio Ativo: Imazapic	133
4.2.2.2.1 Concentração de Princípio Ativo Imazapic no Efluente.....	133
4.2.2.2.2 Carga de Princípio Ativo Imazapic por Batelada	136
4.2.2.3 Análises Físicas e Químicas.....	138
4.2.2.3.1 Alcalinidade	138
4.2.2.3.2 Carbono Orgânico Total	139
4.2.2.3.3 Condutividade	140
4.2.2.3.4 Cor.....	141
4.2.2.3.5 Demanda Química de Oxigênio	142
4.2.2.3.6 Dureza Total.....	144
4.2.2.3.7 pH.....	144
4.2.2.3.8 Turbidez	145
4.2.3 Resultados e Discussão sobre o Efeito do Tratamento no CASCADE®.....	146
4.2.3.1 Princípio Ativo: Flufenoxuron.....	146
4.2.3.1.2 Carga de Princípio Ativo Flufenoxuron por Batelada.....	149
4.2.3.2 Análises Físicas e Químicas	150
4.2.3.2.1 Alcalinidade	151
4.2.3.2.2 Carbono Orgânico Total	151
4.2.3.2.3 Condutividade	152
4.2.3.2.4 Cor.....	153
4.2.3.2.5 Demanda Química de Oxigênio	153
4.2.3.2.6 Dureza Total.....	155
4.2.3.2.7 pH.....	155
4.2.3.2.8 Turbidez	156
4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	158
4.3.1 PCA das Amostras do Tratamento com 1,0 g de O ₃ /hora.....	158
4.3.2 PCA das Amostras do Tratamento com 2,0 g de O ₃ /hora.....	159
4.3.3 Análise de Variância Multivariada entre 1,0 e 2,0 g de O ₃ /hora(MANOVA).....	160
4.3.4 Análise de Variância Multivariada entre Unidades Amostrais – Entre os pontos amostrais (MANOVA).....	161

5 CONCLUSÕES.....	164
6. RECOMENDAÇÕES TÉCNICAS	167
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	Erro! Indicador não definido.

1 INTRODUÇÃO

As ações humanas têm gerado consequências sobre todo o planeta. Nosso estilo de vida “moderno”, baseado na busca incessante de constantes aumentos da produção e do consumo de bens e serviços, da utilização intensiva de matérias primas, de energia não renováveis e no emprego de processos produtivos geradores de resíduos, que quando não tratados, impactam generalizadamente o meio ambiente. Hoje, até nos locais mais remotos, a poluição está presente, prova do nosso insustentável estilo de vida.

Como indicadores observamos os estuários dos rios, locais que concentram grande volume de águas provenientes do interior dos continentes apresentam uma redução da qualidade de suas águas, pela presença de compostos poluentes e sedimentos, fruto de processos antropogênicos. Como exemplo, aceleração da industrialização, ocupação e devastação de áreas impróprias, expansão urbana sem planejamento, crescimento populacional e baixo nível de tratamento dos efluentes advindos da indústria, das cidades e da agricultura.

A agricultura industrial é consumidora intensiva de energia, recursos naturais e de insumos, tais como fertilizantes e agrotóxicos, que quando mal empregados, acabam caindo no meio ambiente, onde a consequência é a poluição generalizada em todos os ecossistemas do planeta.

O Brasil não foge a esta regra. Nossa agricultura “moderna” consome anualmente milhões de toneladas de insumos. Os fertilizantes quando não são assimilados pelas plantas cultivadas e os agrotóxicos quando não atingem o seu alvo acabam depositados em outros compartimentos ambientais. No aquático causa eutrofização e poluição deste ecossistema desequilibrando e intoxicando as populações que ali habitam.

Os agrotóxicos, em especial, são compostos frequentemente encontrados nas análises químicas de amostras de água, que pela sua toxidez, sua capacidade de bioacumulação e concentração nas cadeias tróficas, alteram o equilíbrio e a saúde ambiental.

Como exemplo de contaminação ambiental por agrotóxico, referencía-se o rio Cubatão do Sul/SC, fonte de abastecimento de água para a população da cidade de

Florianópolis, que em sua bacia hidrográfica, devido à intensiva atividade hortifrutigranjeira, apresenta frequentemente em suas águas o inseticida Carbofuran (DALSASSO e SENS, 1998).

Segundo o PNUMA (2004), há uma redução significativa da qualidade das águas superficiais e subterrâneas devido ao aumento da demanda e negligência com relação aos problemas causados pela poluição em especial, na atividade agrícola e industrial, devido ao lançamento de resíduos sem o devido tratamento.

Assim, a drenagem dos agrotóxicos para compartimentos ambientais irá inevitavelmente ser consumida pelas comunidades nativas (fauna e flora), inclusive pelos seres humanos, causando problemas das mais diversas dimensões: econômicas, sociais, sanitárias, etc., cuja correlação entre causa e efeito, às vezes é de difícil identificação.

Estudos indicam que as concentrações de agrotóxicos presentes nas águas dos rios variam espacial e temporariamente, assim a detecção destes pesticidas está diretamente relacionada aos locais e momentos das aplicações. Trabalhos realizados por De Luca e Furtado (2003) em cultivos de arroz, confirmam que as técnicas do cultivo deste cereal, influenciam a qualidade dos mananciais hídricos receptores da água de drenagem de irrigação, principalmente nos primeiros 30 dias a partir do início da plantação e após as primeiras aplicações de agrotóxicos, impactando a saúde da população que não possui acesso à água tratada.

Portanto, todo agrotóxico aplicado que não atingir o alvo, ou seja, que não atingir as plantas do cultivo, caindo no solo ou atingindo áreas adjacentes, deve ser considerado como fator de impacto ambiental. Fato tão importante, que nos Estados Unidos em 2002, foi criada uma Força Tarefa envolvendo várias entidades estatais com objetivo de estudar o controle e minimização destas formas de danos ao meio ambiente (Spray Drift Task Force, 2011).

O descarte frequente de efluente de agrotóxicos com concentrações elevadas, quando realizado em áreas pequenas e limitadas é considerado como fonte pontual de poluição, neste caso, para evitar o impacto ambiental são necessárias medidas especiais de tratamento. Situação que ocorre nas bases operacionais de empresas aeroagrícolas.

Segundo Silva e Fay, (2004) os agrotóxicos podem ser naturalmente degradados, através da oxidação gerada pelo oxigênio livre da atmosfera. Logo, qualquer método artificial que potencialize sua injeção em um meio com alta

concentração de agrotóxicos viria a acelerar sua degradação.

Tecnologias de oxidação química têm sido preconizadas para oxidar efluentes de estações de lavagem, uma vez que podem ser instalações portáteis com alta eficiência oxidativa e baixo tempo de detenção (DE LUCA et al., 2006).

Em trabalhos realizados pelo PROSAB (DE LUCA et al., 2003) com esgoto doméstico e com águas de mananciais da CORSAN, com contaminação orgânica de origem rural, sugerem que o ozônio poderia ter sucesso em atingir os dois objetivos de tratamento de águas para consumo humano e animal e de tratamento de efluentes com alta concentração de defensivos, com a vantagem de poder ser gerado "in loco".

Fato importante, porque duas características do efluente gerado pelas operações aeroagrícolas são a baixa produção de líquidos e a distância de centros recebedores deste tipo de efluente, quando o tratamento no local facilitaria bastante esta operação.

Referência que dá sustentação ao presente trabalho, pois a ideia central é de oxidação total, pelos baixos volumes de água consumidos e de efluentes a tratar, resultantes das atividades de pulverizações aeroagrícolas.

1.1 Justificativa

A técnica da aplicação aérea com a utilização do avião agrícola é empregada principalmente em grandes cultivos altamente tecnificados, e em áreas relativamente planas. A aplicação dentro da área de cultivo ocorre uma contaminação difusa aonde os próprios poluentes vão sendo naturalmente degradados, já que a dose por metro quadrado é baixa.

O grande número de pistas de pouso e decolagens e bases operacionais aeroagrícolas em certas bacias hidrográficas estão relacionados ao tipo de cultura agrícola desenvolvida. Como exemplo, as bacias cujo arroz irrigado é produzido em grande escala, no Rio Grande do Sul e em Santa Catarina, são encontradas grande parte das operações aeroagrícolas destas regiões.

Os efluentes das bases operacionais (estações de lavagem) gerados pela lavagem das aeronaves e de seus equipamentos de aplicação de agrotóxicos necessitam ser tratados para não se tornarem em fonte pontual de contaminação. Nestas bases operacionais o efluente dos agrotóxicos tem uma concentração de agrotóxicos por metro quadrado muito elevada. A contaminação pontual no aeroporto

agrícola em área rural, por ter alta concentração de agroquímicos, irá provocar o envenenamento concentrado de todo o meio ambiente em seu redor.

Os sistemas clássicos de tratamento de efluentes, como a filtração, não são eficientes na remoção de agroquímicos concentrados nos efluentes de pátio de lavagem da aviação agrícola. No meio rural, em bacias hidrográficas de agricultura intensiva, poucas tecnologias de controle de qualidade de água ou de efluentes podem ser empregadas, por problemas de custo e de escala, que inviabilizaria qualquer forma de tratamento.

Sendo as características das operações com aviação agrícola bastantes peculiares, o efluente gerado pelo produto da lavagem das aeronaves e pelo descarte dos restos da calda de agrotóxico exige uma solução que contemple a relativa pouca quantidade de efluente gerada, a grande toxicidade, locais normalmente distantes de centros urbanos e a limitada condição operacional, de manutenção e de inversão financeira.

Outra razão importante é a pequena quantidade e a baixa qualidade dos dados existentes na bibliografia disponível sobre as características operacionais da aviação agrícola, quando falamos de consumo de recursos naturais ou da geração de efluentes. Não há empresa, ou órgão público, que tenha conhecimento, por exemplo, de quanto é consumido de água durante cada processo de lavagem.

A questão da parca quantidade e baixa qualidade de informações sobre a dinâmica das operações aeroagrícolas, e no caso deste trabalho, a respeito dos efluentes, gerados nas operações aeroagrícolas, gera problemas de ordem técnica.

É difícil o gerenciamento de qualquer atividade quando há falta de informações confiáveis. E começar a solucionar este problema específico é de extrema importância, tanto para as empresas aeroagrícolas, para os órgãos estatais, quanto para a sociedade em geral.

A geração e apresentação de novas tecnologias à atividade aeroagrícola facilita a sua incorporação e implantação possibilitando sua adequação às normas legais, principalmente, legislações agrícolas e ambientais.

As legislações em todos os níveis são nítidas no seu conceito legal, definindo que praticamente qualquer atividade humana pode ser considerada como poluidora. A aviação agrícola pela manipulação, uso e aplicação de agrotóxicos, inerente a sua natureza de prestadora de serviço, tem um potencial de poluidor bastante elevado.

A legislação brasileira através da Resolução nº. 001 de 23 de Novembro de

1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece o conceito de impacto ambiental, como sendo qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas do meio ambiente provocadas por algum tipo de atividade humana.

Quando é tratada a questão de efluentes tóxicos, a lei dos Crimes Ambientais (Lei nº. 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998) enquadra como crime todo aquele que causar poluição de qualquer natureza provocando dano à saúde das pessoas, da fauna e da flora.

Portanto todo agrotóxico, quando lançado ao meio ambiente em desacordo com as normas vigentes, serão considerados culpados por crime ambiental, não somente quem pratica, mas também todo aquele que deixar de impedir a sua prática, quando poderia ter agido para evitar o dano ambiental.

A Resolução do CONAMA nº. 357, de 17 de Março de 2005 estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, também proíbe o lançamento de efluente de qualquer fonte poluidora direta ou indiretamente, nos corpos hídricos, ou dispostos no solo, com exceção daqueles que sofreram os devidos tratamentos e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostas nesta Resolução.

Portanto, o efluente da calda de agrotóxico, pelo seu grande risco à saúde do meio ambiente, quando lançado da forma como as empresas de aviação agrícola estão dispostos estes resíduos, é considerado pela lei ambiental como sendo causador de impacto ambiental.

Gerar informações e tecnologias viáveis para que usuários de aviação agrícola cumpram as exigências sociais e ambientais impostas pelas leis e normas vigentes. Prevenindo a entrada de poluentes no meio ambiente, promove-se melhora na qualidade de água das bacias hidrográficas impactadas.

Até o presente momento não há informações confiáveis sobre a quantidade de efluente gerada pelos operadores aeroagrícolas nas operações de lavagem e descarte, segundo a FEPAM (2011), pois ainda não foi realizado um estudo com objetivo de quantificar e qualificar este efluente, tanto em nível de unidade (por avião) quanto em nível de bacia hidrográfica.

O emprego de novas tecnologias em setores que tradicionalmente não possuíam alternativas tecnológicas que se enquadrassem às características de cada atividade é um fato importante, então o sistema de tratamento tem ~~no seu coração~~ um equipamento gerador de ozônio que foi utilizado para testar a sua eficiência no tratamento oxidativo de caldas efluentes de estação de lavagem de equipamentos da

aviação agrícola.

O sistema de tratamento proposto foi ajustado, e/ou complementado, para que reunisse e representasse os principais processos químicos desencadeados nas unidades de produção sob investigação, relacionados à degradação dos compostos orgânicos tóxicos, de modo a utilizá-lo como uma ferramenta para ajudar aos usuários dos serviços aeroagrícolas na gestão dos resíduos gerados na sua atividade fim.

1.2 Relevância:

O agronegócio brasileiro é um dos setores mais pujantes de sua economia, e, sendo a agricultura dependente direta do uso intensivo de insumos agrícolas, as grandes culturas, soja, arroz, trigo, algodão, milho, cana-de-açúcar, consomem grande quantidade de fertilizantes, sementes, máquinas agrícolas, energia e agrotóxicos.

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG², 2011), o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos, por área, do mundo, e seu uso está concentrado em culturas intensivas, que exigem maior emprego de tecnologia, sendo conseqüentemente, um dos maiores geradores de poluentes de origem agrícola do mundo.

Na agricultura brasileira, a soja é a principal cultura consumidora de agrotóxicos, que em 2010 correspondeu a 38,5% do total das vendas, seguida pela cana-de-açúcar (12,6%), algodão herbáceo (10,3%), milho (7,5%), café (4,9%) e citros (4,2), perfazendo um total de (78%) das culturas no Brasil (SINDAG, 2011).

Elenca-se ainda, o consumo estadual de agrotóxicos no Brasil, identificando como maior consumidor de agrotóxicos o estado de São Paulo, que em 2011, representou 21,7% das vendas nacionais, seguido pelo Mato Grosso (17,9%), Paraná (13,4%) e o Rio Grande do Sul (10,4%). As demais unidades da federação consomem 36,4% do total de agrotóxicos de País.

O Brasil, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2011), cultiva aproximadamente 90 milhões de hectares, sendo que a aplicação aérea corresponde oficialmente a nove milhões de hectares trabalhados e extraoficialmente a mais de 30 milhões.

A frota aeroagrícola brasileira gira em torno de 1500 aeronaves, sendo que as operações de abastecimento de agrotóxico, de combustível, lavagem interna e

externa das aeronaves, manutenção, geralmente se concentram no mesmo local, na sua base de operações (MAPA, 2011). Assim, estes pontos de trabalho são descritos na literatura, como uma fonte pontual de poluição.

Entre os estados do Brasil os que mais fazem uso de aeronaves agrícolas é o Rio Grande do Sul com o uso predominante na cultura do arroz, e o Mato Grosso, nas culturas da soja e algodão, que juntos representam mais de 50% da frota aeroagrícolas de todo o país e suas bases estão localizadas em poucas bacias hidrográficas (MAPA, 2011).

A pulverização de agrotóxicos exige algumas técnicas específicas, porém nenhuma tem a capacidade de lançar a quantidade correta somente sobre o alvo biológico (praga) a ser atacado. Desta maneira grande quantidade destes produtos vai ser depositada diretamente sobre o solo, tornando-se uma fonte não pontual de poluição. Ou seja, é poluição difusa.

Os agrotóxicos no solo possuem comportamentos diversos e há variáveis que influenciam diretamente em degradação, tais como, tamanho das partículas do solo, população microbiana do solo, temperatura, capacidade de retenção de água, etc. Estas variáveis unidas às características químicas dos agrotóxicos provocam graus diferentes de persistência destes no solo (RAO & DAVIDSON, 1980). Estudos realizados, em laboratório, por Rao & Davidson (1980) consideram que agrotóxicos com meia-vida menor que 20 dias no solo são considerados não-persistentes, os com meia-vida entre 20 e 100 dias, de persistência média e, os com meia-vida no solo maior que 100 dias, são considerados persistentes.

TABELA 1 – Grupo de Pesticidas Baseados na sua Persistência no Solo sob condições de incubação em Laboratório. Fonte: Rao & Davidson(1980)

Não persistente t1/2* <20 dias	Moderadamente persistente 20 < t1/2 <100 dias	Persistente t1/2 >100 dias
2,4-D**	Atrazina	Trifluralina
2,4,5-T***	Glifosato	Paraquat
Metil Parathion	Linuron	Chlordano
Malathion	Carbofurano	Lindano
Captan	Parathion	Bromacil
Dalapon	Carbaril	Picloram

* t1/2: meia vida; **2,4 Dinitrotolueno; 2,4,5 Ácido Tricloroacético

Devido às características de persistência variável dos agrotóxicos, há

dificuldades extremas de mitigação ou minimização de impactos em fontes não pontuais.

As fontes-pontuais de poluição impactam áreas delimitadas de solo, estes no caso das bases operacionais aeroagrícolas encontram-se constantemente saturados devido ao lançamento continuado dos restos dos agrotóxicos das aplicações e do produto da lavagem externa e interna das aeronaves. Característica que facilita a coleta deste efluente antes de ser lançado no meio ambiente seja uma operação possível.

Constata-se que as operações de carga, descarga e lavagem das aeronaves das aeronaves sempre no mesmo local é uma prática que gera impacto ambiental de caráter pontual. Por isso normas MAPA obrigam que estas operações sejam realizados no pátio descontaminação de aeronaves.

No entanto, quando o pátio de descontaminação não atende princípios técnicos de segurança para as operações de carregamento e descontaminação, a atividade pode produzir danos severos ao ambiente.

Pois os agrotóxicos eventualmente derramados acidentalmente e/ou resíduos provenientes das lavagens (descontaminação) das aeronaves, ao não receberem tratamento adequado, sendo depositados diretamente no solo e ao escorrerem na superfície e/ou ao percolarem às camadas mais profundas do perfil do solo, contaminam o lençol freático, impactando os mananciais hídricos em geral.

Com a evolução dos processos legais e o advento de diversas leis como a Lei 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998 (Lei da Vida) e do Decreto 3.179 de 21 de Setembro de 1999, ficou inviabilizado o modelo de pátio de descontaminação subterrâneo (tipo poço sumidouro), exigido pelo MAPA. O modelo de pátio subterrâneo os efluentes eram dispostos diretamente no solo, com apenas a filtragem por fina camada de brita, calcário e pedras.

Segundo a fiscalização do MAPA no Rio Grande do Sul, o modelo subterrâneo apresentava sérias dificuldades de inspeção sendo constatado, na maioria, não haver a troca dos elementos filtrantes (brita, calcário e pedras) por parte dos operadores. Havendo filtros com mais de 20 anos de construídos que nunca receberam qualquer tipo de manutenção.

Observado a inoperância, prática e legal do pátio subterrâneo, com a contaminação evidente do subsolo, houve redefinição do sistema de tratamento dos efluentes proveniente das lavagens dos aviões, por intermédio da IN 009/94, que

definiu o tratamento destes efluentes através da circulação em caixas aéreas, em cascata e preenchidas com calcário (sistema aéreo).

Assim, o único modelo aceito passou a ser o aéreo, isto é, o efluente deveria receber um pré-tratamento antes de ser eliminado para o meio ambiente.

Nos últimos anos a tecnologia evoluiu e os custos da implantação das estruturas das antigas tecnologias ou materiais de construção diminuíram possibilitando uma evolução tecnológica do pátio de descontaminação para um modelo mais eficiente, no tratamento de efluentes gerado pelas aeronaves diminuindo o impacto ambiental desta atividade.

Também ocorreram mudanças nas tecnologias de aplicação, o uso de óleo mineral na calda dos agrotóxicos com a função de minimizar a evaporação, e melhorar a fixação deste na folha, potencializando seu efeito. Então a degradação natural das moléculas dos agrotóxicos passou a ser dificultada. O óleo envolve a molécula protegendo-a da degradação natural. Conseqüentemente, também o protege da degradação proposta pelo atual sistema de lavagem, onde é utilizado calcário, cuja função seria filtrar e neutralizar os princípios ativos favorecendo sua degradação natural.

Assim, propor um e processo de desativação/degradação da calda dos agrotóxicos é dificultado pela grande quantidade de princípios ativos no mercado diversificados, e, além do Brasil ser um país de dimensões continentais, com agricultura diversificada, apresentando situações que exigem aplicações diferenciadas para cada região, ou seja, há milhares de possibilidade de caldas de agrotóxicos diferentes.

Partindo deste contexto, com a necessidade de proteger o meio ambiente e extinguir os resíduos tóxicos, ficou estabelecido pelo órgão ambiental do estado do Rio Grande do Sul, FEPAM, a obrigatoriedade de um sistema de descontaminação que realmente fosse efetivo, isto como pré-requisito para obtenção da Licença Ambiental das empresas operadoras aeroagrícolas.

O Pátio de Descontaminação de Aeronaves Agrícolas proposto é um sistema composto por quatro unidades básicas que trabalhando em sequencia. A sequencia das unidades é: Piso de escoamento; Tanque de Decantação; Reator de Ozonização e Leito de volatilização.

O Piso de Escoamento com as funções de suportar o peso da aeronave, evitar o contato do efluente com o solo e o direcionar para o tanque de decantação, para

isto deve ser impermeável, sendo construído observando as normas da FEPAM, pela NBR 17505 e Instrução Normativa N^o 02 de 03 de Janeiro de 2008 do MAPA.

O Tanque de Decantação é um compartimento para recepção e decantação do efluente proveniente da captação realizada no piso de escoamento. Tem a função de estocar o efluente e remover partículas mais pesadas como areia, barro, pedaços de madeira, etc., que veem junto com avião.

O equipamento constituído de gerador de ozônio, caixa de circulação de efluente, tubulações e motobomba, foi denominado de Ozonizador.

O Ozonizador funciona em batelada de 400L durante de 6 (seis) horas oxidando o efluente, após este tempo, era direcionado ao Leito de volatilização.

O Leito de volatilização tem a função de estocar o efluente evitando-se seu contato com o meio ambiente. É impermeabilizado e nele ocorre um aumento de temperatura e exposição à fotólise, provocando uma destruição do resto da toxidade que tenha sobrevivido ao tratamento, e conseqüente evaporação de porção líquida do efluente e buscando a mineralização total do efluente.

Assim, no sistema de lavagem foram levadas em consideração as diversas características de caldas de agrotóxicos gerou-se uma tecnologia que atendesse a todas estas diferenças e que fosse eficiente em qualquer situação independente dos produtos utilizados e da mistura do efluente encontrado no sistema de descontaminação. No caso do ozônio, o oxidante é bastante compatível com as necessidades encontradas, pois não é seletivo e não gera resíduos que obriguem ter um descarte especial. Além de atender as exigências legais que obrigam a qualquer atividade considerada poluidora a tratar seus resíduos.

1.3 Hipóteses de Trabalho

Pressupõem-se neste trabalho, as seguintes hipóteses:

- O sistema de tratamento dos efluentes gerados pelo descarte do resto das aplicações e da lavagem da aeronave, promoverá o remoção de 100 % (cem por cento) dos princípios ativos estudados com ozonização com taxa de 2,0g de O₃/hora ,tanto na carga da batelada tratada quanto na concentração no efluente.

- O ozonizador com a capacidade de 2,0g de O₃/hora será 50 % (cinquenta por cento) mais eficiente que o de 1,0g de O₃/hora, isto é promoverá a remoção de 50% do total removido pelo taxa de 2,0g O₃/hora, tanto na carga da batelada tratada

quanto na concentração no efluente

- Será no leito de volatilização a maior diferença no decaimento dos princípios-ativos, entre todas as partes do sistema.

No Capítulo 1 é apresentada a relevância deste trabalho para a área ambiental.

No Capítulo 2 está a Revisão Bibliográfica consultada para fundamentar a pesquisa aqui proposta, bem como os resultados e discussões e as conclusões deste trabalho;

No Capítulo 3 estão descritos os Materiais e Métodos utilizados para situar e sistematizar os procedimentos de instalação e condução desta pesquisa em nível de campo e laboratorial, definição dos dados coletados a serem avaliados, assim como instrumentos para analisar os dados gerados.

O Capítulo 4 é composto pelos Resultados e Discussão com o objetivo de descrever os resultados para poder fundamentá-los cientificamente.

No Capítulo 5 estão as Conclusões obtidas a partir da análise dos resultados.

No Capítulo 6 estão as sugestões de estudos complementares.

No Capítulo 7 estão as Referências Bibliográficas, onde estão todas as bibliografias consultadas para fundamentação deste trabalho

1.4 Objetivo geral:

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o processo de geração de efluentes produzidos pela atividade de lavagem de aeronaves agrícolas e pelo descarte das sobras dos agrotóxicos não utilizados na aplicação aérea e analisar a eficiência do sistema-piloto de tratamento do efluente com ozônio proposto na Instrução Normativa/MAPA nº. 002 de 2008.

1.5 Objetivos específicos:

- Identificar o volume médio de água consumida na operação de lavagem e descontaminação das aeronaves agrícolas;
- Identificar a carga poluidora média do efluente gerado na operação de lavagem e descontaminação das aeronaves agrícolas;
- Analisar e comparar o efeito das operações e processos unitários do sistema de tratamento no decaimento do princípio ativo dos agrotóxicos presentes no

efluente;

- Avaliar o efeito da concentração de ozônio no tratamento do efluente;
- Gerar informações para aprimorar o gerenciamento de resíduos líquidos e potencializar o sistema de descontaminação proposto

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aviação Agrícola

A prestação de serviço da aviação agrícola, segundo Ozeki (2006), é caracterizada por ser uma atividade agrônômica que é utilizada normalmente em grandes culturas, ou seja, culturas que exigem grande quantidade de áreas para seu desenvolvimento econômico.

No Brasil, por suas características continentais e pelos cultivos extensos, tais como arroz, soja, trigo, cana-de-açúcar, algodão, etc., faz-se imprescindível o emprego do avião agrícola para efetuar trabalhos com agilidade comparando-se ao emprego de aplicadores terrestres, no caso do trator.

O avião agrícola é utilizado para aplicação e distribuição de diversos insumos agrícolas, tanto líquidos, quanto sólidos.

Para aplicação de líquidos, principalmente agrotóxicos, são utilizados bicos hidráulicos e bicos rotativos (atomizadores) e para distribuição de produtos sólidos como fertilizantes, sementes, agrotóxicos em pó, etc., são utilizados equipamentos de distribuição, como pé-de-pato, tetraedro, schwatmaster, etc.

Portanto, dependendo do tipo de produto a ser aplicado e da técnica empregada, haverá um equipamento diferente sendo utilizado, e que deverá após o seu uso, ser lavado (descontaminado). (MORETTI, 2002)

As vantagens da aplicação aérea sobre a aplicação terrestre foram descritas por Monteiro (2006) no qual afirma que as características do avião, como a maior velocidade, não tocar ao solo quando aplica o defensivo e os efeitos aerodinâmicos provocados pelo turbilhonamento do avião no ar, promovem à aplicação aérea maior rapidez, maior uniformidade e a oportunidade de aplicar os agrotóxicos no momento exato que a cultura exige.

As características aerodinâmicas do avião possibilitam maior fracionamento das gotas da aplicação dos líquidos, proporcionando maior cobertura de área agrícola, com o volume de calda carregado no reservatório de carga (“Hopper”) do avião. Possibilita assim aumentar a concentração do ingrediente ativo por volume

aplicado. Com a redução dos volumes de calda aplicados por área, o volume de água usado no preparo da calda é reduzida.

Nas aplicações aéreas não há o trânsito sobre a cultura, possibilitando a aplicação sobre terrenos encharcados, reduzindo a disseminação de pragas e doenças, a compactação do solo e o acamamento das plantas já desenvolvidas.

Segundo Boller (2009), no caso do soja, sua produtividade pode aumentar em até 5% , somente com o uso da aplicação aérea. E, ainda há culturas como o arroz irrigado, o milho, a cana de açúcar, o eucalipto, etc., pela estatura das plantas e a densidade das plantas por metro quadrado, impossibilitam a entrada de máquinas terrestres para efetuar o serviço de pulverização ou fertilização, fazendo da aplicação aérea uma tecnologia de uso indispensável.

As desvantagens aparentes da aplicação aérea em relação à terrestre são: 1) o preço de aquisição do equipamento; 2) as exigências legais para se ter uma aeronave, tais como necessidade de um piloto com curso específico de pilotagem agrícola; 3) obrigatoriedade de pista de pouso registrada na ANAC. Os equipamentos devem passar por manutenção periódica e obrigatória fato não exigido aos terrestres.

Na questão ambiental, a concentração de agrotóxico do efluente, as sobras das aplicações e o produto da sua lavagem interna e externa das aeronaves é maior que o efluente nas aplicações terrestres, isto porque a calda da aplicação aérea é pelo menos 5(cinco) vezes maior que o mesmo efluente gerado pelo trator. Porque, enquanto o avião agrícola, segundo Antuniassi (2006), aplica em uma taxa média de 20,0 L de calda/ha; o pulverizador terrestre aplica a uma ~~tem~~ taxa de 100L/ha.

Como a quantidade de agrotóxico por hectare é a mesma independente da técnica de aplicação, a concentração de agrotóxico na calda é bastante diferente, pois se o terrestre aplica 100L/ha e o avião 20L/ha, teremos uma relação de 100/20, isto é 5(cinco) para 1(um). Assim a concentração de agrotóxico para cada litro de calda lançado no meio ambiente é 5(cinco) vezes maior.

Conseqüentemente, o efluente produzido pelo avião agrícola, seguindo o princípio do conservadorismo, necessita de uma atenção maior por parte dos órgãos reguladores e fiscalizadores.

2.2 Definição de Agrotóxicos, Classes e Usos

2.2.1 Definição

No Art. 2º. da Lei nº. 7.802 de 11 de Julho de 1998, mais conhecida como Lei dos Agrotóxicos, há um conceito oficial da definição do que é agrotóxico: Art 2º. Para efeitos desta Lei, consideram-se:

I-Agrotóxicos e afins:

- *os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e 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;*
- *substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.*

II – componentes: os princípios ativos, os produtos técnicos, suas matérias-primas, os ingredientes inertes e aditivos usados na fabricação de agrotóxicos e afins.

Monteiro (2006) não utiliza o termo agrotóxico, mas defensivo agrícola, que seria qualquer substância ou mistura de substâncias de natureza química ou biológica, ou mesmo, organismos vivos, destinados a exercer a função de prevenir, controlar, destruir, atrair ou repelir qualquer forma de organismos patogênicos de vida animal ou vegetal que venha a provocar danos às plantas domésticas e a seus produtos.

Dependendo do ponto de vista, o termo que venha definir a substância que controla pragas em geral, será diferente. Sempre que o olhar é de órgãos governamentais, estatais, organizações não governamentais, etc. o termo utilizado será agrotóxico; quando o olhar é comercial, em geral, o termo é defensivo agrícola. Para este trabalho o termo que caracterizará estes compostos será o que dita à lei:

agrotóxico.

2.2.2 Classificação

Os agrotóxicos se classificam de várias formas. Dependendo do alvo a ser atingido serão necessários produtos e tipos de aplicações diferentes. No AGROFIT (2010), encontram-se várias classes de agrotóxicos que estão registradas para serem aplicadas utilizando tecnologias terrestres/aéreas. Em consulta a estes registros encontram-se 577 produtos liberados para estas técnicas de aplicações.

TABELA 2 – Classe de Agrotóxicos e Número de Produtos Registrados para Aplicação Terrestre/Aérea. Fonte: MAPA-AGROFIT, 2010.

CLASSES	No. Produtos registrados para Aplicação Terrestre/Aérea
Acaricida	50
Adjuvante	3
Bactericida	3
Cairohormônio Sintético	0
Cupinicida	1
Desfolhante	1
Espalhante Adesivo	3
Espalhante Adjuvante	5
Feromônio	0
Feromônio Sintético	0
Formicida	1
Fungicida	152
Fungicida Microbiológico	0
Herbicida	272
Inimigo Natural	0
Inseticida	129
Inseticida Biológico	4
Inseticida Fumigante	0
Inseticida Microbiológico	0
Inseticida Acaricida	1
Nematicida	4
Protetor de Sementes	0
Regulador de Crescimentos	11

Constata-se grande quantidade de produtos registrados no MAPA liberados para aplicação terrestre/aérea. Até 28/04/2010 há 272 registros da classe herbicida, 152 da classe fungicida e 129 registros da classe inseticida. O número de registro não é fixo, altera-se constantemente, mas a tendência continua sendo a mesma das classes de maior número de registros: herbicidas e fungicidas e inseticidas.

2.3 Sistemas de Aplicação e Concentração dos Agrotóxicos na Calda

Os tratamentos fitossanitários, ou seja, a aplicação de agrotóxicos quando se utiliza aeronaves agrícolas no Brasil, são agrupados em quatro sistemas básicos de tecnologia de aplicação, sendo:

- Alto Volume (AV), quando se utiliza água como veículo, em volumes de 20 a 40 litros por hectare;
- Baixo Volume (BV), quando se utiliza água como veículo, em volumes de 10 a 20 litros por hectare;
- Baixo Volume Oleoso (BVO), quando se utiliza óleo como veículo, em volumes de 5 a 10 litros por hectare;
- Ultra Baixo Volume (UBV), quando se utiliza óleo como veículo, em volumes de 1 a 5 litros por hectare;

Questões como praga-alvo, equipamentos disponíveis, tipos de aeronaves e, principalmente a tradição dos agricultores quanto à tecnologia a ser empregada e sua resistência a mudanças tecnológicas determinam a escolha de um ou outro sistema.

Como as técnicas e as tecnologias de aplicação de agrotóxicos líquidos vêm evoluindo, quaisquer modificações na forma de aplicação acabam, conseqüentemente, alterando a velocidade e o grau de decaimento natural, ou seja, na mineralização do agrotóxico.

Segundo Monteiro (2006), o óleo degomado e o melaço de cana-de-açúcar diminuem o problema de evaporação, possibilitando aplicações em Baixo Volume Oleoso (BVO), até 10L/ha e Ultra Baixo Volume (UBV), até 5,0L/ha. Piretróides (inseticidas) podem ser aplicados até 1,0L/ha sendo 50,0 ml/L em 950 ml de óleo vegetal.

As taxas das aplicações e as concentrações dos agrotóxicos aplicados, também mudaram, não são as mesmas de 30 anos. Aplicava-se 40L/ha com bicos em leque e baixa concentração de ingrediente ativo na calda, atualmente aplica-se com taxas de 3,0 a 8,0L/ha em Ultra Baixo Volume(UBV), com equipamentos tipo bicos rotativos (atomizadores), com a função de fragmentar o líquido em gotas muito pequenas e homogêneas no tamanho. (Monteiro, 2006)

Como variação da concentração de princípio ativo (p.a.) dos agrotóxicos é limitada pela Bula do Registro de cada produto. É a Receita Agrônômica emitida por profissional competente que estabelecerá a quantidade de calda, conseqüentemente de princípio ativo(p.a.) que deverá ser aplicado em cada hectare, observando-se sempre a tecnologia de aplicação disponível e as espécies e o estágio de desenvolvimento das pragas que deverão ser combativas.

A concentração de agrotóxico na calda dependerá da tecnologia de aplicação, assim, sistema de Alto Volume (AV) terá uma concentração de p.a. menor que sistemas de Baixo Volume. Porém, a concentração de p.a. a ser aplicado por hectare não variará.

Considerando-se: 1) a quantidade de princípios ativos existentes e disponíveis para aplicação terrestre/aérea; 2) a quantidade de classes de agrotóxicos; 3) as diferentes técnicas de aplicações; 4) as diferentes taxas de aplicações; 5) as diversas concentrações de agrotóxicos na calda e a presença/ausência de óleo na calda, conclui-se que é bastante difícil analisar todas as situações possíveis uma a uma.

2.4 Legislação Aeroagrícola versus Legislação Ambiental

O histórico do tratamento do efluente originado pelos restos das aplicações e pelo produto da lavagem das aeronaves agrícolas é recente, porém antes mesmo da criação do Sistema Nacional de Meio Ambiente pela Constituição Federal, o Ministério da Agricultura já se mostrava preocupado com o destino do efluente da lavagem e descarte dos restos das aplicações, editando a Portaria Nº. 003, de 05 de Setembro de 1983.

Esta Portaria regulamenta as Normas Técnicas de Trabalho (Art. 15 do Decreto 86.765 de 22 de Dezembro de 1981), obrigando que as aeronaves agrícolas somente possam descartar seus resíduos em um sistema composto por pátio, caixa coletora, poço de deposição. (ver Figura 1)

Este tipo de tratamento rudimentar era baseado somente em uma passagem do efluente em camadas de pedra, brita e calcário, tudo depositado em um único poço de deposição, sem impermeabilização.

Assim, após o efluente passar pelas camadas - pedra, brita e calcário - depositadas no poço, acabam percolando para camadas inferiores do solo e atingindo o lençol freático. Detalhes funcionais que o denominou popularmente como “sumidouro”.

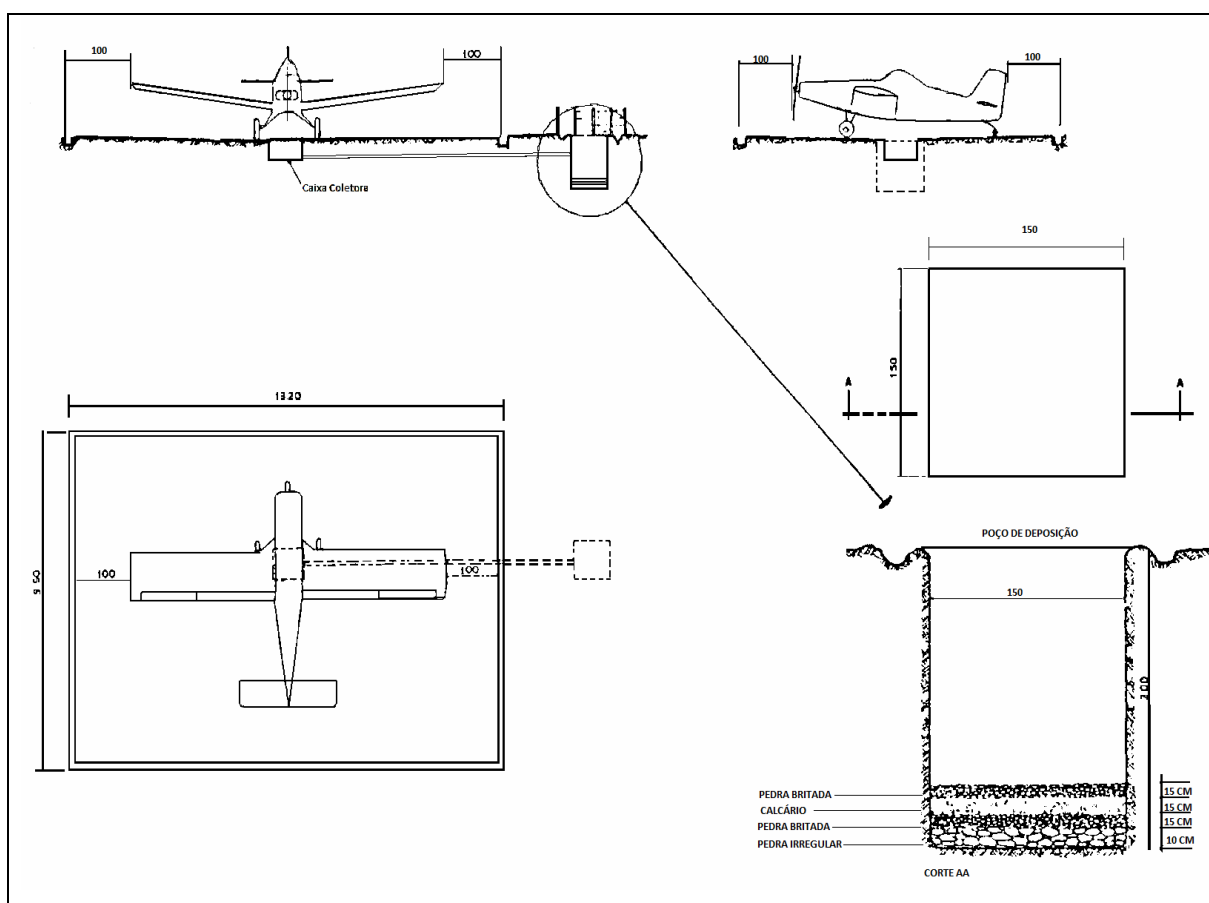


FIGURA 1– Croqui do modelo de pátio de descontaminação tipo sumidouro. Porto Alegre 2012. Fonte: MAPA, Manual de Fiscalização Aeroagrícola, 1997.

O MAPA em 1985, através da Portaria SNAD 009/85, atualiza o Pátio de Descontaminação de Aeronaves, dando uma alternativa técnica para àquelas empresas que estavam localizadas em regiões onde o lençol freático era pouco profundo.(Figura 2)

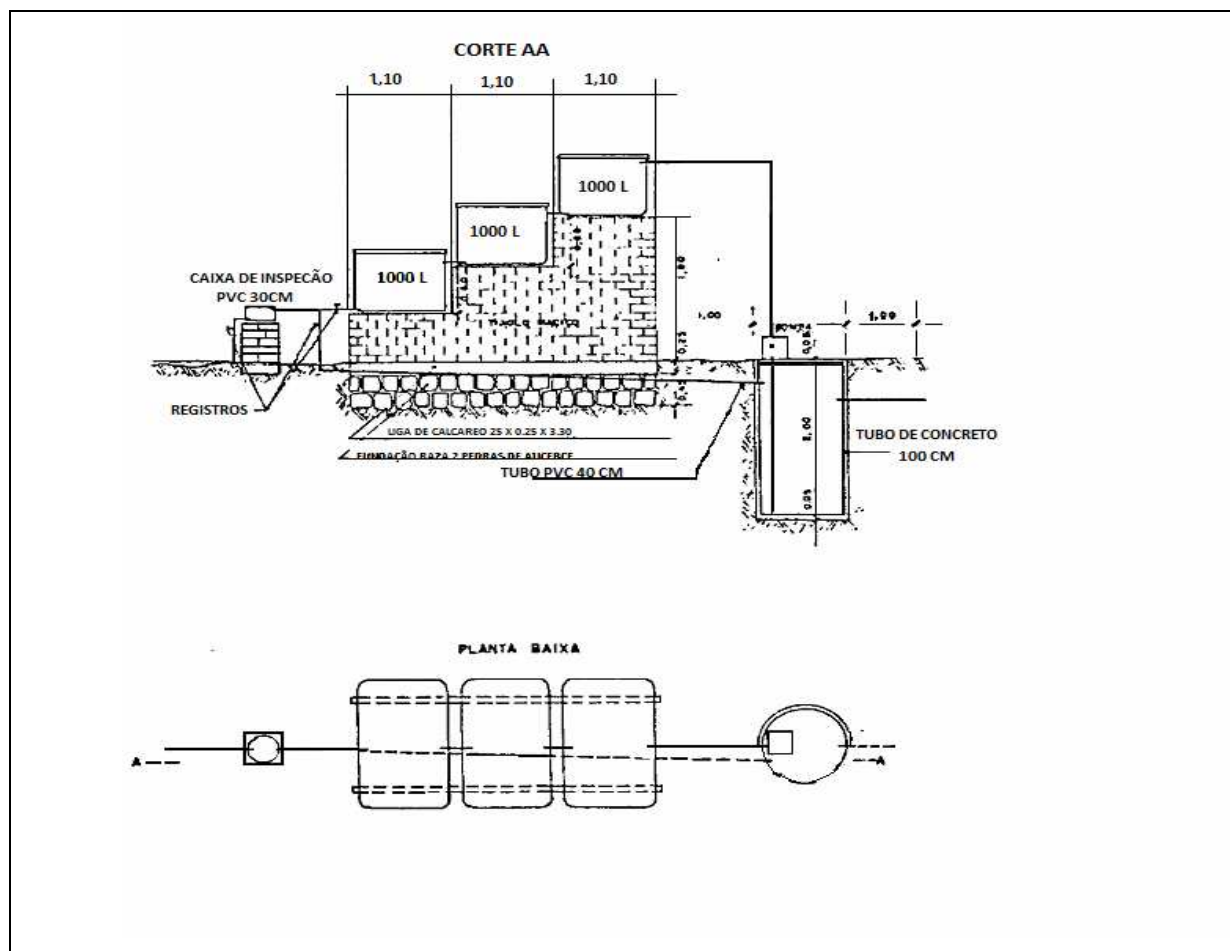


FIGURA 2 – Croqui do modelo de pátio de descontaminação modelo “3 caixas” para locais com lençol freático alto. Porto Alegre, 2012. Fonte: MAPA, Manual de Fiscalização Aeroagrícola.

Este novo sistema baseava-se no princípio que a calda ácida do agrotóxico ao passar pela camada de calcário ocorreria a reação de basificação, provocando uma aceleração na degradação dos agrotóxicos. Portanto, os operadores são obrigados a construir um sistema onde o efluente deve passar por 3 (três) caixas contendo calcário (Figura 3). Após a passagem pelas caixas, o líquido poderia ser lançado diretamente no meio ambiente. (Figura 4 e 5).



