

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO

GABRIELA BORGES SOARES

**CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS ALIADA AO USO DE
ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA ADSORÇÃO DE HERBICIDAS**

Porto Alegre

2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
ALIADA AO USO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA
ADSORÇÃO DE HERBICIDAS**

GABRIELA BORGES SOARES

QUÍMICA INDUSTRIAL

Me. ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre
Março, 2019**



**CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS ALIADA AO USO DE ÓXIDO DE GRAFENO
REDUZIDO PARA ADSORÇÃO DE HERBICIDAS**

GABRIELA BORGES SOARES

QUÍMICA INDUSTRIAL

Me. ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. NARA REGINA DE SOUZA BASSO

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. CÁSSIO STEIN MOURA

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto Mapeamento em Subsuperfície do Aquífero Guarani

**Porto Alegre
Março, 2019**

Ficha Catalográfica

S676c Soares, Gabriela Borges

Caracterização hidroquímica de águas subterrâneas aliada ao uso de óxido de grafeno reduzido para adsorção de herbicidas / Gabriela Borges Soares . – 2019.

150 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso.

Co-orientador: Prof. Dr. Cassio Stein Moura.

1. água subterrânea. 2. herbicidas. 3. adsorção. 4. óxido de grafeno reduzido. I. Basso, Nara Regina de Souza. II. Moura, Cassio Stein. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363

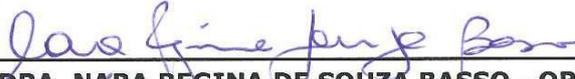


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO HIDROQUÍMICA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS ALIADA AO USO DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO PARA ADSORÇÃO DE HERBICIDAS

CANDIDATA: GABRIELA BORGES SOARES

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA



DR. CÁSSIO STEIN MOURA - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DRA. ANDREA MOURA BERNARDES - DA ESCOLA DE ENGENHARIA - UFRGS



DRA. GUENDALINA TURCATO OLIVEIRA - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ZOOLOGIA - PUCRS



DRA. JEANE ESTELA AYRES DE LIMA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

*“A água de boa qualidade é como
a saúde ou a liberdade: só tem
valor quando acaba.”
(João Guimarães Rosa)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, meu pai, minha irmã e meu namorado, por sempre me incentivarem, por apostarem e por confiarem demais em mim e em minhas escolhas.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88887.091736/2014-01.

À prof. Dra. Nara Regina Basso pela confiança, ajuda e incentivo.

Ao prof. Dr. Cássio Stein Moura pelo auxílio desde o início do projeto e pela elaboração do projeto.

Ao geólogo Maiquel Lunkes e à CORSAN pelas amostragens das águas. Às Prefeituras Municipais e à EMATER local de cada cidade estudada no projeto. Aos proprietários dos poços nos quais foram feitas as coletas.

À Dra. Heldiane pela sua experiência, alta dedicação e essencial ajuda. À Dra. Raiane pelo estímulo e imensa ajuda. À Giovanna, pela amizade e parceria em todas as etapas do trabalho. Aos colegas e amigos Daniela, Vanessa, Juliane, Julio, Adolpho e toda equipe do GIGA que foram essenciais no desempenho em conjunto do projeto. À Thuany pela elaboração do material. Ao Roberto pelas ajuda no laboratório.

Ao professor Dr. Marçal Pires por disponibilizar o laboratório e o equipamento em inúmeras análises.

Ao IPR, por ceder o espaço físico ao projeto. Ao professor Dr. João Marcelo Ketzer. Ao prof. Dr. Roberto Heemann pela parceria no início do projeto. Aos funcionários do laboratório LAG, Letícia Moser e Eduardo por disponibilizar seu tempo na execução das análises. À Letícia Marconatto por todos os auxílios. À Eduarda. Ao Dr. Tiago Siqueira, ao Dr. Luiz Frederico Rodrigues, ao e Prof. Dr. Rogério Lourega e à Prof^a. Clarissa Lobato.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE QUADROS.....	16
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
RESUMO	18
ABSTRACT.....	19
1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Considerações gerais	20
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos Específicos	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. Breve relato geológico do Rio Grande do Sul	25
3.2. Águas subterrâneas	28
3.2.1. O Sistema Aquífero Guarani.....	29
3.3. Qualidade das águas subterrâneas e ocupação do solo no RS	33
3.3.1. Herbicidas glifosato, ácido 2,4-diclorofenoxiacético e imazetapir	37
3.4. Óxido de grafeno reduzido	45
3.4.1. Processos de adsorção para descontaminação de águas contendo herbicidas.....	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1. Coletas das águas subterrâneas	54
4.2. Análises das águas subterrâneas.....	69
4.2.1. Análises de ânions e cátions por cromatografia iônica	69
4.2.2. Análises de metais por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado.....	70

4.2.3. Determinação da dureza e da alcalinidade das amostras	70
4.2.4. Análise de herbicidas presentes nas águas subterrâneas.....	71
4.3. Remoção dos herbicidas 2,4-D, imazetapir e glifosato de águas a partir do uso de óxido de grafeno reduzido	74
4.3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido	74
4.3.2. Experimentos de adsorção	74
4.3.3. Caracterização.....	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
5.1. Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras.....	78
5.1.1. Ânions e cátions analisados nas águas.....	82
5.1.2. Metais analisados nas amostras.....	97
5.1.3. Dureza e alcalinidade das amostras.....	113
5.1.4. Herbicidas analisados nas amostras	117
5.2. Resultados dos testes de adsorção dos herbicidas 2,4-D e imazetapir de águas a partir do uso de óxido de grafeno reduzido	120
5.2.1. Experimentos de adsorção	120
5.2.2. Morfologia	122
5.2.3. Espectroscopia Ultravioleta-visível	123
5.2.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	124
6. CONCLUSÕES	128
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	132
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Limites entre as províncias geológicas que constituem o estado do Rio Grande do Sul (Porcher e Lopes, 2000 apud Viero & da Silva, 2010). ...	26
Figura 3.2. Domínios geomorfológicos propostos para o Rio Grande do Sul (Viero & da Silva, 2010).	27
Figura 3.3. Mapa de Localização das secções utilizadas na compartimentação do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Rio Grande do Sul (Machado, 2005).	31
Figura 3.4. Valor Bruto da Produção Agropecuária no Rio Grande do Sul (adaptado de MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2018).	35
Figura 3.5. Área plantada e produção física – principais culturas agrícolas do RS (Feix et al., 2017).	35
Figura 3.6. Avanço da área plantada e da produção de grãos no Rio Grande do Sul entre os anos de 1976 e 2017 (Feix et al., 2017).....	36
Figura 3.7. Vendas de agrotóxicos e afins no Rio Grande do Sul no período de 2000 a 2017 (Ibama, 2017).....	37
Figura 3.8. Fórmula estrutural do herbicida glifosato (ANVISA, 2016).....	38
Figura 3.9. Fórmula estrutural do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Leal, 2013).	42
Figura 3.10. Fórmula estrutural do herbicida imazetapir (ANVISA, 2016).	44
Figura 3.11. Estrutura do grafite (adaptada de Dervin et al., 2016).	46
Figura 3.12. Esquema da rota química para a redução do grafite a óxido de grafeno reduzido (adaptada de Ke e Wang, 2016).	47
Figura 3.13. Principais modelos estruturais para o OG (adaptada de Dreyer et al., 2014).	48
Figura 4.1. Apresentação dos municípios estudados.	55
Figura 4.2. Localização dos poços amostrados no município de Santa Cruz do Sul.	56