FIGURA 3 – Sistema de caixas com calcário com o pressuposto de filtrar e reagir com o efluente para elevação do pH, em Aviação Agrícola, no município de Santa Vitória do Palmar (RS). Porto Alegre, 2012.



FIGURA 4 – Descarte do efluente após a passagem pelas caixas com calcário. Lançamento direto no córrego que deságua no local de captação de água do município de Santa Vitória do Palmar. Vegetação morta ao seu entorno, no ano de 2009. Porto Alegre, 2012.

Em 02 de janeiro de 2008 o MAPA edita a IN 02 em seu Art. 5º obriga que todos “os restos de agrotóxicos remanescentes no avião e as sobras de lavagem e limpeza da aeronave ou dos equipamentos de apoio no solo somente poderão ser descartados em local apropriado, o pátio de descontaminação, observados os modelos próprios, aprovados pelo MAPA,...”. Já o Art. 7º. Estabelece o modelo que toda a empresa que opera com aeronaves agrícola em território nacional deverá possuir.

As mudanças entre o modelo atual “3 caixas” e o modelo proposto neste trabalho são visíveis em dois aspectos principais: 1) utilização de processo oxidativo por ozônio, como indutor da aceleração da degradação do agrotóxico, que segundo Baird (2002) acelera a mineralização dos compostos orgânicos, convertendo-os em CO₂, H₂O e ácidos minerais como o HCl, e 2) uso de um tanque de retenção do efluente após a passagem pelo sistema de oxidação impedindo seu descarte direto sobre o meio ambiente provocador a evaporação eliminando o excesso de água (H₂O), gerando como resíduo somente os compostos mineralizados.

2.5 Impactos Ambientais gerados pela Atividade Aeroagrícola

A legislação brasileira estabeleceu o conceito de impacto ambiental, quando da edição da Resolução CONAMA nº001 de 23 de novembro de 1986, que considera como: *“qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas do meio ambiente causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente, afetam: I – a saúde, a segurança e o bem estar das populações; II – as atividades sociais e econômicas; III – a biota; IV – as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e V – as qualidades dos recursos ambientais”*.

Assim, partindo deste conceito legal, praticamente qualquer atividade humana pode ser considerada como potencialmente poluidora, e a aviação agrícola tendo em sua maior demanda aplicação de agrotóxicos, que pela sua própria natureza tóxica tem um potencial poluidor bastante elevado.

Deve-se levar em conta que para prestar este serviço aos agricultores o avião agrícola precisará de uma pista de pouso, plana e sem obstáculo (ANAC, 2010). A energia utilizada para movimentar a aeronave será combustível fóssil, com exceção das novas aeronaves IPANEMA 202 que utilizam álcool vegetal (Ipanemão). Para estocar o combustível nos locais das operações serão necessários tanques e reservatórios impermeabilizados, pois o risco de vazamento e de dano ambiental é médio, segundo a FEPAM (2008).

No caso específico da aplicação do agrotóxico nas lavouras (RIBEIRO & VIEIRA, 2010) considera-se que todo agrotóxico que não venha atingir seu alvo, indo

para um destino indesejado, deve ser considerado como fator de impacto ambiental, pois estará atingindo o meio ambiente como um todo.

Há 3 (três) possibilidades distintas de ocorrência de dano ambiental, tais como:

1) Nem todo o volume de agrotóxico aplicado sobre uma determinada área atinge o seu alvo. Grande parte é desperdiçado ao cair no solo agrícola, segundo Monteiro (2006). Em média 42% de produtos aplicados atingem seus alvos, que normalmente é a planta ou seus patógenos, isto é 58% , em média é perdido no solo agrícola ou água de irrigação. Isto, é impacta indiretamente o meio ambiente;

2) chama-se de deriva, quando o agrotóxico aplicado atinge área adjacentes, fora da área-alvo, podendo causar danos a fauna, a flora, a saúde das pessoas, podendo, inclusive causar impactos econômicos às cultura próximas. Nos EUA é um problema tão sério que a EPA criou uma força-tarefa envolvendo ainda a USDA, USAF e Public Health Service chamada Spray Drift Task Force, em 2002; todos estes tipos de impactos devem ser considerados como poluição difusa, com baixa concentração de ingrediente ativo por metro quadrado.

3) o impacto ambiental gerado pelo produto do descarte do agrotóxico e da lavagem interna e externa da aeronave, no qual, a área de descarte é muito pequena e a concentração de agrotóxico por metro quadrado é elevada, considera-se como uma fonte pontual de poluição, sendo necessárias medidas especiais de tratamento, encontrado em todas as bases operacionais de empresas aeroagrícolas.(Figura 5)



FIGURA 5 – Efluente e o produto do descarte de agrotóxico. Lançamento direto no solo de um canal de irrigação em Santa Vitória do Palmar, no ano de 2009. Porto Alegre, 2012.

O tipo de impacto descrito no item 3 do parágrafo anterior sobre o efluente gerado pela lavagem do avião agrícola, merece atenção o Capítulo V, dos Crimes contra o Meio Ambiente, seção III, artigo 54 da Lei no. 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998, mais conhecida como Lei dos Crimes Ambientais, onde há a definição de crime ambiental:

Causar poluição de qualquer natureza em níveis que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem mortandade de animais ou a destruição significativa da flora.

....

§ 2º. – *Se o crime:*

....

V – ocorrer por lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos, ou detritos, óleos ou substâncias oleosas em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos,

Pena – reclusão, de um a cinco anos.

Portanto, quando o agrotóxico for lançado em desacordo com as normas

vigentes, será considerado culpado por crime ambiental, não somente quem praticou o ato, mas também todo aquele que deixar de impedir a sua prática, quando poderia ter agido positivamente, evitando o dano ambiental.

A Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de Março de 2005 apresenta a forma de classificação dos corpos hídricos, e mais importante, objeto deste estudo, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes no meio ambiente.

No Art. 24 da Resolução 357, proíbe-se o lançamento de efluente de qualquer fonte poluidora direta ou indiretamente, nos corpos hídricos, com exceção daqueles que sofreram os devidos tratamentos, desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta norma.

Com relação à disposição do efluente diretamente no solo, o Art. 29 diz que, não poderá causar poluição ou contaminação das águas.

Conclui-se que o efluente da calda de agrotóxico, pelo seu grande risco à saúde do meio ambiente, quando lançado da forma irregular, não atendendo padrão de lançamento descrito em legislações específicas é considerado como impacto ambiental. Portanto, é um ato lesivo ao meio ambiente o descarte, no meio ambiente, da calda do agrotóxico, do produto da lavagem das aeronaves e dos equipamentos de pulverização, basicamente devido ao seu caráter extremamente tóxico. (Figura 6)

Segundo Straskraba & Tundisi (2000) a única forma de gerenciar produtos tóxicos consiste em localizar sua origem e acabar com o seu lançamento no meio ambiente.

Desconhece-se até o presente momento, a quantidade de efluente gerada em cada operação de lavagem de aeronave e descarte de agrotóxico, porque segundo a FEPAM (2010), ainda não foi realizado um estudo com vistas a quantificar este volume, tanto em nível de unidade (por avião) quanto em nível de bacia hidrográfica.

Com relação à qualidade, devido à grande quantidade de princípios ativos registrados pelo MAPA (2010) que são 617, sem falar quando são utilizados produtos não registrados para a cultura ou simplesmente aqueles frutos de entrada irregular no país, por descaminho, também não há informações.

Um bom indicador de qualidade é a Demanda Química de Oxigênio (DQO), que por girar sempre acima de 1.000 mg/L de O₂, em caldas de agrotóxicos, quando comparado com os limites impostos pela Resolução CONAMA 357/2005, conclui-se que é proibido seu lançamento diretamente no meio ambiente sem o devido tratamento adequado.

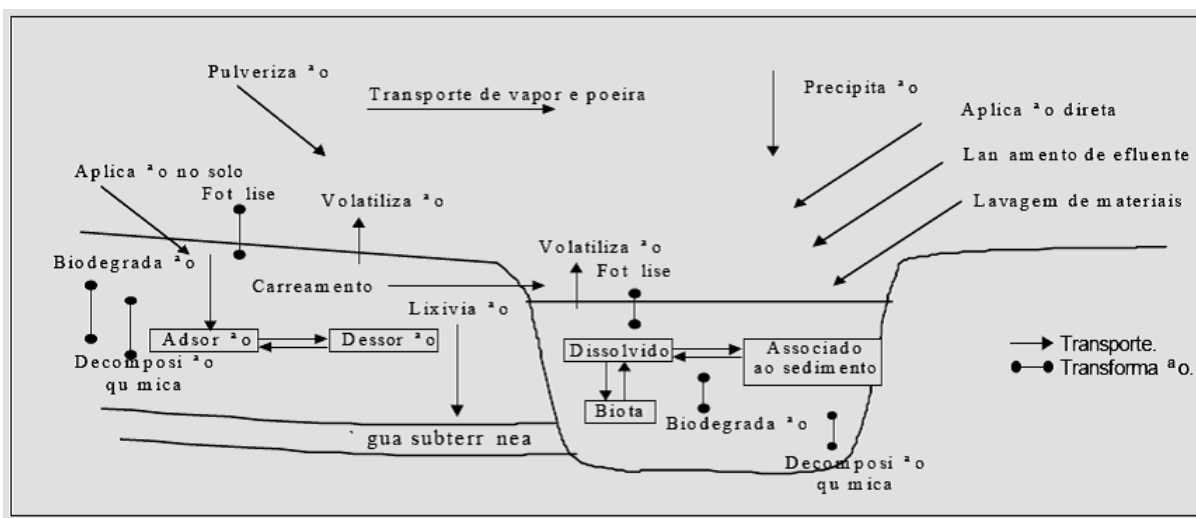


FIGURA 6 – Ciclo dos Pesticidas no Meio Ambiente. Porto Alegre, 2012. Fonte: Adaptado de DORES e DE-LA-MONICA FREIRE, 2001.

A dosagem de defensivos agrícolas para proteção dos cultivos agrícolas pode ser feita de várias maneiras, com diversos equipamentos (GEBLER, L. et al. 2008), destacando-se, em grandes e planas áreas, a aviação agrícola.

Além da contaminação difusa na lavoura, os efluentes das estações de lavagem dos equipamentos de transporte e dosagem aéreos necessitam ser tratados para não se tornarem uma fonte pontual de contaminação, pois usualmente, trata-se estes efluentes apenas com cal para neutralizar alguma possível acidez, sendo após lançados diretamente no solo ou em corpos d'água.

Enquanto a contaminação difusa se degrada ao longo do tempo no cultivo, a contaminação pontual, do aeroporto agrícola na área rural, por ter alta concentração de agroquímicos, irá provocar o envenenamento concentrado de corpos d'água, sejam superficiais ou subterrâneos, dependendo de condicionantes ambientais.

Várias mortandades de peixes têm sido associadas a este tipo de evento, sendo os animais da fauna aquática, indicadores biológicos do nível superior da cadeia trófica, que primeiramente sofrem os efeitos letais das caldas de lavagem (WAUSCHOPPE, R. et al., 1991). Em locais com solos arenosos, estes efluentes penetram no solo contaminando o lençol freático de toda a região.

Algumas bacias hidrográficas são especialmente impactadas devido à alta concentração de pistas de pouso e bases operacionais aeroagrícolas, tais como os rios formadores das Regiões hidrográficas do Atlântico Sul, do Uruguai, do Paraná, do Paraguai e do Tocantins-Araguaia, dos rios Santa Maria (RS), Butuí, Jacuí, Gravataí no RS.

Da Silva et al (2009b) em estudo efetuado em sete regiões produtoras de arroz dos Estados do Rio Grande do Sul (RS) e de Santa Catarina (SC), onde coletaram amostras de águas superficiais, e os agrotóxicos monitorados foram: clomazone, imazapic, imazethapyr, penoxsolam, quinclorac, carbofuram, 3-hidroxi-carbofuram e tebuconazole. O resultado deste estudo mostrou a detecção de três agrotóxicos em águas superficiais das regiões orizícolas do RS e SC.

Imazetapyr foi o agrotóxico detectado com maior frequência. As amostras coletadas após a drenagem de água nas lavouras, a maioria mostraram-se contaminadas e cerca de 13% das amostras apresentaram concentrações acima do limite de potabilidade (TABELA 3).

TABELA 3 – Concentração máxima de agrotóxicos em três épocas, em águas superficiais da região orizícola do RS e SC.(DA SILVA, et al, 2009b)

<i>Agrotóxicos(µg/L)</i>	<i>1ª.época</i>	<i>2ª.época</i>	<i>3ª.época</i>
Clomazone	0,008	0,064	0,013
Quinclorat	Nd ¹	0,120	nd
Penoxsulam	nd	0,150	nd
Imazethapyr	<LOQ ²	0,013	0,326
Imazapic	<LOQ	<LOQ	0,014
Carbofuram	0,100	0,110	1,400
3-hidroxi-carbofuram	0,060	0,080	nd
Tebuconazole	0,014	0,015	0,012

¹Não detectado. ² menor que o limite de quantificação pelo método. (1ª.época: anterior ao cultivo de arroz; 2ª. Época: durante o cultivo do arroz; 3ª. Época: após a drenagem da água das lavouras). Fonte: Anais VI Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 2009.

A área trabalhada pelo serviço de aviação agrícola cultivo do arroz, somente no Rio Grande do Sul é de 2,5 milhões de hectares, e destes, aproximadamente 60% é aplicado com agrotóxicos, sendo o herbicida a classe mais demandada (MAPA, 2011).

Estudo realizado por De Luca e Furtado (2003) avaliando a qualidade da água, na Bacia do Rio Gravataí, utilizada na lavoura de arroz, comprova que há um impacto significativo das técnicas utilizadas para realizar o cultivo do arroz sobre a qualidade dos mananciais receptores da drenagem dos quadros de irrigação, principalmente nos primeiros 30 dias. Mostra assim, que o cultivo de arroz durante certo período do ano interfere consideravelmente na água de abastecimento, pois grande parte da população rural dos municípios do entorno da bacia do rio Gravataí, não tem acesso à água tratada.(TABELA 4)

TABELA 4 – Concentração de Colinesterase (ppm-Equivalente Paration) na Cultura de Arroz Irrigado

Data/U.A.	RIO	PC	PG	PD
15/Dez	0,0	1,0	5,0	1,0
22/Dez	0,0	0,0	0,0	0,0
28/Dez	0,0	0,0	0,5	0,5
29/Dez	0,0	0,0	0,0	0,0

Nota: U.A. – Unidade Amostral; RIO – Água de Entrada de Irrigação; PC – Água do Plantio Convencional; PG – Água do Plantio Pré-Germinado; PD – Água do Plantio Direto; Fonte: De Luca e Furtado (2003)

Os sistemas clássicos de tratamento não têm sido totalmente eficientes na remoção de agroquímicos concentrados dos efluentes de pátio de lavagem da aviação agrícola. No meio rural, em bacias com agricultura intensiva, poucas tecnologias de controle de qualidade para consumo humano e animal podem ser empregadas, por problemas de custo e de escala econômica do tratamento.

Pires (2004) comenta em seu trabalho sobre o tratamento com utilização de ozônio de efluentes contendo pesticidas, que este método é eficiente para a sua remoção, principalmente, de organofosforados. Para efluentes contendo organoclorados a ozonização é menos eficiente, por causa da baixa reatividade destes frente ao ozônio.

Dentre os oxidantes, cloro e seus compostos, dióxido de cloro e ácido tricloroisocianúrico têm se mostrado ineficientes para a degradação química de defensivos agrícolas em meio líquido. A literatura especializada também enfatiza a baixa eficiência da radiação ultravioleta, peróxidos, ferrato e permanganato de potássio, e combinações no controle de qualidade destes contaminantes (DE LUCA, et al., 1983).

Portanto, ao se projetar o novo sistema de lavagem deve-se levar em consideração exatamente estas características, e gerar uma tecnologia que atenda a todos estas diferenças e que seja eficiente em qualquer situação independente dos produtos utilizados e da mistura do efluente encontrado no sistema de descontaminação. No caso do ozônio, segundo a literatura, como oxidante é bastante compatível com as necessidades postas no nosso objetivo, pois não é seletivo e não gera resíduos que devam ter um descarte especial. (BAIRD,2002)

Testes preliminares realizados pelo PROSAB, (DE LUCA *et al*, 2003) com esgoto doméstico e com águas de mananciais da CORSAN, contaminadas por contaminantes orgânicos de origem rural, sugerem que o ozônio poderia ter sucesso em atingir os dois objetivos de tratamento de águas para consumo humano e animal e

de tratamento de efluentes com alta concentração de defensivos, com a vantagem de poder ser gerado “in loco”. A idéia aqui é de oxidação total, pelos baixos volumes de água a produzir e de efluentes a tratar.

O sistema de tratamento terá no seu conjunto um equipamento gerador de ozônio que será usado para testar a sua eficiência no tratamento oxidativo das caldas dos efluentes de estação de lavagem de equipamentos da aviação agrícola.

Um indicador bastante interessante quanto a poluição de substâncias orgânicas com ligações duplas na água é a leitura da absorbância na faixa de Ultra Violeta a 254nm, principalmente agrotóxico. Estudos conduzidos por De Luca e Furtado (2003) mostraram que a qualidade da água entre os quadros de irrigação de arroz e a do rio apresenta uma diferença significativa. Confirmando que o cultivo da cultura de arroz irrigado, principalmente no período após o início do período de irrigação, gera um impacto negativo sobre o meio ambiente. (TABELA 5)

TABELA 5 – Absorbância (ηm) UV 254 na Cultura de Arroz Irrigado. Fonte: De Luca e Furtado (2003).

Data/U.A.	RIO	PC	PG	PD
15/Dez	0,57	1,87	2,36	0,51
19/Dez	0,57	0,60	0,35	0,80
21/Dez	0,48	0,58	2,25	1,40
29/Dez	0,22	0,70	0,28	2,8

Nota: U.A. – Unidade Amostral; RIO – Água de Entrada de Irrigação; PC – Água do Plantio Convencional; PG – Água do Plantio Pré-Germinado; PD – Água do Plantio Direto.

2.6 Qualidade e Característica do Efluente de Pátio de Operação de Aviação Agrícola

A análise do efluente gerado pela lavagem das aeronaves agrícolas e dos restos das aplicações dependerá da avaliação de diversos parâmetros. A quantidade produzida pelas lavagens dará uma visão geral do volume total de efluente conduzido ao sistema de descontaminação, e se é compatível com as dimensões da planta piloto.

O principal parâmetro quantitativo é o princípio ativo de cada agrotóxico, porém parâmetros físicos e químicos ajudam a compreender as alterações no afluente, pois o agrotóxico não é composto somente pelo princípio ativo, mas uma série de compostos que ajudam a defender sua estabilidade contra o ataque do meio

ambiente, como o oxigênio presente na atmosfera, dos raios UV presentes nos raios solares, da temperatura, etc.

2.6.1 Quantificação dos volumes produzidos no pátio de descontaminação

Em levantamento expedito de dados realizado junto aos responsáveis pelas empresas aeroagrícolas a respeito da quantidade total de efluente gerado nas operações de lavagem, constatou-se que esta informação é bastante variável. Importante informar que o efluente é soma do total de água utilizada na lavagem de aeronaves mais os restos de agrotóxicos sobra das aplicações aéreas.

A percepção geral sobre a quantidade de efluente variou de 50 L a 1.000 L para a quantidade de água empregada em cada lavagem e de 10 L a 50 L de calda restante de cada aplicação.

Isto indica que este público não possui informações necessárias e importantes para compor de forma mais eficiente e produtiva sua gestão ambiental.

2.6.2 Principais parâmetros do efluente

Neste tópico apresenta-se a importância da quantidade de princípio ativo e dos parâmetros de qualidade do efluente observados e analisados nas amostras retiradas durante o processo de tratamento.

2.6.2.1 Princípio Ativo

O Decreto nº. 4.074 de 04 de Janeiro de 2002 define princípio ativo, também chamado de ingrediente ativo, como sendo o agente químico, físico ou biológico que confere eficácia aos agrotóxicos e a seus afins.

O agrotóxico não é composto somente pelo seu princípio ativo, mas também por aditivos que tem a função quando adicionado ao agrotóxico de melhorar sua ação, função, durabilidade, estabilidade e detecção ou para facilitar o seu processo produtivo. Aditivos são antioxidantes, oxidantes, solventes, adesivos, etc.

Alguns agrotóxicos não possuem somente um princípio ativo, podem possuir dois, mas são sempre da mesma classe, exemplo do Only com dois princípios ativos: Imazetapyr e Imazapic: o primeiro tem uma concentração de 75g/L e o segundo 25g/L, somando tem-se aproximadamente 10% do agrotóxico com princípio ativo,

outros 90% são aditivos. Isto ocorre normalmente em todos os agrotóxicos. (MAPA, 2010)

2.6.2.2 Carbono Orgânico Total

Segundo Baird (2002), Carbono Orgânico Total (COT) é uma forma de determinar a quantidade de substâncias orgânicas dissolvidas ou em suspensão no meio líquido. Águas subterrâneas apresentam valores em torno de um miligrama por litro, ou seja, 1ppm de carbono. Nota-se forte correlação entre o COT e a concentração de substâncias orgânicas, entre elas os agrotóxicos. Tendo como parâmetro qualitativo, o COT das águas subterrâneas, como elemento comparativo entre efluentes ricos em substâncias oriundas de processos artificiais, como os agrotóxicos.

2.6.2.3 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio é um parâmetro que mede a quantidade de matéria orgânica disponível a ser oxidada por meios químicos, que estejam presentes no meio líquido, neste caso no efluente.

Valores muito altos de DQO indica que existem muitas substâncias orgânicas ou inorgânicas no meio, e no caso do agrotóxico, como é baseado quase exclusivamente de produtos orgânicos, influenciariam no valor da DQO.

2.6.2.4 Alcalinidade Total

Alcalinidade é conceituada por Esteves (1988) como a capacidade de neutralizar ácidos. A presença significativa auxilia na minimização da variação do pH originado pela fotossíntese e respiração com uma função tampão, proporcionada por bicarbonatos(HCO_3^-), carbonatos($\text{CO}_3^{=}$), hidroxilas(OH^-), ou como no caso do efluente da aviação agrícola, uma mistura destes. A faixa desejável, em águas naturais, como de boa capacidade tampão, varia de 20 a 200 ppm é de CaCO_3 .

A alcalinidade influencia diretamente a oxidação das moléculas dos princípios ativos dos agrotóxicos, no caso da ozonização, quando combinada com pH acima de 8, é chamada de Processo Oxidativo avançado pois ocorre liberação de radicais OH, que são mais eficientes na oxidação destes compostos(IKEHANA e EL-DIN, 2005).

Segundo Monteiro (2006) a formação da calda, deve-se assegurar que a alcalinidade esteja em torno de 100 ppm de CaCO_3 associada com o $\text{pH} < 7,0$, onde se promove uma maior vida ao agrotóxico.

2.6.2.5 pH

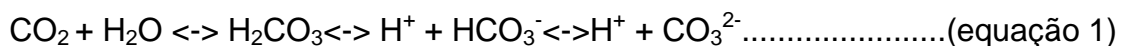
É um indicador de qualidade do meio ambiente. o pH do efluente afeta muitos outros parâmetros da qualidade do meio que o receber. No caso de água, o pH afetará a sua qualidade e as taxas de muitos processos químicos e biológicos. A faixa aceitável é de 7,0 a 9,0 e a faixa ótima: 7,4 a 7,8(ESTEVES, 1998).

A natureza química dos agrotóxicos, para sua maior persistência no meio ambiente que represente uma meia-vida compatível com a praga que visa controlar, o pH da sua formulação é bastante baixo, normalmente entre 3,0 a 5,0, para evitar a liberação de íons carbonatos ($\text{CO}_3^{=}$) e bicarbonatos(HCO_3^-), a presença destes íons diminuem a meia-vida dos agrotóxicos.

Como o efluente deverá ficar retido em um leito e evaporação, exatamente, por ter um pH bastante baixo e portanto não deve ser lançado no meio ambiente, não é um importante parâmetro a ser medido. Mas em caso necessitar o esvaziamento do tanque, seu controle passa a ser importante.

O pH da água utilizada para formar a calda do agrotóxico e o da água utilizada na lavagem da aeronave que formará o efluente é fortemente influenciado pela respiração e fotossíntese.

Como resultado da respiração o dióxido de carbono (CO_2) é liberado para a água. O dióxido de carbono dissolvido combina-se com a água para formar ácido carbônico (H_2CO_3), ocorrendo uma série de reações de equilíbrio reversíveis ocorrendo formação de íons hidrogênio, íons bicarbonatos (HCO_3^-) e íons carbonatos ($\text{CO}_3^{=}$), conforme a Equação sistema Tampão (equação 1):



Quando o dióxido de carbono é removido do efluente, como resultado do possível processo de fotossíntese que ocorre dentro dos tanques, as reações ocorrem da direita para a esquerda.

Íons de hidrogênio livres na água irão reagir com íons carbonatos e bicarbonatos, reduzindo a concentração global de hidrogênio aumentando o pH do

efluente. Com a colonização de microrganismos, bactérias, algas, fungos, etc., havendo fotossíntese haverá o aumento do pH, e se houver respiração haverá uma diminuição do pH.

2.6.2.6 Dureza Total

De acordo com Wetzel (1975) a dureza da água é determinada pelo conteúdo de sais de cálcio e de magnésio e intimamente ligados aos íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-). A Tabela 6 apresenta a classificação das águas de acordo com a dureza, nota-se que uma concentração maior que 75 mg/L de CaCO_3 na água utilizada para formação da calda do agrotóxico pode interferir na qualidade deste produto, e conseqüentemente na sua aplicação.

TABELA 6 – Classificação das Águas de acordo com a Dureza, segundo BOYD (1990). Fonte: ESTEVES, 1998.

Intervalo de Concentração	Classificação
0 – 75 mg/Litro	branda
75 – 150 mg/Litro	moderadamente dura
150 – 300 mg/Litro	dura
Mais que 300 mg/Litro	extremamente dura

2.6.2.7 Condutividade

A condutividade elétrica dos líquidos, segundo Cunha et al (2010) apud Carlson & Burnside (1984) , possui forte relação com a quantidade de íons, que por sua vez poderão diminuir a eficiência biológica de alguns agrotóxicos, principalmente os íons Fe^{+3} e Al^{+3}

Segundo Cunha & Carvalho (2005) há uma relação positiva entre temperatura e a condutividade elétrica, isto é o aumento da temperatura implicará em um aumento da condutividade.

Quanto menor o volume de água empregado em uma área para a distribuição de uma mesma dose, menor será a interferência deste sobre o princípio ativo (CUNHA et al.,(2010) apud RAMOS & ARAÚJO(2006)), portanto se adicionarmos mais água no afluente aumentará sua condutividade elétrica provocando diminuição na eficácia ou seja uma minimização da toxicidade.

2.6.2.8 Turbidez

Os fatores responsáveis pela turbidez da água são principalmente as partículas suspensas como plâncton (fitoplâncton e zôoplâncton), detritos e substâncias orgânicas (como agrotóxicos) e inorgânicas; as quais provocam a dispersão da radiação solar, impedindo que a luz penetre nas camadas mais profundas da coluna d'água (ESTEVES, 1998).

Em estudo realizados por Faria et al. (2005), com ozonização de águas poluídas de um lago, constatou-se uma redução de 32% com aplicação de dose de 0,3 mg de O₃/L durante 15 min de contato sobre a turbidez de água.

Por outro lado, a presença de partículas em dissolução (turbidez) interfere com a eficiência da ozonização.

2.6.2.9 Cor

Os agrotóxicos possuem coloração e odor bastante peculiar, em alguns esta função é de marcador ambiental e sanitário. Indicando e alertando que estão presentes no ambiente aos seres humanos.

Segundo Faria et. al.(2005) com ozonização de águas poluídas de um lago, constatou-se um efeito positivo de uma aplicação de dose de 5,0 mg de O₃/L durante 15 min de contato, promovendo um abatimento de 60% sobre a cor original da água.

Trabalhos envolvendo ozonização e filtração de águas contendo pesticidas identificaram forte diminuição da cor aparente (DALSSASSO E SENS,1998) .

2.6.3. Efeitos da Toxicidade do agrotóxico sobre o meio ambiente.

A escritora norte americana Rachel Carlson, em seu livro Primavera Silenciosa (2010), abordou o perigo da presença de agrotóxicos na cadeia alimentar, pois estes tipos de poluentes entram inicialmente contaminando os recursos hídricos, são assimilados pelo plâncton que por sua vez são consumidos pelos pequenos animais aquáticos, assim por diante. (Figura 7)

Ocorrendo uma rápida e persistente acumulação destes produtos a cada nível da cadeia alimentar. Os seres mais prejudicados são àqueles no topo de cadeia alimentar, onde a bioacumulação atinge sua maior concentração (ODUM, 1988). (Figura 7)

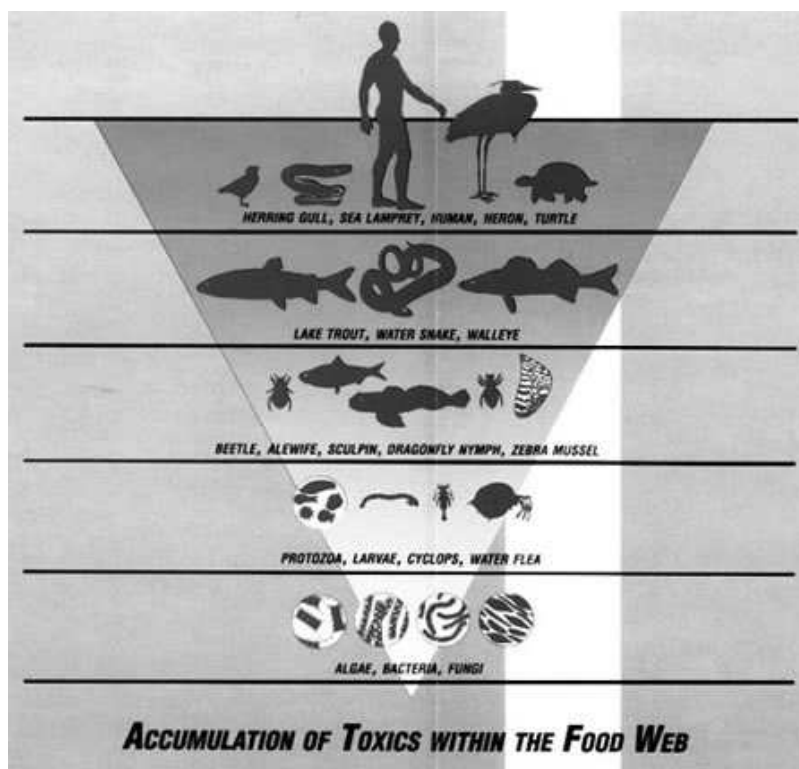


FIGURA 7 – Bioacumulação de Toxinas na Cadeia Trófica. Fonte: Toxic Chemicals in Great Lakes and Associated Effects: Sinopsis.1991.

As substâncias com características hidrofóbicas, pouco solúveis em água, como os organoclorados e fosforados apresentam a característica de serem muito mais solúveis em meios apolares similares aos hidrocarbonetos, como por exemplo os tecidos gordurosos dos seres vivos. Portanto quando a água passa pelas brânquias dos peixes os compostos acabam se difundindo de forma seletiva (BAIRS, 2002).

A ação da toxidez dos agrotóxicos e de substâncias poluentes possui muitas consequências sobre o meio ambiente. Estudos realizados por Ludwig, et al (1995) acompanhando a reprodução da população de Cormorões (*Phalacrocorax auritus*) na região dos grandes lagos (EUA – Canadá) durante 3 décadas - entre os anos de 1965 a 1995 - constatou que, mesmo após a proibição do DDT, a presença de outros agrotóxicos, dioxinas e furanos, ainda continuou a diminuição da população destes animais.

Efeitos como diminuição na fecundidade das fêmeas, diminuição no número de espermatozoides, deformidade e inviabilidade de embriões e deformações nos membros, principalmente nos bicos, patas e estrutura das penas, provam que a poluição hídrica gerada pelas diversas atividades, entre elas a agricultura na bacia hidrográfica, continuou gerando consequências sobre uma única população, que foi escolhida como indicadora da qualidade do meio ambiente.

Matos et al (2001b), pesquisando o comportamento ambiental do inseticida carbofuram em ecossistema de arroz irrigado, observou que o grau de impacto do produto sobre componentes da fauna aquática foi diferenciado quanto à classe e espécie do organismo. Quanto aos padrões temporais de variação de riqueza específica e quanto à heterogeneidade de aves, que sofreram redução posteriormente à aplicação (48 h) do carbofuram. Houve liberação de resíduos de carbofuram para o meio ambiente após o período preconizado pelo fabricante.

Matos et al (2001c), trabalhando com fauna aquática em áreas tratadas com o inseticida carbofuram em ecossistemas irrigados, constataram uma mortalidade geral de toda a fauna aquática até 48 horas após a aplicação e uma recuperação à densidade inicial a aplicação, ao trigésimo dia.

2.6.3.1 Padrões de Lançamento de Efluentes Líquidos

Duas legislações estabelecem padrões de lançamento de efluentes líquidos no meio ambiente. A Resolução CONAMA 357/2005 que tem alcance federal, portanto, para todo o país e a Resolução CONSEMA 128/2006 com alcance estadual, somente para o estado do Rio Grande do Sul, sendo esta mais restritiva que aquela.

Portanto baseados no princípio da precaução, descrito no Princípio 15 da Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento:

“Princípio 15: De modo a proteger o meio-ambiente o princípio da precaução deve ser amplamente observado pelos Estados, de acordo com suas capacidades. Quando houver ameaça de danos sérios ou irreversíveis, a ausência de absoluta certeza científica não deve ser utilizada como razão para postergar medidas eficazes e economicamente viáveis para prevenir a degradação ambiental”

Optou-se neste trabalho utilizar os padrões estabelecidos na Resolução CONSEMA, quando inexistentes os do CONAMA, ou seja, sempre o mais restritivo.

A Resolução do Conama 357 no seu Art. 24 descreve:

“Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedçam às condições, padrões e exigências dispostas nesta Resolução e em outras aplicáveis”.

e,

Art. 29. A disposição de efluente no solo, mesmo tratado, não poderá causar poluição ou contaminação das águas.

Art. 32. Nas águas de classe especial é vedado o lançamento ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura (...), mesmo que tratados.

Art. 34 Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedçam as condições e padrões previstos (...).(TABELA 7)

§1 O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, (...).

TABELA 7 – Alguns Padrões de Lançamento de Efluentes das Resoluções CONAMA 357/2005 e CONSEMA 128/2006.

Parâmetros	Valores Máximos na Resolução CONAMA 357/2005	Valores Máximos na Resolução CONSEMA 128/2006
pH	5,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Óleos e graxas –mineral	Até 20 mg/L	Até 10 mg/L
Óleos e graxas - vegetal	Até 50 mg/L	Até 50 mg/L
Cor		Não deve conferir mudança de cor ao corpo hídrico
Odor		Livre de odor desagradável
DQO(vazão até 20m ³ /dia)		400 mg de O ₂ /L
Materiais Sedimentáveis	Até 1 mL/L(em teste de 1 hora em cone Imhoff(em ambiente lótico). E totalmente ausente (em ambiente lântico)	
Sólidos Suspensos (vazão até 20m ³ /dia)		Até 180 mg/L
Metais: Bário Total	5,0 mg/L Ba	5,0 mg/L Ba
Ferro dissolvido	15,0 mg/L	15,0 mg/L
Manganês Dissolvido	1,0 mg/L	1,0 mg/L

2.7 Técnicas de Remoção da Toxicidade do Agrotóxico

A tecnologia empregada no tratamento para a degradação dos princípios ativos depende muito da sua concentração, do volume a ser tratado e da toxicidade, havendo diversos métodos físicos, químicos e biológicos que podem ser utilizados para a degradação dos pesticidas.

A tecnologia a ser empregada deve levar em consideração as limitações das empresas e a capacidade poluidora dos seus efluentes, que deverão estar enquadrados nas seguintes normas legais: Portaria MS n^o 518 e Resolução CONAMA 357/2005(SENS, 2009).

O Relatório Conclusivo emitido pelos participantes do Workshop sobre Processos Oxidativos (POs) Aplicados a Degradação de Agrotóxicos, realizado na

EMBRAPA MEIO AMBIENTE (Jaguariúna-SP), em 07 de abril de 2009, aponta que, de acordo com as características complexas do efluente produzido pelas operações aeroagrícolas e com as opções tecnológicas disponíveis no mercado que estejam dentro da realidade operacional e financeira das empresas, atualmente, somente as pequenas máquinas geradoras de ozônio poderão compor, economicamente o sistema de tratamento de efluentes gerado pelas operações aeroagrícolas.

2.7.1 Processos Oxidativos Avançados.

Atualmente os processos oxidativos avançados são objeto de vários estudos com a função de determinar sua eficiência na aplicação em processos de tratamento de efluentes. Os métodos convencionais de tratamento de água e efluente, normalmente não possuem eficiência para remoção de compostos orgânicos sintéticos, como os organoclorados, organofosforados, que se encontram dissolvidos (BAIRD, 2002). Como os compostos orgânicos sintéticos são normalmente muito estáveis, o estudo dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se disseminado e desenvolvidos

Estes processos são caracterizados pela oxidação de compostos orgânicos complexos a moléculas mais simples, ou mesmo à mineralização completa, convertendo-os em CO_2 , H_2O e ácidos minerais como HCl.

Os processos dos POAs ocorrem, na sua maioria, à temperatura ambiente onde utilizam fontes de energia externa para produzir intermediários altamente reativos e de alto potencial de oxidação, que conseqüentemente atacam e destroem os compostos poluentes (IKEHANA & EL-DIN, 2005; BAIRD, 2002; CHIRON et al., 2000).

Uma característica dos POAs é a formação e liberação de grande quantidade de radicais livres hidroxila (OH^\cdot) que é um poderoso agente oxidante. O radical hidroxila inicia a oxidação de uma molécula por extração de um átomo de oxigênio, ou por adição em meio aquoso de um átomo que participa de uma múltipla ligação.

Ele pode retirar, também, um elétron de um ânion, como outra opção extra (BAIRD, 2002). Assim, os radicais hidroxila livres, iniciam a oxidação das moléculas orgânicas contendo hidrogênio, através da subtração de um átomo de hidrogênio, como mostra a equação 02 e a TABELA 8:

$\text{OH}^- + \text{Composto Orgânico} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{radical baseado no carbono} + \text{CO}_2$..(equação 02)

TABELA 8 – Processos Oxidativos Avançados na Degradação de Pesticidas em Meio Aquoso. Fonte: IKEHANA, K. et al, 2005.

Processo	Oxidante	Outro Composto Formado	Outra Fonte Energética	Nota
Ozonização(pH>8)	Ozônio (O_3)	Radical Hidroxila(OH)	Nenhuma	
O_3/UV	O_3	Nenhum	Radiação UV	$\lambda=258-260\text{nm}$ para O_3^*
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3 , H_2O_2	Nenhum	Nenhum	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3 , H_2O_2	Nenhum	Radiação UV	
Fenton	Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	Ion Ferroso(Fe^{+2})	Nenhum	Formação de Sludge
Fenton Eletroquímico	H_2O_2	Eletrodo ferro	Corrente Elétrica	Formação de Sludge
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	H_2O_2	Nenhum	Radiação UV	$\lambda=250-254\text{nm}$ para H_2O_2^*
$\text{TiO}_2/\text{h}\nu$	Nenhum	Dióxido de Titânio(TiO_2)	UV/Vis ou radiação solar	$\lambda < 400\text{nm}$ para TiO_2^*

2.7.2. Ozônio

As tecnologias vêm avançando de forma drástica em todos os setores do mundo moderno, fato que pode ser bem observado em áreas como informática, engenharia, saúde, etc.

A agricultura e mais especificamente a aviação agrícola não pode ficar de fora, estagnada. Novas cobranças são impostas a este tipo de atividade, principalmente cobranças ambientais, que até o final da última década do sec. XX, não existiam, porém a sociedade está cada vez mais exigente e os órgãos fiscalizadores buscam avançar no conhecimento em opções tecnológicas possíveis para minimizar os impactos ambientais gerados pelas atividades humanas.

À primeira vista, o uso do ozônio no universo da aviação agrícola, parece algo improvável, porém com o avanço da tecnologia e a disponibilidade no mercado de equipamentos economicamente viáveis, indica que um novo momento ao setor aeroagrícola, principalmente para solucionar problemas ambientais crônicos, como o destino dos efluentes produzidos pela atividade, já detectados pelos órgãos fiscalizadores.

2.7.2.1 Histórico

Em 1839, Schonbein estudando a decomposição eletrolítica da água descobriu o ozônio, porém somente após duas décadas que claramente identificou-se a forma triônica do ozônio. Werner Von Siemens identificou a possibilidade de gerar ozônio através de descargas elétricas em meio gasoso. Em 1866, Meritens descobriu que o ozônio era um poderoso desinfetante (LAPOLLI, 2003; LANGLAIS et al. ,1991).

Em 1889 o químico francês Marius Paul Otto iniciou estudos na Universidade de Sorbone sobre ozônio, comprovando sua ação germicida (LAPOLLI, 2003). Em 1981 testes pilotos realizados na Alemanha, constataram a ação efetiva do ozônio sobre bactérias.

A ação germicida do ozônio já era conhecida na França no final do século XIX, que começou a ser empregado como desinfetante no tratamento de água (LAPOLLI, 2003; RICE et al., 1981). O seu uso passou a ser bastante estudado e sua aplicação foi implantada na desinfecção e purificação da água (RICE et al.,1987).

As técnicas de ozonização somente começaram significativamente a serem empregadas nos últimos 35 anos, particularmente na França, Alemanha e Suíça (LAPOLLI, 2003).

Nos Estados Unidos, o interesse pelo processo de ozonização no tratamento de água iniciou-se com a identificação dos compostos halogenados gerados a partir da cloração (RICE et al. ,1981).

A primeira aplicação de ozônio em grande escala, no tratamento de água foi em 1893 em Oudshoorn, na Holanda (LAPOLLI, 2003; LANGLAIS et al. ,1991).

Marius Paul Otto criou a primeira companhia especializada na construção e na instalação de equipamentos de ozonização para o tratamento de água, em 1897 (LAPOLLI, 2003).

A partir deste momento estações de tratamento de água foram se difundindo por toda Europa, Paris-França (1898), Wiesbaden-Alemanha (1901), Paderborn-Alemanha (1902), Niagara-EUA (1903), Sant Petersburg-Rússia (1905), Nice-França (1906), Chartres-França (1908), outra unidade em Paris-França (1909) e Madri (1910).

O número de estações multiplicou-se rapidamente a partir de 1914, a ponto de que em 1936 já haver mais de 100 estações de tratamento da água somente na

França e cerca de 40 em outras partes do mundo (LANGLAIS et al.,1991).

O ozônio foi considerado, em 1982, como produto seguro (General Recognized as Safe – GRAS) para o tratamento de garrafas de água pela “Food Administration”, entidade do governo dos EUA (RUSSEL et al, 1999).

Conseqüentemente, após o reconhecimento do ozônio ser considerado como GRAS pelo governo americano, foi aberto um mercado para aplicação em produtos alimentícios. A partir deste momento ocorreu um crescente uso na aplicação de ozônio em produtos alimentares (KIM et al., 1999 apud GRAHAM, 1997).

2.7.2.2 Propriedades Físicas e Químicas

O ozônio (O₃), se apresenta sob forma triômica de oxigênio (O[·]), sendo um gás incolor, extremamente instável e levemente solúvel em água (DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; LAPOLLI et al. 2003; RUSSEL et al., 1999), possuindo cheiro bastante penetrante e característico, facilmente detectável em concentrações mais baixas de 0,01 a 0,05 mg/L (LAPOLLI et al ,2003; RICE et al. ,1991).

O ozônio se destaca pelo seu elevado poder oxidante (2,07 mV), quando comparados com outros produtos comerciais, sendo o terceiro mais forte, excedido somente pelo flúor (3,06 mV) (LAPOLLI et al. 2003; RUSSEL et al., 1999) e pelo Ferrato(2,20mV).

Na Tabela 9 são mostrados os valores dos potenciais de oxidação dos diferentes agentes oxidantes.

TABELA 9 – Agentes Oxidantes Comerciais e seus Respective Potenciais de Oxidação(MANLEY et al., 1967 apud GUZEL-SEYDIM et al., 2004.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (mV)
Flúor	3,06
Ferrato	2,20
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,67
Dióxido de Cloro	1,50
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36

Obs. Ferrato:FeO₄⁼

O ozônio em altas concentrações adquire uma coloração azulada, já em baixas concentrações e temperatura ambiente é um gás incolor (RICE, 1987, 2003; GUZEL-SEYDIM et al., 2004 apud OEHLSCHAELAEGER, 1978).

É instável em solução aquosa, apresentando meia-vida em água destilada, a 20°C é 20 a 30 minutos (VIDAL, 2003; KHADRE et al., 2001; WICKRAMANAYAKA, 1991). No entanto, pode chegar a 165 minutos segundo outros autores (DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; VIDAL, 2003; KHADRE et al., 2001; RICE et al., 1981). Em fase gasosa, o ozônio é mais estável, sua meia-vida foi medida pela EPA e gira em torno de 12 horas (DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; VIDAL, 2003; RUSSEL et al., 1999; GRAHAM, 1997; WICKRAMANAYAKA, 1991; RICE et al., 1981).

O Ozônio possui massa molecular de 48 u.m.a. e condensa a uma temperatura de -111,9°C (RUSSEL et al., 1999). A Tabela 10 apresenta as principais propriedades físico-químicas do ozônio.

TABELA 10 – Principais Propriedades Físico-Químicas do Ozônio (VIDAL, 2003; MANLEY, 1967 apud GUZEL-SEYDIM et al., 2004b).

Especificação	Propriedades Físico-Químicas
Fórmula química	O ₃
Peso Molecular	48
Densidade (0°C a 101,3 kPa)	2,154 g/L
Ponto de Ebulição	-111,9°C +/- 0,3°C
Ponto de Fusão	-192,5°C +/- 0,3°C
Solubilidade em água 0°C	20 mg/L
Solubilidade em água 30°C	1,5 mg/L
Temperatura Crítica	-12,1°C
Pressão Crítica	54,6 atm

A característica mais importante da molécula do ozônio é a grande quantidade de energia de sua molécula, tratando-se de uma forma molecular de oxigênio como um triângulo alotrópico. (LAPOLLI, 2003; LANGLAIS et al., 1991).

A molécula de ozônio age como um dipolo, como um agente eletrofílico e como um agente nucleofílico. A reação eletrofílica é restrita para locais moleculares que

apresentam uma densidade eletrônica forte e, em particular, para algumas combinações aromáticas.

Substituintes do H em compostos aromáticos com grupo de elétrons doadores (OH^- , NH_2^- e compostos similares) mostram alta densidade eletrônica nos carbonos localizados na posição *orto*, sendo altamente reativos nesta posição. Ao contrário, os substituintes do H aromático sem grupo de elétrons doadores reagem fracamente com o ozônio. As reações com ozônio molecular são muito seletivas e limitadas para os componentes aromáticos insaturados e alifáticos como também para grupos específicos (LANGLAIS, 1991).

As reações nucleofílicas são encontradas em sítios moleculares que mostram um déficit eletrônico, principalmente nos carbonos que não apresentam grupos de elétrons doadores. Assim o ataque inicial do ozônio molecular ocorre principalmente na posição *para*.

O ozônio pode reagir, em solução aquosa, com compostos orgânicos através de reações diretas, as quais envolvem o ozônio molecular, e através de reações indiretas, que envolvem reações com radicais hidroxila (OH^-) (DI BERNARDO e DI BERNARDO, 2005; VIDAL, 2003; USEPA, 1999; LANGLAIS et al, 1991). A Figura 8, mostra o mecanismo de ação do ozônio com os compostos orgânicos.

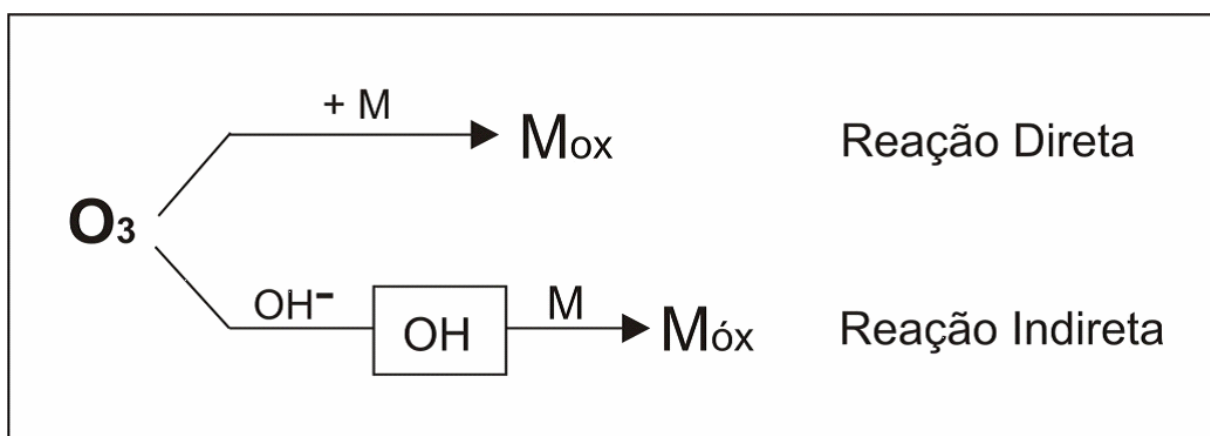


FIGURA 8 – Mecanismos de ação do ozônio com os compostos orgânicos (LANGLAIS et al 1991). M= molécula reagente

Ambos os mecanismos de ação do ozônio competem pelo composto a ser oxidado, pois a presença de radicais livres interferem diretamente na taxa de degradação do agrotóxico e o radical hidróxi (OH^-) é o que mais acelera esta taxa (GEBLER E PALHARES, 2007).

As reações diretas do ozônio molecular com os compostos dissolvidos são bastante lentas e seletivas. Devido a este caráter seletivo, pequenas doses de ozônio produzem grande efeito sobre determinadas etapas em sistema de tratamento de água e efluente (DI BERNARDO et al., 2005; USEPA, 1999; LANGLAIS et al., 1991).

A maioria das reações do ozônio com compostos orgânicos, como o caso dos efluentes originários de agrotóxicos, são baseadas na divisão da dupla ligação carbono-carbono comportando-se como um dipolo, um agente eletrofílico em aromáticos e um agente nucleofílico na ligação dupla C=N (VITAL, 2003; LANGLAIS, et al., 1991).

No mesmo mecanismo de reação indireta as espécies reativas são radicais em que na decomposição com o ozônio formam principalmente radical hidroxila (OH^\cdot).

As reações indiretas são muito rápidas, porém não seletivas. A hidroxilação geralmente é seguida da abertura do ciclo aromático, levando a formação de aldeídos, cetonas e ácidos (VITAL 2003).

Os aldeídos, cetonas e ácidos carbônicos, também apresentam uma toxicidade grande mesmo quando o número de carbonos é pequeno, ainda assim apresentarão um odor bastante característico, intenso e enjoativo. Como já são produtos intermediários do processo de oxidação dos agrotóxicos, indica que o processo de oxidação por ozônio está funcionando (SILVA, 2011), acelerando a mineralização natural dos compostos carbônicos, e conseqüente destruição dos compostos presentes.

2.7.2.3 Geração do Ozônio

A reação global para geração do ozônio a partir do oxigênio é descrita na equação 03, como:



A reação é fortemente endotérmica e não é espontânea ($\Delta H^\circ = +161,3 \text{ kJ/mol}$), isto porque o ozônio não pode ser gerado pela atividade térmica do oxigênio, sendo que o ozônio se decompõe rapidamente quando aquecido (VIDAL, 2003).

O ozônio é formado naturalmente na estratosfera em quantidades pequenas (0,05 mg/litro) pela radiação ultravioleta do sol sobre o oxigênio.

Pequena quantidade de ozônio também é formada na troposfera como subproduto das reações fotoquímicas entre hidrocarbonetos, oxigênio e nitrogênio que são lançados por automóveis, indústrias, florestas e da ação vulcânica. Porém o gás produzido é muito instável e se decompõe rapidamente na atmosfera (KIM et al., 1999).

Para a geração do ozônio deve-se quebrar, primeiramente, uma molécula de oxigênio diatômico. O oxigênio livre resultante da quebra da molécula pode reagir com outras moléculas de oxigênio para formar as moléculas de ozônio. Porém para quebrar a molécula de oxigênio faz-se necessária grande quantidade de energia (RUSSEL et al., 1999; USEPA, 1999).

O ozônio pode ser produzido por métodos fotoquímicos e de descarga elétrica, além disso, ainda pode ser produzido por substâncias químicas, reações térmica, químiconuclear e método eletrolítico (KIM et al., 1999 apud HORVATH, et al., 1985).

A geração fotoquímica do ozônio se dá mediante a reação do oxigênio do ar com a luz ultravioleta a um comprimento de onda de 140 a 190nm. Este método de geração ocorre naturalmente na estratosfera e pode ser reproduzido em laboratório através da radiação emitida por lâmpadas ultravioletas. Este procedimento não se utiliza industrialmente devido ao baixo rendimento e ao elevado consumo energético (VIDAL, 2003; LANGLAIS et al., 1991).

A produção comercial de ozônio é realizada pelo processo corona, também chamada de descarga elétrica. Neste método, uma corrente alternada de alta voltagem é aplicada em um fluxo gasoso de ar ou oxigênio, onde ela se excita os elétrons de oxigênio e assim induz a divisão das moléculas. Os átomos de oxigênio livres se combinam com outras moléculas de oxigênio para formar o ozônio (RUSSEL et al. 1999; USEPA, 1999).

O gerador de ozônio é constituído por dois eletrodos de descarga corona, sendo que um dos eletrodos possui alta tensão elétrica, enquanto outro é de baixa tensão, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre os dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial, por volta de 1.000 V.(FIGURA 9)

Quando os elétrons possuem energia elétrica suficiente para dissociar a molécula de oxigênio, começam as colisões que causam a dissociação do oxigênio e conseqüentemente formam o ozônio (USEPA, 1999; KIM et al., 1999; KUNZ et al., 1999 apud LIN 1993 e/ou METCALF & EDDY, 1991, RICE, 1987).

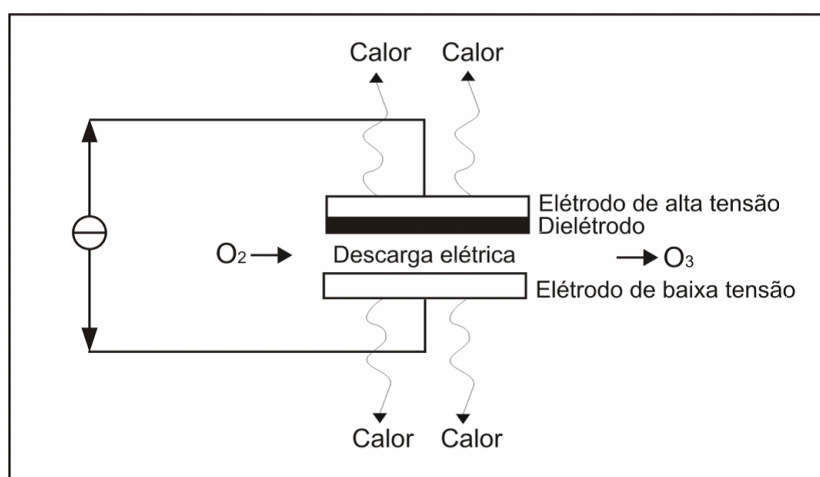


FIGURA 9 – Geração do ozônio através do processo corona. Fonte: Russel, A.; et al; 1999.

A molécula do ozônio possui grande instabilidade, portanto é necessário que seja gerado no local onde será utilizado, pois quando exposto ao ar sua decomposição é rápida (LAPOLLI et al., 2003; RUSSEL et al., 1999; USEPA, 1999).

A produção de ozônio varia em função da diferença de potencial, da frequência da corrente elétrica, da constante dielétrica da espessura dos dielétricos e do espaço de separação entre os dielétricos (KIM et al., 1999).

O processo corona pode converter oxigênio molecular em ozônio a concentrações de até 4% em massa, para geração a partir do ar e de até 14% para geração a partir do oxigênio puro (RICE, 1981).

Para a geração de ozônio através do processo corona a partir do ar é necessário seu pré-tratamento, que inclui as etapas de filtração, compressão, resfriamento e desumidificação.

Já a geração a partir do oxigênio é realizada alimentando o gerador de ozônio através de um tanque de oxigênio líquido precedido de um evaporador. As vantagens de utilizar um ozonizador alimentado com oxigênio são o menor custo de manutenção, devido à maior simplicidade do equipamento, e maior rendimento no processo de transformação de O_2 para O_3 . A desvantagem é o custo maior do oxigênio (LAPOLLI et al., 2003).

2.7.2.4 Oxidação de Agrotóxicos com Ozônio

A principal função da oxidação de agrotóxicos utilizando ozônio é a redução da

toxicidade ao meio ambiente e à saúde humana que é intrínseca nestes produtos, e também a transformação em subprodutos facilmente degradáveis (JASIM, et al.,2006).

A meia-vida dos agrotóxicos é influenciada diretamente pelas condições ambientais, portanto variações da temperatura, umidade do solo, estrutura e composição do solo, etc., exercem influência na degradação natural do agrotóxico. (SILVA E FAY, 2004)

A degradação dos agrotóxicos mostra que as moléculas sofrem transformações espontâneas, como por exemplo, protonação, dimerização, isomerização ou oxidação adicional por uma molécula de ozônio ou radical hidroxila. Estas reações podem ocorrer concomitante e competitivamente, dependendo das condições reacionais, como pH, temperatura, presença de luz solar, e a presença de outros compostos orgânicos ou inorgânicos.

O grau de degradação dos agrotóxicos através da ozonização é de difícil mensuração, devido à complexidade das reações químicas envolvidas e, principalmente, devido à grande heterogeneidade das calda produzidas nas aplicações aéreas (MAPA, 2009).

O grau de degradação vai depender diretamente da estrutura química da molécula do agrotóxico e das substâncias aditivas que compõe o produto e que dão a estabilidade necessária para aumentar a meia-vida do produto quando exposto ao meio ambiente.

Assim muitas vezes o grau de degradação dos pesticidas e sua mineralização podem ser medidos indiretamente através da redução do seu conteúdo orgânico, tal como o Carbono Orgânico Total (COT) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO) (FEIJÓ, 2009).

Estudo clássico de Laplanche (1976) com Parathion determinou a cinética da oxidação inicial, segundo a equação 04, como sendo:

$$-d[\text{Parathion}] / dt = K \times [\text{Parathion}] \times [\text{O}_3] \dots \dots \dots (\text{equação 04})$$

onde:

$$K = 70 \times \text{mol}^{-1} \text{seg}^{-1} \times \text{L}$$

O estudo de Laplanche (1976) constatou a destruição de 0,09mg/L de Parathion utilizando uma dose de 3,0 mg de O₃/L em 6,0 minutos.

Observou-se que enquanto o Parathion ia sendo destruído, formou-se um metabólito chamado Paraoxon, que cresceu até os 3,0 minutos de ozonização. Porém, após este momento a concentração deste também começou a cair, ocorrendo a destruição do metabólito. A equação cinética é a mesma, porém com uma constante de reação menor, $K=50M^{-1}s^{-1}$, causando um acúmulo de metabólito no tempo 6 min. A Figura 10 mostra as duas curvas da concentração Paration e do metabólito Paraoxon em função do tempo de oxidação.

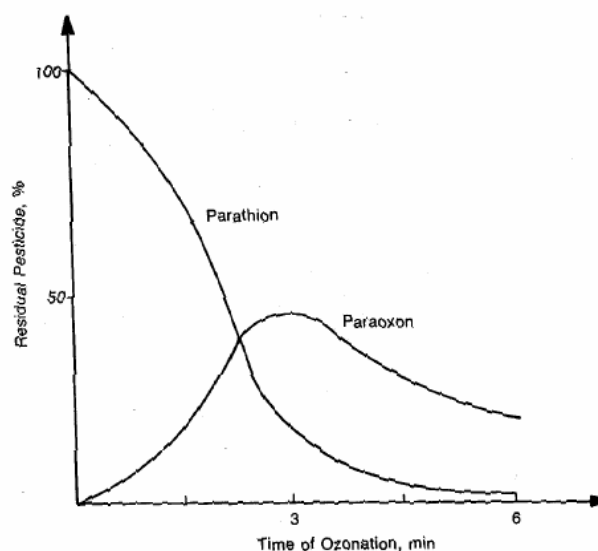


FIGURA 10 – Degradação do Agrotóxico Parathion e do seu metabólito Paraoxon em função do Tempo de ozonização. Fonte: LaPlanche, A. et al, 1976.

Silva e Fay, (2004) comentam que um dos principais formas de degradação das moléculas de xenobióticos (agrotóxicos) é exatamente a oxidação gerada naturalmente pelo oxigênio livre da atmosfera, todavia qualquer método que venha a potencializar sua injeção em um meio com alta concentração de agrotóxicos este viria a acelerar sua degradação.

As ações do ozônio sobre agrotóxicos têm sido estudadas com o objetivo de analisar o comportamento destas após processo de oxidação, por diversos pesquisadores.

Estudos de degradação conduzidos a partir da década de 1960, onde agrotóxicos são submetidos à oxidação através da ozonização, mostram resultados variáveis às vezes mais às vezes menos significativos, porém em geral, a avaliação é positiva ao seu emprego o que tem resultado em crescimento constante no uso do ozônio para uso acadêmico e comercial.

A oxidação do endosulfan foi estudada por Hoffman e Enchelsdörfer (1971), aplicou-se uma dose de 17,0 mg de O₃/Litro em uma calda com concentração de 2,0 mg de endosulfan/Litro em diluição de água/acetona(90:10) com solubilidade aquosa de 0,33 mg/L a 22°C. Obtiveram remoção de 12% de agrotóxico, e uma solubilidade aquosa de 0,32 mg/Litro a 22°C apresentou remoção de 0% do agrotóxico. Não há dados sobre a degradação de endosulfan sob as condições registradas no MAPA.

Quanto aos organoclorados pode-se dizer que estudos realizados por Robeck et al (1965) estudando o DDT, com concentração de 20 g/L, sendo aplicadas doses de 11 – 36 mg de O₃/L apresentaram uma remoção de 10 a 30%. Estudos conduzidos por Gardner e Montgomery (1968) com concentração de 2,0 g de DDT/L com aplicação de 11,7 – 38,2 mg de O₃/L, apresentaram uma resposta bem maior na remoção do agrotóxico, variando de 73 – 93%.

Buescher et al (1964) aplicando 1,0 mg de O₃/L a uma concentração de 20,0 g de aldrin/L relatou uma remoção de 100%. Brower et al (1972) aplicou 3,7 mg de O₃/L em 20,0 g de Aldrin /L removeu de 95% do organoclorado. Indicando que a ozonização é bastante efetiva sobre a degradação do Aldrin, mesmo sendo um organoclorado.

Quanto aos organofosforados, há muitos estudos com malation; Gabovich (1969) obteve uma remoção de 43 a 100%, aplicando doses de ozônio 3,5 a 26 mg de O₃/L em 10 g de Malation/L.

Laplanche e Martin (1984) aplicando doses de 1,0 - 5,0mg de O₃/L em concentrações de 50 – 160 g de Malation/L obtiveram remoções variando de 37 a 100%. Foi observado que houve formação de Malaoxon e ácido fosfórico como metabólitos. Richard e Brener (1978) obtiveram remoções variando de 38 a 85%, aplicando-se 1,0 a 5,0 mg de O₃/L em uma concentração de 100 g de Malation/L, havendo formação dos mesmos metabólitos anteriores.

Outro produto bastante pesquisado é o Paration. Laplanche and Martin (1984) aplicando 1,0 a 5,0 mg O₃/L em uma calda com concentração de 87,0g de Paration/L obtiveram remoção variando de 2 a 100%, tendo sido gerado o metabólito Paraoxon.

Ross et al (1976) aplicando 149 mg de O₃/L em uma concentração de 2,5 mg de Paration/L conseguiram uma remoção de 100% deste agrotóxico. Richard e Brener (1978), também conseguiram uma remoção de 100% em concentração de 87,0g/L e dose de 5 mg de O₃. Nesta situação ocorreu formação de metabólitos, paraoxon, 2,4-dinitrophenol, H₂SO₄ e H₃PO₄.

O herbicida 2,4 D, estudado por Dore et al em 1978, foi removido de 100% utilizando doses de 1,5 a 9,7 mg de O₃/L em concentração de 11,05g/L. E, 1980, Dore et al aplicando 200 a 220 mg de O₃/hora durante 5 a 30 min em concentração de 22,1 mg de 2,4 D/L conseguiu remoção de 100% deste herbicida. Mostrando que esta molécula é facilmente oxidada pelo ozônio.

O herbicida 2,4,5 T foi estudado por Struif et al (1978) em concentração de 36,4 g/L, tendo sido aplicado 4,25 mg de O₃/L com eficiência de 34% do pesticida, gerando como metabólitos CO₂, ácido oxálico, ácido glicólico e ácido dichloromaleico.

Quanto a inseticidas carbamatos, o Carbaryl foi estudado por Schvchenko et al (1982) aplicando 25,0 mg de O₃/L em 21 mg de Carbaryl/L, tendo conseguido uma remoção de 100% do princípio ativo.

Mauk et al (1976) pesquisando Propoxur obteve 99% de remoção do pesticida, tendo sido utilizado uma vazão de 2,0 L/min a 1,44% de O₃ por 15 a 120 min, sobre uma concentração de 44 mg de Propoxur/L.

Pires (2004) comenta em seu trabalho sobre o tratamento de efluentes contendo pesticidas por ozonização, que este método é eficiente para a remoção, principalmente, de organofosforados. Para organoclorados é menos eficiente devido a baixa reatividade destes frente ao ozônio.

Wu et al (2005) estudou a aplicação de ozônio em quatro agrotóxicos, methyl/paration, paration, diazinon e cypermetrina, aplicando 1,4 a 2,0 mg de O₃/L, em concentrações destes inseticidas. Os testes duraram 15 e 30 minutos, havendo degradação de todos os produtos, destaque para o piretróide-cypermetrina que teve uma remoção maior que 60%.

Ele conclui que a ozonização é um método seguro e eficiente para a remoção de agrotóxicos em solução aquosa e em superfícies de vegetais para consumo "in natura".

Os principais produtos estudados são os inseticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos e os herbicidas: 2,4 D e 2,4,5 T. Portanto não foram encontrados estudos que nos dessem subsídios para melhor estudarmos e projetarmos um método de tratamento dos efluentes gerados pela aviação agrícola no Brasil.

Alguns agrotóxicos são importantes para o estudo tanto pelo uso quanto pela toxicidade ou pela não existência de qualquer dado de sua degradação via oxidação por ozônio, tais como: 1) Only, herbicida composto pelos herbicidas Imazapique e

imazetapir; 2) Opera, fungicida composto pelos fungicidas Epoxiconazole e Piraclostrobina e 3) Cascade, produto composto pelo princípio ativo flufenoxuron.

2.8 Testes de Campo

No ano de 2009 testes de campo realizados pelo MAPA e pela Companhia Brasileira de Bioaeronáutica, com efluentes de estações de tratamentos de fazendas plantio de soja, algodão e milho localizadas no estado do Mato Grosso, onde o efluente era composto por vários agrotóxicos misturados, este líquido sofreu uma ação de oxidação por ozônio, e o equipamento gerados com uma capacidade de 10,0 g/hora, apresentaram resultados bastante significativos do ponto de vista prático.

2.8.1 Teste na Fazenda Itaquerê – Município de Novo São Joaquim/MT

No teste de campo da fazenda Itaquerê buscou-se oxidar o efluente bruto que estava depositado em um tanque de deposição, este líquido era composto por diversos agrotóxicos em diversas concentrações, sendo este submetido a uma oxidação durante 6 horas por 10,0 g/hora de O₃. Houve com 3 horas de oxidação coleta de amostra (Amostra 2) para se comparar com a amostra inicial (Amostra 1 – Efluente Bruto) e a amostra final (Amostra 3). O método de análise empregado foi HPLC (TABELA 11).

TABELA 11 – Resultado das análises da oxidação por ozônio do efluente da lavagem das máquinas agrícolas, na Fazenda Itaquerê no Estado do Mato Grosso.2009.

Produto/Agrotóxico	Amostra 01 (em µg/L)	Amostra 02 (em µg/L)	Amostra 03 (em µg/L)	Remoção(%)
Thiametoxam	1.046,00	42,00	14,00	98,66
Azoxistrobina	1.765,00	91,00	30,00	98,30
Ciproconazol	900,00	50,00	20,00	97,77
Fipronil	427,00	36,00	10,00	97,65
Diaphentiuron	205,00	10,00	4,00	98,04
Tebuconazole	564,00	29,00	16,00	97,16
Nicosulfuron	309,00	6,00	2,00	99,35
Trifloxysulfuron Sodium	425,00	22,00	5,00	98,82
Imidacloprid	2.249,00	96,00	16,00	99,28
O.S. dimetilacetil Fosforamidotoiate	164,00	4,00	ND	100,00
Acetamipirid	1.928,00	70,00	20,00	99,48
Glifosato	2.154,00	56,00	11,00	99,28

OBS:ND=Não Detectado. Fonte: MAPA, 2009

A análise dos resultados deste teste expedito mostra que a oxidação efetuada por uma dose de 10,0 g de O₃/hora foi bastante eficiente, pois a remoção em geral esteve sempre acima de 97%, e que o ataque aos agrotóxicos foi generalizado, tal como comenta a bibliografia. Os laudos do laboratório estão presentes no Anexo 01.

2.8.2 Teste na Fazenda Bahia – Município de Pedra Preta/MT

No teste de campo da fazenda Bahia oxidou-se o efluente bruto que estava depositado em um tanque de deposição. Este líquido era composto por 4(quatro) produtos comerciais em diversas concentrações, sendo submetido a uma oxidação durante 6 horas por 10,0 g/hora de O₃. Houve a coleta somente da amostra inicial (Amostra 1 – Efluente Bruto) e a amostra final (Amostra 2) após 6 horas de oxidação. O método de análise empregado foi HPLC (TABELA 12).

TABELA 12 – Resultado das análises da oxidação por ozônio do efluente da lavagem das máquinas agrícolas, na Fazenda Bahia no Estado do Mato Grosso, 2009.

Produto/Agrotóxico	Amostra 01 (em µg/L)	Amostra 02 (em µg/L)	Remoção(%)
Roundup wg(720g/kg glifosate)	72,00	0,6	99,16
DMA (806 g/L 2,4-D)	81,00	0,5	99,38
Cipermetrina Nortox(250g/L de Cipermetrina	25,00	0,4	98,40
Glicerina (adjuvante)	100,00	1,0	99,00

Fonte: MAPA, 2009

Houve remoção de 98,4 a 99,38% dos agrotóxicos. Os laudos do laboratório estão presentes no Anexo 02.

Estes testes expeditos dão uma visão positiva para a eficiência do sistema de oxidação, entendendo-se que ainda com a passagem pelo leito de volatilização a eficiência com a remoção ou destruição completa dos princípios ativos dos agrotóxicos presentes nos afluentes das lavagens das aeronaves agrícolas será potencializada.

2.9 Método Estatístico

A utilização de regressão para analisar as diversas relações entre variáveis contínuas é bastante empregada. A forma básica da equação de regressão descreve a relação linear entre uma variável preditora (eixo X) e uma variável resposta (eixo Y). A utilização de gráficos e tabelas ajuda a interpretação e análise dos dados (GOTELLI & ELLISON, 2011).

Para variáveis cuja essência tem uma característica multifatorial e que os processos interagem entre si, formando padrões temporais, a utilização da análise multivariada é uma técnica importante para detectar e descrever padrões, assim como formular hipótese sobre possíveis causas de suas ocorrências (VALENTIN, 2000).

Pillar(2001) cita que técnicas exploratórias de análise numérica, como agrupamento e ordenação, são empregadas para identificar hipóteses de trabalho não envolvendo interferência probabilística.

Os métodos de análise de dados ambientais podem ser enquadrados em duas categorias: os classificatórios que agrupam dados semelhantes em tipos; e os de ordenação, que interpretam as relações recíprocas entre os dados de acordo com suas similaridades ou dissimilaridades e se complementam reciprocamente (PILLAR, 1988).

Segundo Valentin (2000) agrupar objetos consiste em aceitar que existe certo grau de similaridade para reuni-los em um mesmo conjunto, e ordenar amostras em função de um critério, consiste em posicionar essas amostras ao longo de um ou mais eixos representativos.

3 Materiais e Métodos

Este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira (Fase 1), foram coletadas informações sobre a dinâmica das operações aeroagrícolas e dados referentes ao volume de calda que sobra das aplicações aéreas e a quantidade média de água utilizada na lavagem externa e interna das aeronaves. O objetivo foi quantificar o volume médio de efluente produzido em uma operação de descarte da sobra de aplicação e posterior lavagem da aeronave.

Nesta etapa outras informações foram colhidas, tais como taxa média de aplicação em cada classe de agrotóxico (inseticida, herbicida e fungicida), e quais os agrotóxicos com maior número de registros no MAPA para aplicação aérea. Também foi gerada a informação sobre a concentração de agrotóxico no efluente em cada classe de agrotóxico.

Na segunda etapa (Fase 2), realizou-se a passagem do efluente mensurado pelo sistema de tratamento – pátio de descontaminação, em acordo com as informações geradas na primeira etapa. Durante a passagem do efluente, foram coletadas amostras para análise da concentração dos princípios ativos e dos seus parâmetros físicos e químicos, com o objetivo de se comparar o efeito de cada compartimento do sistema sobre o decaimento e a degradação dos agrotóxicos presentes no efluente.

A organização e a condução do presente capítulo são demonstradas da seguinte forma: descrição do pátio de descontaminação, localização das etapas da pesquisa, amostras e, descrição do trabalho na Fase 1, procedimento para coleta de dados da Fase 1, descrição do trabalho na fase 2, procedimento para coleta de dados da Fase 2 e análise estatística que subsidiou os resultados encontrados.

3.1 Pátio de Descontaminação de Aeronaves

O Pátio de Descontaminação de Aeronaves Agrícolas é um sistema composto por quatro compartimentos básicos que trabalham ligados em sequência, com a função de executar cada um sua parcela de degradação. Cada parte potencializando a capacidade de degradar agrotóxicos do compartimento seguinte. O Pátio de Descontaminação é composto por: Piso de Escorrimento, Tanque de Decantação,

Reator de Ozonização e Leito de volatilização.(FIGURA 11)

3.1.1 Piso de Escorrimento

O piso de escoamento tem a função de reter o efluente, coletando-o e conduzindo-o até um sistema de captação, que o direcionará ao Tanque de Decantação. Sua construção foi baseada pelas normas técnicas para Licenciamento Ambiental exigidas pela FEPAM, que especifica a construção de Postos de Serviços de Combustíveis, na NBR 17.505, que especifica a construção de Tanques de Abastecimento de Aeronaves, e principalmente na Instrução Normativa N° 02 de 03 de Janeiro de 2008.

Foi realizada impermeabilização impedindo o contato dos agrotóxicos com o solo. A liga de concreto obedeceu às normas para que sejam evitadas rachaduras e fissuras e que suporte o peso das aeronaves de forma homogênea.

Portanto, pavimentação em concreto, do piso, banquetas, valetas e tampas, têm as seguintes especificações:

1. Foi construído de tal forma que suportasse o peso de uma aeronave, empregando-se concreto de usina preparado na proporção de duas partes de brita média, duas partes de areia fina e uma parte de cimento. O concreto utilizado com resistência à Força de compressão (F_{ck}) igual ou superior a vinte e cinco Mega Pascal (MPa), ou duzentos e cinquenta quilograma força por centímetro quadrado (Kgf/cm^2), na proporção de quatrocentos e cinquenta quilos de cimento por metro cúbico de concreto, com a finalidade de diminuir a porosidade do piso;

2. Para o piso, utilizou-se armação de ferro com bitola de seis milímetros formando uma trama de dez por dez centímetros, evitando-se fissuras causadas pela dilatação;

3. A espessura do piso com dez centímetros, com a principal finalidade de impedir a infiltração, sendo também suficiente para suportar carga e evitar rachaduras no pátio;

4. A superfície foi polida para reduzir a porosidade superficial, evitando a infiltração de calda remanescente;

5. 3% (três por cento) é a declividade do piso do pátio; e

6. As juntas de dilatação preenchidas com Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP), viscosidade e penetração 50-60;

3.1.2 Tanque de Decantação.

O Tanque de Decantação, para recepção da água de lavagem proveniente da canaleta ou da caixa coletora, foi construído com dois tubos de concreto armado, tendo diâmetro de um metro e profundidade de dois metros. A base do poço fechada com camada de concreto armado com espessura de dez centímetros. O cimento utilizado com padrão Fck vinte e cinco Mpa ou superior, na proporção de quatrocentos e cinquenta quilos de cimento por metro cúbico de concreto, perfeitamente alisado e recoberto com manta impermeabilizante e fechado com tampa de concreto.

A função do Tanque de Decantação é estocar o efluente pelo maior tempo possível (reservatório pulmão), que quando cheio é direcionado ao sistema de oxidação. Também, possui a função de reter as partículas mais pesadas como areia, barro, pedaços de madeira, etc., que veem junto com avião sendo removidos para não prejudicar o processo de oxidação.

3.1.3 Tanque de Oxidação com utilização de Ozonização.

a) Reservatório para oxidação com capacidade mínima de quinhentos litros, em Poli Cloreto de Vinila (PVC), para não reagir com o ozônio, com formato cônico para facilitar a circulação da água de lavagem, com tampa para evitar contato com a água de lavagem. O ozonizador com capacidade mínima de produzir 1,0 (um) a 2,0 gr de O^3 /hora (dois gramas de ozônio por hora);

b) As canalizações tem diâmetro de cinquenta milímetros em PVC. Outros materiais poderiam ser atacados pelo ozônio;

c) O ozonizador funcionou por um período mínimo de seis horas, para cada carga de quatrocentos e cinquenta litros efluentes. No caso desta pesquisa com o efluente mensurado;

d) Dentro do reservatório de oxidação, a saída do gás (ozônio) foi instalada na parte inferior do tanque, com a finalidade de favorecer o máximo contato do gás com o efluente. O dreno localiza-se na parte superior do tanque;

e) A injeção do gás no efluente deu-se com utilização de um "Venturi".

3.1.4 Leito de Volatilização

O Leito de Volatilização de Efluente empregado nesta pesquisa teve as seguintes características:

a) Impermeabilizado com geomembrana, Polietileno de Alta Densidade (PEAD) com um milímetro de espessura, cercado, sinalizado e situado a uma distância mínima de duzentos e cinquenta metros de mananciais hídricos, e distante de árvores para facilitar a solarização, com a finalidade de aumentar a degradação via fotólise dos princípios ativos que tenham resistido à oxidação

b) Aberto (havia a possibilidade de escolher com cobertura), cuja função é evitar o acúmulo de água das chuvas, a estrutura do telhado deveria ter pé-direito de um metro e a cobertura, com finalidade de aumentar as temperaturas internas do tanque e do efluente ali retido, potencializando sua evaporação, porém por questões de logística escolhemos um construído sem cobertura;

c) Ao redor do Leito de volatilização construiu-se uma proteção com a finalidade de evitar entrada de água por escoamento superficial; e

d) O sistema de segurança do Leito de volatilização sendo colocadas placas indicativas, em locais visíveis, com o símbolo internacional que represente produtos tóxicos e perigo.

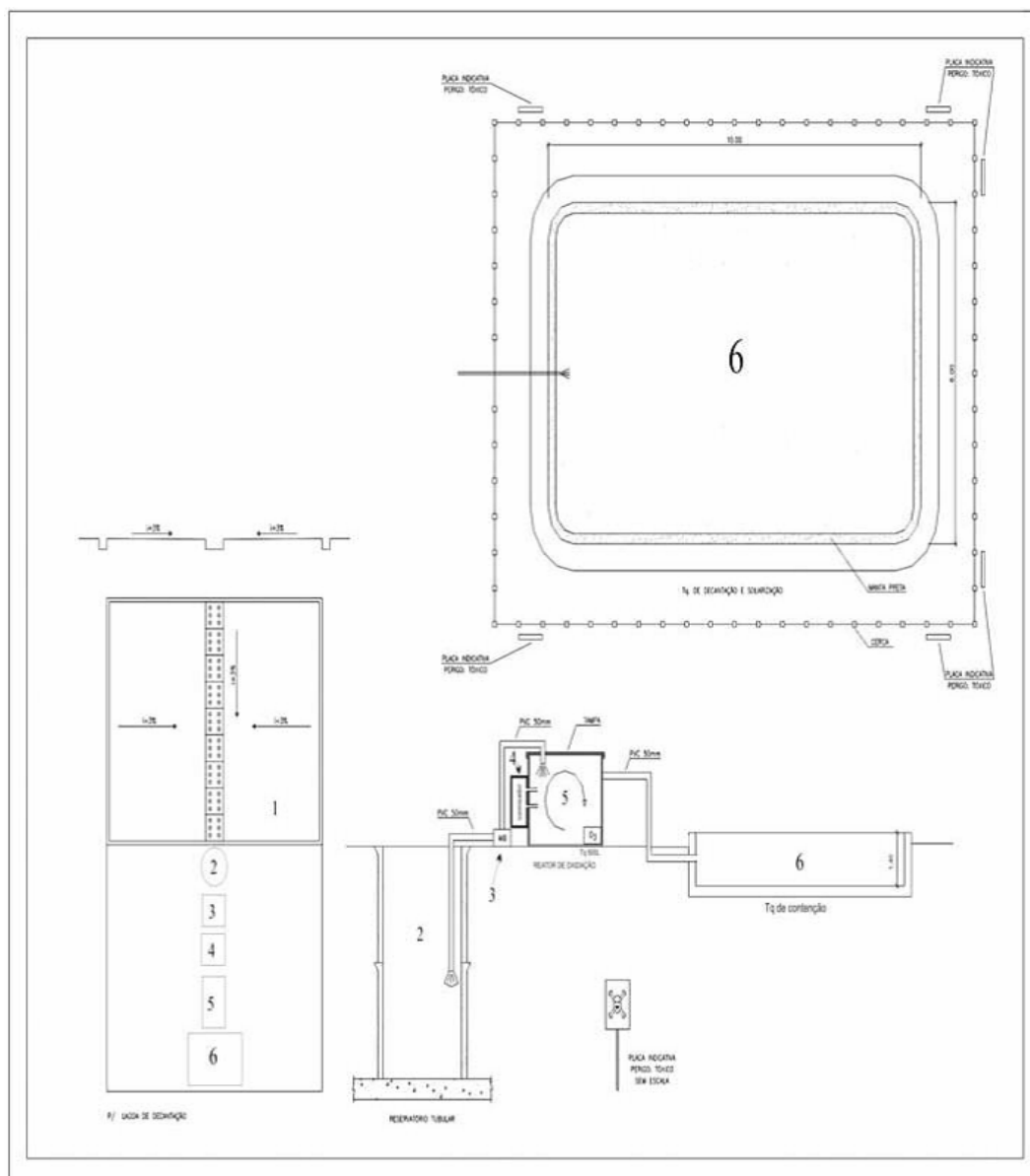


FIGURA 11 – Croqui do Pátio de Descontaminação de Aeronaves apresentado na IN 02 de Janeiro de 2008. Porto Alegre 2012.

LEGENDA

1. Pátio de lavagem
2. Tanque de decantação
3. Conjunto motobomba
4. Gerador de Ozônio
5. Tanque de oxidação
6. Leito de volatilização

3.2 Etapa 1 – Qualitativa e Quantificação do Efluente

Para calcular a quantidade média de efluente gerado por cada operação aeroagrícola, utilizou-se um questionário no qual os dados de cada descarte e lavagem de uma aeronave foram lançados em uma ficha com as seguintes informações: 1) quantidade de lastro (sobras de calda de agrotóxico da aplicação aérea), 2) classes de agrotóxicos utilizados em cada descarte, 3) taxa de aplicação mais comum empregada, 4) volume de água empregado em cada lavagem. A análise destes dados responde qual é volume de efluente gerado em cada lavagem da aeronave agrícola.

Para não ocorrer problema de desuniformidade de procedimentos, os dados foram coletados somente em aeronaves Ipanema EMB-202, aeronave padrão utilizada nesta pesquisa está descrita no Apêndice A.

A lavagem externa das aeronaves foi realizada com lavadora de alta pressão marca Jacto, calibrada para uma vazão constante de 10,0 L/min, com água quente até que o operador percebesse que o tanque e a aeronave estivesse limpo.

3.2.1 Procedimento

A aeronave ao chegar ao pátio para sua lavagem, tinha o tanque (“hopper”) e as barras abertas para que os restos de calda fossem drenados. Neste momento a calda restante da aplicação coletava-se e media-se o volume da sobra, com a finalidade de gerar a informação da quantidade média de sobras das aplicações.

Após, a aeronave foi lavada interna e externamente. O tempo de lavagem cronometrado. Para este trabalho, utilizou-se uma vazão de constante de 10,0 L/min, para a máquina de lavar. Desta maneira pode-se calcular a quantidade média de água utilizada na lavagem de uma aeronave EMB-202.

Neste momento, coletaram-se as informações com os dados das características da aplicação e dos produtos utilizados.

Chamou-se de efluente a soma da quantidade de restos da aplicação mais a quantidade média de água empregada na lavagem interna e externa do Ipanema EMB 202.

Para atendimento ao objetivo de quantificar o volume médio de efluente, a

operação de coleta de dados das operações aeroagrícolas foi conduzida, “in loco” com a finalidade de obter dados mais realistas possíveis.

Em cada operação de campo, cada descarte de restos de aplicações, cada lavagem de aeronaves e cada passagem de afluente pelo sistema, dados e informações foram coletados e lançados em um formulário (Apêndice B).

Com os dados de campo coletados e descritos nos formulários foram geradas as seguintes informações, atendendo os objetivos: 1) quantidade de água utilizada para lavagem; 2) quantidade média de restos das sobras das aplicações; 3) taxa média da aplicação aérea, para inseticida, fungicida e herbicida; e outros dados, importantes para obter-se a quantidade média de efluente submetido ao sistema de degradação do pátio de descontaminação piloto.

Para melhor padronização do processo de ozonização empregou-se equipamentos da OZengenharia – Degradatox de 1,0 e de 2,0g de O₃/hora.

3.2.2 Localização das Empresas e da Condução da Coleta de Dados da Etapa 1.

Esta etapa da pesquisa foi realizada nas empresas Ibicuí Aviação Agrícola e Rosariense Aeroagrícola, ambas em Rosário do Sul e na Empresa SAPA - Serviços Aéreos Especializados em Dom Pedrito.

Assim, todos os dados coletados representam a realidade das operações aeroagrícolas desta região do Rio Grande do Sul.

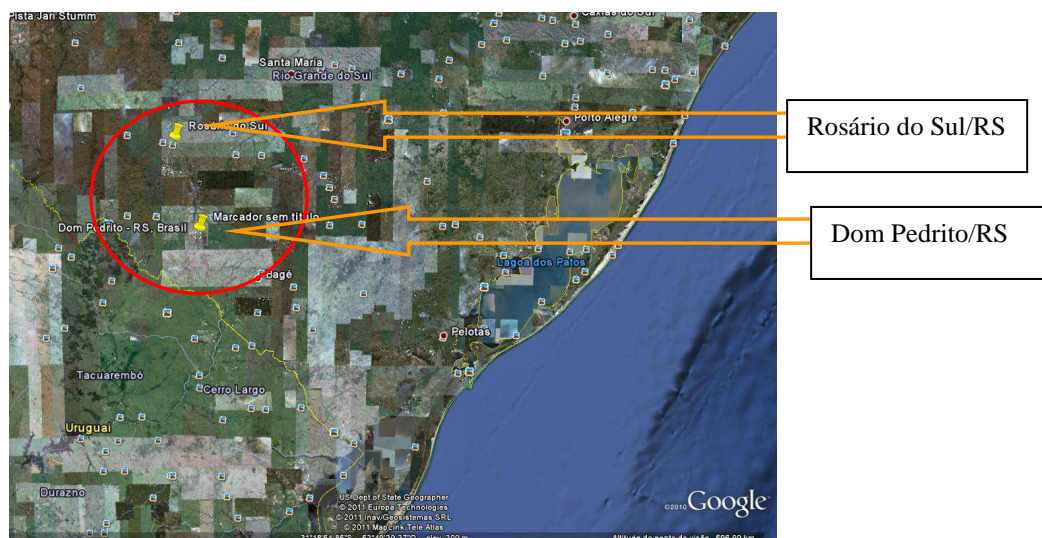


FIGURA 12 – Área de influência das empresas Ibicuí, Rosariense e SAPA no estado do Rio Grande do Sul.

3.2.3 Empresas Amostradas

Na Etapa 1 foram escolhidas 3 empresas que atenderam à solicitação do Ministério da Agricultura e construíram pátios-piloto de descontaminação de aeronaves agrícolas, aos moldes do descrito na Instrução Normativa 02 de 03 de janeiro de 2008.

A Fase 1 da determinação da quantidade média de efluente gerado/lavagem e descarte foram realizados nas empresas Ibicuí Aviação Agrícola e Rosariense Aviação Agrícola ambas em Rosário do Sul /RS e a SAPA Serviços Aéreos especializados em Dom Pedrito/RS.



FIGURA 13 – Vista aérea do aeroporto de Rosário do Sul, onde estão localizadas as empresas Ibicuí (em 30°16'32.07''S e 54°55'32.76''O) e Rosariense (em 30°16'33.96''S e 54°55'44.22''O)



FIGURA 14 – Vista aérea da base operacional da empresa SAPA em Dom Pedrito (em 30°56'14.66''S e 54°39'16.19''O).

3.3 Etapa 2 – Amostragem e Avaliação do Efeito do Sistema de Tratamento sobre a Qualidade do Efluente

Nesta etapa promoveu-se a passagem do efluente mensurado pelo sistema de degradação e foram coletadas de amostras em diversos momentos e locais de tratamento.

3.3.1 Localização do Pátio de Descontaminação Tratamento do Efluente

O experimento foi realizado com a passagem dos efluentes dos diferentes agrotóxicos, pelo sistema de degradação, realizou-se na localidade de Capão da Porteira, município de Viamão, no pátio de descontaminação da empresa Sucesso Aviação Agrícola situada em Lat. 30° 06`07.42” S e Long. 50° 42`03.70” O. Nota-se na Figura 3, que este pátio de descontaminação fica próximo a Porto Alegre o que facilitou a operacionalidade, principalmente com relação à logística do experimento.