Figura 4.3. Localização dos poços amostrados em municípios da Região da Quarta Colônia de Imigração Italiana: Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno e Nova Palma.	57
Figura 4.4. Localização dos poços amostrados no município de Alegrete.	58
Figura 4.5. Cultivo de arroz.	59
Figura 4.6. Cultivo de fumo (Foto da autora).	59
Figura 4.7. Cultivo de milho (Foto da autora).	59
Figura 4.8. Cultivo de soja (Foto da autora).	60
Figura 4.9. Criação de gado (Foto da autora).	60
Figura 4.10. Campo de pastagem (Foto da autora).	61
Figura 4.11. Cultivo de hortifrúti (Foto da autora).	61
Figura 4.12. Coleta de água direta do poço (Foto da autora).	62
Figura 4.13. (a) Sistema de vácuo. Cartuchos C18 (contendo sílica) para a etapa de microextração dos herbicidas. (b) Processo de secagem em fluxo de ar comprimido.	72
Figura 4.14. Esquema dos testes de remoção de contaminantes orgânicos usando OGR.	75
Figura 4.15. Amostras de águas fortificadas com os herbicidas em contato com o OGR, sob agitação.	76
Figura 5.1. Concentrações de fluoreto presentes nas amostras.	84
Figura 5.2. Concentrações de cloreto presentes nas amostras.	85
Figura 5.3. Concentrações de sulfato presentes nas amostras.	87
Figura 5.4. Concentrações de sódio presentes nas amostras.	88
Figura 5.5. Concentrações de nitrato presentes nas amostras.	91
Figura 5.6. Concentrações de fosfato presentes nas amostras.	92
Figura 5.7. Concentrações de potássio presentes nas amostras.	94

Figura 5.8. Concentrações de magnésio presentes nas amostras.	95
Figura 5.9. Concentrações de cálcio presentes nas amostras.....	96
Figura 5.10. Concentrações de alumínio presentes nas amostras.	98
Figura 5.11. Concentrações de bário presentes nas amostras.....	100
Figura 5.12. Concentrações de cádmio presentes nas amostras.	101
Figura 5.13. Concentrações de cobre presentes nas amostras.....	103
Figura 5.14. Concentrações de cromo presentes nas amostras.....	104
Figura 5.15. Concentrações de ferro presentes nas amostras.	106
Figura 5.16. Concentrações de níquel presentes nas amostras.	107
Figura 5.17. Concentrações de zinco presentes nas amostras.	110
Figura 5.18. Concentrações de arsênio presentes nas amostras.	111
Figura 5.19. Concentrações de selênio presentes nas amostras.	112
Figura 5.20. Mapa de domínios e subdomínios hidrogeológicos do Brasil (CPRM, 2007).	113
Figura 5.21. Dureza total das águas expressas em mg L^{-1} de CaCO_3	115
Figura 5.22. Alcalinidade total das águas expressas em mg L^{-1} de CaCO_3	116
Figura 5.23. Resumo das amostras que apresentaram um ou mais parâmetros com concentrações acima dos valores máximos permitidos pela Portaria de Consolidação N° 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008.	119
Figura 5.24. Percentual de remoção dos herbicidas imazetapir e 2,4-D.....	121
Figura 5.25. Micrografias de MEV-FEG dos materiais adsorventes: (a) OGR puro _ antes do contato com os herbicidas, (b) 18OGR_C, (c) 18OGR_D, (d) 21OGR_C, e (e) 21OGR_D.	123
Figura 5.26. Espectro de UV-Vis das soluções aquosas antes (primeiro espectro) e após o processo de filtragem dos materiais adsorventes (segundo espectro).	124

Figura 5.27. a) Espectro de FTIR dos herbicidas 2,4-D e imazetapir. b) Espectro de FTIR das amostras de OGR antes e após o contato com os herbicidas 2,4-D e imazetapir. 127

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Descrição dos parâmetros experimentais dos processos de adsorção.	76
Tabela 5.1. Valores de parâmetros medidos <i>in situ</i> na primeira amostragem de cada município.....	80
Tabela 5.2. Presença de herbicidas nas amostras.	118

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 Dados relacionados aos poços amostrados.	63
Quadro 4.2 Parâmetros instrumentais utilizados no equipamento ICP- OES.	70
Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais na análise de agrotóxicos por HPLC DAD...	73