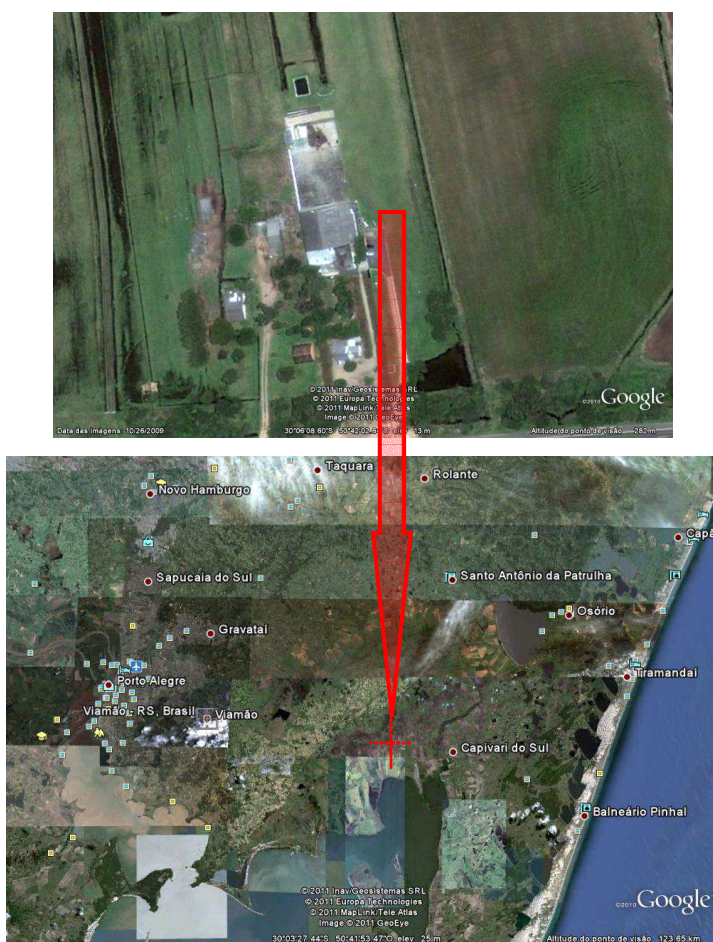


FIGURA 15 – Imagem espacial do Pátio de Descontaminação da Sucesso Aviação Agrícola, município de Viamão, Localidade de Capão da Porteira (Lat 30° 06`07.42” S e Long 50° 42`03.70” O). Fonte: Google Earth 2011.

3.3.2 Descrição do Experimento

A amostragem foi composta por 7 amostras representativas a uma situação real da retiradas durante o percurso do efluente através do sistema de tratamento no Pátio de Descontaminação de aeronaves (Figura 12) obedecendo a seguinte ordem:

Amostra C.O. (Calda Original) – Essa amostra representa o resíduo bruto, isto é a calda pulverizada na lavoura de acordo com as características da classe de agrotóxico empregada. Foi retirada diretamente do “hopper” (tanque de carga, líquida ou sólida) da aeronave, no momento da troca de agrotóxico para lavagem. São os restos da aplicação, antes da lavagem interna e externa da aeronave;

Amostra 1 - Amostra que representa a mistura do resto do produto da aplicação mais a quantidade média de água empregada na lavagem da aeronave (informação coletada na Etapa 1). Esta amostra representa o efluente após receber a água da lavagem e anterior a sua entrada do tanque de decantação. Importante para medir qual o efeito na concentração do agrotóxico com a adição da água da lavagem.

Amostra 2 – Esta amostra representa o efluente após ficar por 72 horas depositada no Tanque de Decantação. É formada pelo resto do produto aplicado mais a água empregada na lavagem. A coleta desta amostra foi realizada após aquele período e antes de entrar no ozonizador. Gerou-se a informação sobre o efeito do repouso do efluente no decaimento do princípio ativo e dos diversos parâmetros físico e químicos medidos. Foi importante, pois como representa o efluente antes de iniciar a oxidação, esta foi a amostra comparativa para o efeito da oxidação sobre o efluente.

Amostra 3 – Já dentro ozonizador, esta amostra representa o efeito da oxidação sobre o efluente após receber durante 1 hora a carga de ozônio programada (1,0 g de O_3 /hora ou 2,0 g de O_3 /hora);

Amostra 4 – Amostra que representa o efeito da oxidação sobre o efluente após ser ozonizado por 3 horas;

Amostra 5 – Amostra que representa o efeito da oxidação sobre o efluente após ser ozonizado por 6 horas. Neste ponto interrompeu-se a oxidação e o efluente descarregado para o leito de volatilização

Amostra 6 – Finalizada a oxidação após 6 horas de oxidação, destinou-se o efluente ao leito de volatilização. Após 72 horas exposto às condições atmosféricas e em repouso, coletou-se a Amostra 6, que representa o produto resultante de todo este processo de descontaminação ambiental.

As amostras 2, 3 e 4 representam o decaimento do agrotóxico e dos diversos parâmetros físico e químicos do efluente durante o processo de oxidação.

3.3.3 Amostragem

Todas as amostras foram coletadas em duplicata, formando duas coleções. Uma coleção foi enviada para os laboratórios: Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas da Universidade Federal de Santa Maria (LARP/UFSM), responsável pelas análises cromatográficas da concentração dos princípios ativos no efluente. As análises físicas e químicas serão realizadas pelo laboratório ALAC de Porto Alegre. A segunda coleção de amostras foi enviada para o laboratório da indústria BASF, que fez as análises da concentração do princípio ativo e as físicas e químicas. Os dados desta última serviram para confirmar os dados gerados pelo primeiro laboratório.

Com o objetivo de comparar se concentrações diferentes de ozônio influenciariam a degradação do agrotóxico no efluente, empregou-se (duas) taxas de aplicação de ozônio, 1,0g e 2,0g de O₃/hora. Foi utilizada uma vazão constante de 9,0 L de ar/minuto. O equipamento padrão empregado no experimento foi o modelo Degradatox da OZEngenharia.

O experimento foi realizado independentemente para cada classe de agrotóxico, inseticida, herbicida e fungicida, totalizando 3(três) classes; ainda, em alguns pontos, as amostras foram coletadas em duplicata. Neste caso 4(quatro) amostras duplicadas dentro de cada tratamento, totalizando 10(dez) amostras em cada tratamento, isto na taxa de 1,0g de O₃/hora.

Os resultados da Amostra C.O. e da Amostra 1 podem ser iguais, pois até estes pontos o efluente ainda não tinham sofrido influência do sistema de tratamento, nas taxas de 1,0 e 2,0 g de O₃/hora. O mesmo resultado foi utilizado em ambos os tratamentos, com objetivo de maximizar recursos.

Assim coletou-se 7 (sete) amostras para cada uma das 3 classes de agrotóxicos, sendo que cada uma foi tratada com 2(duas) concentrações de ozônio. Lembre-se que os resultados da Amostra C.O. e da Amostra 1 foram utilizados em ambos tratamentos.

Ainda, coletou-se 4(quatro) amostras em duplicatas nos pontos de amostragem 1, 2, 5 e 6.

Cada laboratório recebeu uma coleção de amostras idênticas, com a finalidade de diminuir os possíveis erros de uma pesquisa de campo.

A Tabela 13 mostra um resumo da quantidade de amostras e dos diferentes tratamentos. Verifica-se que a amostragem total foi composta por 120 amostras.

TABELA 13 – Resumo da amostragem geral do experimento.

	Laboratório 1		Laboratório 2		Total
	Concentração de O ₃ /hora		Concentração de O ₃ /hora		
	1,0	2,0	1,0	2,0	
Cascade	7N + 4 R	5N + 4 R	7N + 4 R	5N + 4 R	
Opera	7N + 4 R	5N + 4 R	7N + 4 R	5N + 4 R	
Only	7N + 4 R	5N + 4 R	7N + 4 R	5N + 4 R	
Total	21N +12 R	15N +12 R	21N +12 R	15N +12 R	72N + 48R=120

Obs: N = amostra normal; R = amostras repetidas

A Figura 16 mostra um croqui ilustrativo do pátio de descontaminação, utilizado no experimento, com as diferentes partes do sistema e os locais/momentos da retirada da cada amostra.

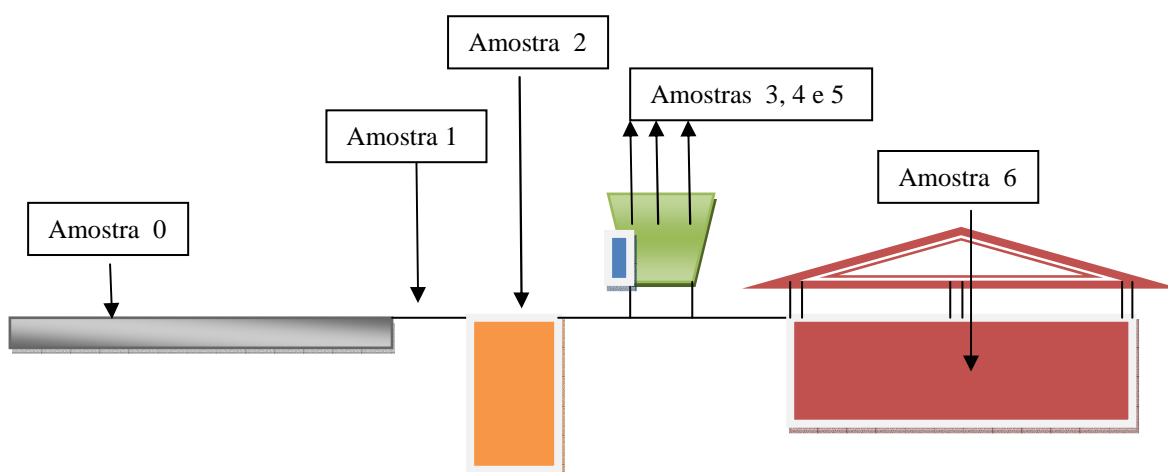


FIGURA 16 – Croqui com o pátio de descontaminação e o local da amostragem durante o fluxo do processo. Porto Alegre, 2012.

Cada tratamento foi efetuado com classes independentes de agrotóxicos, não ocorrendo mistura entre eles. Foi adicionada a quantidade de água mensurada na Fase 1 do estudo, correspondente à quantidade média utilizada na lavagem da aeronave.

3.3.4 Agrotóxicos Avaliados

O grupo de agrotóxicos que compuseram este estudo foi 1 fungicida (Opera), 1 herbicida (Only) e 1 inseticida (Cascade), todos produzidos e com registro da BASF S.A.

3.3.4.1 Fungicida – Ópera

Produto composto pelos fungicidas: Epoxiconazole e Piraclostrobina (Fonte: Agrofit/MAPA 2011)

Classe: Fungicida

Classificação Toxicológica: Altamente Tóxica (classe II)

Classificação Ambiental: Produto muito perigoso ao meio ambiente (classe I)

Grupo Químico: triazol + estrobilurina

Concentração de Ingrediente Ativo (i.a.)

Epoxiconazol – 50,0 g/L (27,32%)

Piraclostrobina – 133,0 g/L (72,68%)

3.3.4.1.1 Epoxiconazole

Fórmula: $C_{17}H_{13}ClFN_3O$

-IUPAC: (2*RS*,3*SR*)-1-[3-(2-chlorophenyl)-2,3-epoxy-2-(4-fluorophenyl)propyl]-1*H*-1,2,4-triazole

-CAS: *rel*-1-[[[(2*R*,3*S*)-3-(2-chlorophenyl)-2-(4-fluorophenyl)oxiranyl]methyl]-1*H*-1,2,4-triazole

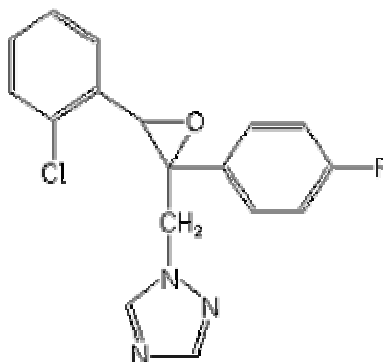


FIGURA 17 – Estrutura molecular do princípio ativo Epoxiconazole. Fonte: BASF S.A.

3.3.4.1.2 Piraclostrobina

Fórmula: $C_{19}H_{18}ClN_3O_4$

-IUPAC: methyl 2-[1-(4-chlorophenyl)pyrazol-3-yloxymethyl]-*N*-methoxycarbanilate

-CAS: methyl [2-[[[1-(4-chlorophenyl)-1*H*-pyrazol-3-yl]oxy]methyl]phenyl]methoxycarbamate

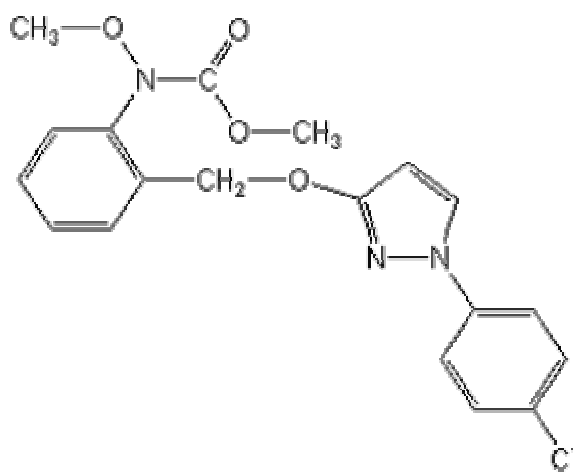


FIGURA 18 – Estrutura molecular do princípio ativo Piraclostrobina. Fonte BASF: S.A.

3.3.4.2 Herbicida – Only

Produto composto pelos fungicidas: Imazapic e Imazetapir (Fonte: Agrofit/MAPA 2011).

Classe: Herbicida

Classificação Toxicológica: Medianamente Tóxica (classe III)

Classificação Ambiental: Produto perigoso ao meio ambiente (classe II)

Grupo Químico: imidazolina + imidazolina

Concentração de Ingrediente Ativo(i.a.)

Imazapic – 25,0 g/L (25%)

Piraclostrobina – 75,0 g/L(75%)

3.3.4.2.1 Imazapic

Fórmula: $C_{14}H_{17}N_3O_3$

-IUPAC:2-[(*RS*)-4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl]-5-methylnicotinic acid

-CAS: 2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1*H*-imidazol-2-yl]-5-methyl-3-pyridinecarboxylic acid

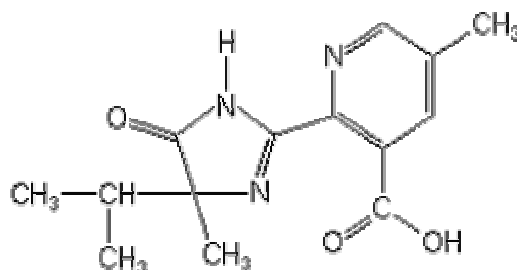


FIGURA 19 – Estrutura molecular do princípio ativo Imazapic. Fonte: BASF S.A.

3.3.4.2.2 Imazetapir

Fórmula: C₁₅H₁₉N₃O₃

-IUPAC: 5-ethyl-2-[(*RS*)-4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazol-2-yl]nicotinic acid

-CAS: 2-[4,5-dihydro-4-methyl-4-(1-methylethyl)-5-oxo-1*H*-imidazol-2-yl]-5-ethyl-3-pyridinecarboxylic acid

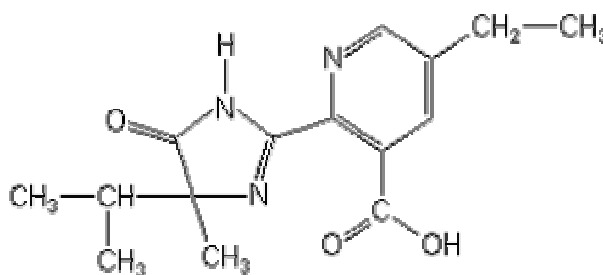


FIGURA 20 – Estrutura molecular do princípio ativo Imazetapir. Fonte: BASF S.A.

3.3.4.3 Inseticida (Fonte: Agrofit/MAPA 2011)

Classe: Inseticida/acaricida

Classificação Toxicológica: Extremamente Tóxica (classe I)

Classificação Ambiental: Produto muito perigoso ao meio ambiente (classe II)

Grupo Químico: benzoiluréia

Concentração de Ingrediente Ativo (i.a.): 100 g/L de Flufenoxuron

3.2.4.3.1 - Cascade, produto composto pelo princípio ativo flufenoxuron.

Fórmula: $C_{21}H_{11}ClF_6N_2O_3$

-IUPAC:1-[4-(2-chloro- α,α,α -trifluoro-*p*-tolylxy)-2-fluorophenyl]-3-(2,6-difluorobenzoyl)urea

-CAS:*N*-[[[4-[2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy]-2-fluorophenyl]amino]carbonyl]-2,6-difluorobenzamide

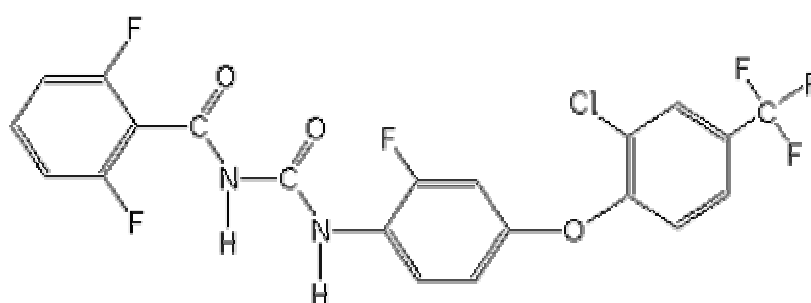


FIGURA 21 – Estrutura molecular do princípio ativo Flufenoxuron. Fonte: BASF S.A.

O procedimento de ensaio de degradação dos efluentes obedeceu a um sistema rígido para sua confecção, onde a calda original (C.O.) de todos os agrotóxicos foi calibrada de acordo com as recomendações descritas no seu rótulo e no AGROFIT do MAPA, sendo que se utilizou sempre a concentração máxima recomendada para a cultura do arroz, ou similar.

A concentração do princípio ativo na calda obedeceu à taxa modal de aplicação, ou seja, a taxa mais corriqueira. Este dado foi retirado da Fase 1 desta pesquisa.

Para o Cascade a quantidade/ha empregada foi de 1,5 L sendo que sua taxa modal mais utilizada é igual a 10 L/ha; o Only a quantidade/ha empregada foi de 1,0 L/ha sendo sua taxa modal de 30 L/ha. Para o Opera a quantidade/ha empregada foi de 1,0 L, com taxa modal de 20 L/ha.

Baseado nas informações sobre as concentrações descritas na Tabela 14, a calda e o efluente foram preparados de acordo com as informações descritas na bula ou no AGROFIT/2011. Sempre buscando manter o padrão estipulado na pesquisa de campo, na Fase 1.

TABELA 14 – Características da Concentração dos Princípios Ativos, na Calda e no Efluente dos Agrotóxicos.

Produto	Princ. Ativo	Conc. Princ. Ativo no Produto	Conc. do Princ. Ativo na Calda	Conc. Princ. Ativo no Efluente
Opera	Epoxiconazol	50 g/L	2.500,00 mg/L	375,00 mg/L
	+ Piraclostrobina	+ 133 g/L	6.650,00 mg/L	997,50 mg/L
Only	Imazapique	25 g/L	833,00 mg/L	125,00 mg/L
	+ Imazetapir	+ 75 g/L	2.500,00 mg/L	375,00 mg/L
Cascade	Flufenoxuron	100 g/L	15.000,00 mg/L	2.250,00 mg/L

Fonte: BASF: 2010.

O volume de efluente foi tratado em bateladas de 400 litros(L). Esta quantidade representou aproximadamente o volume de efluente produzido por 3(três) lavagens completas de aeronaves. Este dado foi obtido na Etapa 1, pois a média de efluente gerado em cada lavagem é 132 L ($132 \times 3 = 396 \pm 400$ L).

Dividiu-se cada amostra de volume de 1.000 mL de afluente em 2 frascos de 500 mL, e enviados para cada laboratório já comentados.

TABELA 15 – Parâmetros medidos e Métodos Analíticos utilizados. Porto Alegre, 2012.

Parâmetro	Unidade	Método Analítico	Limite de Detecção
Alcalinidade Total	mg/L de CaCO ₃	Standard Methods 21st – Método 2320B	0,500
Carbono Orgânico Total(COT)	mg/L	Controle Químico de Qualidade. Método 3.10	0,050
Condutividade	µS/cm	Standard Methods 21st – Método 2510B	-
Cor	mg/L Pt	Standard Methods 21st – Método 2120C	0,00
Dureza Total	mg/L de CaCO ₃	LANARA – Métodos Analíticos Oficiais para Controle de Produtos de origem Animal e seus Ingredientes – II Métodos Físicos e Químicos, Brasília, 1981	0,500
Demanda Química de Oxigênio(DQO)	mg/L	Standard Methods 21st – Método 5220 B	4,00
pH	-	Standard Methods 21st – Método 4500 H+B.	-
Turbidez	UNT	Standard Methods 21st – Método 2130B	0,01
Princípios Ativos		Standard Methods	
Epoconazole	mg/L de i.a.	HPLC-DAD	0,1
Piraclostrobina	mg/L de i.a.	HPLC-DAD	0,1
Imazapic	mg/L de i.a.	HPLC-DAD	0,1
Imazetapir	mg/L de i.a.	HPLC-DAD	0,1
Flufenoxoron	mg/L de i.a.	GC-MS	0,05

Obs.: HPLC-DAD – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Arranjo de Diodo

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

Obs2: Como todas as amostras apresentaram concentrações na faixa de MG/L não foi preciso pré-concentrar.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A análise estatística é uma ferramenta importante para a interpretação dos dados, que por sua vez ajudarão a mensurar e quantificar o processo de degradação do efluente e poderemos comparar as alterações que ocorrerem durante a passagem deste pelo sistema de tratamento.

A Análise Descritiva foi utilizada com emprego de gráficos e tabelas para se ter uma visão geral do comportamento das diferentes variáveis medidas. Ainda para interpretação dos dados do decaimento dos princípios ativos presentes nos efluentes dos agrotóxicos, foco principal deste estudo, empregou-se a equações de regressão que segundo Gottelli (2011) são bastantes comuns para analisar relações entre variáveis contínuas, típicas deste estudo.

A regressão neste caso juntamente com o conjunto de gráficos ajudou a interpretação do comportamento da concentração dos princípios ativos (eixo Y) durante a passagem pelas diferentes pontos de amostragem do sistema de tratamento. Para geração dos gráficos, das tabelas e do cálculo da equação da regressão, empregou-se a ferramenta de estatística do software Excell.

Para analisar os dados físicos químicos optou-se pela análise multivariada, esta possibilitou uma interpretação e visão mais ampla do comportamento do conjunto de dados que foram variando na passagem do efluente pelo sistema de degradação. Foi empregado como ferramenta para esta análise o software Multiv (2011).

Da análise multivariada buscou-se para cada concentração de ozônio uma análise exploratória, para dar uma visão espacial do conjunto de dados das respostas de variação das variáveis físico químicas ao passar pelo sistema. Neste caso a Análise de Componentes Principais (PCA) foi à técnica empregada.

A comparação entre as respostas dos dois tratamentos de 1,0 e 2,0 g de O₃/hora, utilizou-se a comparação entre as duas matrizes de dados, com a transformação logarítmica dos dados em $(\log(|x+1|))$ e uma transformação vetorial com normalização, isto para minimizar o ruído pela distorção dos dados gerada pela diferença de amplitude entre as variáveis(Pillar,2001).

Foi aplicado o teste de randonização, com 1000 permutações.

Duas Hipóteses foram testadas. A primeira, *H₀*: Não há diferença significativa entre os resultados físico químicos dos tratamentos de 1,0 e 2,0 g de O₃/hora,

($H_0 > 0,01$), e a segunda, H_0 : Não há diferença significativa entre os resultados físico químicos nas Unidades Amostrais ($H_0 > 0,01$), isto é, se havia diferença significativa entre as médias da calda original (amostra CO) e as outras amostras até o efluente coletado no leito de volatilização (amostra 6).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados da Fase 1

Na Tabela 16 é representado o resultado do acompanhamento das lavagens e da coleta dos restos de aplicações realizadas durante as campanhas aeroagrícolas das 3 (três) empresas participantes deste trabalho.

TABELA 16 – Volume de efluentes gerados durante o período de aplicação no Rio Grande do Sul, safra 2008/2009. Porto Alegre, 2012.

Variáveis	Rosariense	Ibicuí	SAPA
Nº de lavagens (a)	346	104	48
Tempo/lavagem(min) (b)	10,24	14,49	8,20
Tempo Total gasto(min) (c)=(a) x (b)	3544	1507	394
Consumo WAP(L/min) (d)	11,5	9,0	11,5
Litro/Lavagens (e)=(b) x (d)	117,79	130,41	94,40
Restos no Hopper de aplicação (Média) (f)(L)	20,0	20,0	20,0
Quant. média de efluente(g)=(e)+(f)(L)	137,79	150,41	114,39
Total de efluente gerado(L)	47.676	15.643	5.491

Nota-se que o número de lavagens efetuadas e pela Rosariense foi bem maior que a soma das outras duas, isto se deu principalmente porque esta durante o período de coleta de dados estava operando com todas as suas aeronaves, 5, e as outras com somente 2 aeronaves, e porque tem por hábito lavar muitas vezes a mesma aeronave, tanto que o número de lavagens/aeronaves também é bem maior que as outras duas, refletindo diretamente nos dados, porém não influenciará no resultado final.

Quanto ao tempo médio de cada lavagem, nota-se que a SAPA foi a mais eficiente com uma média de 8,20 minutos enquanto a Ibicuí com média de 14,49, uma diferença de 76%; ficando a Rosariense com um gasto intermediário 10,24 minutos. Um fator importante para explicar esta diferença é que a mão de obra empregada na lavagem de SAPA estava com mais de 2 anos nesta função de lavagem dos equipamentos, enquanto o da Ibicuí era novato neste procedimento. Outro fator que

influenciou no resultado foi que o número de lavagens realizadas pela Ibicuí foi 116% maior que da SAPA. Isto indica a importância do treinamento da mão de obra para a economia de recursos, neste caso água.

O tempo gasto refletiu diretamente na quantidade média de água consumida em cada lavagem, ou seja, a SAPA foi a empresa que menos recurso empregou na lavagem de cada aeronave, consumindo em média 94,40 litros de água e a Ibicuí empregando 130,41 litros a que mais consumiu, e a Rosariense ficou com um resultado intermediário 117,79 litros de água por lavagem.

O cálculo da média ponderada de água consumida em todas operações de lavagem foi de 112,80 litros, onde a Rosariense com 5 aeronaves consumiu em média 117,79 litros, a Ibicuí com 2 aeronaves em média 130,41 litros e a SAPA com 2 aeronaves consumiu 94,40 litros.

Com relação à quantidade de sobras das aplicações presente no tanque do EMB 202 medidas em todas as operações de descarregamento foram homogêneas apresentando sobras de 20 litros. Isto indica que os equipamentos fabricados pela indústria Embraer estão bem calibrados.

O volume de efluentes gerado por cada lavagem é o resultado da quantidade média de água consumida somado à quantidade média dos restos das aplicações, isto é, 112,80 litros de água mais 20,00 das sobras de calda não utilizada na aplicação, resultando em 132,80 litros de efluente que são produzidos em média a cada lavagem das aeronaves Ipanema EMB 202, nas empresas acima mencionadas.

A quantidade de efluente correspondente a 3 (três) lavagens é igual a aproximadamente 400 litros ($=3 \times 132,80 = 396,40$), que foi a quantidade de efluente tratado na batelada. Este dado serviu para programar a pesquisa da Fase 2.

4.2 Resultados da Fase 2

Encontrou-se forte variação da quantidade de efluente nas diversas etapas do processo de tratamento efetuou-se análise da concentração de cada princípio ativo e da carga destes em cada batelada de tratamento.

A quantidade de efluente variou durante todo o processo. Inicialmente foi adicionado 113,3 L de água aos 20,0 L da calda (C.O.) totalizando 133,3 L de efluente, como cada batelada tratou-se 400,0 L de efluente, conseqüentemente, cada

batelada correspondeu ao total de 3 lavagens.

O processo inicial começou com 400,0 L de afluente (amostra 1). Esta mesma quantidade seguiu para tanque de decantação, nele ficando retido por 72 horas. Após este período a quantidade havia diminuído para 384,0 L, uma evaporação de 16 litros, portanto uma redução de 4% (amostra 2).

Os 384,0 L de efluente que saíram do tanque de decantação imediatamente foram conduzidos para o tanque de oxidação, que durante 6 horas foi submetido ao processo de oxidação. Durante o processo de oxidação não se controlou a quantidade de efluente, portanto considera-se que ficou estável (amostra 3 e 4). Porém, ao sair do tanque de oxidação a quantidade foi de 370,0 L (amostra 5) , havendo uma evaporação de mais 14,0 L, menos 3,65%, durante todo o processo dentro do ozonizador.

Da mesma forma, estes 370,0 L de efluente foram conduzidos para o leito de volatilização ficando expostos às condições atmosféricas durante 72 horas. Ao final deste período apresentou uma quantidade de 211,2 L. Havendo uma evaporação de 42,9% quando comparado ao efluente que saíra do tanque de oxidação, e 47,2% quando comparado aos 400,0 L iniciais (TABELA 17).

Durante todo o processo não foi adicionado mais qualquer quantidade de líquido, e também todo o sistema estava bem impermeabilizado impossibilitando qualquer perda por infiltração.

TABELA 17 – Quantidade de Efluente medido durante o Processo de Tratamento

Amostra	Volume(L)	% Redução	Redução Total(%)
1	400,0	0,0	0,0
2	384,0	4,0	4,0
3	384,0	0,0	4,0
4	384,0	0,0	4,0
5	370,0	3,6	7,5
6	211,2	42,9	47,2

Durante todo o período de tratamento a temperatura variou entre 18°C(mínima) e 32°C(máxima), a umidade relativa(UR%) do ar variou de 44%(mínima) e 72%(máxima) e os ventos com velocidade média de 3 Km/hora. Foi também importante a presença da luz solar, neste período mediu-se em torno de 12 horas direta de luz por dia, baixíssima presença de nuvens, fato importante para compreendermos a forte evaporação do líquido no leito de volatilização.

4.2.1 Resultados e Discussão sobre o Efeito do Tratamento no Fungicida OPERA®.

Nesta fase serão apresentados os dados referentes ao tratamento do efluente ao transcorrer todo o sistema proposto neste trabalho, quanto ao processo oxidativo foram empregadas duas vazões 1,0 e 2,0g de O₃/hora, e dados do princípio ativo com a análise laboratorial efetuada pelo Laboratório de Análise de Pesticidas (LARP) da Universidade Federal de Santa Maria, e os dados físicos e químicos gerados no Laboratório ALAC/RS.

4.2.1.1 Princípio Ativo Piraclostrobina

4.2.1.1.1 Concentração do Princípio Ativo Piraclostrobina no Efluente

Observando-se os dados apresentados na Tabela 17 e no AP C1(Apêndice) nota-se que durante todo o processo de tratamento de efluente ocorre uma forte diminuição da concentração do princípio ativo piraclostrobina no efluente, observa-se uma diminuição total de 97,2%, quando aplicada uma taxa de 1,0 g de O₃/hora e diminuição total de 81,41% no tratamento de 2,0 g de O₃/hora na concentração de piraclostrobina presente na calda original e no efluente do leito de volatilização (amostra 6).(TABELA 17)

TABELA 18 – Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Piraclostrobina (mg/L)							
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.	%Var Total	Média 2,0	% Var	%Var Total	% Var.1 e 2
C.O.		6650,0	-	-	6650,0	-	-	0
1		1051,2	-84,19	-84,2	1051,2	-84,19	-84,2	0,00
2		1014,1	-3,53	-84,8	1014,1	-3,53	-84,8	0,00
3		934,9	-7,81	-85,9	1254,6	23,71	-81,1	25,48
4		923,3	-1,24	-86,1	1254,6	0,00	-81,1	26,41
5		822,4	-10,92	-87,6	1221,0	-2,68	-81,6	32,64
6		184,1	-77,62	-97,2	990,1	-18,91	-85,1	81,41

Obs:Média 1,0:Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0:Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais;% Var Total: Variação entre as unidades amostrais anterior; %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

Durante todo o processo de passagem do efluente pelo sistema, nota-se que a redução da concentração de piraclostrobina ocorreu com a adição de água à calda original, provocando a solubilização do agrotóxico, fato facilmente compreensível, e demonstrando a importância deste procedimento para a queda da concentração do princípio ativo no efluente. Nesta etapa ocorreu variação negativa de 84,19% na concentração de piraclostrobina no efluente.

Constatou-se na amostra 6 do leito de volatilização, quando comparada com a da pós oxidação(amostra 6), que no tratamento de 1,0 g de O₃/hora provocou redução de 77,62% na concentração do princípio ativo e de 18,91% no tratamento de 2,0 g de O₃/hora. Indicando que a simples exposição às condições ambientais por 72 horas geraram uma visível diminuição da concentração do princípio ativo no efluente, mostrando que o leito de volatilização realiza um serviço ambiental barato, pois o custo energético é por conta da natureza.

A Figura 22 mostra o gráfico da concentração de piraclostrobina durante a passagem do efluente pelo sistema de tratamento, nota-se a nítida diminuição da concentração do princípio ativo. As equações de regreção apresentam, para ambos os tratamentos um α negativo, indicando que há uma tendência de diminuição da concentração de piraclostrobina aos passar pelo sistema de tratamento.

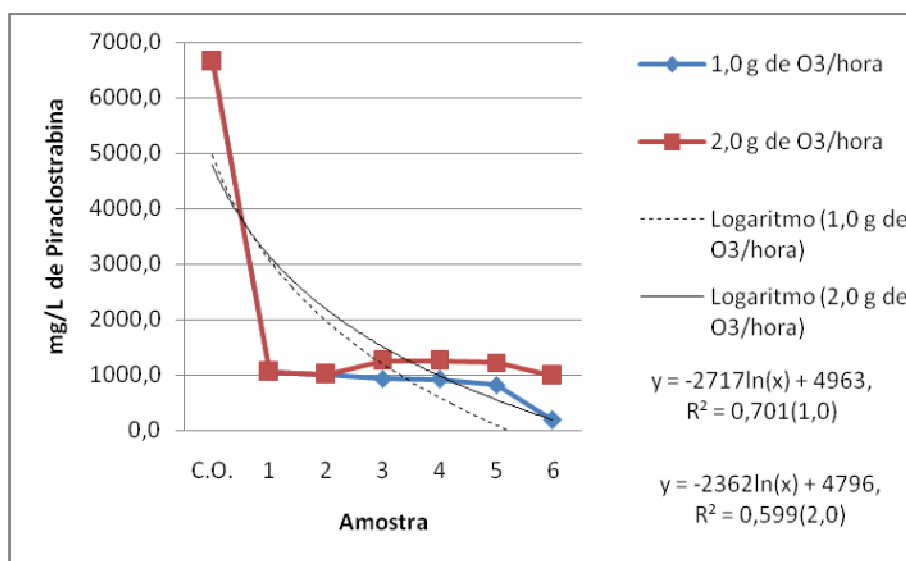


FIGURA 22 – Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

O tratamento com a passagem pela oxidação de 1,0 g de O₃/hora apresentou uma equação igual a $y=-2717\ln(x)+4963$ e $R_2=0,701$ e com a passagem pela oxidação de 2,0 g de O₃/hora igual a $y=-2362\ln(x)+4796$ e $R_2=0,599$. Ambas as equações mostram-se bastante semelhantes e sempre com a mesma tendência de queda. Neste caso, o tratamento com uma carga menor, isto é 1,0 g de O₃/hora mostrou-se muito superior que com 2,0 g de O₃/hora.

Sem os efeitos da adição da água de lavagem e do piso de escoamento à calda original, nota-se que também ocorre uma tendência de diminuição na concentração de piraclostrobina no efluente. Quando aplicado o tratamento com 1,0 g de O₃/hora a equação de regressão apresenta um α negativo e equação igual a $y=-140,6x+1313$ e $R^2=0,666$, mostrando que a tendência de decaimento da concentração do princípio ativo continua ocorrendo, indicando que sistema de tratamento está degradando o princípio ativo – piraclostrobina.(FIGURA 23)

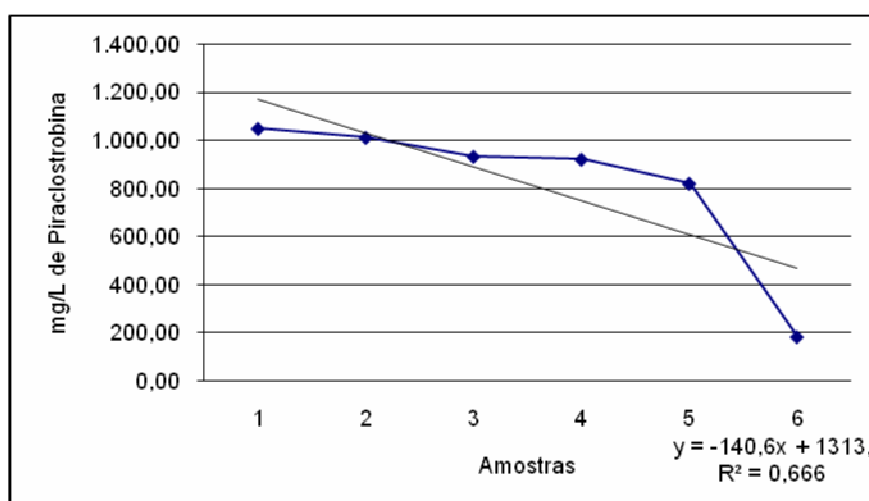


FIGURA 23– Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamento oxidativo de 1,0 g de O₃/hora.

O comportamento do tratamento de 2,0 g de O₃/hora também apresentou um α negativo indicando uma tendência de decaimento do agrotóxico ao passar pelo sistema de tratamento. A equação de regressão apresenta a seguinte fórmula, $y=-36,85x^2+267,1x+755,2$ e $R^2=0,664$.(FIGURA 24)

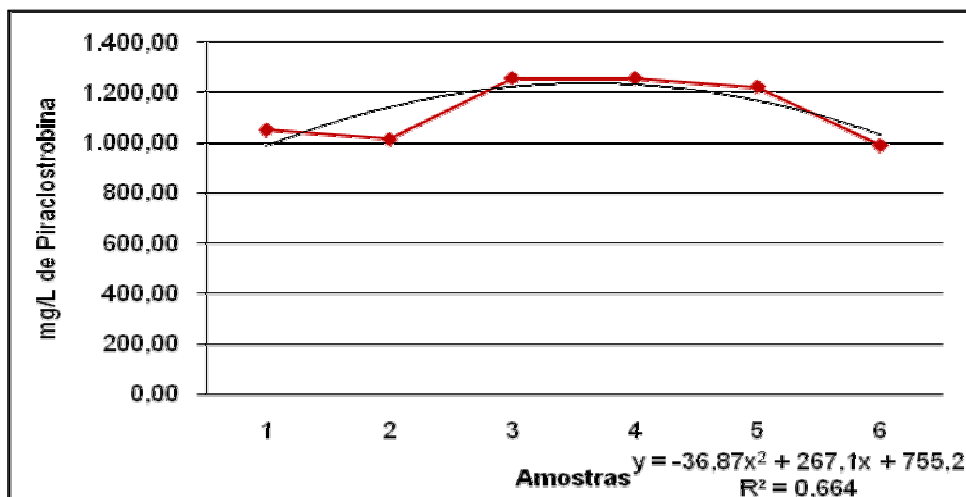


FIGURA 24 – Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamento oxidativo de 2,0 g de O₃/hora.

Ambos os tratamentos apresentaram a mesma tendência de diminuição da concentração de piraclostrobina no efluente, os resultados acompanham a tendência mostrada em toda a revisão bibliográfica, com maior enfoque a procedimentos operacionais importantes que é a adição da água, a passagem pelo piso de escoamento e pelo serviço efetuado pelo leito de volatilização.

Com relação à ozonização não se mostrou muita efetividade na diminuição da concentração do princípio ativo, porém análises físicas e químicas, paralelas devem explicar se estão sendo removidos produtos que dão estabilidade ao agrotóxico contra a ação do meio ambiente (antioxidantes, estabilizantes, etc.), o que facilitaria a degradação no leito de volatilização.

O sistema de tratamento onde o emprego de ozônio com concentrações de 1,0 e 2,0 g de O₃/hora apresentaram características de decaimento com tendências parecidas às descritas na bibliografia em geral.

4.2.1.1.2 Carga de Princípio Ativo Piraclostrobina por Batelada

Nesta análise não se levou em conta a carga presente na Calda Original, buscou-se isolar o efeito desta amostra, assim a comparação ficaria puramente entre as amostras dos pontos no sistema de tratamento.

A carga do princípio ativo apresentou variação negativa total durante toda a passagem do efluente pelo sistema de tratamento igual a 90,80% para o tratamento

com 1,0 g de O₃ e de 50,3 para o tratamento com 2,0 g de O₃, assim o tratamento com menor concentração de ozônio foi mais eficiente para promoveu o decaimento d a piraclostrobina em 81,4%.

Ainda se compararmos as etapas do tratamento entre as amostras 5 e 6, isto é após o efluente ter saído do sistema de ozonização e entrado para o leito de volatilização e com a saída deste mesmo leito, encontramos uma variação negativa bastante forte, 87,2% e 53,7, para o tratamento com 1,0 g de O₃ e 2,0 g de O₃, respectivamente. O decaimento do princípio ativo dentro do leito de volatilização mostrou forte decaimento mostrando a função de polimento desta unidade de tratamento (TABELA 19 e AP C 2).

TABELA 19 – Carga de Piraclostrobina por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a.) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Carga Piraclostrobina (g de p.a.)						
	Média 1,0	% Var.1	%Var Total	Média 2,0	% Var.2	%Var Total	% Var.1 e 2
Amostra/Pontos							
1	420,5	0,0	0,0	420,5	0,0	0,0	0,0
2	389,4	-7,4	-7,4	389,4	-7,4	-7,4	0,0
3	359,0	-7,8	-14,6	481,8	23,7	14,6	25,5
4	354,5	-1,2	-15,7	481,8	0,0	14,6	26,4
5	304,3	-14,2	-27,6	451,8	-6,2	7,4	32,6
6	38,9	-87,2	-90,8	209,1	-53,7	-50,3	81,4

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais; % Var Total: Variação entre as unidades amostrais anterior; %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

Nota-se na Figura 25, a tendência de degradação da quantidade de princípio ativo presente na carga de efluente tratado em cada batelada, tanto para taxa de 1,0 g quanto para 2,0 g de O₃/hora. Para 1,0 g de O₃/hora apresentou um decaimento representado pela equação $y = -22,3x^2 + 94,42x + 319,4$ com $R^2 = 0,884$; e para 2,0 g de O₃/hora representado por $y = -27,63x^2 + 168,5x + 234,8$ com $R^2 = 0,741$.

Ambas as equações com $\alpha < 0$, demonstram a tendência de queda da carga total do princípio ativo piraclostrobina dentro da carga de efluente, o tratamento com 1,0 g de O₃/hora apresentou uma maior velocidade de ataque que o tratamento com 2,0 g de O₃/hora, isto demonstrado nas equações.

Durante o experimento percebeu-se que no tratamento com 2,0 g de O₃/hora havia muita perda de ozônio, notado pelo aumento do odor característico deste gás no ambiente externo, isto é o gás era perdido antes de entrar em reação com as moléculas.

O tratamento com 1,0 g de O₃/hora, por ser menos intenso, com menor concentração e velocidade de emissão do gás, apresentou melhor reação, pois tinha maior tempo de contato com a coluna do efluente, ao passo que com 2,0 g com concentração e velocidade maior, os gás passava pela coluna de efluente antes mesmo de haver a reação de degradação do princípio ativo, fazendo que o primeiro fosse mais eficiente.

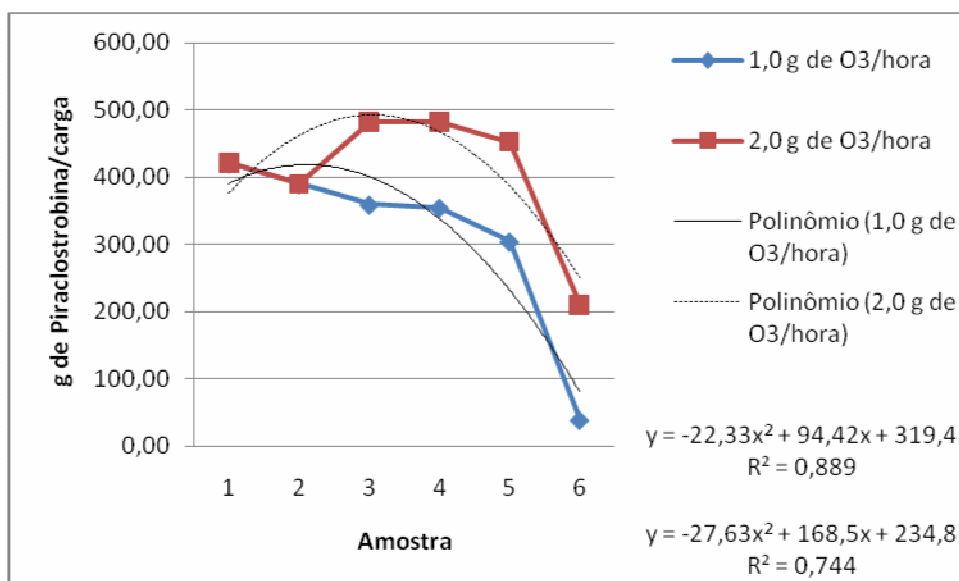


FIGURA 25– Carga de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.1.2 Princípio Ativo: Epoconazole

4.2.1.2.1 Concentração de Princípio Ativo Epoconazole no Efluente

A Tabela 18 mostra o comportamento da concentração de epoconazole no efluente do fungicida Opera. Nota-se que há uma tendência de decaimento do ocorrido com o efluente de piraclostrobina, havendo uma diminuição de 98,1%, quando comparadas às concentrações na calda aplicada (amostra CO) e no leito de volatilização (amostra 6). O efeito da adição de 113 L de água da lavagem na calda agrotóxico e sua passagem pelo piso de lavagem provocou uma diminuição total de 96,2% da concentração deste princípio ativo. A degradação apresentada na amostra 6 quando comparada com a amostra 5, apresenta uma variação negativa de 43,28%,

isto é, o serviço realizado pelo meio ambiente, ou seja pela exposição aos fatores naturais de degradação, oxigênio atmosférico, raios UV, temperatura, etc, no leito de volatilização. Os dados completos estão dispostos no Apêndice – Tabela AP C 3.

TABELA 20 – Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera	Epoconazole (mg/L)							
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.	%Var Total	Média 2,0	% Var.	%Var Total	% Var.1 e 2
C.O.		2500,0	-	-	2500,0	-	-	0,0
1		95,3	-96,2	-96,2	95,3	-96,2	-96,2	0,0
2		91,6	-3,9	-96,3	91,6	-3,9	-96,3	0,0
3		96,8	5,6	-96,1	127,9	39,6	-94,9	24,3
4		123,7	27,8	-95,1	108,1	-15,5	-95,7	-14,4
5		85,8	-30,6	-96,6	69,4	-35,8	-97,2	-23,7
6		48,7	-43,3	-98,1	73,4	5,8	-97,1	33,7

Obs.: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais; % Var Total: Variação entre as unidades amostrais anterior; %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

O gráfico da concentração de epoconazole, mostrada na Figura 26, durante a passagem pelo sistema de tratamento, percebe-se a diminuição da concentração do princípio ativo, e as equações de regressão apresentam, para ambos os tratamentos um α negativo, apresentando uma tendência de diminuição da concentração deste princípio ativo ao passar pelo sistema de tratamento.

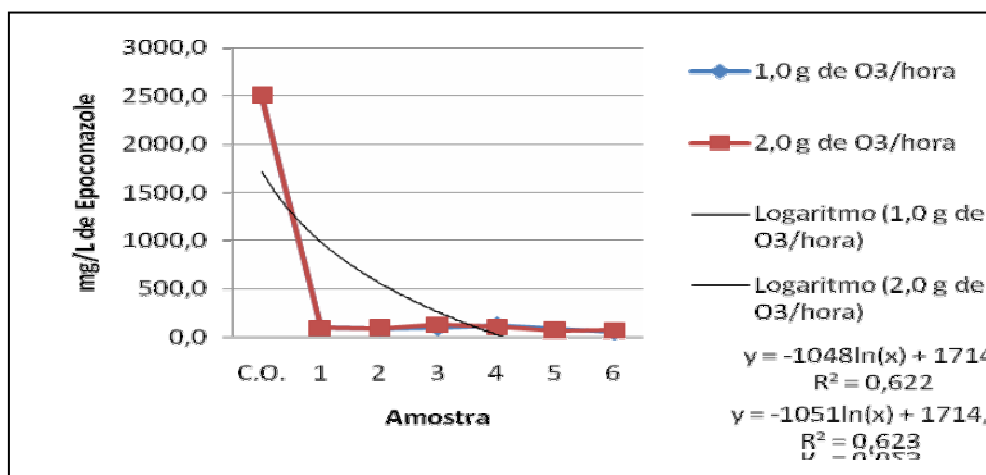


FIGURA 26 – Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

O tratamento com a passagem pela oxidação de 1,0 g de O₃/hora apresentou uma equação igual a $y = -1048\ln(x) + 1714$ e $R_2 = 0,622$ e com a passagem pela

oxidação de 2,0 g de O_3 /hora igual a $y=-1051\ln(x)+1714$ e $R_2=0,623$. Equações praticamente iguais e sempre com a mesma tendência de queda, neste caso os tratamentos não apresentaram diferença visual.

Ao ser retirado os efeitos da adição da água de lavagem e da passagem à calda original e do piso de escorrimento, nota-se que mesmo assim há uma tendência de diminuição na concentração de epoconazole no efluente. Quando aplicado o tratamento com 1,0 g de O_3 /hora a equação de regressão apresenta um α negativo e equação igual a $y=-6,055x^2+35,98x+56,19$ e $R^2=0,71$, a tendência de decaimento da concentração do princípio ativo continua sendo degradado pelo sistema de tratamento.(FIGURA 27)

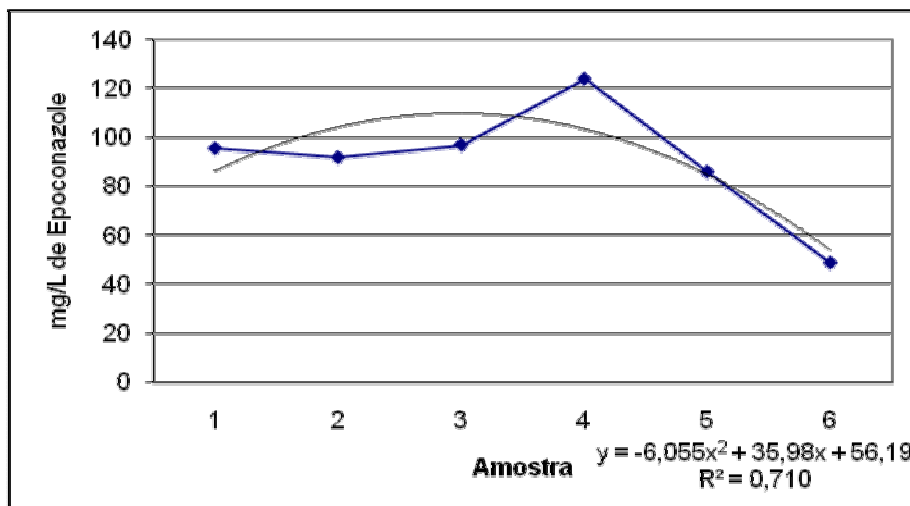


FIGURA 27 – Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O_3 /hora sem o efeito da calda original.

O tratamento com 2,0 g de O_3 /hora apresentou um α negativo indicando uma tendência de decaimento deste princípio ativo na calda do agrotóxico. A equação de regressão apresenta a seguinte fórmula, $y= -4,666x^2+27,05x+70,37$ e $R^2=0,571$ (FIGURA 28).

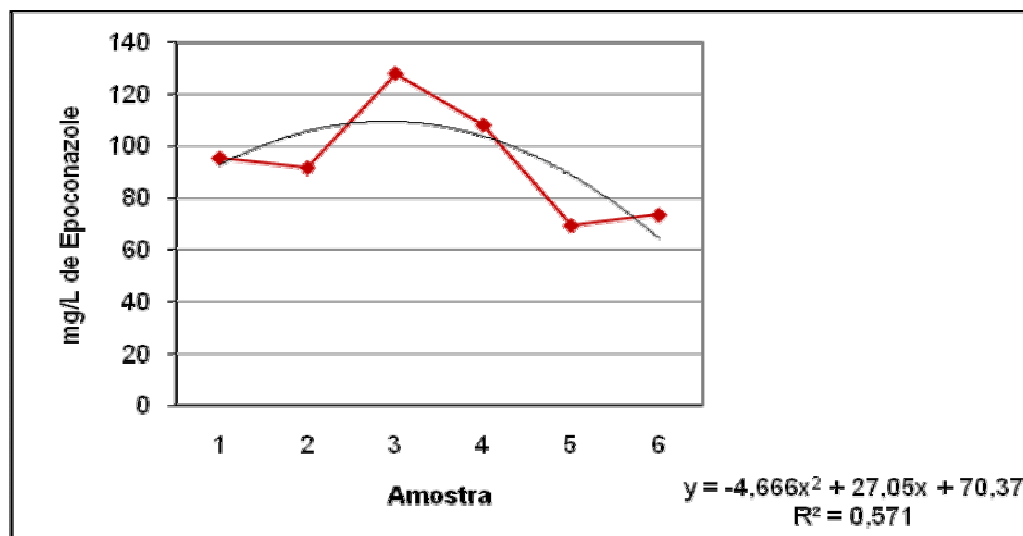


FIGURA 28 – Gráfico e equação de regressão do decaimento da concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original.

4.2.1.2.2 Carga de Princípio Ativo Epoconazole na Batelada

A carga do princípio ativo epoconazole apresentou um decaimento durante a passagem do efluente pelo sistema de tratamento igual a 73,0% para o tratamento com 1,0 g de O₃ e de 59,3% para o tratamento com 2,0 g de O₃, o tratamento com menor concentração de ozônio apresentou maior eficiência, comparados as concentração de ozônio o tratamento com 1,0 g foi 33,7% mais eficiente que com 2,0 g de O₃/hora.

Entre os amostras 5 e 6, após o efluente ter saído do sistema de ozonização e entrado para o leito de volatilização comparado com a saída leito, encontramos uma variação negativa bastante forte, 67,6% e 39,6, para o tratamento com 1,0 g de O₃ e 2,0 g de O₃, respectivamente. O decaimento do princípio ativo dentro do leito de volatilização mostrou decaimento mostrando a função de polimento desta unidade de tratamento. (TABELA 21 e AP C 4)

TABELA 21 – Carga de Epocanazole por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a.) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Carga epoconazole (g de p.a.)						
	Média 1,0	% Var.	%Var Total	Média 2,0	%Var.	%Var Total	% Var.1 e 2
Amostra/Pontos							
1	38,1	0,0	0,0	38,1	0,0	0,0	0,0
2	35,2	-7,7	-7,7	35,2	-7,7	-7,7	0,0
3	37,2	5,6	-2,6	49,1	39,6	28,8	24,3
4	47,5	27,8	24,5	41,5	-15,5	8,8	-14,4
5	31,8	-33,1	-16,7	25,7	-38,2	-32,7	-23,7
6	10,3	-67,6	-73,0	15,5	-39,6	-59,3	33,7

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais; % Var Total: Variação entre as unidades amostrais anterior; %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

A tendência de degradação da quantidade de princípio ativo epoconazole presente na carga de efluente tratado em cada batelada, com taxa de 1,0 g como também para 2,0 g de O₃/hora. A oxidação com taxa de aplicação de 1,0 g de O₃/hora apresentou um decaimento representado pela equação $y = -2,258x^2 + 13,22x + 16,36$ com $R^2 = 0,412$; e para 2,0 g de O₃/hora representado por $y = -2,770x^2 + 15,12x + 23,26$ com $R^2 = 0,846$. (FIGURA 29)

As equações, ambas com $\alpha < 0$, demonstram a tendência de queda da carga total do princípio ativo dentro da carga de efluente.

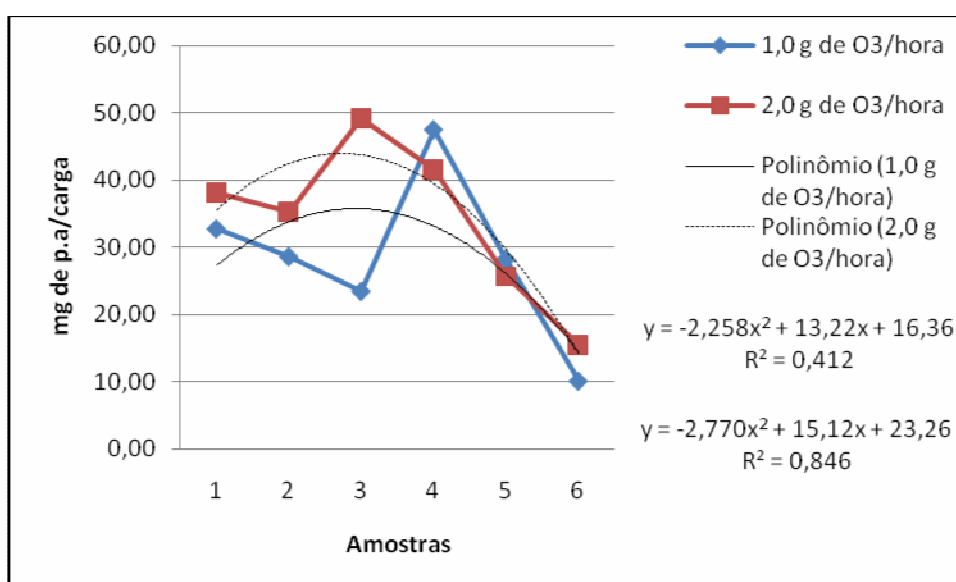


FIGURA 29 – Carga de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.1.3 Análises Físicas e Químicas

Os dados gerados pelas análises físicas e químicas do efluente complementarão a análise geral da eficiência do sistema de tratamento dos efluentes gerados pelas atividades aeroagrícolas.

4.2.1.3.1 Alcalinidade

Conforme a Figura 30 observa-se que a alcalinidade apresentou uma variação negativa, em ambos tratamentos com ozônio. Com o tratamento de 1,0 g de O_3 /hora ocorreu uma diminuição de 70,80% quando comparado com a alcalinidade da calda original à do efluente da amostra 6; e do tratamento com 2,0 g de O_3 /hora apresentou uma diminuição de 92,0%, quando comparado as mesmas amostras.

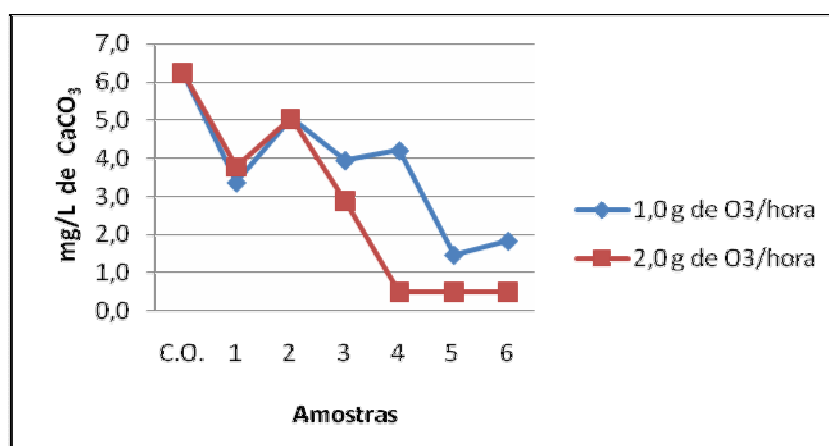


FIGURA 30– Alcalinidade (em mg/L $CaCO_3$) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O_3 /hora e 2,0 g de O_3 /hora de O_3 .

Com relação à alcalinidade nota-se que o sistema de tratamento proposto provocou uma redução na concentração de $CaCO_3$, indicando que ocorreu dissociação desta molécula durante o processo de tratamento, fato facilmente observado nas curvas apresentadas na Figura 28. (ver Tabela AP C 5)

4.2.1.3.2 Carbono Orgânico Total

A Figura 31 mostra o comportamento do Carbono Orgânico Total durante a passagem pelo sistema de tratamento. Nota-se na figura que a adição da água de lavagem e o efeito da passagem do efluente pelo piso de escoamento provocou uma queda brusca desta variável. Durante o tratamento das amostras 2 a 5, o COT praticamente fica estável, apresentando nova diminuição entre 5 e 6, isto é o efeito do tratamento realizado no leito de secagem. (Ver Tabela AP C 6)

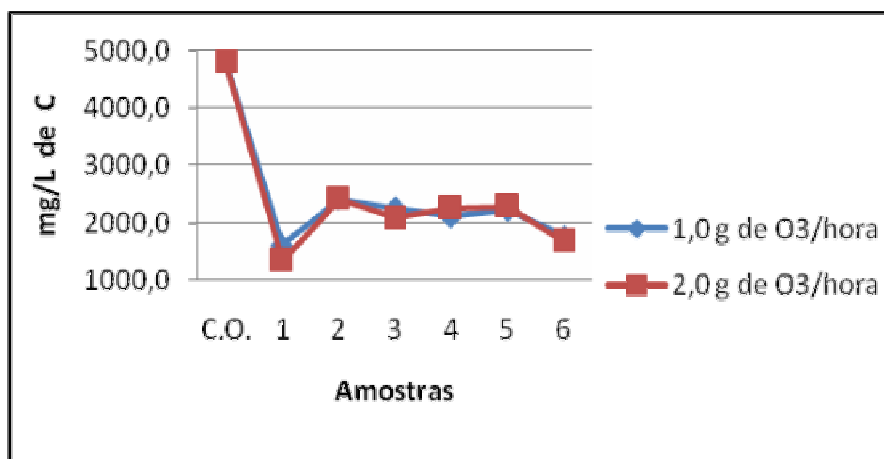


FIGURA 31 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Quantitativamente o COT apresenta variação negativa total entre a C.O. e o ponto 6 de 63,14% no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e de 64,99% no tratamento 2,0 g de O₃/hora.

A maior variação entre as amostras se dá entre C.O. e a amostra 1 com variação negativa de 66,43 no tratamento 1, e de 72,11 para o tratamento 2. Como já comentado a partir da amostra 2, ocorre uma estabilização na concentração do COT no efluente em tratamento, mas da amostra 5 a 6, há nova variação negativa de 20,40% no tratamento 1 e 26,50% no tratamento 2. Ao final do processo de encontramos uma pequena variação negativa de 5,28%, quando se compara o tratamento 2 com tratamento 1. (TABELA 22)

TABELA 22 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera	Carbono Orgânico Total mg/L					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
C.O.		4790,00	-	4790,00	-	0
1		1608,00	-66,43	1336,00	-72,11	-20,36
2		2408,00	49,75	2408,00	80,24	0,00
3		2254,00	-6,40	2078,00	-13,70	-8,47
4		2104,00	-6,65	2249,00	8,23	6,45
5		2218,00	5,42	2281,50	1,45	2,78
6		1765,50	-20,40	1677,00	-26,50	-5,28
Varição Total			- 63,14		- 64,99	

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

A coleta da amostra 1, antes de entrar no poço pode ter influenciado na diferença do COT em relação a amostra 2, ser menor, onde a coleta foi retirada da bomba, cuja sucção era próxima do fundo do poço de decantação.

4.2.1.3.3 Condutividade

A Figura 32 e a AP C 7 (apêndice) apresentam a Condutividade presente no efluente. Comparando-se a condutividade presente na calda original com a da amostra 6 no tratamento com 1,0 g de O₃/hora nota-se uma variação negativa de 63,14% e para o tratamento com de 2,0 g de O₃/hora, também variação negativa de 64,99%. Porém, entre a amostra de C.O. e a amostra 1 encontramos uma diminuição de 66,43% para 1,0 g e 72,11% para 2,0 g de O₃/hora, indicando que a diminuição ocorre devido os efeitos da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escorrimento. A passagem pelo sistema de ozonização tanto de 1,0 g como de 2,0 g há aumento da condutividade indicando que está ocorrendo quebra de ligações químicas com liberação de íon, no transcorrer do processo.

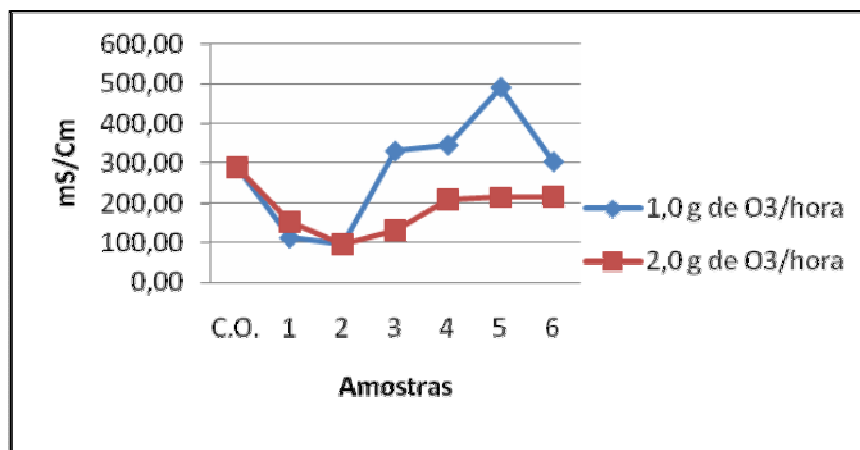


FIGURA 32 – Condutividade (em mS/cm) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.1.3.4 Cor

A Tabela 23 apresenta a variação da cor do efluente do Opera, apresentou durante todo o tratamento do efluente uma variação negativa de 106,32% no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e 25,56 no tratamento com de 2,0 g de O₃/hora.

Quanto à aparência da calda do Opera, esta apresenta visualmente uma coloração branca fortemente opaca mesmo com a adição da água de lavagem e a passagem pelo piso de escoamento não se notou variação da aparência visual do efluente.

Em geral, (GABOVICH et al, 1969) a ozonização removeria a cor com maior intensidade, fato constatado, mas o efluente do Opera com concentração bem maior que outros estudos acadêmicos mostrou certa resistência a este tratamento com variação de 106,32% no decaimento da cor do efluente. (Ver AP C 8)

TABELA 23 – Cor (em mg/L Pt) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera	COR mg/L Pt					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
C.O.		3560,00	-	3560,00	-	0
1		2263,50	-36,42	3076,50	-13,58	26,43
2		1996,00	-11,82	1996,00	-35,12	0,00
3		3957,50	98,27	3330,00	66,83	-18,84
4		8034,00	103,01	7150,00	114,71	-12,36
5		10610,00	32,06	6782,50	-5,14	-56,43
6		7345,00	-30,77	4470,00	-34,10	-64,32
Varição Total			-106,32		-25,56	

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2

4.2.1.3.5 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é apresentada na Figura 33 e na Tabelas 24 e no AP C 9. Constata-se que os valores de DQO do efluente são extremamente elevados, principalmente, quando comparados com os limites máximos de lançamento de efluentes líquidos estabelecidos nas Resoluções do CONAMA e CONSEMA.

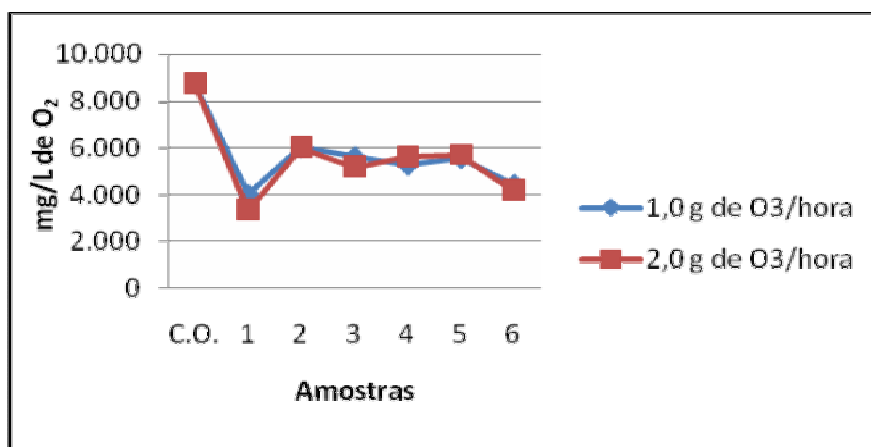


FIGURA 33 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

O valor da DQO no final do processo de tratamento (amostra 6) apresentou 4.450,50 mg/L de O₂ na oxidação com de 1,0 g de O₃/hora e 4.191,00 mg/L de O₂ com oxidação de 2,0 g de O₃/hora.

O valor exigido na Resolução CONSEMA n^o. 128/2006 é no máximo 400 mg de O₂/L, para vazões menores que 20 m³/dia. Isto é, a DQO do efluente durante todo o transcurso do processo é mais de 11 vezes maior que o limite máximo de lançamento permitido.

Nota-se que o sistema não remove a DQO suficientemente a ponto de poder ser lançado diretamente no meio ambiente, mostrando a importância do leito de secagem, como dispositivo de barreira ambiental.

O sistema promoveu uma variação negativa em torno de 50% da DQO da calda original do Opera até o final do processo no leito de volatilização, mostrando que neste caso, apesar de não ter conseguido deixar o efluente com características para seu lançamento, mesmo porque a carga inicial é elevadíssima (8.790,00 mg/L de O₂), pode-se considerar que o sistema de tratamento realizou um trabalho ambiental.

A coleta da amostra 1, antes de entrar no poço pode ter influenciado no resultado na diferença da DQO menor em relação da amostra 2, a coleta foi realizada da bomba, cuja sucção era próxima do fundo do poço de decantação.

TABELA 24 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera	DQO mg/L					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
C.O.		8790,00	-	8790,00	-	0
1		4019,50	-54,27	3340,00	-62,00	-20,34
2		6020,00	49,77	6020,00	80,24	0,00
3		5634,50	-6,40	5195,50	-13,70	-8,45
4		5259,00	-6,66	5621,00	8,19	6,44
5		5545,00	5,44	5703,50	1,47	2,78
6		4450,50	-19,74	4191,00	-26,52	-6,19
Variação Total			49,37		52,32	

Obs:Média 1,0:Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0:Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.1.3.6 Dureza Total

Nota-se que entre as amostra da C.O e amostra 1 ocorre uma variação negativa da dureza total de tanto para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora (-66,41%) quanto no tratamento 2,0 g de O₃/hora (-72,02%), isto resultado da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de lavagem.

A comparação entre o resultado da dureza total entre as amostra 1 e 6 constata-se variação positiva, no tratamento com 1,0 g de O₃/hora, de 22,27% e no tratamento 2,0 g de O₃/hora, de 33,42%, assim o uso de 2,0 g de O₃/hora provocou aumento maior da dureza que com 1,0 g de O₃/hora.

Os resultados podem ser observados na Tabela AP C 10, no apêndice e TABELA 25.

TABELA 25 – Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera	Dureza Total - mg/L CaCO ₃					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
C.O.		135,00	-	135,00	-	0
1		45,35	-66,41	37,78	-72,02	-20,05
2		40,30	-11,14	40,30	6,68	0,00
3		45,35	12,53	55,45	37,59	18,21
4		50,40	11,14	40,30	-27,32	-25,06
5		55,45	10,02	75,60	87,59	26,65
6		55,45	0,00	50,40	-33,33	-10,02
Varição Total			-58,93		-62,67	
Varição 1 a 6			22,27		33,42	

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.1.3.7 pH

O pH variou muito pouco durante todo o processo de tratamento, como pode ser visto na TABELA 26 e no AP C 11(Apêndice) . Inclusive o tratamento com 1,0 g de O₃/hora promoveu um aumento no pH do efluente correspondente a 15,88%, enquanto o tratamento com 2,0 g de O₃/hora ocorreu variação negativa correspondente a 7,53%.

Comparando-se os tratamentos nota-se variação negativa de 25,32% entre eles, a aplicação de 2,0 g de O₃/hora mostrou-se acidificadora. Outra constatação foi o aumento do pH quando da aplicação da água de lavagem e a passagem do efluente pelo piso de escorrimento, pois promoveu aumento do pH em torno de 20% em ambos tratamentos.

TABELA 26 – pH do do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves.Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera Amostra/Pontos	pH				
	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
C.O.	4,25	-	4,25	-	0
1	5,09	19,65	5,11	20,18	0,44
2	5,21	2,46	5,21	2,01	0,00
3	5,15	-1,25	4,95	-4,99	-3,94
4	5,04	-2,04	4,13	-16,57	-22,03
5	4,74	-6,05	3,84	-7,14	-23,47
6	4,93	4,01	3,93	2,48	-25,32
Variação Total		15,88		-7,53	

Obs:Média 1,0:Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0:Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.1.3.8 Turbidez

Os dados de Turbidez são apresentados no AP C 12(apêndice) e nota-se que ocorreu um variação positiva de 819% no valor da turbidez para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora e 899% para o tratamento com 2,0 g de O₃/hora, indicando que o processo tratamento provocou um aumento desta variável. Indicando, segundo a bibliografia que provocou uma maior liberação de elementos que dificultam a passagem da luz no meio líquido.

4.2.2 Resultados e discussão sobre o efeito do tratamento no Herbicida ONLY®

Estes resultados representam os dados do efluente gerado a partir do herbicida Only®, este produto possui dois princípios ativos, o Imazetapir e Imazapic. É um produto específico para aplicação na cultura do arroz irrigado.

4.2.2.1 Princípio Ativo: Imazetapir

4.2.2.1.1 Concentração de Princípio Ativo Imazetapir no Efluente

A Tabela 27 apresenta a concentração do princípio ativo Imazetapir presente no herbicida Only. Ocorre diminuição na concentração de Imazetapir equivalente a 92,4%, quando comparadas as concentrações na calda original (C.O.) e no leito de volatilização (amostra 6), no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e 95,2% para o tratamento com 2,0 g de O₃/hora. O efeito da adição de 113 L de água para lavagem da aeronave e da passagem do efluente pela piso de escoamento promoveram uma variação negativa total de 87,0% da concentração deste princípio ativo durante o processo de tratamento, igual valor encontrado no tratamento com 2,0 g de O₃/hora 2. (Ver Tabela AP C 13)

TABELA 27– Concentração de Imazetapir no efluente do Fungicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Imazetapir (mg/L)					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	%Var Total	Média 2,0	%Var Total	% Var.1 e 2
C.O.		2500,0	-	2500,0	-	0,0
1		324,2	-87,0	324,4	-87,0	0,1
2		316,2	-87,4	331,9	-86,7	4,7
3		305,2	-87,8	269,3	-89,2	-13,3
4		314,8	-87,4	266,7	-89,3	-18,0
5		309,8	-87,6	167,2	-93,3	-85,2
6		189,6	-92,4	118,9	-95,2	-59,5

Obs:Média 1,0:Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0:Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var. Total: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

A Figura 34 mostra as equações de regressão de ambos os tratamentos, e nota-se que, tanto para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, quanto o tratamento com 2,0 g de O₃/hora são bastante semelhantes.

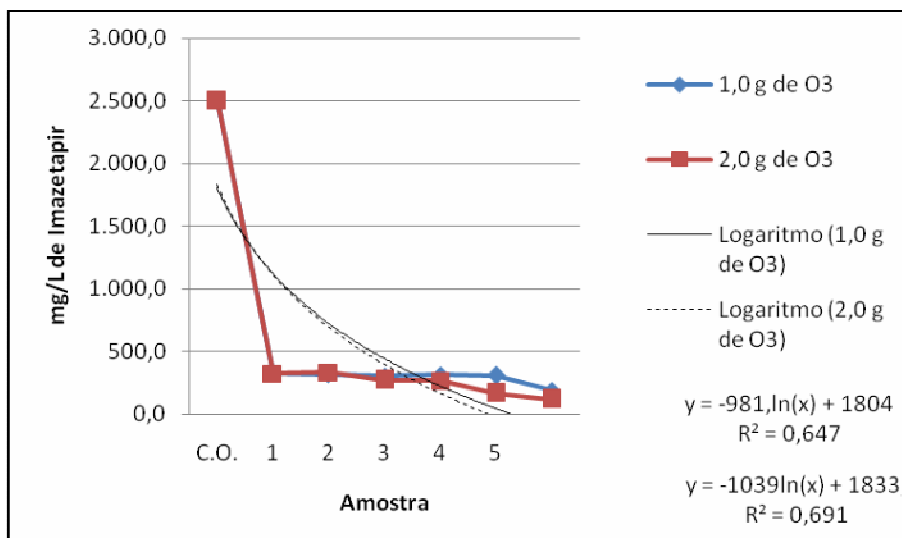


FIGURA 34– Concentração de Imazetapir no efluente do Fungicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Retirando-se os efeitos da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escoamento o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, também constatou-se uma tendência de decaimento da concentração de Imazetapir com equação igual $y = -9,591x^2 + 47,63x + 272,0$ e um $R^2 = 0,769$ (Figura 35). Indicando tendência de degradação deste princípio ativo pelo sistema de tratamento, o seja a molécula de imazetapir é atacada pela oxidação do ozônio.

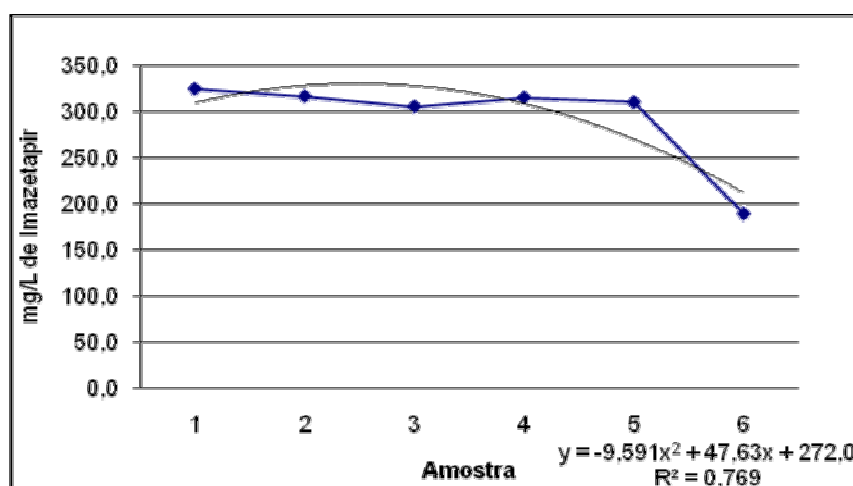


FIGURA 35 – Decaimento da concentração de Imazetapir no efluente do Fungicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original.

O gráfico e a equação presentes na Figura 36, mostram o efeito do sistema de tratamento sem o efeito da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escoamento no tratamento com 2,0 g de O₃/hora, onde constatou-se tendência de decaimento da concentração de Imazetapyr com equação linear igual $y = -43,55x + 398,8$ e um $R^2 = 0,900$. Indicando tendência de degradação deste princípio ativo pelo sistema de tratamento, o seja a molécula de imazetapyr é atacada pela oxidação do ozônio.

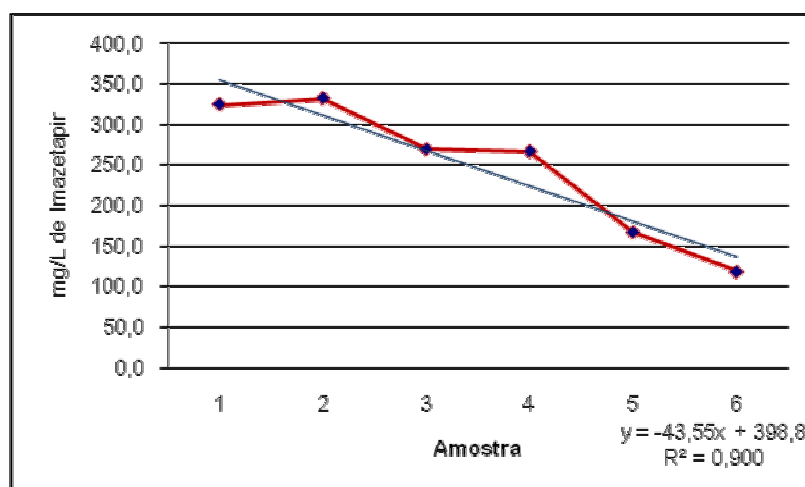


FIGURA 36 – Concentração de Imazetapyr no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original.

Comparando-se os tratamentos 1 e 2, nota-se que a inclinação da linha de tendência do tratamento com 2,0 g de O₃/hora é bem mais acentuada que do tratamento com 1,0 g de O₃/hora, indicando que a degradação do princípio ativo imazetapyr responde positivamente a concentração do agente oxidante, neste caso o ozônio.

4.2.2.1.2 Carga de Princípio Ativo Imazetapyr por Batelada

Durante o processo de tratamento ocorreu um decaimento da carga total do princípio ativo Imazetapyr igual a 69,1%, no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e de 80,7% com 2,0 g de O₃/hora, portanto o tratamento com 2,0 g foi 59,5% mais eficiente que o tratamento com 1,0 g de O₃/hora.

A amostra 6 apresenta uma variação negativa igual a 65,1% e 59,4% quando comparados os tratamentos com 1,0 e 2,0 g de O₃/hora, respectivamente, isto em

relação à amostra 5. O decaimento do princípio ativo dentro do leito de volatilização mostrou decaimento mostrando a função de polimento desta unidade de tratamento. (TABELA 28 e AP C 14)

Estes dados mostraram que o tratamento com 2,0 g foi mais vantajoso em termo de eficiência, além de demonstrar a importância do leito de volatilização no trabalho de polimento da remoção do princípio ativo.

TABELA 28 – Carga de Imazetapir por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Carga Imazetapir (g de p.a.)						
	Média 1,0	% Var.Med 1	%Var Total	Média 2,0	%Var.Med.2	%Var Total	% Var.1 e 2
Amostra/Pontos							
1	129,7	0,0	0,0	129,8	0,0	0,0	0,1
2	121,4	-6,4	-6,4	127,4	-1,8	-1,8	4,7
3	117,2	-3,5	-9,6	103,4	-18,9	-20,3	-13,3
4	120,9	3,2	-6,8	102,4	-0,9	-21,1	-18,0
5	114,6	-5,2	-11,6	61,9	-39,6	-52,3	-85,2
6	40,0	-65,1	-69,1	25,1	-59,4	-80,7	-59,5

Obs:Média 1,0:Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0:Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais;% Var Total: Variação entre as unidades amostrais anterior; %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

As equações $y = -6,067x^2 + 29,18x + 97,17$, com $R^2 = 0,802$ e $y = -4,254x^2 + 9,183x + 124,0$, com $R^2 = 0,975$, representam o decréscimo da carga do princípio ativo imazetapir no efluente no tratamento com as taxas de 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora, respectivamente.(Figura 37)

Ambas as equações possuem seu $\alpha < 0$, mostrando a tendência de ambos tratamentos em atacar o princípio ativo imazetapir na passagem pelo sistema de tratamento proposto neste trabalho.

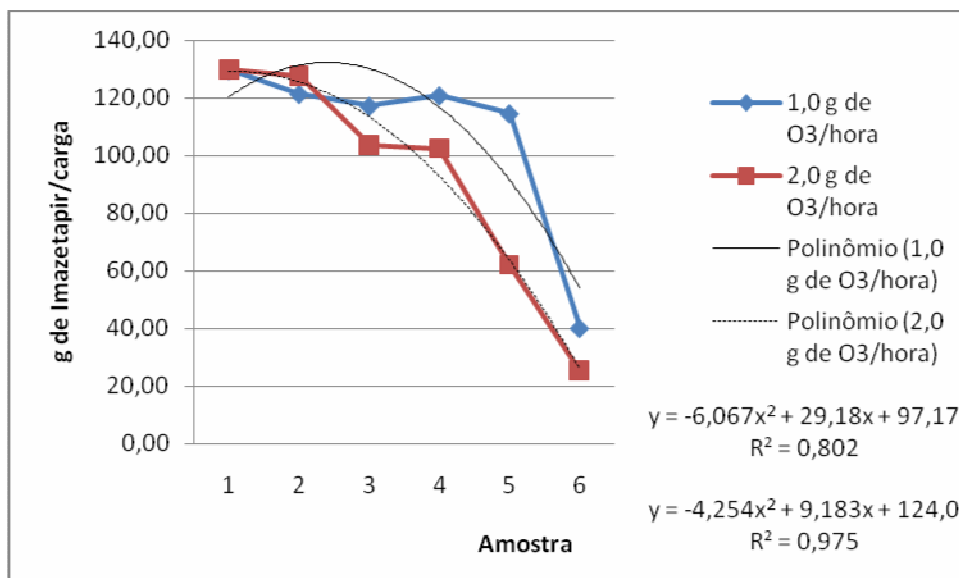


FIGURA 37 – Carga de Imazetapir no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.2.2 Princípio Ativo: Imazapic

4.2.2.2.1 Concentração de Princípio Ativo Imazapic no Efluente

A concentração do princípio ativo Imazapic presente no efluente do herbicida Only, durante sua passagem no sistema de tratamento é apresentada na TABELA 29 e no AP C 15.

TABELA 29 – Concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only Amostra/Pontos	Imazapic (mg/L)				
	Média 1,0	%Var Total	Média 2,0	%Var Total	% Var.1 e 2
C.O.	833,3	-	833,3	-	0,0
1	126,5	-84,8	126,5	-84,8	0,0
2	107,7	-87,1	112,6	-86,5	4,4
3	116,4	-86,0	103,0	-87,6	-13,1
4	119,8	-85,6	113,0	-86,4	-6,1
5	129,2	-84,5	63,3	-92,4	-104,1
6	68,2	-91,8	42,2	-94,9	-61,8

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var. Total: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

Constatou-se diminuição na concentração de Imazapic equivalente a 91,8%, ao se comparar as concentrações das amostras deste princípio ativo da calda original (C.O.) com a do efluente no leito de volatilização (amostra 6), no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e uma variação negativa de 94,9% no tratamento com 2,0 g de O₃/hora.

Quando comparamos o percentagem de degradação da calda original com a amostra 1, isto é o efeito da adição da água da lavagem da aeronave e da passagem do efluente pela piso de escoamento promoveram uma variação negativa total de 84,8% da concentração deste princípio ativo durante a passagem pelo sistema de tratamento, igual valor encontrado em ambos tratamentos.

Comparando-se ainda o resultado final da concentração de Imazapic presente no efluente, em ambos tratamentos, na amostra 6, nota-se que no tratamento com 1,0 g de O₃/hora há 189,4 mg/L de i.a. e no Tratamento com 2,0 g de O₃/hora, 118,9 mg/L, assim este apresenta 59,5% menos i.a. que o mesmo efluente tratado com 1,0 g de O₃/hora.

Os gráficos e as equações de regressão, tanto para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora quanto para o tratamento com 2,0 g de O₃/hora, mostrados na Figura 38, são bastantes semelhantes, apresentando a mesma tendência do decaimento do princípio ativo imazapic no efluente.

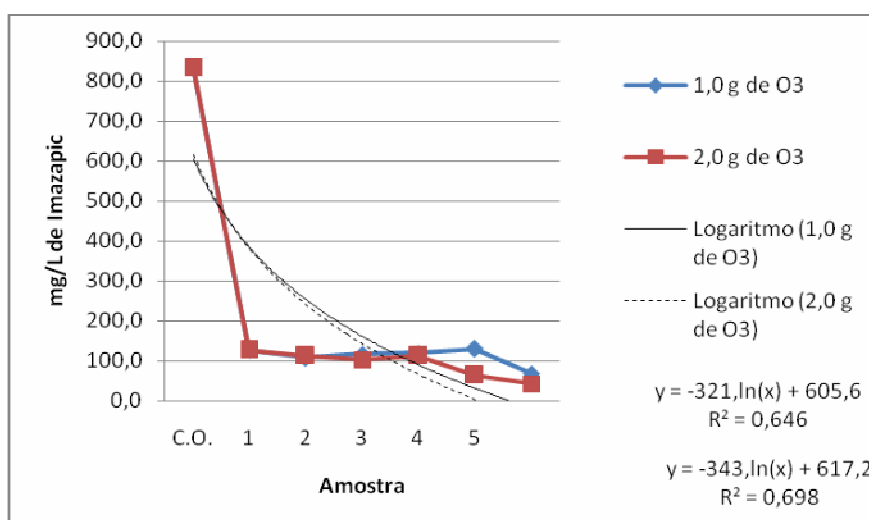


FIGURA 38 – Gráfico da concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Com a retirada do efeito da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escoamento no tratamento com 1,0 g de O₃/hora observou-se,

também uma tendência do decaimento da concentração de Imazetapyr ao passar pelo sistema de tratamento com equação igual $y = -3,719x^2 + 19,65x + 98,93$ e um $R^2 = 0,488$ (Figura 39). Indicando tendência de degradação deste princípio ativo pelo sistema de tratamento, o seja a molécula de imazapic é atacada pela oxidação do ozônio.

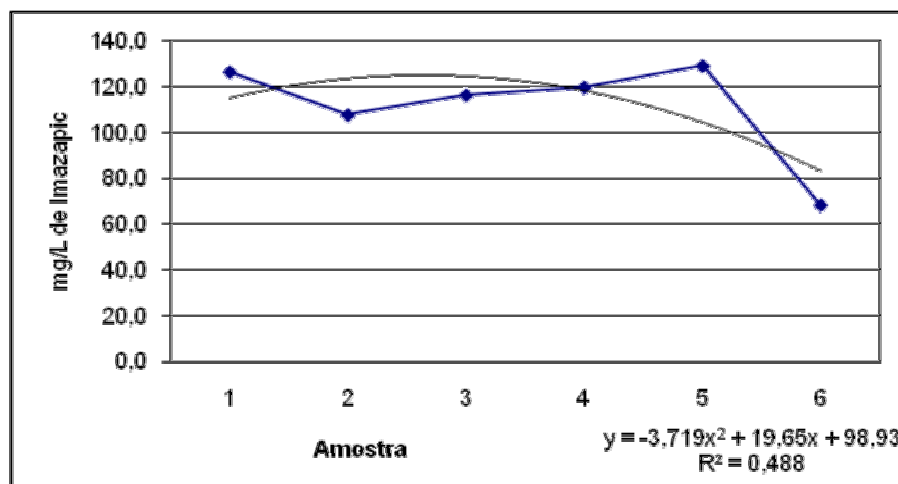


FIGURA 39 – Concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original.

A Figura 40 apresenta o gráfico e a equação sem o efeito da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escoamento no tratamento com 2,0 g de O₃/hora, constatando-se a tendência de decaimento da concentração de Imazapic no efluente estudado. A equação linear igual $y = -15,98x + 149,3$ e um $R^2 = 0,817$. Representando que existe tendência à degradação deste princípio ativo pelo sistema de tratamento, ou seja a molécula de imazapic é atacada pela oxidação do ozônio.