LISTA DE SÍMBOLOS

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
ANA	Agência Nacional de Águas	
CE	Condutividade elétrica	
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente	
CPRM	Serviço Geológico do Brasil	
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	
pH	potencial hidrogeniônico	
ppm	parte por milhão	
ppb	parte por bilhão	
PVDF	fluoreto de polivinilideno hidrofóbico	
OD	oxigênio dissolvido	
OG	óxido de grafeno	
OGR	óxido de grafeno reduzido	
RIMAS	Rede Integrada de Monitoramento de Águas Subterrâneas	
RPM	rotações por minuto	
SAG	Sistema Aquífero Guarani	
SIAGAS	Sistema de informações de águas subterrâneas	
STD	Sólidos totais dissolvidos	mg/L
VMP	Valor Máximo Permitido	

RESUMO

SOARES, Gabriela Borges. **Caracterização hidroquímica de águas subterrâneas aliada ao uso de óxido de grafeno reduzido para adsorção de herbicidas.** Porto Alegre. 2019. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Estudos sobre águas subterrâneas estão se tornando mais frequentes, visto que a escassez de água potável vem aumentando. O corrente estudo tem como propósito analisar parâmetros físico-químicos de águas subterrâneas, investigar presença dos herbicidas glifosato, imazetapir e Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (também conhecido como 2,4-D), além de avaliar a eficiência do uso de óxido de grafeno reduzido (OGR) na remoção desses herbicidas de águas contaminadas. Foram caracterizadas águas subterrâneas dos municípios de Alegrete, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno, Nova Palma e Santa Cruz do Sul - RS. Foram realizados ensaios de adsorção dos herbicidas em águas contaminadas usando OGR. Ao considerar os resultados dos ensaios de adsorção, pode-se afirmar que o OGR foi eficiente na adsorção simultânea dos herbicidas imazetapir e 2,4-D, atingindo valores de 93 % e 99 % de remoção, respectivamente. No total, foram coletadas e analisadas 58 amostras de poços em duplicada, em épocas diferentes do ano. Serviram de limites de referência os valores máximos permitidos (VMP) pela Portaria de Consolidação nº 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008. Um poço apresentou elevada concentração de glifosato. Foram encontradas concentrações acima do VMP para fluoreto em onze poços. Um poço ultrapassou o VMP para nitrato. Quatro poços apresentaram concentrações acima do VMP para sódio. Para o arsênio foram encontradas concentrações acima do VMP em quatro poços, para o selênio três poços obtiveram concentrações acima do VMP. A maioria das amostras, 42 poços, apresentaram todos os parâmetros químicos dentro do VMP. Por conseguinte, 16 poços apresentaram um ou mais parâmetros acima do VMP, indicando a necessidade de maior atenção no quesito hidroquímico para o consumo humano.

Palavras-Chaves: água subterrânea, herbicidas, adsorção, óxido de grafeno reduzido.

ABSTRACT

SOARES, Gabriela Borges. **Hydrochemical characterization of groundwater combined with the use of reduced graphene oxide for adsorption of herbicides.** Porto Alegre. 2019. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL

Studies of groundwater are becoming more frequent as drinking water shortages are increasing. The current study aims to analyze groundwater physicochemical parameters, to investigate the presence of herbicides glyphosate, imazethapyr and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (also known as 2,4-D), besides evaluating the efficiency of the use of reduced graphene oxide (rGO) in the removal of these herbicides from water. Groundwater of Alegrete, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno, Nova Palma and Santa Cruz do Sul - RS municipalities were characterized. Adsorption tests of the herbicides were carried out in water using rGO. When considering the adsorption test results, it can be stated that the rGO was efficient in the simultaneous adsorption of the herbicides imazetapir and 2,4-D, reaching values of 93% and 99% of removal, respectively. Overall, 58 well samples were collected and analyzed in duplicate at different times of the year. The maximum residue levels (MRL) were used as reference limits by the Consolidation Ordinance No. 005/2017 and the CONAMA Resolution 396/2008. One well had a high concentration of glyphosate. Concentrations above the MRL for fluoride were found in eleven wells. One well surpassed MRL for nitrate. Four wells had concentrations above the MRL for sodium. For the arsenic concentrations above the MRL were found in four wells, for the selenium three wells had concentrations above the MRL. Most samples, 42 wells, presented all the chemical parameters within the MRL. Therefore, 16 wells had one or more parameters above MRL, indicating the need for greater attention in the hydrochemical aspect for human consumption.