Comportamento similar ao apresentado pelo Imazetapir, no Imazapic nos tratamentos com 1,0 e 2,0 g de O₃/hora. Constatou-se que a inclinação da linha de tendência do tratamento com 2,0 g de O₃/hora é bem mais acentuada que do tratamento com 1,0 g de O₃/hora, indicando que a degradação do princípio ativo imazapic responde positivamente a variação da concentração do ozônio.

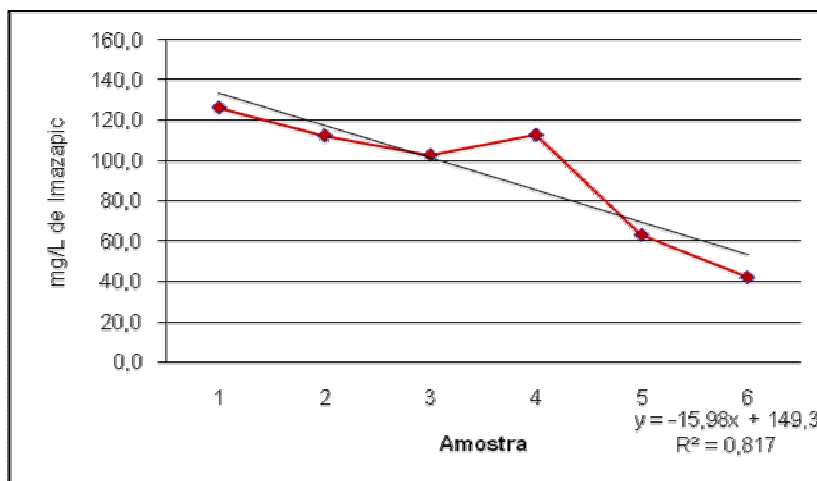


FIGURA 40 – Concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original.

4.2.2.2.2 Carga de Princípio Ativo Imazapic por Batelada

O processo de tratamento promoveu um decaimento da carga total do princípio ativo Imazapic igual a 71,5%, no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e de 82,4% com 2,0 g de O₃/hora, portanto o tratamento com 2,0 g foi 61,8% mais eficiente que o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, quando comparada a carga de princípio ativo presente na amostra 6.

A amostra 6 apresenta uma variação negativa igual a 69,9% e 82,9% quando comparados os tratamentos com 1,0 e 2,0 g de O₃/hora, respectivamente, isto em relação à amostra 5. (TABELA 30 e AP C 16)

Estes dados demonstram que o tratamento com 2,0 g foi mais vantajoso em termo de eficiência, além de demonstrar a importância do leito de volatilização no trabalho de polimento da remoção do princípio ativo.

O comportamento dos princípios ativos presentes (Imazapic e Imazetapir) no agrotóxico Only apresentaram as mesmas tendência de decaimento na passagem pelo sistema de tratamento.

TABELA 30 – Carga de Imazapic por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a.) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Carga Imazapic (g/i.a.)						
	Média 1,0	% Var.	%Var Total	Média 2,0	Var.Med.1	%Var Total	% Var.1 e 2
Amostra/Pontos							
1	50,6	0,0	0,0	50,6	0,0	0,0	0,0
2	41,4	-18,3	-18,3	43,2	-14,5	-14,5	4,4
3	44,7	8,1	-11,7	39,5	-8,6	-21,9	-13,1
4	46,0	3,0	-9,0	43,4	9,7	-14,3	-6,1
5	47,8	3,9	-5,5	23,4	-46,0	-53,7	-104,1
6	14,4	-69,9	-71,5	8,9	-62,0	-82,4	-61,8

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais; % Var Total: Variação entre as unidades amostrais anterior; %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

A Figura 41 mostra a tendência de degradação de princípio ativo imazapic presente na carga de efluente em cada batelada de tratamento, tanto para taxa de 1,0 g de O₃/hora quanto para 2,0 g de O₃/hora.

O tratamento com a aplicação de 1,0 g de O₃/hora apresentou um decaimento representado pela equação $y = -2,267x^2 + 11,29x + 35,64$ com $R^2 = 0,632$, e para 2,0 g de O₃/hora representado por $y = -1,800x^2 + 5,057x + 44,45$ com $R^2 = 0,918$.

Ambas as equações apresentaram um $\alpha < 0$, demonstram a tendência de queda da carga total do princípio ativo imazapic na carga de efluente.

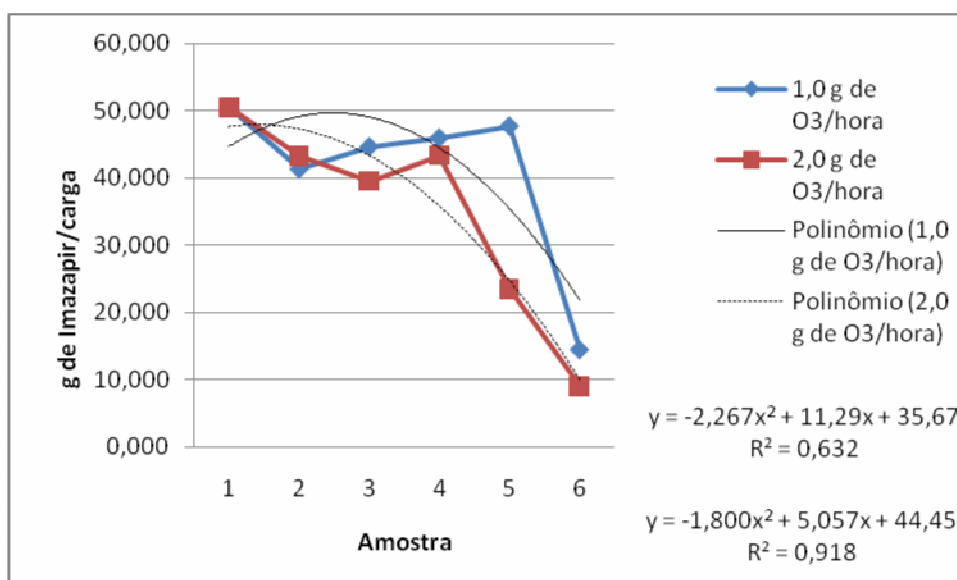


FIGURA 41 – Carga de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.2.3 Análises Físicas e Químicas

A análise dos parâmetros físicos e químicos será importante para complementar a análise geral da eficiência do sistema de tratamento na degradação do herbicida Only.

4.2.2.3.1 Alcalinidade

Conforme a Figura 42 e a Tabela AP C 17 observa-se que o tratamento proposto, influenciou a alcalinidade do efluente do Only provocando variação negativa total deste parâmetro no tratamento com 1,0 g de O₃/hora igual a 61,6% e no tratamento com 2,0 g de O₃/hora 2, 68,89%.

Entre tratamentos observou-se diferença negativa de 23,51% entre amostra 6, no final do processo - leito de volatilização, do tratamento com 2,0 g de O₃/hora e o tratamento com 1,0 g de O₃/hora. Indicando que a oxidação com ozônio provoca diretamente alteração na alcalinidade.

A equação de regressão apresentada para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora igual a $y = -3,78x + 42,02$, com $R^2 = 0,588$ e a do tratamento com 2,0 g de O₃/hora, $y = -4,42x + 44,54$. Observando-se ambas as equações, nota-se que em o sistema tratamento de efluentes de aeronaves agrícolas provoca uma tendência de diminuição da alcalinidade presente no efluente.

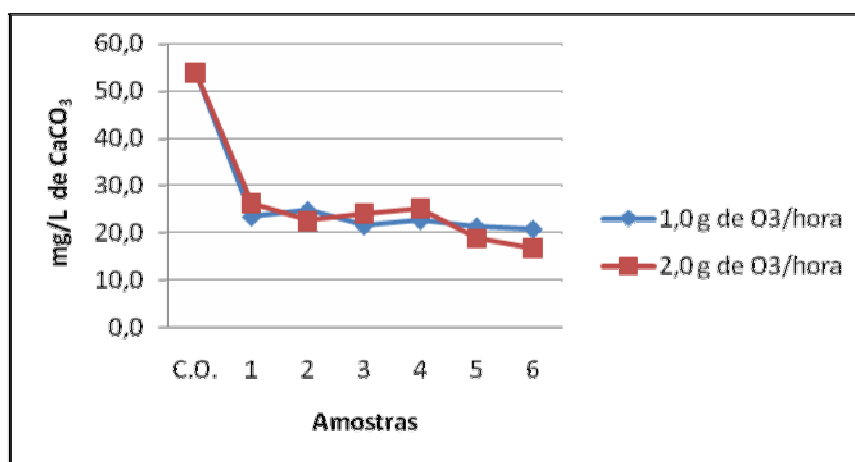


FIGURA 42 – Alcalinidade (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.2.3.2 Carbono Orgânico Total

A Figura 43 mostra o comportamento do Carbono Orgânico Total (COT) durante a passagem pelo sistema de tratamento. Nota-se na figura que com a adição da água de lavagem e com o efeito da passagem do efluente pelo piso de escoamento provocam uma queda brusca desta variável ao passar pelo sistema de tratamento. Nas amostras 2 a 5, o COT no efluente praticamente fica estável, apresentando nova diminuição entre as amostras 5 e 6, efeito direto do da degradação promovida pelo leito de secagem.

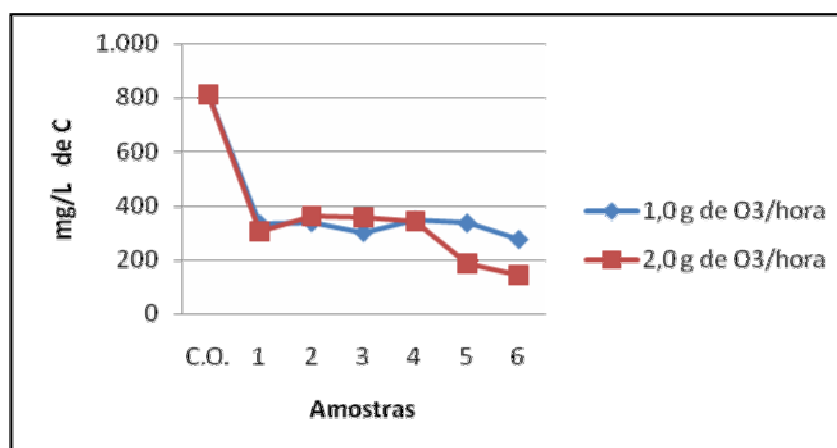


FIGURA 43 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

O Carbono Orgânico Total apresenta variação total negativa entre as amostras da C.O. e a do ponto 6, igual a 17,88% no tratamento com 1,0 g de O₃/hora, e de -23,40% no tratamento com 2,0 g de O₃/hora.

A maior variação entre as amostras se dá entre a C.O. e a amostra 1 com variação negativa de 58,95 no tratamento com 1,0 g de O₃/hora, e de -62,22 para o tratamento com 2,0 g de O₃/hora. Como já apresentado a partir da amostra 2, ocorre uma estabilização na concentração do COT no efluente em tratamento apresentando pouca variação. Porém, o tratamento com 2,0 g de O₃/hora, apresentou na amostra 5 uma queda de -45,03 e na amostra 6 de -23,40. Constata-se, assim uma diferença

entre os tratamentos, com uma diferença final na amostra 6 de 91,32%, onde o tratamento com 1,0 g de O₃/hora com 275,00 mg/L e o tratamento com 2,0 g de O₃/hora, com 144,00. Indicando que a diferença entre as taxas de ozônio aplicadas influenciam diretamente no resultado final Carbono Orgânico Total presente no efluente estudado.

Os resultados podem ser também observados na TABELA 31 e no AP C 18.

TABELA 31 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only Amostra/Pontos	Carbono Orgânico Total mg/L				
	Média 1,0	% Var.	Média 2,0	% Var	% Var.1 e 2
C.O.	810,00		810,00		0
1	332,50	-58,95	306,00	-62,22	-8,66
2	338,50	1,80	361,00	17,97	6,23
3	301,00	-11,08	358,00	-0,83	15,92
4	346,00	14,95	342,00	-4,47	-1,17
5	335,50	-3,03	188,00	-45,03	-78,46
6	275,50	-17,88	144,00	-23,40	-91,32

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var. Total: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.2.3.3 Condutividade

A condutividade presente na amostra inicial do processo de tratamento de efluente (C.O.) é de 368 mS/cm e finaliza no leito de volatilização (amostra 6) com 200 mS/cm, isto no tratamento com 1,0 g de O₃/hora, apresentando no total uma variação negativa de 45,65%.

E no tratamento com 2,0 g de O₃/hora a condutividade inicia com 368 mS/cm e finaliza com 139 mS/cm , variação negativa de 62,23%.

Comparando-se os tratamentos, constata-se que a condutividade no final do processo é menor 43,88% menor no processo onde foi utilizada 2,0 g de O₃/hora que no que se utilizou 1,0 g de O₃/hora.

Assim, pode-se constatar que a condutividade no efluente do Only, neste trabalho foi influenciada diretamente pela variação da concentração do agente oxidante. (Figura 44 e AP C 19)

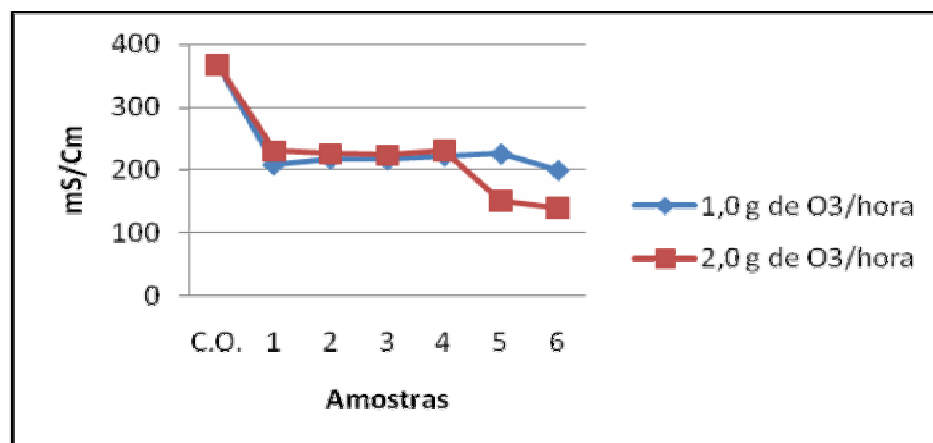


FIGURA 44 – Condutividade (em mS/cm) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.2.3.4 Cor

A Cor do efluente está apresentada na Figura 45 e no AP C 20.

Visualmente a cor da calda do Only é branca levemente amarelada e bastante opaca. A Cor da amostra inicial (C.O.) do processo de tratamento de efluente utilizando 1,0 g de O₃/hora é mensurada em 195 mg/L Pt e finaliza na amostra 6 com 185 mg/L Pt, apresentando pouca variação, somente -4,15%.

A Cor do efluente quando empregada 2,0 g de O₃/hora inicia com 195 mg/L Pt e finaliza com 118 mg/L Pt, variação negativa de -41,45%.

Entre os tratamentos, constata-se que a Cor no final do processo é menor 63,72% no processo onde foi utilizada 2,0 g de O₃/hora que no que utilizou 1,0 g de O₃/hora.

Assim, neste trabalho, a Cor no efluente do Only apresentou uma variação positiva com o aumento da concentração do agente oxidante, o ozônio.

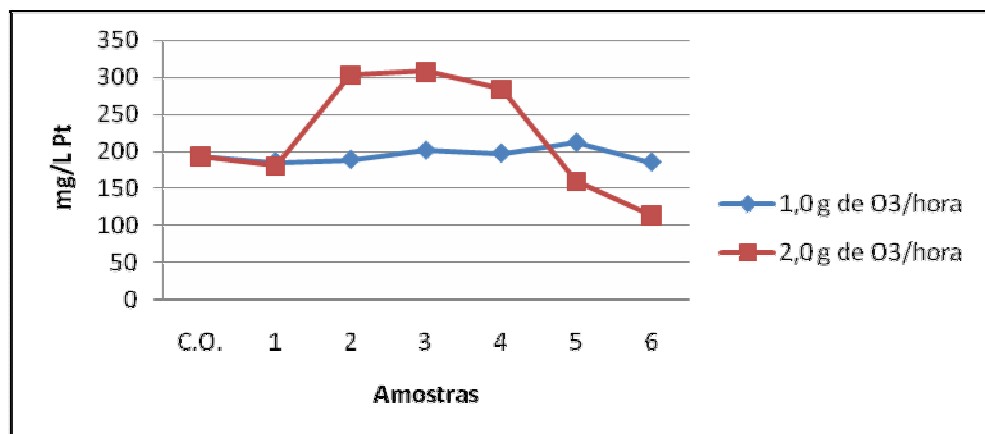


FIGURA 45 – Cor (em mg/L Pt) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.2.3.5 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente do Only é apresentada na figura 42 e no AP C 21. Constata-se que os valores de DQO do efluente são elevados, principalmente, quando comparados com os limites máximos de lançamento de efluentes líquidos estabelecidos nas Resoluções do CONSEMA. O valor da DQO Média da amostra C.O., apresentou 1.380,00 mg/L de O₂, e o valor exigido na Resolução CONSEMA n.º. 128/2006 é no máximo 400 mg de O₂/L, para vazões menores que 20 m³/dia. Isto é, a DQO do efluente durante todo o transcurso do processo é mais de 2 vezes maior que o limite máximo de lançamento permitido.

A Calda Original (C.O.) descartada da aeronave apresentou uma DQO igual a 1.380,00 mg/L de O₂ e a final no leito de volatilização com 688,50 mg/L de O₂, variação negativa de -50,11%, no tratamento com 1,0 g de O₃/hora, e 360 mg/L de O₂, variação negativa de -71,91% para o tratamento com 2,0 mg/L de O₂.

A maior variação dentro do processo deu-se na amostra 1, provocada pela adição de água e pela passagem do efluente pelo piso de lavagem, redução em torno de 40%, mesmo assim valores acima do permitido pela norma para seu lançamento no meio ambiente.(FIGURA 46)

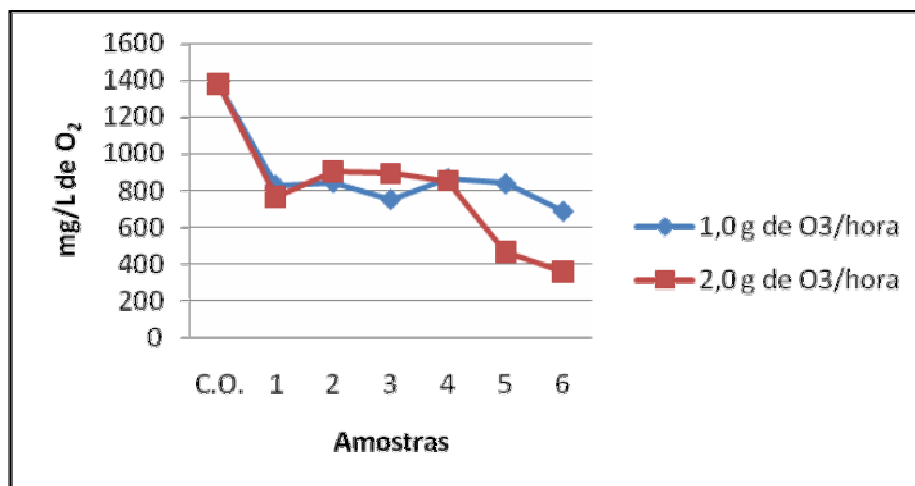


FIGURA 46 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Comparando-se os tratamentos, nota-se que no final do processo as amostras do efluente apresentaram uma variação negativa quando comparados os resultados entre finais, onde o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, apresentou DQO igual a 688,50 mg/L de O₂, e o tratamento com 2,0 g de O₃/hora, 360,00 mg/L de O₂, variação negativa igual a -91,25%. Indicando que o resultado final da DQO do efluente proposto foi influenciado pela variação da concentração do agente oxidante (TABELA 32).

TABELA 32 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only Amostra/Pontos	DQO mg/L de O ₂				
	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var...2	% Var.1 e 2
C.O.	1.380,00	-	1.380,00	-	0
1	830,50	-39,82	765,00	-44,57	-8,56
2	846,00	-38,70	903,00	-34,57	6,31
3	753,00	-45,43	894,00	-35,22	15,77
4	865,00	-37,32	854,00	-38,12	-1,29
5	838,50	-39,24	470,00	-65,94	-78,40
6	688,50	-50,11	360,00	-73,91	-91,25

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var.: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2

4.2.2.3.6 Dureza Total

Nota-se que entre as amostra da calda original (C.O) e amostra 1 há uma variação negativa da dureza total, tanto para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora igual a -62,59% e quanto no tratamento com 2,0 g de O₃/hora, igual a -70,15%, resultado direto da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de lavagem.

Na comparação entre as amostras de 1 a 6 constatou-se variação positiva nos diferentes tratamentos, indicando que ao passo que o efluente foi passando pelas diferentes etapas do sistema de tratamento, a dureza presente no efluente foi aumentando (TABELA 33 e AP C 22).

TABELA 33 – Dureza Total (em mg/L CaCO₃) efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Dureza Total - mg/L CaCO ₃					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var.2	% Var.1 e 2
C.O.		27,00	-	27,00	-	0
1		10,10	-62,59	8,06	-70,15	-25,31
2		12,10	-55,19	10,10	-62,59	-19,80
3		10,10	-62,59	11,10	-58,89	9,01
4		11,10	-58,89	11,10	-58,89	0,00
5		12,10	-55,19	8,06	-70,15	-50,12
6		11,10	-58,89	12,10	-55,19	8,26

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var.: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.2.3.7 pH

O sistema de tratamento influenciou muito pouco o pH, somente a amostra 1 mostrou-se alterada, com variação positiva entorno de 40%, consequência direta da adição da água da lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escoamento.

Nas demais amostras, pH apresentou pouca variação, estabilizando-se em torno da amostra 6, mostrando que neste estudo as etapas do tratamento do efluente pouco influenciaram na mudança do seu pH (Figura 47 e AP C 23).

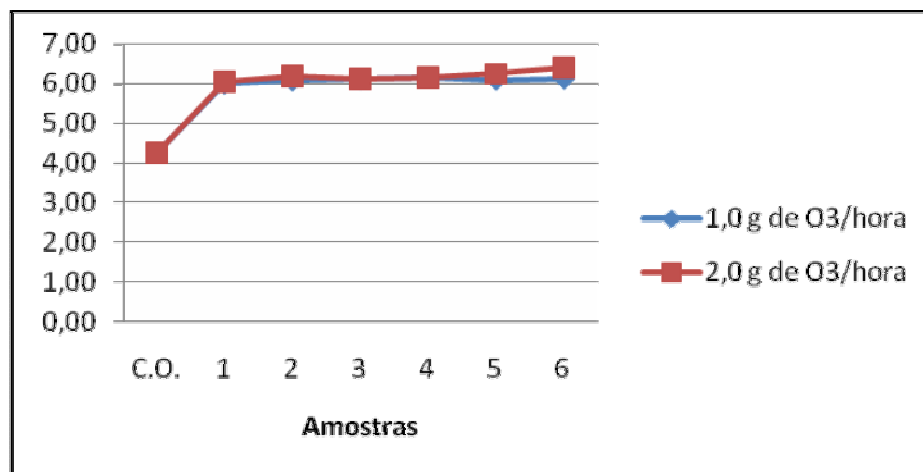


FIGURA 47 – pH do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.2.3.8 Turbidez

Pode ser observado na TABELA 34 e AP C 24, que o processo de tratamento promoveu variação da turbidez do efluente desde a sua passagem no poço de decantação até o leito de volatilização. Durante todo o processo há uma variação negativa de -70,93% da média da turbidez do efluente no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e de -83,93% no tratamento com 2,0 g de O₃/hora.

Entre os tratamentos observa-se que com ozonização de 1,0 g de O₃/hora a amostra final apresenta uma turbidez igual a 29,08UNT, enquanto que o tratamento com 2,0 g de O₃/hora apresenta 16,07UNT, uma diferença de 80,93%. Indicando que a turbidez é diretamente influenciada pela taxa de ozônio aplicada no efluente.

TABELA 34 – Turbidez (em UNT) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Turbidez - UNT					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var.2	% Var.1 e 2
C.O.		100,00	-	100,00	-	0
1		59,20	-40,80	59,20	-40,80	0,00
2		57,81	-42,19	44,69	-55,31	-29,36
3		37,85	-62,15	31,59	-68,41	-19,82
4		20,48	-79,52	31,88	-68,12	35,76
5		48,09	-51,92	19,80	-80,20	-142,85
6		29,08	-70,93	16,07	-83,93	-80,93

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var.: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.3 Resultados e Discussão sobre o Efeito do Tratamento no CASCADE®

Os dados deste item representam os resultados das análises realizadas nas amostras do efluente do inseticida Cascade. O Cascade é composto somente um princípio ativo: o Flufenoxuron. É um inseticida bastante empregado no combate às pragas de cereais.

4.2.3.1 Princípio Ativo: Flufenoxuron

4.2.3.1.1 Concentração do Princípio Ativo Flufenoxuron no Efluente

A concentração do princípio ativo flufenoxuron presente no inseticida Cascade é apresentada na TABELA 35 e no AP C 25. Nota-se a variação negativa na concentração total de flufenoxuron equivalente a -82,2%, quando comparadas as concentrações nas amostras da calda original (C.O.) e do leito de volatilização (amostra 6), para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, e variação negativa de -86,00% para o tratamento com 2,0 g de O₃/hora.

TABELA 35 – Concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Cascade	Flufenoxuron (mg/L)							
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	%Var Total	Média 2,0	%Var.2	%Var Total	% Var.1 e 2
C.O.		5080,0	-	-	5080,0	-	-	0,0
1		836,7	-83,5	-83,5	1019,3	-79,9	-79,9	17,9
2		610,1	-27,1	-88,0	610,1	-40,1	-88,0	0,0
3		919,3	50,7	-81,9	818,9	34,2	-83,9	-12,3
4		781,7	-15,0	-84,6	876,1	7,0	-82,8	10,8
5		792,1	1,3	-84,4	764,3	-12,8	-85,0	-3,6
6		874,7	10,4	-82,8	710,3	-7,1	-86,0	-23,1

Obs.: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var.: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

O efeito da lavagem da aeronave com adição de 113 L de água e da passagem do efluente pelo pátio de escoamento promoveu uma variação negativa média em torno de -80% em ambos tratamentos.

Comparando-se ainda o resultado final da concentração de flufenoxuron

presente no efluente, em ambos tratamentos, na amostra 6, nota-se que no tratamento com 1,0 g de O₃/hora é igual a 874,7 mg/L de i.a. e no tratamento com 2,0 g de O₃/hora, igual a 710,3 mg/L de i.a., apresentando 23,1% menos i.a. que o mesmo efluente tratado com 1,0 g de O₃/hora.

Os gráficos e as equações de regressão, tanto para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora quanto para o tratamento com 2,0 g de O₃/hora, são mostrados na Figura 48 e observa-se que, tanto para o 1,0 g de O₃/hora, quanto 2,0 g de O₃/hora os resultados são bastante semelhantes, apresentando a mesma tendência de decaimento do princípio ativo flufenoxuron.

A passagem pelas etapas do sistema de tratamento apresenta resultados próximos, de acordo com as equações e visualmente, porém os resultados finais de cada amostra 6 com diferença de 23,1%, indica que o tratamento com carga maior de ozônio poderá gerar diferença final no resultado.

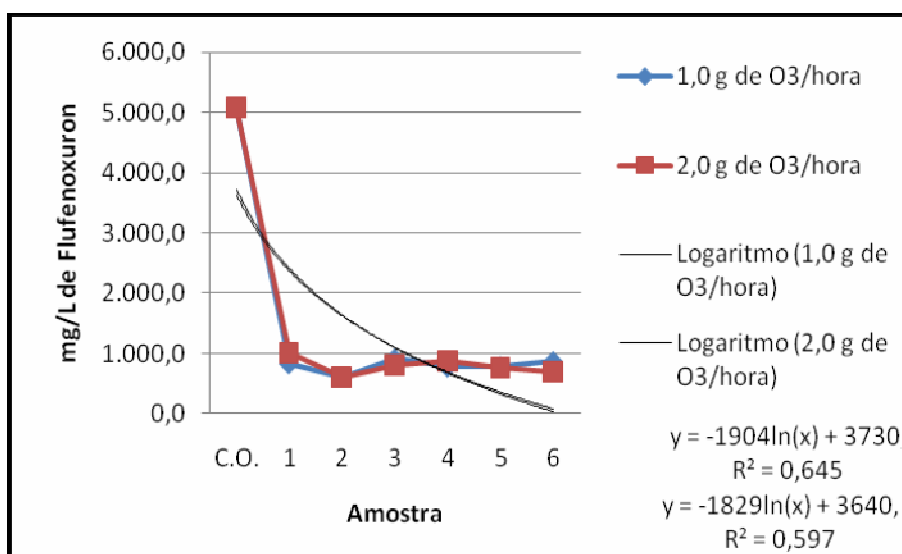


FIGURA 48 – Concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Com a retirada do efeito da adição da água de lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escoamento no tratamento com 1,0 g de O₃/hora não foi observado tendência de decaimento da concentração de flufenoxuron ao passar pelo sistema de tratamento com equação igual $y = 17,09x + 742,5$ e um $R^2 = 0,88$ (Figura 49). Indicando que a oxidação com 1,0 g de O₃/hora não gera tendência de

degradação deste princípio ativo, ou seja a molécula de flufenoxuron mostrou-se resistente ao ataque do ozônio.

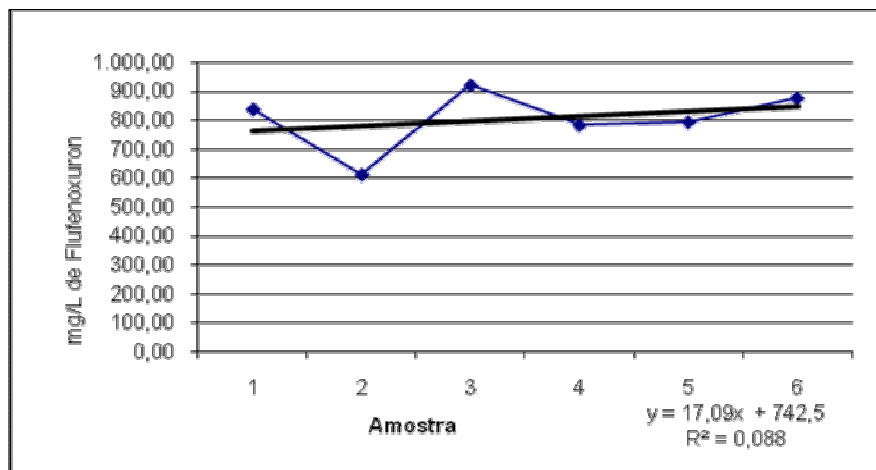


FIGURA 49 – Decaimento da concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original.

Já, o tratamento com utilização de 2,0 g de O₃/hora provocou leve degradação do ingrediente ativo dentro do efluente, mostrado na equação linear igual $y = -29,29x + 902,3$ e um $R^2 = 0,15$. Como α é negativo, há tendência de diminuição da concentração ao passo que o efluente for sendo exposto ao ataque do ozônio. (Figura 50)

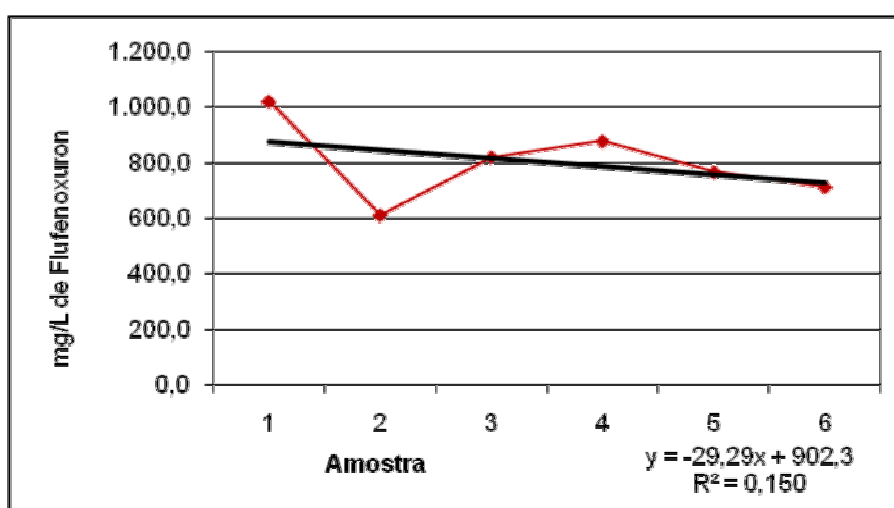


FIGURA 50 – Decaimento da concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 2,0 g de O₃/hora sem o efeito da calda original.

Porém em análise geral, a molécula de flufenoxuron mostrou-se resistente ao ataque do ozônio.

4.2.3.1.2 Carga de Princípio Ativo Flufenoxuron por Batelada

O decaimento total da carga de flufenoxuron promovido pelo processo de tratamento foi igual a 44,8%, no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e de 63,2% com 2,0 g de O₃/hora, portanto o tratamento com 2,0 g foi 23,1% mais eficiente que o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, quando comparada a carga de princípio ativo presente na amostra 6. A amostra 1 inicia com uma carga igual a 334,8 g de p.a e finaliza, na amostra 6, com 184,7 g de p.a., no tratamento com 1,0 g de O₃/hora e com 150,0 mg de p.a., no tratamento com 2,0 g de O₃/hora.

Comparando-se as amostra 6 e 5, há uma variação negativa igual a 37,0% e 47,0% quando comparados os tratamentos com 1,0 e 2,0 g de O₃/hora, respectivamente. (TABELA 36 e AP C 26)

O tratamento com 2,0 g foi mais vantajoso em termo de eficiência, além de demonstrar a importância do leito de volatilização no trabalho de polimento na remoção do princípio ativo presente no efluente do agrotóxico Cascade.

Levando-se em consideração que o flufenoxuron apresentou baixa variação na concentração, e quando comparamos a variação da carga que foi muito maior, pois neste cálculo levou-se em consideração o volume de efluente no tratamento, mostra que o tratamento foi satisfatório.

TABELA 36 – Carga de Flufenoxuron por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Only	Carga Flufenoxuron (g de p.a.)						
	Média 1,0	% Var. Med 1	%Var Total	Média 2,0	%Var. Med.2	%Var Total	% Var.1 e 2
1	334,7	0,0	0,0	407,7	0,0	0,0	17,9
2	234,3	-30,0	-30,0	234,3	-42,5	-42,5	0,0
3	353,0	50,7	5,5	314,4	34,2	-22,9	-12,3
4	300,2	-15,0	-10,3	336,4	7,0	-17,5	10,8
5	293,1	-2,4	-12,4	282,8	-15,9	-30,6	-3,6
6	184,7	-37,0	-44,8	150,0	-47,0	-63,2	-23,1

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora Var: Variação entre as unidades amostrais; % Var Total: Variação entre as unidades amostrais anterior; %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

A oxidação do princípio ativo flufenoxuron em ambas as taxas de aplicação

com 1,0 g e com 2,0 g de O₃/hora apresentaram resultados medianamente satisfatórios, visíveis na Figura 51, durante a passagem do efluente pelo sistema de ozonização, porém com a deposição no leito de volatilização (amostra 6) ocorre uma melhora na remoção da carga do princípio ativo na batelada tratada.

A remoção da carga de flufefoxuron é representada pelas equações $y = -9,699x^2 + 50,00x + 255,4$ com $R^2 = 0,455$ para a oxidação com 1,0 g de O₃/hora e $y = -5,924x^2 + 9,443x + 344,4$ com $R^2 = 0,489$ para a oxidação com 2,0 g de O₃/hora.

Mesmo o flufenoxuron apresentando certa resistência à oxidação ambas as equações com $\alpha < 0$, demonstram a tendência de queda da carga total do princípio ativo flufenoxuron no efluente.

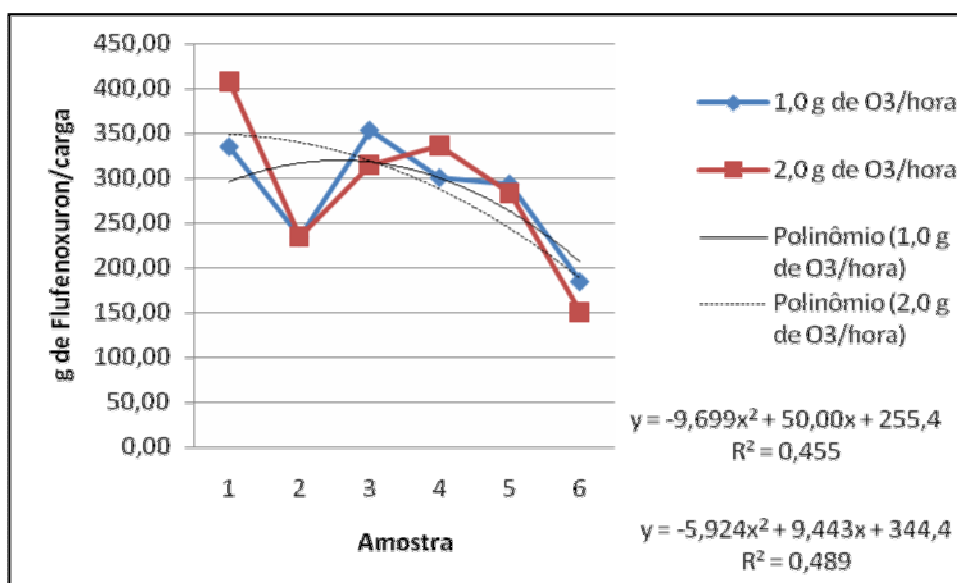


FIGURA 51 – Carga de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em g de p.a./batelada) nos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.3.2 Análises Físicas e Químicas

A análise dos parâmetros físico e químicos do inseticida Cascade complementar a análise geral do comportamento e eficiência do sistema de tratamento proposto neste trabalho.

4.2.3.2.1 Alcalinidade

A alcalinidade do efluente do Cascade apresentou um comportamento bastante drástico ao passar pelas etapas do processo de tratamento dos resíduos dos agrotóxicos, pois inicia com 258,00 mg/L CaCO₃ e logo com 1 hora de ozonização já apresenta valores bastante baixo 0,5 mg/L CaCO₃. (AP C 27)

4.2.3.2.2 Carbono Orgânico Total

A variação do Carbono Orgânico Total (COT) no efluente do Cascade apresentou variação negativa durante todo o processo de tratamento, como pode ser observado nos dados na Figura 52, na TABELA 37 e no AP C 28. Nota-se que o Carbono Orgânico Total(COT) presente na calda original é igual a 3.210,00 mg/L e finaliza no leito de volatilização com 1.329,50 mg/L no tratamento com 1,0 g de O₃/hora com variação negativa total de -58,58%, e 866,00 mg/L no tratamento com 2,0 g de O₃/hora, variação negativa total -73,02%.

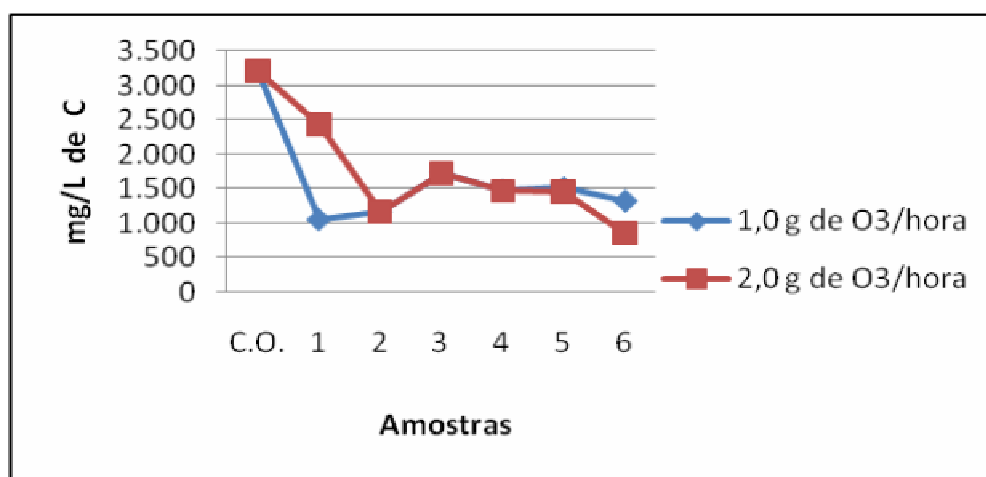


FIGURA 52 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Comparando-se os tratamentos nota-se que ao final do processo na amostra 6 há diferença negativa de- 53,52% entre os tratamentos com 1,0 e 2,0 g de O₃/hora, sendo que o tratamento com 2,0 g, promoveu uma redução maior que com 1,0 g de O₃/hora. Indicando que o COT do efluente estudado é diretamente influenciado pela concentração de ozônio aplicado por hora (TABELA 37).

TABELA 37 – Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera	Carbono Orgânico Total mg/L				
	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
C.O.	3210,00	-	3210,00	-	0
1	1059,50	-66,99	2434,00	-24,17	56,47
2	1174,50	-63,41	1174,50	-63,41	0,00
3	1733,00	-46,01	1724,50	-46,28	-0,49
4	1480,00	-53,89	1476,00	-54,02	-0,27
5	1515,50	-52,79	1472,00	-54,14	-2,96
6	1329,50	-58,58	866,00	-73,02	-53,52

Obs:Média 1,0:Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0:Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var.: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.3.2.3 Condutividade

A Condutividade (Figura 53 e AP C 29) apresentada durante o processo de tratamento, apresenta inicialmente na amostra da calda original (C.O.) um valor igual a 290 mS/cm, que até o momento da amostra 2 promove uma variação negativa, consequência da adição da água da lavagem e da passagem do efluente pelo piso de escoamento. A partir da amostra 3 inicia-se um processo de aumento deste parâmetro, devido ao processo de oxidação que naturalmente libera íon no líquido tratado, terminando o efluente o tratamento com aproximadamente 300 mS/cm e 200 mS/cm, nos tratamentos com 1,0 e 2,0 g de O₃/hora, respectivamente.

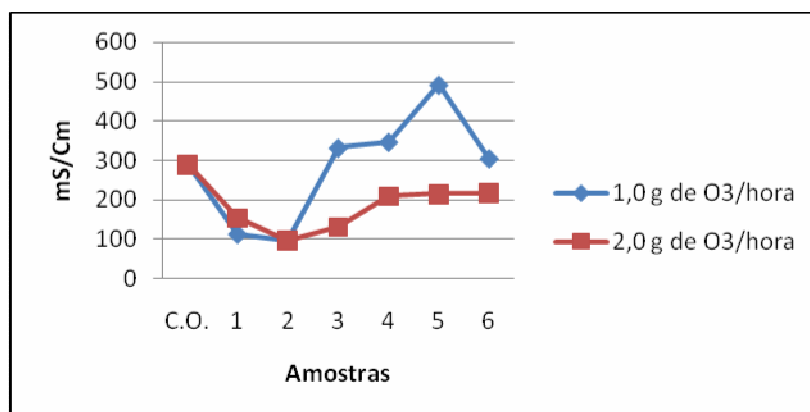


FIGURA 53 – Condutividade (em mS/cm) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Constata-se que a condutividade no efluente do Cascade, neste trabalho

mostrou-se influenciada diretamente pela oxidação.

4.2.3.2.4 Cor

A Visualmente a cor da calda do Cascade é transparente e cristalina, não apresentando qualquer coloração perceptível ao olho humano. Os resultados das análises mostram que a calda original (C.O.) está com cor igual a 387,00 mg/L de Pt e finaliza o processo no leito de volatilização com 383,00 mg/L de Pt , variação positiva de 1,03%, no tratamento com 1,0 g de O₃/hora. E no tratamento com 2,0 g de O₃/hora finaliza o processo com 339,00 mg/L de Pt, variação positiva de 12,98%.

Indicando que a cor do Cascade é muito pouco influenciada pela variação ou pelo ataque do agente oxidante.

Dados também apresentados no apêndice, Tabela AP C 30.

4.2.3.2.5 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio do efluente do Cascade, é apresentada na Figura 54, na Tabela 38 no e AP C 31 que apresenta uma taxa bastante elevada durante todo o processo de tratamento. Assim como ocorreu com o efluente dos outros agrotóxicos (Opera e Only), os valores da DQO do efluente do Cascade são tão elevados, que quando comparados com os limites de lançamento de efluentes líquidos estabelecidos nas Resoluções do CONSEMA n^o. 128/2006 inviabilizam completamente seu lançamento no meio ambiente.