Key-words: underground water, herbicides, adsorption, reduced graphene oxide.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

A água é um recurso natural indispensável para a manutenção da vida no planeta. É incontestável a importância dos recursos naturais para a sobrevivência humana, sobretudo, dos recursos hídricos. A água é primordial para o abastecimento público, para atividades sociais, econômicas e ambientais, para o fornecimento de energia hidráulica, para o uso em indústrias, na irrigação de lavouras e na dessedentação de animais. Porém, o valor que a população tem dado a este recurso tem sido pequeno. Seu uso na forma indiscriminada pode causar problemas graves e iminentes à sociedade. O Brasil é um país que apresenta elevada disponibilidade hídrica *per capita*. A Agência Nacional de Águas (ANA), 2017, aponta que em nosso país há uma distribuição desigual dos recursos hídricos, visto que 80 % da disponibilidade hídrica concentra-se na região menos povoada, a Região Hidrográfica Amazônica. Enquanto isso, nas regiões mais povoadas tem-se como pontos negativos a baixa disponibilidade hídrica, como no Nordeste; a alta demanda de água para irrigação, como na Região Sul; e ainda a alta demanda aliada à grande quantidade de carga iônica lançada nos rios, o que compromete a qualidade das águas na região Sul e Sudeste (Portugal, 2015). Existem regiões pelo mundo ou mesmo dentro de nosso País, onde não é possível abastecer a população com águas superficiais (de rios, de lagos, etc.) por motivos de escassez, de poluição ou de superexploração. Por conseguinte, as águas subterrâneas tenderão a ser cada vez mais estudadas (Faria, 2014).

Segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, problemas relacionados à disponibilidade de água potável atingem cerca de um terço da população mundial (Faria, 2014). As águas subterrâneas são muito importantes para a sociedade, uma vez que há estimativas de que metade do suprimento de água potável no mundo seja através de águas subterrâneas. Além disso, 40 % da água

utilizada em indústrias e 20 % da água que se utiliza para a irrigação na agricultura também são de origem subterrânea (UNESCO/WWAP, 2003). O Estado do Rio Grande do Sul conta com uma significativa parcela de um dos maiores aquíferos do mundo, o Sistema Aquífero Guarani (SAG), que, na sua totalidade, possui um volume aproximado de 30 bilhões de km³ (UNESCO/WWAP, 2003).

O conhecimento sobre águas subterrâneas é considerado muito inferior ao conhecimento que se tem sobre as águas superficiais. Quando se trata de águas subterrâneas há defasagem sobre dados como qualidade, quantidade e características dessas águas (Faria, 2014). Para salientar a falta de conhecimento das águas subterrâneas no Brasil podemos observar suas redes de monitoramento. O Estado pioneiro em acompanhamento da água subterrânea foi São Paulo, pois desde os anos 1990 vem construindo sua rede de monitoramento e atualmente possui cerca de 180 poços e monitora semestralmente 40 parâmetros físicos, químicos e biológicos. No Nordeste, o Estado do Rio Grande do Norte começou esse monitoramento em 2010 e possui menos de cem poços monitorados. Apenas em 2013 a Capital do país começou seu monitoramento, com 42 poços, monitorando sempre um poço raso (até 30 m) ao lado de um poço profundo (até 150 m). No estado de Minas Gerais, desde 2004 há o monitoramento com 74 parâmetros, prevendo a instalação de 40 pontos de monitoramento. Ademais, tem 5 pontos de monitoramento no Sistema Aquífero Guarani desde 2008. Para o Estado do Rio Grande do Sul a Agência Nacional de Águas não cita se há monitoramento de poços de águas subterrâneas. Porém, o Estado contém parte dos 41 poços de monitoramento do Sistema Aquífero Guarani, que o Serviço Geológico do Brasil (CPRM) monitora no país (ANA, 2017).