Durante todo o processo a DQO variou entre 6.785,0 mg/L de O₂ presente na Calda Original (C.O.) e 3.324,0 mg/L de O₂ (amostra 6) para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, apresentando variação negativa de -51% e 2.165,00 mg/L de O₂ com variação negativa total de - 68%, para o tratamento com 2,0 g de O₃/hora. (Figura 49)

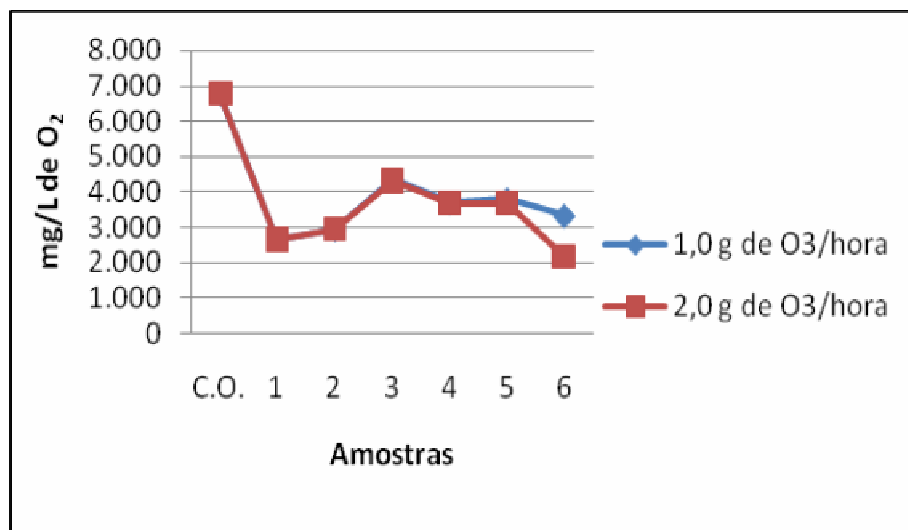


FIGURA 54 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O_2) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O_3 /hora e 2,0 g de O_3 /hora.

Os valores mensurados estão muito acima do limite mínimo estabelecido pela Resolução CONSEMA nº. 128/2006 que é no máximo 400 mg de O_2 /L, para vazões menores que 20 m³/dia.

Portanto este efluente não pode ser lançado diretamente no meio ambiente.

Analisando os dados entre os tratamentos, nota-se que no leito de secagem (amostra 6), a DQO do efluente apresenta uma diferença de 53,53% do tratamento com 1,0 g de O_3 /hora para o com 2,0 g de O_3 /hora, indicando que a concentração de ozônio no processo de oxidação influencia diretamente os dados mensurados (TABELA 38).

TABELA 38 – Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O_2) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O_3 /hora e 2,0 g de O_3 /hora.

Produto/Opera	DQO mg de O_2 /L					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
C.O.		6785,00	-	6785,00	-	0
1		2650,00	-60,94	2650,00	-60,94	0,00
2		2936,00	-56,73	2936,00	-56,73	0,00
3		4333,00	-36,14	4311,00	-36,46	-0,51
4		3700,00	-45,47	3689,00	-45,63	-0,30
5		3789,50	-44,15	3680,50	-45,76	-2,96
6		3324,00	-51,01	2165,00	-68,09	-53,53

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O_3 /hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O_3 /hora % Var.: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

4.2.3.2.6 Dureza Total

Os dados da Dureza Total do efluente do Cascade são apresentados na Figura 55 e no AP C 32, que mostram a influência da adição da água de lavagem e da passagem do piso de escoamento sobre resultado deste parâmetro, pois calda original (C.O.) apresenta inicialmente 25,00 mg/L de CaCO_3 e as amostras finais dos tratamentos em torno de 9,8 mg/L de CaCO_3 . Comparando-se as amostras finais, isto é a dureza total do efluente no leito de volatilização observa-se que tem o mesmo valor, 12,10 mg/L CaCO_3 . Porém ao comparar-se a amostra 1 com a 6, nota-se variação positiva, para ambos os tratamentos.

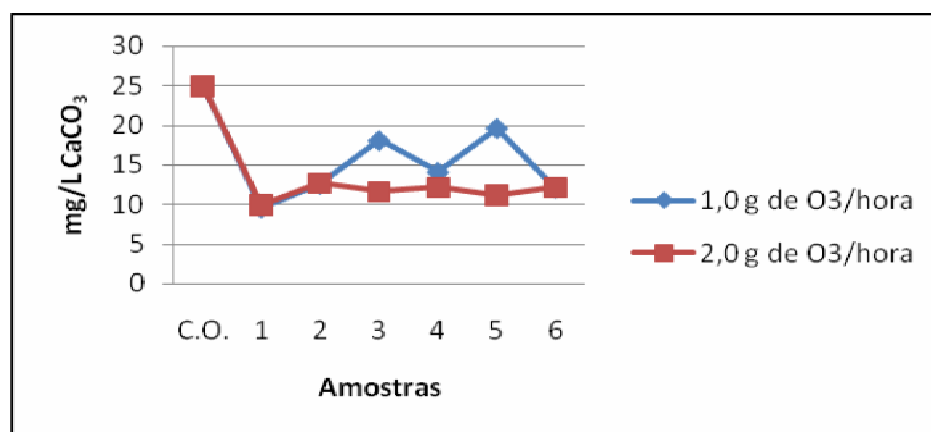


FIGURA 55 – Dureza Total (em mg/L CaCO_3) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O_3 /hora e 2,0 g de O_3 /hora.

4.2.3.2.7 pH

A oscilação do pH do efluente do inseticida Cascade durante a passagem pelo sistema de tratamento proposto neste trabalho é visível na Figura 51, onde há variação positiva saindo de aproximadamente pH=4,0 da calda original (C.O.) e subindo para aproximadamente pH=6,0 após a adição da água de lavagem e sua passagem pelo piso de escoamento.

Após esta etapa, e com o início da oxidação até a mostragem final do efluente no leito de volatilização constata-se forte declínio do pH do efluente do Cascade, isto para ambos os tratamentos propostos, indicando que a ozonização acidificou o efluente, chegando a apresentar no final do processo de tratamentos pH em torno de 3,5 (Figura 56 e AP C 33).

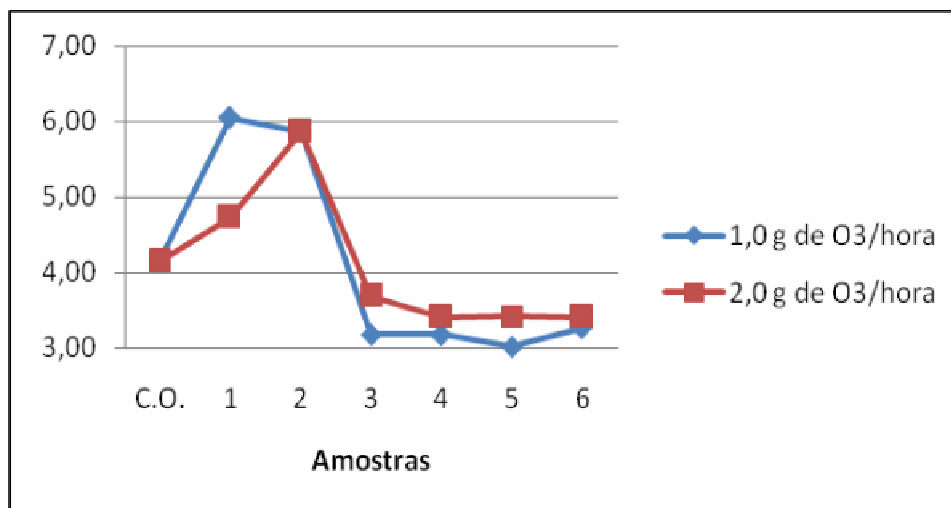


FIGURA 56 – pH do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

4.2.3.2.8 Turbidez

A turbidez das amostras do efluente do inseticida Cascade é apresentada nas Tabelas 39 e AP C 34. A turbidez medida durante o processo de tratamento mostrou uma variação negativa total no tratamento com para o tratamento com 1,0 g de O₃/hora, igual a -30,83%, e no tratamento com 2,0 g de O₃/hora, igual a -34,68%. O comportamento da turbidez mostrou-se bastante oscilante ao passar pelas etapas do sistema de degradação.

TABELA 39 – Turbidez (em UNT) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto/Opera	Turbidez - UNT					
	Amostra/Pontos	Média 1,0	% Var.1	Média 2,0	% Var 2	% Var.1 e 2
	C.O.	470,00	-	470,00	-	0
	1	404,00	-14,04	410,00	-12,77	1,46
	2	342,00	-27,23	322,00	-31,49	-6,21
	3	379,70	-19,21	476,00	1,28	20,23
	4	304,00	-35,32	409,30	-12,91	25,73
	5	502,90	7,00	405,00	-13,83	-24,17
	6	325,10	-30,83	307,00	-34,68	-5,90

Obs: Média 1,0: Média das amostras N e R no tratamento com 1,0g de O₃/hora; Média 2,0: Média das amostras N e R no tratamento com 2,0g de O₃/hora % Var.: Variação entre as unidades amostrais e CO %Var 1 e 2: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

A diferença final na amostra 6 (leito de volatilização) entre os tratamentos mostrou que o tratamento com 1,0 g de O₃/hora igual a 325,10 UNT e o tratamento

com 2,0 g de O₃/hora igual a 307 UNT, diferenciando-se em somente 5,90%, indicando que a turbidez do efluente é pouco influenciada pelo tratamento proposto.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise multivariada é fundamentada em múltiplas variáveis (dados multivariados), ou mais de duas variáveis respostas, que caracterizam uma única amostra ou indivíduo, segundo Gotelli (2011), é um método adequado para estudos ecológicos ou ambientais.

Para a ordenação dos dados, a Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis-PCA), é o método mais simples, que seu uso básico transforma e reduz a dimensionalidade dos dados multivariados, ou seja, o PCA é empregado para gerar uma única variável-chave, onde cada uma é a composição das muitas outras variáveis.

MANOVA significa Análise de Variância de Dados Multivariados e é empregada quando estamos comparando médias multivariadas para dois ou mais grupos. Neste caso cada grupo é formado pelo conjunto de dados de cada concentração de ozônio (1,0 e 2,0 g de O₃/hora).

A análise estatística foi dividida em 3 etapas com vistas a responder aos objetivos propostos neste trabalho, a primeira com análise exploratória dos dados dos resultados (PCA) do processo de tratamento com 1,0 g de O₃/hora; a segunda, análise exploratória dos dados dos resultados (PCA) do processo de tratamento com 2,0 g de O₃/hora; e a terceira análise de variância multivariada (MANOVA) de dados.

4.3.1 PCA das Amostras do Tratamento com 1,0 g de O₃/hora

A análise exploratória dos dados do tratamento onde foi empregada uma dose de 1,0 g de O₃/hora apresentada na Figura 57, nos indica que: 1) O comportamento de cada efluente durante o processo de passagem pelo sistema de tratamento é distinto um do outro, apesar de terem muitas vezes valores físicos e químicos semelhantes, como nota-se a formação nítida de 3 grupos de dados; 2) O efeito de cada etapa do tratamento sobre o somatório das variáveis físico químicas mostra-se nítido, pois é visível o seu deslocamento e; 3) nota-se também que o comportamento dos efluentes do Opera e o Only apresentam comportamentos semelhantes pois o autovetor desloca-se do quadrante 4 para o quadrante 2, enquanto o autovetor do

grupo do Cascade apresenta uma característica mais caótica com alteração de quadrantes e com distância entre os pontos maiores (Figura 52).

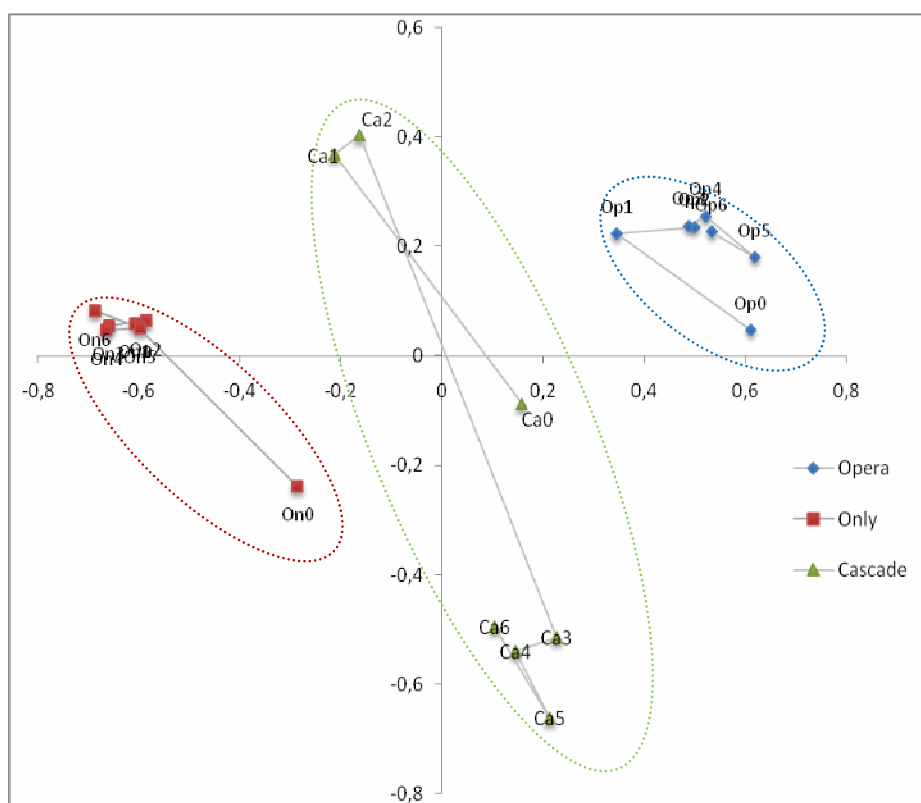


FIGURA 57 – Análise exploratória de dados. Análise de Componentes Principais (PCA), comportamento das amostras durante a passagem pelo sistema de degradação. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

4.3.2 PCA das Amostras do Tratamento com 2,0 g de O₃/hora

A análise exploratória dos dados dos tratamentos com 2,0 g de O₃/hora é apresentada na Figura 58, também apresentou resultados semelhantes a de 1,0 g de O₃/hora, isto é: 1) O comportamento de cada efluente durante o processo de passagem pelo sistema de tratamento também foi distinto um do outro, com formação nítida de 3 grupos de dados; 2) O efeito de cada etapa do tratamento sobre o somatório das variáveis físico químicas mostrou-se nítido, pois é visível o seu deslocamento das características das variáveis de cada unidade amostral, porém; 3) nota-se que o comportamento dos efluentes do Opera e o Only apresentam comportamentos inversos com o autovetor deslocando-se do quadrante 1 para o

quadrante 3, enquanto o autovetor do grupo do Cascade apresenta uma característica mais caótica também com alteração.

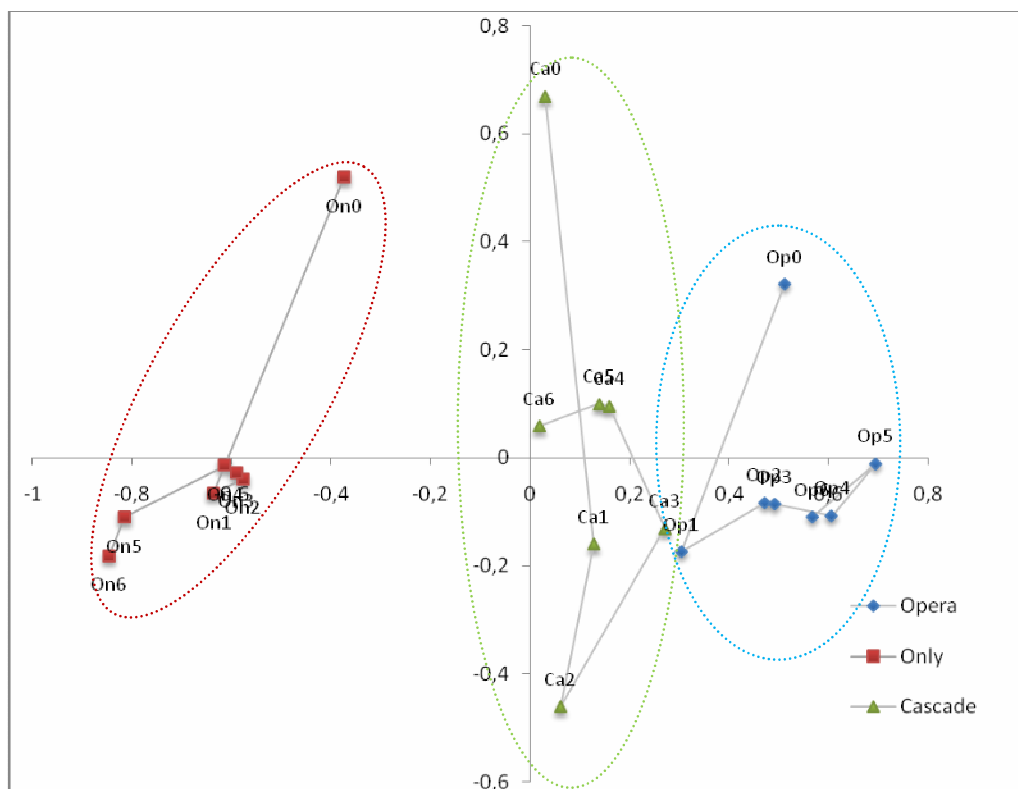


FIGURA 58 – Análise exploratória de dados. Análise de Componentes Principais (PCA), comportamento das amostras durante a passagem pelo sistema de degradação. Tratamentos oxidativos com 2,0 g/hora. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

Na comparação entre os tratamentos, nota-se que nos resultados do tratamento com 2,0 g, há uma variação maior entre as unidades amostrais, pois a distância entre os pontos mostraram-se maiores que do tratamento com menor dose, indicando que uma taxa maior de ozônio gera um aumento variação das variáveis físico químicas, as vezes imperceptíveis em outros métodos de análise.

4.3.3 Análise de Variância Multivariada entre 1,0 e 2,0 g de O₃/hora(MANOVA)

Abaixo, na Figura 59, o resultado do teste de Randomização(aletoriedade). Listagem de saída dos resultados obtidos pela aplicação dos dados e o valor da variância multivariada.

RANDOMIZATION TEST 1g vs 2g

Wed Apr 4 15:39:30 2012

Elapsed time: 254.42 seconds

Number of random permutations plus observed data set: 1000

Random number generation initializer: 1333564757

Group partition of sampling units:

Sampling units: Op0.1 Op1.1 Op2.1 Op3.1 Op4.1 Op5.1 Op6.1 On0.1 On1.1 On2.1 On3.1
 On4.1 On5.1 On6.1 Ca0.1 Ca1.1 Ca2.1 Ca3.1 Ca4.1 Ca5.1 Ca6.1 Op0.2 Op1.2 Op2.2 Op3.2
 Op4.2 Op5.2 Op6.2 On0.2 On1.2 On2.2 On3.2 On4.2 On5.2 On6.2 Ca0.2 Ca1.2 Ca2.2 Ca3.2
 Ca4.2 Ca5.2 Ca6.2

Factor concentracao:

Groups: 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2

Order of groups in contrasts: 1 2

Source of variation	Sum of squares(Q)	P(QbNULL>=Qb)

Factor concentracao:		
Between groups	0,01	0,378
Contrasts:		
1 -1	0,01	0,398
Within groups	0,54	

Total		0,55

FIGURA 59– Análise de Variância Multivariada (MANOVA) com finalidade de comparar a significância entre os dados físico químicos do tratamento com 1,0 e 2,0g de O₃/hora. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

Observa-se que $H_0(P(QbNull \geq Qb))$ foi igual a 0,398, portanto maior que 0,01, assim aceita-se a hipótese que não há diferença significativa entre as médias dos resultados físico químicos das amostras de 1,0 e 2,0g de O₃/hora.

Portanto constatou-se através do MANOVA que , neste níveis, a diferença de dose de ozônio não provocou diferença nos resultados físico químicos das amostras.

4.3.4 Análise de Variância Multivariada entre Unidades Amostrais – Entre os pontos amostrais (MANOVA)

O intuito deste teste foi mensurar a se havia diferença significativa dos resultados físico químicos entre a Calda Original e o último ponto de coleta a amostra

do leito de volatilização.

Abaixo o resultado do teste de Randomização(aletoriedade), onde observa-se a saída dos resultados obtidos pela aplicação dos dados e o valor da variância multivariada, para comparação entre as médias dos dados físico químicos das unidades amostrais.

Observa-se que $H_0(P(Q_{bNull} \geq Q_b))$ foi igual a 0,007, portanto menor que 0,01, assim rejeita-se a hipótese que não há diferença significativa entre as médias dos resultados físico químicos entre as unidades amostrais.

Portanto, constatou-se através do MANOVA que há diferença significativa entre as unidades amostrais, isto é a passagem do efluente pelo sistema de tratamento influenciou os resultados físico químico das unidades amostrais, pois a última amostra do leito de volatilização é diferente estatisticamente da amostra da calda original (Figura 60).

RANDOMIZATION TEST 0 vs 1 vs 2...

Wed Apr 4 15:40:35 2012

Elapsed time: 231.956 seconds

Number of random permutations plus observed data set: 1000

Random number generation initializer: 1333564826

Group partition of sampling units:

Sampling units: Op0.1 Op1.1 Op2.1 Op3.1 Op4.1 Op5.1 Op6.1 On0.1 On1.1 On2.1
On3.1 On4.1 On5.1 On6.1 Ca0.1 Ca1.1 Ca2.1 Ca3.1 Ca4.1 Ca5.1 Ca6.1 Op0.2 Op1.2
Op2.2 Op3.2 Op4.2 Op5.2 Op6.2 On0.2 On1.2 On2.2 On3.2 On4.2 On5.2 On6.2 Ca0.2
Ca1.2 Ca2.2 Ca3.2 Ca4.2 Ca5.2 Ca6.2

Factor Fator_passo:

Groups: 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6 7 1 2 3 4 5 6
7

Order of groups in contrasts: 1 2 3 4 5 6 7

Source of variation	Sum of squares(Q)	P(QbNULL>=Qb)
Factor Fator_passo:		
Between groups	0,12	0,108
Contrasts:		
1 -1 0 0 0 0	0,03	0,098
1 0 -1 0 0 0	0,03	0,11
1 0 0 -1 0 0	0,05	0,039
1 0 0 0 -1 0	0,06	0,029
1 0 0 0 0 -1	0,07	0,022
1 0 0 0 0 0 -1	0,07	0,007

Factor Fator_passo:

Between groups 0,12 0,108

Contrasts:

1 -1 0 0 0 0	0,03	0,098
1 0 -1 0 0 0	0,03	0,11
1 0 0 -1 0 0	0,05	0,039
1 0 0 0 -1 0	0,06	0,029
1 0 0 0 0 -1	0,07	0,022
1 0 0 0 0 0 -1	0,07	0,007

FIGURA 60 – Resultado da Análise de Variância multivariada (MANOVA) com finalidade de comparar a significância entre as unidades amostrais. Laboratório de Ecologia Qualitativa do Instituto de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho simulou o processo de geração de efluentes advindos da atividade de lavagem de aeronaves agrícolas e do descarte das sobras dos agrotóxicos não utilizados na aplicação aérea, culminando com uma análise geral da eficiência do sistema de tratamento proposto.

Promoveu-se uma coleta geral de dados sobre a geração de efluentes originários da operação aeroagrícola.

O volume médio de água consumida na operação de lavagem e descontaminação das aeronaves agrícolas, de 400 lavagens de aeronaves foi de 112,80 litros de água.

A carga poluidora média do efluente gerado na operação de lavagem e descontaminação das aeronaves agrícolas, isto é, a quantidade de sobra de calda de agrotóxico para cada aplicação aérea medida foi de 20 litros de calda.

Este volume somado à água empregada para a lavagem, produziu para cada operação de lavagem uma geração de aproximadamente 133 litros (112,80 + 20) de efluente.

Quanto à oxidação via ozônio, constatou-se que a aplicação de 2,0g de O₃/hora não apresentou variação esperada para o decaimento do princípio ativo ao ser comparado com a aplicação de 1,0g de O₃/hora.

A análise multivariada dos dados física químicos mostrou não haver diferença significativa entre as matrizes relacionadas, a hipótese de que haveria diferença entre os tratamentos com vazões diferentes não foi significativa, apesar da análise exploratória dos dados físico químicos apresentarem uma amplitude bem maior em 2,0 g de O₃/hora que em 1,0g de O₃/hora.

O leito de volatilização mostrou-se eficiente e importante por reter o efluente, não permitindo seu contato com o solo, e, porque a exposição às condições atmosféricas, (UV e Oxigênio atmosférico) contribuiu para a diminuição variáveis medidas, principalmente da concentração e da carga princípios ativos.

A DQO dos efluentes na amostra 6 mostrou-se fora do padrão de lançamento, segundo a Resolução CONSEMA nº. 128/2006, portanto não podem ser lançados diretamente no meio ambiente, devendo obrigatoriamente passar por um sistema que remova DQO ou que fique confinado.

A hipótese inicial que o tratamento com taxa de ozonização de 2,0g de O₃/hora removeria 100% da carga dos princípios ativos na batelada e reduziria a concentração a 0(zero) mg/L, não se confirmou.

A hipótese inicial que o tratamento com taxa de ozonização de 1,0g de O₃/hora removeria 50% da carga dos princípios ativos na batelada, quando comparado a amostra 1, confirmou-se.

As oxidações com taxas de 1,0g e 2,0g de O₃/hora promoveram uma redução da concentração do p.a. piraclostrobina igual a 97,2% e 85,1%, respectivamente; e da concentração do p.a. epoconazole igual a 98,1% e 97,1%.

As oxidações com taxas de 1,0g e 2,0g de O₃/hora promoveram uma redução da carga do p.a. piraclostrobina na batelada igual a 90,8% e 50,3% , respectivamente; e da carga do p. a. epoconazole igual a 73,0% e 59,3%.

As oxidações com taxas de 1,0g e 2,0g de O₃/hora promoveram uma redução da concentração do p.a. imazetapir igual a 92,4% e 97,1% , respectivamente; e da concentração do p.a. imazapic igual a 91,8% e 94,7%.

As oxidações com taxas de 1,0g e 2,0g de O₃/hora promoveram uma redução da carga do p.a. imazetapir na batelada igual a 69,1% e 80,7% , respectivamente; e da carga do p. a. imazapic igual a 71,5% e 82,4%.

As oxidações com taxas de 1,0g e 2,0g de O₃/hora promoveram uma redução da concentração do p.a. flufenoxuron igual a 82,8% e 86,0% , respectivamente.

As oxidações com taxas de 1,0g e 2,0g de O₃/hora promoveram uma redução da carga do p.a. flufenoxuron na batelada igual a 44,8% e 63,2%, respectivamente.

A análise estatística dos dados físico químicos com a comparação entre as unidades amostrais apresentou diferença significativa entre a primeira amostra (Calda Original) e a última(Amostra 6), onde rejeito-se a hipótese nula, de não haver diferença entre as médias. Isto é, o processo de tratamento promoveu uma variação significativa nos parâmetros físicos químicos medidos neste trabalho.

Concluimos que o sistema de tratamento apesar de não ter atendido a hipótese original em remover 100% dos princípios ativos na carga tratada nem na concentração na taxa de 2,0g de O₃/hora, em geral removeu, valores acima de 82%. Da concentração e acima de 50% na carga.

E para o tratamento com taxa de 1,0g de O₃/hora a hipótese foi atendida pois removeu mais que 50% dos princípios ativos presentes na carga e na concentração quando comparados com uma taxa de 2,0g de O₃/hora.

Com relação a variação dos parâmetros físico químicos mostrou-se significativa, quando comparados aos da Amostra C.O. (inicial) com aos da Amostra 6 (final), através do Análise de variância multivariada(MANOVA).

Considerando que o sistema proposto é limitado, de pequeno porte, ataca generalizadamente as moléculas orgânicas e que os agrotóxicos estudados tinham certa refratariedade à oxidação, este se mostrou bastante satisfatório ao seu propósito operacional.

6. RECOMENDAÇÕES TÉCNICAS

1. Este estudo deve servir de base para outras pesquisas sobre o comportamento de efluentes de agrotóxicos, principalmente misturas de agrotóxicos, tais como: inseticida + fungicidas + óleo, herbicida + inseticida + óleo, etc, que são incógnitas, já que não há registros oficiais. Os estudos para registro no MAPA, Anvisa e IBAMA são realizados isoladamente por marca comercial(mesma classe de agrotóxico), que nunca possuem classes de agrotóxicos diferentes , ou seja o comportamento no meio ambiente, são desconhecidas.
2. Mostra-se necessário também estudos sobre efluente de agrotóxicos realizadas com técnicas de aplicações com maior concentração dos princípios-ativos na calda como Ultra Baixo Volume(UBV) ou Ultra Baixo Volume Oleoso(BVO), principalmente em calda contendo a classe de inseticida mais óleo degomado.
3. Estudo envolvendo doses de ozônio como 10,0 g de O₃/hora, pois já há tecnologia a custo acessível com esta dose para a dinâmica agropecuária e com diferentes tempos de contato, até 12 horas, pois seria possível determinar uma coleção curvas de decaimento, em nível de campo;
4. Novas técnicas de degradação de agrotóxicos devem ser estudadas em pesquisas envolvendo Universidades e centros de Pesquisa, principalmente a EMBRAPA, como BioBed, BioFarm, Processos Oxidativos Avançados, cujo desenvolvimento, também podem ser incorporados às operações de tratamento de efluente de agrotóxicos;
5. As informações geradas por este estudo devem ser difundidas e incorporadas ao setor aeroagrícola, através de normatização específica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.** Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em: 28 abr. 2010.

AGUDO, E.G. (Coord.) **Guia de coleta e preservação de amostras de água.** São Paulo: CETESB, 1987, p.150.

AGÊNCIA NACIONAL DE AVIAÇÃO CIVIL. **RBHA 137:** Aprovado pela Portaria no 454/DGAC de 8 de julho de 1999. Publicada DOU nº 139 de 22 de julho de 1999. Operações Aeroagrícolas. Disponível em: <<http://www.anac.gov.br>> . Acesso em: 22 nov.2010.

ANTUNIASSI, U. R. Bayer CropScience. **Tecnologia de Aplicação de Defensivos Agrícolas.** Organizado por Leonardo Dian Borges – Passo Fundo: Plantio Direto Eventos, 2006, p.146 - 148.

AWWA, APHA, WEF **The Standard Methods**, 21th ed., Washington, 2005.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental.** 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, p. 622.

BOLLER, W. Tecnologia de Aplicação Aérea – Resultados de Pesquisas. In: Congresso Nacional de Aviação Agrícola, 2009, Sorocaba.

BOYD, C. Water Quality in ponds for Aquaculture. Auburn University, Alabama. Birmingham Publishing Co. Alabama, 1990, p.482.

BRASIL. Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989. 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 embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 jul. 1989.

_____. **Lei nº. 9.605 de 12 de Fevereiro de 1998.** Dispõe sobre sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente e dá

outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/9605.htm>. Acesso em : 19 out. 2011.

_____. **Decreto nº. 4.074 de 4 de janeiro de 2002.**Regulamenta a Lei 7.802 de 11 de julho de 1984. Disponível em: <<http://www.planalto.gov.br>>. Acesso em: 26 mar. 2010.

_____. Ministério da Saúde. Portaria MS nº.518/GM em 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 mar. 2004.

BUESCHER, C.A., DOUGHERTY, J.H., SKINDE, R.T. Chemical Oxidation of Selected Organic Pesticide. **Journal Water Poll. Control Fed.** 35:1005-1014. 1964.

CANABARRO, S. F. **Estudo da Aplicação de Ozônio no Tratamento de Efluentes Agropecuários com Resíduos de Pesticidas.** TCC. Departamento de Engenharia Química. UFRGS. 2009.

CARLSON, K.L.;BURNSIDE, O.C. Comparative phytotoxicity of glyphosate, SC-0224, SC-0545, and HOE-00661. *Weed Sci*,1984, v 32, n.6, p. 841- 884.

CARLSON, R. **Primavera Silenciosa.** Editora Gaia, 2010, p. 328.

CATISSI, F.; MEDEIROS,D.; RAMOS, H.H.; PÍNOLA, C.E. **Interferência do volume de calda sobre o rendimento da aplicação em pré-emergência do herbicida imazapic em cana-de-açúcar.** Artigo Hypertexto, 2008. Disponível em: <HTTP://www.infobibos.com/Artigo/2008_4/imazapic/index.htm>. Acesso em: 31 jan. 2011.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.;RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO,E. *Water Reserch*: **Pesticide chemical Oxidation: State- of- Art**; 2000, v.34, p. 266-377.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº. 001 de 23 de janeiro de 1986. Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para avaliação de impacto ambiental. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 fev. 1986, seção 1, p. 2548-2549.

_____ Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre classificação dos corpos de água e diretrizes para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes , e dá outras providências. **Diário Oficial da União [da República Federativa do Brasil]**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005, p 58-63.

CONNEL, D.W.; MILLER,G.J. **Chemistry and ecotoxicology of pollution**. Brisbane. Willey – Interscience , 1984, p. 444.

CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente do RS. **Resolução nº128 de 24 de novembro de 2066**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para Fontes de Emissão que Lancem seus Efluentes em Águas Superficiais no Estado do Rio Grande do Sul, 2006, p.9.

CUNHA J.P.A.R. e CARVALHO, W.P.A. Distribuição volumétrica de aplicações aéreas de agrotóxicos utilizando adjuvantes. **Eng. Agric.**, 2005, v.13, n.2, p. 130-135.

CUNHA, J.P.A.R. *et al.* **Efeito da temperatura nas características físico-químicas de soluções aquosas com adjuvantes de uso agrícola**. Planta Daninha, Viçosa, 2010, v. 28, n. 3.

DA SILVA, D. R. O.; DE AVILA, L.A.; AGOSTINETTO, D.; PRIMEL, E.G.; BUNDT, A. DA C. Ocorrência de agrotóxicos usados na lavoura de arroz em mananciais hídricos subterrâneos do sul do Brasil. VI Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado. **Anais...** 2009a. p.167-170. Porto Alegre. 2009

DA SILVA, D. R. O.; DE AVILA, L.A.; AGOSTINETTO, D.; PRIMEL, E.G.; BUNDT, A. DA C. Presença de agrotóxicos em mananciais hídricos de região orizícolas no RS e SC.. VI Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado. **Anais...** 2009b. p.171-174. Porto Alegre. 2009

DALSASSO, R.L. E SENS, M.L. Pré-ozonização de águas contendo pesticida, seguida de filtração direta. XXXVI Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria y Ambiental. **Anais...** Lima,1998.

DE LUCA, S. J., CHAO, C E SMALLWOOD, C. Removal of Organic Priority Pollutants

by Oxidation-Coagulation, **J Env, Eng. Div.**, ASCE, 1983, v. 109, n. 1, p. 36-46.

DE LUCA, S. J., DANIEL, L., BRANDÃO, C., GUIMARÃES, T E LIBÂNIO, M. Métodos Alternativos para Desinfecção de Águas de Abastecimento. **Revista da ABES**, v.5, p. 77-83, 2000. Rio de Janeiro

DE LUCA, S. J., FURTADO, R. Técnicas de Cultivo de Arroz Irrigado: relação entre a qualidade da água e a diversidade fitoplanctônica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campo Grande, v.17, p.165-172, 2003.

DE LUCA, S. J., SANTOS, Z E DE DEUS, A. **Qualidade da Drenagem Pluvial Rural vs Preservação e Proteção da Vida Aquática**. In: Centro de Ecologia (org.), Drenagem Pluvial. Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2001.

DE LUCA, S. J. **Desinfecção com Agentes Químicos**. In Luis Daniel (org.). Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos, ABES/CEF, 2001.

DE LUCA, S.J., BERINO, E. E CARDOSO, L. Ocorrência de Cryptosporidium e Giardia em Águas de Abastecimento. ed. Porto Alegre, IPH/UFRGS , 2002, v. 1, p. 53.

DE LUCA, S. J., CARDOSO, L E DE CARLI, G. Cryptosporidium e Giárdia em Efluentes Biologicamente Tratados. **Revista da ABES**. Rio de Janeiro, v. 8, p. 102-118, 2003.

DE LUCA, S.J., KURODA, E., PEGORER, M, DI BERNARDO, L. Oxidação:, in Valter Pásua (org). **Técnicas de tratamento de Água para Consumo Humano**, ABES/CEF, 2006, v.1, p. 381-413.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2005, v.2, p. 784.

DORE, M., LANGLAIS, B., LEGUBE, B. Ozonation dês phenols et dês acides phenoxyacetiques. **Water Reserch** 12:413-425, 1978.

DORES, E.F.G. DE C., DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do Ambiente Aquático por Pesticidas. Estudo de Caso: Águas Usadas para Consumo Humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise Preliminar. **Química Nova** , 2001 v. 24, n. 27-36.

ESTEVEES, F DE A. **Fundamentos de Limnologia**. 2ª. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998, p. 575.

FARIA, D.A; URRUCHI, W.I; OTANI, C.; MACIEL, H.S.; MASSI, M. Abatement of Turbidity, Color and Fe in water treatment by ozone. IOA 17th World Ozone Congress. Strasbourg, 2005.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIS ROESSLER. **Licenciamento Ambiental de Postos de Abastecimento com Tanques de Combustíveis**. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br>>. Acesso em: 25 ago. 2008.

GABOVICH, R.D.; VROCHINSKII, K.K. Decolorization Deodorization and Decontamination of Drinking Water by Ozonation. **Gig. Y Sanit.** 34:336-3340, 1969.

GARDNER, F.A.; MONTGOMERY, H.A.C. **Treatment of Sewage Effluents with Ozone. Water Waste Treatment.** 9(10): 91-102, 1968.

GEBLER, L, DE LUCA, S. J. E FIALHO, F B. Avaliação do Risco de Contaminação Pontual em Locais de Carga de Equipamentos Pulverizadores de Agrotóxicos. **Proc. XXIX Congresso da AIDIS**. Santiago, Chile, 2008.

GEBLER, L. E PALHARES, J.C.P., Editores Técnicos. **Gestão Ambiental na Agricultura**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2007, p. 310.

GOTELLI, N.J., ELLISON, A.M. **Princípios de Estatística em Ecologia**. Porto Alegre. Ed Artmed, 2011, p. 528.

GRAHAM, D. M. Use of ozone for food processing. **Food technology**. Chicago, 1997. v. 51, n. 6, p.72-75.

GUZEL-SEYDIM, Z. B.; GREENE, ANNE K.; SEYDIM, A.C. Use of ozone in food industry. **Lebensm-Wiss. Technology**, 2004, v. 37, p.453-460.

HOFFMAN, J., EICHELSDORFER, D. **Zur ozon-einwirkung auf Pestizide der Chlorkohlenwasserstoffgruppe in wasser von wasser**. 38:197-206, 1971.

Ikehana, K. e El-Din, M. G. Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-

Based Advanced Oxidation Processes: A review(Part I); Ozone: Science &Engineering. **The Journal of The International Ozone Association**, 27: 83-114, 2005.

JASIM, S.; IRABELLI, A.; YANG, P.; AHMED, S.; SCHWETTZER, L.; Presence of Pharmaceutical and Pesticides in Detroit River Water and Effect of Ozone on Removal, Ozone: **Science & Engineering**, 19:1,39-53, 2006.

KHADRE, M. A.; YOUSEF, A. E.; KIM, J.-G. Microbiological Aspects of Ozone application in Food: A Review. **Journal Food Science**, 2001, v. 66, n.9, p.

1242-1252.

KIM, J.-G.; YOUSEF, A. E., DAVE, S. Application of ozone for Enhancing the microbiological safety and quality of foods: A Review. **Journal of Food Protection**, 1999, v. 62, n.9, p.1071-1087.

KOIFMAN, S. *et al.* Pesticide Sales and adult male Cancer Mortality in Brazil: An Ecological Study. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. Volume 212, issue 3, p. 310 -321, May, 2009.

KUNS, A.; FREIRE, R.S.; ROHWEDDER, J.J.R.; DURAN, N.; MANZILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção a aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**. São Paulo, v.22 nº3, p. 425-428, 1999.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.; BRINK, D. R. Ozone in water treatment: Application and Engineering. Chelsea : AWWARF and Lewis Publisher, Inc., 1991, p. 568 .

LAPLANCHE, A. *et al.* **Etude de la cinétique de l'ozonation des Pesticides Organophosphorés**: Exemple de Parathion. TSM l'Eau, 4:169. 1976.

LAPLANCHE, A. ; MARTIN, G. Contribution à La lutte contre les nuisances dues aux organo-phosphorés. Application aux eaux d'alimentation. **J. Français d'Hydrologie**. 7(1)(19): 11-18, 1976.

LAPLANCHE, A. *et al.* Schemes of Organophosphorus Pesticides Application in Drinking Water Treatment Ozone : **Sci. Engr.** 6: 207-219, 1984.

LAPOLLI, F.R. *et al.* **Desinfecção de Efluentes Sanitários por Meio da Ozonização.** In GONÇALVES, Ricardo Franci (Coord.) Desinfecção de efluentes sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicação para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia. Vitória:PROSAB, 2003. p.169-208.

LUDWIG, JAMES P. *et al.* **Evaluation of Effects of Toxic Chemicals in Great Lakes Cormorants: Has Causality been Established?;** Colonial Waterbirds 18(Special Publication I): 60-69, 1995.

MATOS, M.L.T.; MARTINS, J.F. DA S.; MELO, M.; DIAS, R.A.; BAPTISTA, G.C. Dissipação do Carbofuram na água e no sedimento em ecossistema de arroz irrigado. In: Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 2.; 2001, Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 2001b. 798p.

MATOS, M.L.T.; MARTINS, J.F. DA S.; MELO, M.; DIAS, R.A.; BAPTISTA, G. Comportamento ambiental do inseticida Carbofuram em ecossistema de arroz irrigado. In: Congresso Brasileiro de Arroz Irrigado, 2.; 2001, Porto Alegre, **Anais...** Porto Alegre: IRGA, 2001c. 798p

MAUK, C.E.; PRENGLE, H.M.; PAYNE, J.E. **Oxidation of Pesticides by Ozone and Ultraviolet Light.** U.S. Natl Tech. info Service Report. AD AO28306. 1976.

MINISTER OF SUPPLY AND SERVICES. Toxic Chemicals in Great Lakes and Associated Effects: **Sinopsis.** Ottawa. Canadá. 1991.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Relatórios de Gestão.** Brasília. D.F.p 15. 2007.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2008. **Sistema Integrado de Produtos e Empresas.** Acesso em: 28.10.2008.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2008. Secretaria de Desenvolvimento e Cooperativismo. Divisão de Mecanização e Aviação Agrícola. Instrução Normativa nº.02 de 03 de janeiro de 2008. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em 21.03.2010.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Relatório Workshop de Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Degradação de Agrotóxicos**. Realizado por EMBRAPA Meio Ambiente. Jaguariúna. 07.04.2009. 2009.

_____.Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários - AGROFIT**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/agrofit>>. Acesso em : 28 out. 2010.

_____.Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Relatório de Gestão de 2010**. Brasília. DF. 2011.

MONTEIRO, M. V. de M. **Compêndio de Aviação Agrícola**.1ªed. Sorocaba/São Paulo, 2006, p. 298.

MORETTI, A.O. **Manual do Curso de Coordenadores em Aviação Agrícola**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Publicação da Fazenda Ipanema. Iperó, 2002, p.110.

MULTIV SOFTWARE – **Análise Multivariada de Dados**. Disponível em: <http://ecoqua.ecologia.ufrgs.br//ecoqua/software.htm> version for Window. Acesso em: 05 out. 2011.

ODUM, EUGENE P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1988, p. 434.

ORLOCI, 1987 *apud* PILLAR, V de P. **Fatores de ambiente relacionado a variação da vegetação de um campo natural**. 1988. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Agronomia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1988,p.112.

OZEKI, Y. **Manual de Aplicação Aérea**. São Paulo: Ed. do Autor, 2006. 101 p.

PILLAR, V. DE P. **Estatística – análise multivariada**: Notas de Aula. Porto Alegre: PPGECA, 2001.

PIRES, M. **Tratamento de Efluente Contendo Pesticidas Organofosforados por Ozonização**. LQAmb/PUCRS, 2004.

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Texto: **Qualidade das Águas e a Agricultura, causas e efeitos**. Disponível em: <<http://www.pnuma.org.br>> .

Acesso em: 26 jun..2008.

RAMOS, H.H.; ARAÚJO, D. DE. PREPARO DA CALDA E SUA INTERFERÊNCIA NA EFICÁCIA DE AGROTÓXICO. 2006. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigo/2006_3/V2/index.htm>. Acesso em: 01 fev. 2011.

RAO, P.S.C., AND DAVIDSON, J.M. Estimation of pesticide retention and transportation parameters requires in nonpoint source pollution models. **Environmental Impact of nonpoint source pollution**. Edited by M.R. Overcash and J.M. Davidson. Butterworth, Stoneham; Mass., 1980, p. 23-67.

RIBEIRO, D.H.B.; VIEIRA, E. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. 2010. Artigo e Hypertexto. Disponível em: <http://infobibos.com/Artigos/2010_2/agrotóxicos/index.htm>. Acesso em: 31 jan. 2011.

RICE, R. G. *et al.* Uses of ozone in drinking water treatment. **Jornal of American Water Works Association**, 1981, v.73, p. 44-47.

RICE, R. G., JOSEPH, B., JACY, W. J. **Analytical aspects of ozone treatment of water and wastewater**. Lewis Publisher, 1987, p.413.

RICHARD, Y.; BRENER, L. Removal of Pesticides from drinking Water by Ozone in Handbook of Ozone Technology and Applications. **Volume II. Ozone for Drinking Water Treatment**. R.G. Rice e A. Netzer Editors Montvale, MA: Butterworth Publisher, 1984, p. 77-97.

RICHARD, Y.; BRENER, L. **Organic Material Produced Upon Ozonization of Water in Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials**. Rice, R.G. & Cotruvo, J.A., Editors Norwalk, CT: Intl. Ozone Assoc. , 1978 , p. 169-188.

ROSS, W.R., LEEUWEN, P.V., GRABOW, W.O.K. **Studies on Disinfection and Chemical Oxidation with Ozone and Chlorine in Water**. Reclamation Water S.A. 2(1):25-32. 1976.

RUSSEL, A.D.; HUGO, W.B.; AVLIFFE, G.A.J. **Principles and practice of disinfection, preservation and sterilization**. 3 ed. Oxford: Blackwell Science, 1999, p. 826.

ROBECK, G.G.; DOSTAL, K.A.; COHEN, J.M.; KREISSI, J.F. Effectiveness of water treatment Processes in Pesticide Removal. **J. Am. Water Works Assoc.** 57(2) 181-200, 1965.

SCHLINDWEIN, M.N. Problemas Ambientais Relacionados aos Estrogênios Miméticos: Perda de Fertilidade, Câncer e outros Riscos a Saúde Humana como Resultado dos Produtos da Sociedade de Consumo. **Revista Universidade de Araraquara – UNIARA**, n. 16, 2005.

SENS, M. L.; MCT - FINEP - **PROSAB nº.5**: Remoção e Transformação de Agrotóxicos, cap 6; p. 196 – 249, 2009.

SHEVCHENKO, M.A.; MARCHENKO, P.V.; TARAN, P.N.. Technology of Water Treatment and Demineralization. Modern Methods for Purifying Water Methods from Pesticide. **Soviet Journal Water Chem. Technology.** 4(4): 55-71, 1982.

SINDAG¹- Sindicato Nacional das Empresas de Aviação Agrícola. **Dados sobre mercado**. Disponível em <<http://www.sindag.org.br>>. Acesso em: 22 mar. 2011.

SINDAG² – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos de Defesa Fitossanitária. **HyperTexto**: Mercado Brasileiro de Produtos de Defesa Fitossanitária. Disponível em <<http://www.sindag.com.br>> . Acesso em: 25 jan. 2011.

SILVA, C.M.M. DE S. E FAY, E.F.. **Agrotóxicos e Ambiente/editores técnicos**- Brasília. D.F. Embrapa Informação Tecnológica, 2004, p.400.

SILVA, P. Reatividade de Aldeídos e Cetonas. Universidade Fernando Pessoa. Lisboa. 2011. Artigo em **HyperTexto**. Disponível em <<http://www2.ufp.pt/~pedros/qo2000/aldeidos.htm#h2o>>. Acesso em: 07 fev. 2011.

SPRAY DRIFT TASK FORCE. **Deriva de Agrotóxicos**. Disponível em <<http://www.agdrift.com/text%20pages/PRnotice%202001.htm>>. Acesso em: 18 out. 2011.

USEPA. United States Environment Protection Agency. **Alternative disinfection and oxidants guidance manual**. 1999. Disponível em: <http://www.epa.gov.br/ogww/mdbp/alternative_disinfectants_guidance.pdf>. Acesso em: 25 out. 2008.

_____. United States Environment Protection Agency. **1623 Method for Cryptosporidium & Giardia in Waters and Effluents**. Washington, 2001.

STRASKRABA, M. & TUNDISI J.G. **Gerenciamento da Qualidade da Água de Represas**: Diretrizes para o Gerenciamento de Lagos. São Carlos: ILEC; IIE, 2000, v.1, p. 280.

STRUIF, B. WEIL, L., QUENTIN, K.E. Verfahren Herbizider Phenoxyalkancarbonsauren bei der Wasseraufbereitung MIT ozon. **Zeit fur wasser and Abwasser-Forschung**, 1978 , p. 118-127.

VALENTIN, J.L. **Ecologia Numérica**: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos. Rio de Janeiro: Interciência, 2000, p.117.

VIDAL, F. J. R. **Proceso de potabilizacion del agua y influencia del tratamiento de ozonización**. Ediciones Dias de Santos. Madrid, 2003, p. 253.

WAUCHOPPE, R, BUTTLER, T, HORNSBY, A, AND BURT, J. The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-making. **Env. Contam. Toxicol.**,1991, v. 123, p. 1-36.

WETZEL, R. **Limnology**. W.B. Sauders Company. Philadelphia, 1975, p. 743.

WICKRAMANAYAKE, G. B. **Desinfection and sterilizatuon by ozone**. In Block, S.S. (Ed) Desinfection and sterilization and preservation. 4. ed. Philadelphia: Lea and Fe bier, 1991, p 182-190.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Especificações Técnicas da Aeronave Agrícola Ipanema Modelo EMB-202. Para haver homogeneidade nos dados coletados, a aeronave empregada para a simulação do experimento será um Ipanema EMB-202. (Moretti, 2004):

Motor	Lycoming IO 540
Potência	300 hp
Velocidade	120 mph
Envergadura	11,69 m
Comprimento	7,43 m
Altura	2,22 m
Peso Vazio	1.050 kg
Peso Máximo	1.800kg
Volume de Carga	980 L
Área Total da Asa	19,94 m ²
Área Total da Empenagem Horizontal	3,17 m ²
Área Total da Empenagem Vertical	1,21 m ²

APÊNDICE B – Ficha de dados técnicos operacionais de pátios de descontaminação. Porto Alegre, 2012.

EMPRESA/PRODUTOR.....

MUNICÍPIO:.....ESTADO.....

I- Equipamento de Lavagem das Aeronaves no Pátio de Descontaminação:

- Modelo do equipamento:

- Vazão do equipamento(l/min):

Nº	Vazão(l/min)(a)	Tempo da lavagem(b)	Consumo Total =(a x b)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

II- Tanque de Decantação:

a)Volume:

b)Material do tanque:

c)Tipo de Revestimento:

III - Equipamento Gerador de Ozônio e do Reservatório de Oxidação:

Situações:

- a) Modelo do Gerador de Ozônio:
- b) Capacidade do Gerador:
- c) Volume total do Reservatório de Oxidação:
- d) Observação:

V - Reservatório de Solarização (leito de secagem):

Modelo	Sim	Não	Possui cobertura		Dimensão (m x m)	Qual modelo
			Sim	Não		
Em Alvenaria						
Sobre o solo com manta de PAD						
Outro						

Obs: Esta ficha deverá ser preenchida, no início das coletas de dados na empresa. E toda vez que ocorrer mudança no equipamento, este dado deve ser observado com o novo modelo, especificações e data de entrada de operação, com a finalidade de recalcularmos o volume gasto.

IMPORTANTE: é de suma importância obter o volume de água consumido em cada lavagem. Assim devemos:

- 1) buscar os dados do modelo e a vazão do equipamento no boletim técnico fornecido no site do fabricante ou na ficha técnica do equipamento;
- 2) o equipamento da empresa deverá ser posto em funcionamento e coletada a quantidade de água consumida em 1 minuto;(repetir esta operação 3 vezes)
- 3) acompanhar 10 lavagens durante a safra medindo o tempo gasto em cada uma delas, após tirar a média, assim poderemos calcular o total de água consumida em cada lavagem;
- 4) saber quantas lavagens foram efetuadas durante a safra.

Assim poderemos obter o volume total de água consumido durante a safra para a lavagem das aeronaves.

V - Reservatório de Solarização (leito de secagem):

b) Acompanhamento do Efluente no Reservatório (leito secagem):

Data	Lâmina inicial de efluente (cm)	Temperatura do efluente às 12:00 h	Temperatura do efluente às 19:00 h	Cor do efluente	Possui odor (sim/não)	Volume de chuva (mm)	Volume final de efluente (final da Safra)

d) Observações:

APÊNDICE C– Resultados da estatística: do desvio padrão (N), resíduo (R), Médias da concentração de produtos, % da variação dos resíduos, % variação total dos produtos químicos usados nas culturas agrícolas, após a submissão dos tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃ , dos resultados das Análises laboratoriais, dos pesticidas realizadas pelo Laboratório de Análise de Pesticidas da Universidade Federal de Santa Maria. Porto Alegre, 2010/2011.

TABELA AP C 1 – Análise estatística da Concentração de Piraclostrobina no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	PIRACLOSTROBINA - OPERA(mg/L)									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	6.650,00	6.650,00	6.650,00	-	-	6.650,00	6.650,00	6.650,00	-	-
1	1.250,18	852,32	1.051,25	-84,19	-84,19	1.051,25	1.051,25	1.051,25	-84,19	-84,19
2	1.014,10	1.014,10	1.014,10	-3,53	-84,75	1.014,13	1.014,13	1.014,13	-3,53	-84,75
3	416,79	1.452,99	934,89	-7,81	-85,94	1.254,62	1.254,62	1.254,62	23,71	-81,13
4	923,25	923,25	923,25	-1,24	-86,12	1.254,62	1.254,62	1.254,62	0,00	-81,13
5	1.024,84	620,00	822,42	-10,92	-87,63	1.483,65	958,34	1.221,00	-2,68	-81,64
6	184,06	184,06	184,06	-77,62	-97,23	990,11	990,11	990,11	-18,91	-85,11

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 2 – Análise estatística da Carga de Piraclostrobina por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	PIRACLOSTROBINA - OPERA(mg de p.a/batelada)									
g de O ₃ /hora	1,0 g de O ₃ /hora					2,0 g de O ₃ /hora				
Amostra/Pontos	S	R	Média	%Variação	%VarTot	S	R	Média	%Variação	%VarTot
1	500,07	340,93	420,50	0,0	0,0	420,50	420,50	420,50	0,0	0,0
2	389,41	389,41	389,41	-7,4	-7,4	389,42	389,42	389,42	-7,4	-7,4
3	160,05	557,95	359,00	-7,8	-14,6	481,77	481,77	481,77	23,7	14,6
4	354,53	354,53	354,53	-1,2	-15,7	481,77	481,77	481,77	0,0	14,6
5	379,19	229,40	304,29	-14,2	-27,6	548,95	354,59	451,77	-6,2	7,4
6	38,87	38,87	38,87	-87,2	-90,8	209,11	209,11	209,11	-53,7	-50,3

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 3 – Análise estatística da Concentração de Epoconazole no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	EPOCONAZOLE - OPERA(mg/L)									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O	2.500,00	2.500,00	2.500,00			2.500,00	2.500,00	2.500,00		
1	108,88	81,80	95,34	96,19	96,19	108,88	81,80	95,34	96,19	96,19
2	108,88	74,42	91,65	3,87	96,33	108,88	74,42	91,65	3,87	96,33
3	132,61	60,93	96,77	-5,59	96,13	163,27	92,54	127,91	-39,56	94,88
4	123,65	123,65	123,65	-27,78	95,05	123,65	92,54	108,10	15,49	95,68
5	95,45	76,21	85,83	30,59	96,57	70,61	68,15	69,38	35,82	97,22
6	49,80	47,56	48,68	43,29	98,05	78,67	68,15	73,41	0,97	97,06

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 4 – Análise estatística da Carga de Epoconazole por Tratamento (batelada) no efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	EPOCONAZOLE - OPERA(mg de p.a./batelada)									
g de O ₃ /hora	1,0 g de O ₃ /hora					2,0 g de O ₃ /hora				
Amostra/Pontos	S	R	Média	%Variação	%VarTot	S	R	Média	%Variação	%VarTot
1	43,55	32,72	38,14	0,0	0,0	43,55	32,72	38,14	0,0	0,0
2	41,81	28,58	35,19	-7,7	-7,7	41,81	28,58	35,19	-7,7	-7,7
3	50,92	23,40	37,16	5,6	-2,6	62,70	35,54	49,12	39,6	28,8
4	47,48	47,48	47,48	27,8	24,5	47,48	35,54	41,51	-15,5	8,8
5	35,32	28,20	31,76	-33,1	-16,7	26,13	25,21	25,67	-38,2	-32,7
6	10,52	10,04	10,28	-67,6	-73,0	16,61	14,39	15,50	-39,6	-59,3

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 5 – Análise estatística da Alcalinidade (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	Alcalinidade mg/L CaCO ₃									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	6,25	6,25	6,25	0,0	0,0	6,25	6,25	6,25	0,0	0,0
1	2,94	3,78	3,36	-46,2	-46,2	4,20	3,36	3,78	-39,5	-39,5
2	4,83	5,25	5,04	50,0	-19,4	4,83	5,25	5,04	33,3	-19,4
3	3,68	4,20	3,94	-21,8	-37,0	3,15	2,63	2,89	-42,7	-53,8
4	4,20	4,20	4,20	6,6	-32,8	0,50	0,50	0,50	-82,7	-92,0
5	2,42	0,50	1,46	-65,2	-76,6	0,50	0,50	0,50	0,0	-92,0
6	3,15	0,50	1,83	25,0	-70,8	0,50	0,50	0,50	0,0	-92,0

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 6 – Análise estatística do Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	Carbono Orgânico Total mg/L									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	4.790,00	4.790,00	4.790,00	0,00	0,00	4.790,00	4.790,00	4.790,00	0,00	0,00
1	1.272,00	1.944,00	1.608,00	-66,43	-66,43	1.064,00	1.608,00	1.336,00	-72,11	-72,11
2	2.416,00	2.400,00	2.408,00	49,75	-49,73	2.408,00	2.408,00	2.408,00	80,24	-49,73
3	2.209,00	2.299,00	2.254,00	-6,40	-52,94	2.032,00	2.124,00	2.078,00	-13,70	-56,62
4	2.104,00	2.104,00	2.104,00	-6,65	-56,08	2.249,00	2.249,00	2.249,00	8,23	-53,05
5	2.312,00	2.124,00	2.218,00	5,42	-53,70	2.236,00	2.327,00	2.281,50	1,45	-52,37
6	2.077,00	1.454,00	1.765,50	-20,40	-63,14	1.677,00	1.677,00	1.677,00	-26,50	-64,99

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 7 – Análise estatística da Condutividade (em mS/cm) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	Condutividade mS/cm									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	187,00	187,00	187,00	0,00	0,00	187,00	187,00	187,00	0,00	0,00
1	120,00	121,00	120,50	-35,56	-35,56	90,00	120,50	105,25	-43,72	-43,72
2	125,00	125,00	125,00	3,73	-33,16	125,00	125,00	125,00	18,76	-33,16
3	128,00	127,00	127,50	2,00	-31,82	133,00	134,00	133,50	6,80	-28,61
4	129,00	129,00	129,00	1,18	-31,02	172,00	172,00	172,00	28,84	-8,02
5	136,00	140,00	138,00	6,98	-26,20	212,00	212,00	212,00	23,26	13,37
6	126,00	127,00	126,50	-8,33	-32,35	191,00	191,00	191,00	-9,91	2,14

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 8 – Análise estatística da Cor (em mg/L Pt) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g/hora e 2,0 g/hora de O₃.

Produto	COR mg/L Pt									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	3.560,00	3.560,00	3.560,00	0,00	0,00	3.560,00	3.560,00	3.560,00	0,00	0,00
1	2.332,00	2.195,00	2.263,50	-36,42	-36,42	3.890,00	2.263,00	3.076,50	-13,58	-13,58
2	1.852,00	2.140,00	1.996,00	-11,82	-43,93	1.996,00	1.996,00	1.996,00	-35,12	-43,93
3	4.375,00	3.540,00	3.957,50	98,27	11,17	3.695,00	2.965,00	3.330,00	66,83	-6,46
4	8.034,00	8.034,00	8.034,00	103,01	125,67	7.150,00	7.150,00	7.150,00	114,71	100,84
5	10.510,00	10.710,00	10.610,00	32,06	198,03	5.105,00	8.460,00	6.782,50	-5,14	90,52
6	6.730,00	7.960,00	7.345,00	-30,77	106,32	4.470,00	4.470,00	4.470,00	-34,10	25,56

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

TABELA AP C 9 – Análise estatística da Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	DQO mg/L de O ₂									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	8.790,00	8.790,00	8.790,00	0,00	0,00	8.790,00	8.790,00	8.790,00	0,00	0,00
1	3.179,00	4.860,00	4.019,50	-54,27	-54,27	2.661,00	4.019,00	3.340,00	-62,00	-62,00
2	6.040,00	6.000,00	6.020,00	49,77	-31,51	6.020,00	6.020,00	6.020,00	80,24	-31,51
3	5.522,00	5.747,00	5.634,50	-6,40	-35,90	5.080,00	5.311,00	5.195,50	-13,70	-40,89
4	5.259,00	5.259,00	5.259,00	-6,66	-40,17	5.621,00	5.621,00	5.621,00	8,19	-36,05
5	5.781,00	5.309,00	5.545,00	5,44	-36,92	5.590,00	5.817,00	5.703,50	1,47	-35,11
6	5.192,00	3.709,00	4.450,50	-19,74	-49,37	4.191,00	4.191,00	4.191,00	-26,52	-52,32

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 10 – Análise estatística da Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Dureza Total - mg/L CaCO ₃									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	135,00	135,00	135,00	0,00	0,00	135,00	135,00	135,00	0,00	0,00
1	50,40	40,30	45,35	-66,41	-66,41	30,20	45,35	37,78	-72,02	-72,02
2	30,20	50,40	40,30	-11,14	-70,15	40,30	40,30	40,30	6,68	-70,15
3	50,40	40,30	45,35	12,53	-66,41	60,50	50,40	55,45	37,59	-58,93
4	50,40	50,40	50,40	11,14	-62,67	40,30	40,30	40,30	-27,32	-70,15
5	70,60	40,30	55,45	10,02	-58,93	60,50	90,70	75,60	87,59	-44,00
6	50,40	60,50	55,45	0,00	-58,93	50,40	50,40	50,40	-33,33	-62,67

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 11 – Análise estatística do pH do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	pH									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	4,25	4,25	4,25	0,00	0,00	4,25	4,25	4,25	0,00	0,00
1	5,07	5,10	5,09	19,65	19,65	5,13	5,09	5,11	20,18	20,18
2	5,18	5,24	5,21	2,46	22,59	5,18	5,24	5,21	2,01	22,59
3	5,14	5,15	5,15	-1,25	21,06	4,99	4,91	4,95	-4,99	16,47
4	5,04	5,04	5,04	-2,04	18,59	4,13	4,13	4,13	-16,57	-2,82
5	4,80	4,67	4,74	-6,05	11,41	3,80	3,87	3,84	-7,14	-9,76
6	5,09	4,76	4,93	4,01	15,88	3,93	3,93	3,93	2,48	-7,53

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 12 – Análise estatística da Turbidez do efluente do Fungicida Opera (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Turbidez - UNT									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	100,00	100,00	100,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00	0,00	0,00
1	426,00	496,00	461,00	361,00	361,00	384,00	461,00	422,50	322,50	322,50
2	2.662,00	1.523,00	2.092,50	353,90	1.992,50	2.662,00	1.523,00	2.092,50	395,27	1.992,50
3	1.081,00	583,00	832,00	-60,24	732,00	1.132,00	906,00	1.019,00	-51,30	919,00
4	702,00	702,00	702,00	-15,63	602,00	861,00	861,00	861,00	-15,51	761,00
5	1.058,00	822,00	940,00	33,90	840,00	1.340,00	1.156,00	1.248,00	44,95	1.148,00
6	1.081,00	757,00	919,00	-2,23	819,00	999,00	999,00	999,00	-19,95	899,00

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 13 – Análise estatística da Concentração de Imazetapir no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	IMAZETAPIR - ONLY(mg/L)									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média 1	%Variação	%VarTot	N	R	Média 2	%Variação	%VarTot
C.O.	2.500,00	2.500,00	2.500,00	-	-	2.500,00	2.500,00	2.500,00	-	-
1	324,44	324,00	324,22	87,03	87,03	324,44	324,44	324,44	87,02	87,02
2	332,74	299,67	316,20	2,47	87,35	331,87	331,87	331,87	-2,29	86,73
3	305,20	305,20	305,20	3,48	87,79	326,33	212,26	269,29	18,85	89,23
4	314,82	314,82	314,82	-3,15	87,41	266,74	266,74	266,74	0,95	89,33
5	313,22	306,37	309,79	1,60	87,61	167,24	167,24	167,24	37,30	93,31
6	260,92	118,24	189,58	38,81	92,42	118,87	118,87	118,87	28,92	95,25

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 14 – Análise estatística da Carga de Imazetapir por Tratamento (batelada) no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	IMAZETAPIR - ONLY(mg de p.a./batelada)									
conc/Ozonio g/hora	1,0 g/hora					2,0 g/hora				
Amostra/Pontos	S	R	Média 1	%Variação	%VarTot	S	R	Média 2	%Variação	%VarTot
1	129,77	129,60	129,69	0,0	0,0	129,77	129,77	129,77	0,0	0,0
2	127,77	115,07	121,42	-6,4	-6,4	127,44	127,44	127,44	-1,8	-1,8
3	117,20	117,20	117,20	-3,5	-9,6	125,31	81,51	103,41	-18,9	-20,3
4	120,89	120,89	120,89	3,2	-6,8	102,43	102,43	102,43	-0,9	-21,1
5	115,89	113,36	114,62	-5,2	-11,6	61,88	61,88	61,88	-39,6	-52,3
6	55,11	24,97	40,04	-65,1	-69,1	25,11	25,11	25,11	-59,4	-80,7

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 15 – Análise estatística da Concentração de Imazapic no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	IMAZAPIC - ONLY(mg/L)									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média 1	%Variação	%VarTot	N	R	Média 2	%Variação	%VarTot
C.O.	833,33	833,33	833,33			833,33	833,33	833,33		
1	118,36	134,60	126,48	84,82	84,82	118,36	134,60	126,48	84,82	84,82
2	107,70	107,70	107,70	14,84	87,07	117,54	107,70	112,62	10,95	86,48
3	116,39	116,39	116,39	-8,06	86,03	86,40	119,50	102,95	8,58	87,64
4	119,83	119,83	119,83	-2,95	85,62	112,95	112,95	112,95	-9,71	86,44
5	125,73	132,61	129,17	-7,79	84,49	63,29	63,29	63,29	43,96	92,40
6	94,76	41,66	68,21	47,19	91,81	42,15	42,15	42,15	33,39	94,94

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 16 – Análise estatística da Carga de Imazapic por Tratamento (batelada) no efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	IMAZAPIC - ONLY(mg de p.a/batelada)									
conc/Ozonio g/hora	1,0 g/hora					2,0 g/hora				
Amostra/Pontos	S	R	Média 1	%Variação	%VarTot	S	R	Média 2	%Variação	%VarTot
1	47,34	53,84	50,59	0,0	0,0	47,34	53,84	50,59	0,0	0,0
2	41,36	41,36	41,36	-18,3	-18,3	45,13	41,36	43,24	-14,5	-14,5
3	44,69	44,69	44,69	8,1	-11,7	33,17	45,89	39,53	-8,6	-21,9
4	46,01	46,01	46,01	3,0	-9,0	43,37	43,37	43,37	9,7	-14,3
5	46,52	49,06	47,79	3,9	-5,5	23,42	23,42	23,42	-46,0	-53,7
6	20,01	8,79	14,40	-69,9	-71,5	8,90	8,90	8,90	-62,0	-82,4

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 17 – Análise estatística da Alcalinidade (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Alcalinidade mg/L CaCO ₃									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	54,00	54,00	54,00	0,00	0,00	54,00	54,00	54,00	0,00	0,00
1	23,60	23,10	23,35	-56,76	-56,76	26,30	26,30	26,30	-51,30	-51,30
2	24,20	25,20	24,70	5,78	-54,26	22,60	22,60	22,60	-14,07	-58,15
3	21,50	21,50	21,50	-12,96	-60,19	24,20	24,20	24,20	7,08	-55,19
4	22,60	22,60	22,60	5,12	-58,15	25,20	25,20	25,20	4,13	-53,33
5	21,50	21,00	21,25	-5,97	-60,65	18,90	18,90	18,90	-25,00	-65,00
6	21,00	20,50	20,75	-2,35	-61,57	16,80	16,80	16,80	-11,11	-68,89

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2.

TABELA AP C 18 – Análise estatística do Carbono Orgânico Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Carbono Orgânico Total mg/L									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	810,00	810,00	810,00	0,00	0,00	810,00	810,00	810,00	0,00	0,00
1	339,00	326,00	332,50	-58,95	-58,95	306,00	306,00	306,00	-62,22	-62,22
2	336,00	341,00	338,50	1,80	-58,21	361,00	361,00	361,00	17,97	-55,43
3	301,00	301,00	301,00	-11,08	-62,84	358,00	358,00	358,00	-0,83	-55,80
4	346,00	346,00	346,00	14,95	-57,28	342,00	342,00	342,00	-4,47	-57,78
5	335,00	336,00	335,50	-3,03	-58,58	188,00	188,00	188,00	-45,03	-76,79
6	269,00	282,00	275,50	-17,88	-65,99	144,00	144,00	144,00	-23,40	-82,22

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 19 – Análise estatística da Condutividade (em mS/cm) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Condutividade mS/cm									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	368,00	368,00	368,00	0,00	0,00	368,00	368,00	368,00	0,00	0,00
1	208,00	210,00	209,00	-43,21	-43,21	230,00	230,00	230,00	-37,50	-37,50
2	217,00	219,00	218,00	4,31	-40,76	226,00	226,00	226,00	-1,74	-38,59
3	217,00	217,00	217,00	-0,46	-41,03	223,00	223,00	223,00	-1,33	-39,40
4	223,00	223,00	223,00	2,76	-39,40	231,00	231,00	231,00	3,59	-37,23
5	227,00	225,00	226,00	1,35	-38,59	151,00	151,00	151,00	-34,63	-58,97
6	197,00	203,00	200,00	-11,50	-45,65	139,00	139,00	139,00	-7,95	-62,23

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 20 – Análise estatística da Cor (em mg/L Pt) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	COR mg/L Pt									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	193,00	193,00	193,00	0,00	0,00	193,00	193,00	193,00	0,00	0,00
1	192,00	179,00	185,50	-3,89	-3,89	180,00	180,00	180,00	-6,74	-6,74
2	185,00	192,00	188,50	1,62	-2,33	303,00	303,00	303,00	68,33	56,99
3	201,00	201,00	201,00	6,63	4,15	308,00	308,00	308,00	1,65	59,59
4	197,00	197,00	197,00	-1,99	2,07	284,00	284,00	284,00	-7,79	47,15
5	203,00	220,00	211,50	7,36	9,59	159,00	159,00	159,00	-44,01	-17,62
6	188,00	182,00	185,00	-12,53	-4,15	113,00	113,00	113,00	-28,93	-41,45

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 21 – Análise estatística da Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	DQO mg/L de O ₂									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	1.380,00	1.380,00	1.380,00	0,00	0,00	1.380,00	1.380,00	1.380,00	0,00	0,00
1	847,00	814,00	830,50	-39,82	-39,82	765,00	765,00	765,00	-44,57	-44,57
2	839,00	853,00	846,00	1,87	-38,70	903,00	903,00	903,00	18,04	-34,57
3	753,00	753,00	753,00	-10,99	-45,43	894,00	894,00	894,00	-1,00	-35,22
4	865,00	865,00	865,00	14,87	-37,32	854,00	854,00	854,00	-4,47	-38,12
5	837,00	840,00	838,50	-3,06	-39,24	470,00	470,00	470,00	-44,96	-65,94
6	672,00	705,00	688,50	-17,89	-50,11	360,00	360,00	360,00	-23,40	-73,91

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 22 – Análise estatística da Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Dureza Total - mg/L CaCO ₃									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	27,00	27,00	27,00	0,00	0,00	27,00	27,00	27,00	0,00	0,00
1	10,10	10,10	10,10	-62,59	-62,59	8,06	8,06	8,06	-70,15	-70,15
2	12,10	12,10	12,10	19,80	-55,19	10,10	10,10	10,10	25,31	-62,59
3	10,10	10,10	10,10	-16,53	-62,59	11,10	11,10	11,10	9,90	-58,89
4	11,10	11,10	11,10	9,90	-58,89	11,10	11,10	11,10	0,00	-58,89
5	13,10	11,10	12,10	9,01	-55,19	8,06	8,06	8,06	-27,39	-70,15
6	12,10	10,10	11,10	-8,26	-58,89	12,10	12,10	12,10	50,12	-55,19

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 23 – Análise estatística do pH do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	pH									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	4,25	4,25	4,25	0,00	0,00	4,25	4,25	4,25	0,00	0,00
1	5,95	6,01	5,98	40,71	40,71	6,04	6,04	6,04	42,12	42,12
2	6,11	6,01	6,06	1,34	42,59	6,16	6,16	6,16	1,99	44,94
3	6,09	6,09	6,09	0,50	43,29	6,10	6,10	6,10	-0,97	43,53
4	6,14	6,14	6,14	0,82	44,47	6,14	6,14	6,14	0,66	44,47
5	6,07	6,09	6,08	-0,98	43,06	6,23	6,23	6,23	1,47	46,59
6	6,17	6,04	6,11	0,41	43,65	6,39	6,39	6,39	2,57	50,35

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 24 – Análise estatística da Turbidez (em UNT) do efluente do Herbicida Only (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Turbidez - UNT									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	100,00	100,00	100,00	0,00	0,00	100,00	100,00	100,00	0,00	0,00
1	140,00	58,00	99,00	-1,00	-1,00	59,20	59,20	59,20	-40,80	-40,80
2	68,04	47,58	57,81	-41,61	-42,19	44,69	44,69	44,69	-24,51	-55,31
3	37,85	37,85	37,85	-34,53	-62,15	31,59	31,59	31,59	-29,31	-68,41
4	20,48	20,48	20,48	-45,89	-79,52	31,88	31,88	31,88	0,92	-68,12
5	46,25	49,92	48,09	134,79	-51,92	19,80	19,80	19,80	-37,89	-80,20
6	29,20	28,95	29,08	-39,53	-70,93	16,07	16,07	16,07	-18,84	-83,93

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 25 – Análise estatística da Concentração de Flufenoxuron no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	FLUFENOXORON - CASCADE(mg/L)									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	5.080,00	5.080,00	5.080,00	-	-	5.080,00	5.080,00	5.080,00	-	-
1	823,70	849,60	836,65	-83,53	83,53	1.202,00	836,65	1.019,33	79,93	79,93
2	573,30	646,90	610,10	-27,08	87,99	573,30	646,90	610,10	40,15	87,99
3	919,30	919,30	919,30	50,68	81,90	860,60	777,10	818,85	-34,22	83,88
4	781,70	781,70	781,70	-14,97	84,61	970,50	781,70	876,10	-6,99	82,75
5	780,60	803,60	792,10	1,33	84,41	793,20	735,40	764,30	12,76	84,95
6	894,50	854,80	874,65	10,42	82,78	710,30	710,30	710,30	7,07	86,02

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 26 – Análise estatística da Carga de Flufenoxuron por Tratamento (batelada) no efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	FLUFENOXORON - CASCADE(mg de p.a./batelada)									
conc/Ozonio g/hora	1,0 g/hora					2,0 g/hora				
Amostra/Pontos	S	R	Média	%Variação	%VarTot	S	R	Média	%Variação	%VarTot
1	329,48	339,84	334,66	0,0	0,0	480,80	334,66	407,73	0,0	0,0
2	220,15	248,41	234,28	-30,0	-30,0	220,15	248,41	234,28	-42,5	-42,5
3	353,01	353,01	353,01	50,7	5,5	330,47	298,41	314,44	34,2	-22,9
4	300,17	300,17	300,17	-15,0	-10,3	372,67	300,17	336,42	7,0	-17,5
5	288,82	297,33	293,08	-2,4	-12,4	293,48	272,10	282,79	-15,9	-30,6
6	188,92	180,53	184,73	-37,0	-44,8	150,02	150,02	150,02	-47,0	-63,2

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 27 – Análise estatística da Alcalinidade (em mg/L CaCO₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Alcalinidade mg/L CaCO ₃									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	258,00	258,00	258,00	0,00	0,00	258,00	258,00	258,00	0,00	0,00
1	132,00	158,00	145,00	-43,80	-43,80	0,50	0,50	0,50	-99,81	-99,81
2	139,00	132,00	135,50	-6,55	-47,48	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81
3	0,50	0,50	0,50	-99,63	-99,81	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81
4	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81
5	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81
6	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81	0,50	0,50	0,50	0,00	-99,81

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 28 – Análise estatística do Carbono Orgânico Total (em mg/L) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Carbono Orgânico Total mg/L									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	3.210,00	3.210,00	3.210,00	0,00	0,00	3.210,00	3.210,00	3.210,00	0,00	0,00
1	999,00	1.120,00	1.059,50	-66,99	-66,99	3.809,00	1.059,00	2.434,00	-24,17	-24,17
2	1.100,00	1.249,00	1.174,50	10,85	-63,41	1.100,00	1.249,00	1.174,50	-51,75	-63,41
3	1.733,00	1.733,00	1.733,00	47,55	-46,01	1.637,00	1.812,00	1.724,50	46,83	-46,28
4	1.480,00	1.480,00	1.480,00	-14,60	-53,89	1.476,00	1.476,00	1.476,00	-14,41	-54,02
5	1.452,00	1.579,00	1.515,50	2,40	-52,79	1.511,00	1.433,00	1.472,00	-0,27	-54,14
6	1.427,00	1.232,00	1.329,50	-12,27	-58,58	866,00	866,00	866,00	-41,17	-73,02

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 29 – Análise estatística da Condutividade (em mS/cm) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Condutividade mS/cm									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	290,00	290,00	290,00	0,00	0,00	290,00	290,00	290,00	0,00	0,00
1	117,00	110,00	113,50	-60,86	-60,86	194,00	113,50	153,75	-46,98	-46,98
2	92,20	101,00	96,60	-14,89	-66,69	92,20	101,00	96,60	-37,17	-66,69
3	332,00	332,00	332,00	243,69	14,48	132,00	131,00	131,50	36,13	-54,66
4	347,00	347,00	347,00	4,52	19,66	210,00	210,00	210,00	59,70	-27,59
5	498,00	486,00	492,00	41,79	69,66	214,00	215,00	214,50	2,14	-26,03
6	304,00	306,00	305,00	-38,01	5,17	217,00	217,00	217,00	1,17	-25,17

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 30 – Análise estatística da Cor (em mg/L Pt) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	COR mg/L Pt									
g de O ₃ /hora	1,0					2,0				
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	387,00	387,00	387,00	0,00	0,00	387,00	387,00	387,00	0,00	0,00
1	328,00	360,00	344,00	-11,11	-11,11	615,00	344,00	479,50	23,90	23,90
2	323,00	254,00	288,50	-16,13	-25,45	323,00	254,00	288,50	-39,83	-25,45
3	460,00	460,00	460,00	59,45	18,86	565,00	470,00	517,50	79,38	33,72
4	457,00	457,00	457,00	-0,65	18,09	420,00	420,00	420,00	-18,84	8,53
5	439,00	475,00	457,00	0,00	18,09	382,00	372,00	377,00	-10,24	-2,58
6	340,00	426,00	383,00	-16,19	-1,03	339,00	339,00	339,00	-10,08	-12,40

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 31 – Análise estatística da Demanda Química de Oxigênio (em mg/L de O₂) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	DQO mg/L de O ₂									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	6.785,00	6.785,00	6.785,00	0,00	0,00	6.785,00	6.785,00	6.785,00	0,00	0,00
1	2.499,00	2.801,00	2.650,00	-60,94	-60,94	2.650,00	2.650,00	2.650,00	-60,94	-60,94
2	2.749,00	3.123,00	2.936,00	10,79	-56,73	2.749,00	3.123,00	2.936,00	10,79	-56,73
3	4.333,00	4.333,00	4.333,00	47,58	-36,14	4.093,00	4.529,00	4.311,00	46,83	-36,46
4	3.700,00	3.700,00	3.700,00	-14,61	-45,47	3.689,00	3.689,00	3.689,00	-14,43	-45,63
5	3.631,00	3.948,00	3.789,50	2,42	-44,15	3.779,00	3.582,00	3.680,50	-0,23	-45,76
6	3.568,00	3.080,00	3.324,00	-12,28	-51,01	2.165,00	2.165,00	2.165,00	-41,18	-68,09

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 32 – Análise estatística da Dureza Total (em mg/L CaCO₃) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Dureza Total - mg/L CaCO ₃									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	25,00	25,00	25,00	0,00	0,00	25,00	25,00	25,00	0,00	0,00
1	9,07	10,10	9,59	-61,66	-61,66	10,10	9,59	9,84	-60,63	-60,63
2	14,10	11,10	12,60	31,46	-49,60	14,10	11,10	12,60	28,02	-49,60
3	18,10	18,10	18,10	43,65	-27,60	12,10	11,10	11,60	-7,94	-53,60
4	14,10	14,10	14,10	-22,10	-43,60	12,10	12,10	12,10	4,31	-51,60
5	23,20	16,10	19,65	39,36	-21,40	11,10	11,10	11,10	-8,26	-55,60
6	13,10	11,10	12,10	-38,42	-51,60	12,10	12,10	12,10	9,01	-51,60

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 33 – Análise estatística da pH do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	pH									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	4,15	4,15	4,15	0,00	0,00	4,15	4,15	4,15	0,00	0,00
1	6,11	5,98	6,05	45,66	45,66	3,41	6,05	4,73	13,92	13,92
2	5,84	5,90	5,87	-2,89	41,45	5,84	5,90	5,87	24,17	41,45
3	3,18	3,18	3,18	-45,83	-23,37	3,68	3,70	3,69	-37,14	-11,08
4	3,18	3,18	3,18	0,00	-23,37	3,41	3,41	3,41	-7,59	-17,83
5	3,01	3,03	3,02	-5,03	-27,23	3,45	3,39	3,42	0,29	-17,59
6	3,26	3,28	3,27	8,28	-21,20	3,41	3,41	3,41	-0,29	-17,83

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

TABELA AP C 34 – Análise estatística da Turbidez (em UNT) do efluente do Inseticida Cascade (em mg/L) nos diversos pontos de amostragem no sistema de descontaminação de aeronaves. Tratamentos oxidativos com 1,0 g de O₃/hora e 2,0 g de O₃/hora.

Produto	Turbidez - UNT									
	1,0					2,0				
g de O ₃ /hora										
Amostra/Pontos	N	R	Média	%Variação	%VarTot	N	R	Média	%Variação	%VarTot
C.O.	470,00	470,00	470,00	0,00	0,00	470,00	470,00	470,00	0,00	0,00
1	353,00	455,00	404,00	-14,04	-14,04	537,00	404,00	470,50	0,11	0,11
2	106,00	275,00	190,50	-52,85	-59,47	106,00	275,00	190,50	-59,51	-59,47
3	379,70	379,70	379,70	99,32	-19,21	380,10	630,00	505,05	165,12	7,46
4	304,00	304,00	304,00	-19,94	-35,32	409,30	409,30	409,30	-18,96	-12,91
5	757,00	248,80	502,90	65,43	7,00	419,00	391,00	405,00	-1,05	-13,83
6	384,20	266,00	325,10	-35,35	-30,83	307,00	307,00	307,00	-24,20	-34,68

Obs:N: Amostra Padrão; R: Amostra Repetida ; Média: Média das unidades amostrais N e R no tratamento; Média:Média das amostras N e R no tratamento ; % Variação.: Variação entre as unidades amostrais %VarTot: Variação entre as Médias 1 e Média 2

ANEXOS

ANEXO 1-Exemplo de Laudo Laboratorial das análises das amostras de efluente coletados na Fazenda Itaquerê e tratado com Ozonização com 10,0 g de O₃/hora, Mato Grosso, 2009.



Análises Químicas & Controle de Qualidade

Anunção & Anunção Ltda.
CNPJ: 02.319.491/0001-63

Análise de Solo, Água, Calcário, Adubo, Minério, Bebidas,
Bromatologia, Sal Mineral, Vinhaça, Ração e Combustível.

1 – DADOS DA AMOSTRA

Interessado: Eloi Brunetta e Outros	
Localidade: Fazenda Itaquerê	
Município: Novo São Joaquim – MT	
Natureza da Amostra: Água Residuária Agrícola	
Local da Coleta: E.T.E	
Data da Coleta: 27/05/09	Horário da Coleta: 13:00
Responsável Pela Coleta: Sr. Sergio Alex (Dep. de Meio Ambiente)	
Acompanhante: Sr. Kapivara	
Temp. Ar °C : 28,5°C	Temp. Água °C : 26,0°C
Chuvas nas últimas 24 horas: Não	
Data / Horário da Entrada no Laboratório: 09/06/2009 às 10:00 hs	
Laboratório : 1071 a 1073 / 2009	Protocolo: 1507/2009

1.1 – Identificação das Amostras

Amostra N.º:	Local da Coleta	Horário	Temperatura °C		Lab. N.º:
			Ar	Água	
01	E.T.E Pré tratamento - Bruto	13:00	29,0	27,0	1071/2009
02	E.T.E Pós tratamento – Ozônio / 3h	13:30	29,0	27,0	1072/2009
03	E.T.E Pós tratamento – Ozônio / 6h	17:00	29,0	27,0	1073/2009

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Ensaio	Unidade	Resultados			Metodologia
		Am. 01	Am. 02	Am. 03	
Thiametoxam	µg/L	1046	42	14	HPLC
Azoxistrobina	µg/L	1765	91	30	HPLC
Ciproconazol	µg/L	900	50	20	HPLC
Fipronil	µg/L	427	36	10	HPLC
Diaphentiuron	µg/L	205	10	4	HPLC
Tebuconazole	µg/L	564	29	16	HPLC
Nicosulfuron	µg/L	309	6	2	HPLC
Trifloxysulfuron Sodium	µg/L	425	22	5	HPLC
Imidacloprid	µg/L	2249	96	16	HPLC
O.S dimetilacetil fosforamidotoate	µg/L	164	4	0	HPLC
Acetamiprid	µg/L	1928	70	20	HPLC
Glifosato	µg/L	2154	56	11	HPLC

* Laboratório cadastrado na Secretaria Estadual do Meio Ambiente – SEMA – MT. Sob.N.º.: 306 / 2008

* Laboratório cadastrado no Conselho Regional de Química – CRQ – MT. Sob N.º.: 164 / 2008.

* Laboratório cadastrado na VISA - MT. Sob N.º.: 5779

Metodologia Analítica → Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21ª ed

Este laudo tem significado restrito à amostra analisada.

Amostra coletada pelo interessado.

Jadir Leão Pereira de Silva
Químico Responsável
CRQ. 16102336

Maquon B. O. D'Anunção
Cuiabá - MT, 24 de Junho de 2009.
Eng. Sanitarista
CRQ. 1630024 / CRFA 1201948/20

Escritório: Avenida Fernando Corrêa da Costa nº 4.187 - Coxipó - CEP 78080-400 - Fone/Fax: (65) 3661-1193/3661-9206 - Cuiabá - Mato Gros
Laboratório: Rua Tremembé, nº 151 - Copphema - CEP 78085-190 - Fone/Fax: (65) 3661-7796 - Cuiabá - Mato Gros
www.analificam.com.br

ANEXO 2 – Exemplo de Laudo Laboratorial das análises das amostras de efluente coletados na Fazenda Itaquerê e tratado com Ozonização com 10,0 g de O₃/hora, Mato Grosso, 2009.



Análises Químicas & Controle de Qualidade

Anunciação & Anunciação Ltda.
CNPJ: 02.319.491/0001-63

Análises Químicas & Controle de Qualidade

Análise de Solo, Água, Calcário, Adubo, Minério, Bebidas,
Bromatologia, Sal Mineral, Vinhaça, Ração e Combustível.

I – DADOS DA AMOSTRA

Interessado: José Maria Bortoli e Outros.	
Localidade: BR 364 – Km 119 + 14 Km á esquerda – Faz. Bahia – Zona Rural	
Município: Pedra Preta – MT	
Natureza da Amostra: Calda de agroquímico 0,1% (Am. 01)	
Local da Coleta: Estação de Tratamento	
Data da Coleta: 03/07/09	Horário da Coleta: 10:30
Responsável Pela Coleta: 03/07/09	
Acompanhante: N.I	
Temp. Ar °C : 30,5°C	Temp. Água °C : 30,2°C
Chuvvas nas últimas 24 horas: Não	
Data / Horário da Entrada no Laboratório: 04/07/09 às 09:00	
Laboratório : 1225 á 1226/2009	Protocolo: 1845/2009

1.1 – Identificação das Amostras

Amostra N°.:	Local da Coleta	Horário	Temperatura °C		Lab. N°.:
			Ar	Água	
01	Pré Ozonização – ETE	10:00	30,5	29,7	1225/2009
02	Pós Ozonização – ETE	10:15	30,6	29,4	1226/2009

CERTIFICADO DE ANÁLISES

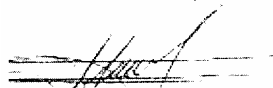
Ensaio	Unidade	Resultados		Metodologia
		Am. 01	Am. 02	
Roundup wg (720g/kg Glifosate)	µg/L	72	0,6	HPLC
DMA (806g/l 2,4-D)	µg/L	81	0,5	HPLC
Cipermetrina Nortox (250g/l cipermetrina)	µg/L	25	0,4	HPLC
Glicerina (adjuvante)	µg/L	100	1,0	HPLC

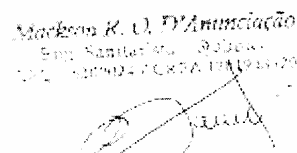
- * Laboratório cadastrado na Secretaria Estadual do Meio Ambiente – SEMA – MT. Sob.N°.: 306 / 2008
- * Laboratório cadastrado no Conselho Regional de Química – CRQ – MT. Sob N°.: 164 / 2008.
- * Laboratório cadastrado na VISA - MT. Sob N°.: 5779

Metodologia Analítica → Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21ª ed

Este laudo tem significado restrito á amostra analisada.
Amostra coletada pelo interessado.

Cuiabá – MT; 13 de Julho de 2009.


Márcia R. U. Anunciação
Eng. Sanitária - Cuiabá - MT
C.R.Q. 151.102/09


Márcia R. U. Anunciação
Eng. Sanitária - Cuiabá - MT
C.R.Q. 151.102/09