No Brasil contabiliza-se que a vazão disponível de água subterrânea seja de aproximadamente 14.650 m³/s. A produtividade dos aquíferos não é uniforme, há regiões de escassez, bem como regiões com abundâncias. Na maioria das vezes para se alcançar um mesmo aquífero as perfurações precisam ser realizadas em diferentes profundidades, dependendo da localização e da topografia do local (ANA, 2017).

Inúmeros fatores influenciam na qualidade da água subterrânea: a geologia, o escoamento superficial, a cobertura vegetal, o regime de chuva e os fatores antrópicos, tais como manejo do solo e descargas de efluentes (ANA, 2017). As águas podem ser avaliadas através de parâmetros físico-químicos e biológicos. No nosso país, os níveis e concentrações de vários indicadores na água são usados como referência para o enquadramento da qualidade da água (Portaria de Consolidação Nº 005/2017 e a Resolução CONAMA 396/2008).

Conforme a Organização das Nações Unidas, o maior volume de água consumido no mundo é destinado à agropecuária (70 %), à indústria, incluindo o setor energético (19 %), e ao uso domiciliar (10 %) (UN-Water, 2016; ANA, 2017). Desde os anos 1960 foi apontada uma taxa média anual superior a 4 % no crescimento de áreas irrigadas no nosso país. O Brasil está entre os dez países com a maior área equipada para irrigação do mundo. Além disso, é considerada uma irrigação inferior ao potencial estimado, visto que sua disponibilidade hídrica é alta, principalmente comparada a outros países. Em 2015, estimou-se que o Brasil alcançou a marca de 6,95 milhões de hectares irrigados. No Rio grande do Sul a produção de arroz passou a ser irrigada no início do século XX. As principais culturas irrigadas no Brasil são a cana-de-açúcar (20 %), o arroz (25 %) e outros, como soja, milho, feijão, café e cítricos (55 %). O consumo de água ocorre predominantemente em área rural, não só na agricultura, mas também na pecuária, pelo abastecimento animal na dessedentação, criação e manutenção dos ambientes destinados aos animais (ANA, 2017).

O Estado do Rio Grande do Sul é conhecido nacionalmente pela produção de fumo, arroz, maçã, uva, trigo e soja. Além disso, é destaque na pecuária pela criação de suínos, frangos e pela produção leiteira. O Estado colabora com cerca de 10 % do Valor Adicionado Bruto (VAB) da agropecuária nacional (Fundação de Economia e Estatística, 2015). A alta produtividade agropecuária está fortemente ligada ao uso extensivo de fertilizantes minerais, excrementos animais, agrotóxicos e corretivos de pH. Assim, milhares de toneladas de agentes contaminantes são utilizadas nos solos anualmente e têm grande potencialidade de atingir as águas subterrâneas (Viero & da Silva, 2010).

Há uma grande carência de conhecimentos da qualidade das águas subterrâneas aliada a um alto potencial de poluição dessas águas em áreas rurais, visto que muitos poços estão dispostos muito perto de cultivos agrícolas ou até mesmo de galinheiros e pocilgas. Nas missões de campo realizadas durante este trabalho, verificou-se que a maioria das pessoas nunca havia tomado conhecimento de análises realizadas em seu poço, mesmo em residências onde o poço é a única fonte de abastecimento hídrico há décadas, como ocorre na maioria dos casos. Sendo assim, um dos propósitos deste trabalho é a caracterização das águas subterrâneas dos municípios de Alegrete, Santa Cruz do Sul, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno e Nova Palma (esses quatro últimos fazem parte da Região da Quarta Colônia de Imigração Italiana). A escolha desses municípios como alvo de estudo deu-se pelo fato de localizarem-se na zona de recarga meridional do SAG. As caracterizações das águas amostradas são baseadas em presença de cátions, ânions, metais, alcalinidade, dureza da água, pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e presença de herbicidas. Uma vez que tanto os dejetos dos animais como os herbicidas aplicados nas plantações têm grande potencial de atingirem a água subterrânea, é importante analisar as possíveis contaminações das águas subterrâneas das áreas rurais desses municípios, visto que a maioria deles está situada em uma área de afloramento do Sistema Aquífero Guarani.

Ademais, os municípios amostrados estão situados nas regiões da Depressão Central do Rio Grande do Sul e no Planalto de Uruguiana e possuem diversas culturas agrícolas, das quais predominam as culturas de arroz irrigado, fumo, soja e milho. Conforme levantamento de dados de pesquisas existentes na literatura traçou-se uma lista de agrotóxicos passíveis de estarem presentes em águas subterrâneas dessas regiões do Estado, como o glifosato, 2,4-D (Ácido 2,4-diclorofenoxiacético), Fipronil, Clomazine, imazetapir, dentre outros (CEVS/SES, 2010). Neste segmento, o escopo do trabalho foi verificar a eficiência do óxido de grafeno reduzido (OGR) na remoção de três herbicidas de águas. Foram escolhidos os herbicidas glifosato e 2,4-D por serem os dois herbicidas mais comercializados no Brasil (IBAMA 2017) e, escolhido o imazetapir por ser o herbicida mais utilizado em cultivos de arroz (CEVS/SES, 2010).

2. OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo a caracterização de águas subterrâneas dos municípios Santa Cruz do Sul, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno, Nova Palma, e Alegrete no Estado do Rio Grande do Sul. Conjuntamente, tem-se como propósito investigar a aplicação de óxido de grafeno reduzido (OGR) na remoção de herbicidas orgânicos de águas.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar parâmetros físico-químicos como temperatura, oxigênio dissolvido, pH, salinidade e condutividade elétrica;
- Quantificar os metais: alumínio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, níquel, manganês, zinco, arsênio e selênio;
- Quantificar íons: fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio;
- Investigar a presença de três herbicidas utilizados na região: glifosato, 2,4-D e imazetapir em águas subterrâneas;
- Avaliar a eficiência do OGR na remoção de herbicidas orgânicos de águas;
- Propósito social, comprometendo em entregar à comunidade relatórios com resultados da qualidade das águas subterrâneas analisadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Breve relato geológico do Rio Grande do Sul

No estado do Rio Grande do Sul estão presentes rochas com idades entre 2,5 a 1,6 bilhões de anos, que são as mais antigas, da era Paleoproterozoica e rochas com idades entre 1,0 a 542 milhões de anos, que estão distribuídas por toda a região central e oriental do Estado do Rio Grande do Sul, que pertencem à era Neoproterozoica. O Rio Grande do Sul é constituído por três províncias geológicas, ilustradas na Figura 3.1:

- Província Mantiqueira, que apresenta rochas cristalinas representadas por um conjunto de rochas graníticas, gnaisses de várias composições, rochas metamórficas e associações de sedimentos e rochas vulcânicas antigas;

- Província Costeira, representada por sedimentos finos cenozoicos;

- Província do Paraná, que envolve as formações sedimentares depositadas desde o Permiano até o Jurássico. Recobrem as litologias da Província Mantiqueira sobrepostas e/ou intrudidas por rochas relacionadas ao Magmatismo Serra Geral, de idade cretácica, que compõem a Serra Gaúcha, ou os Campos de Cima da Serra (Tomazzeli et al., 2007 apud. Viero & da Silva, 2010).

Os municípios de Santa Cruz do Sul, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno, Nova Palma e Alegrete estão dispostos na província do Paraná (exibida na figura 3.1) (Viero e Silva, 2010).

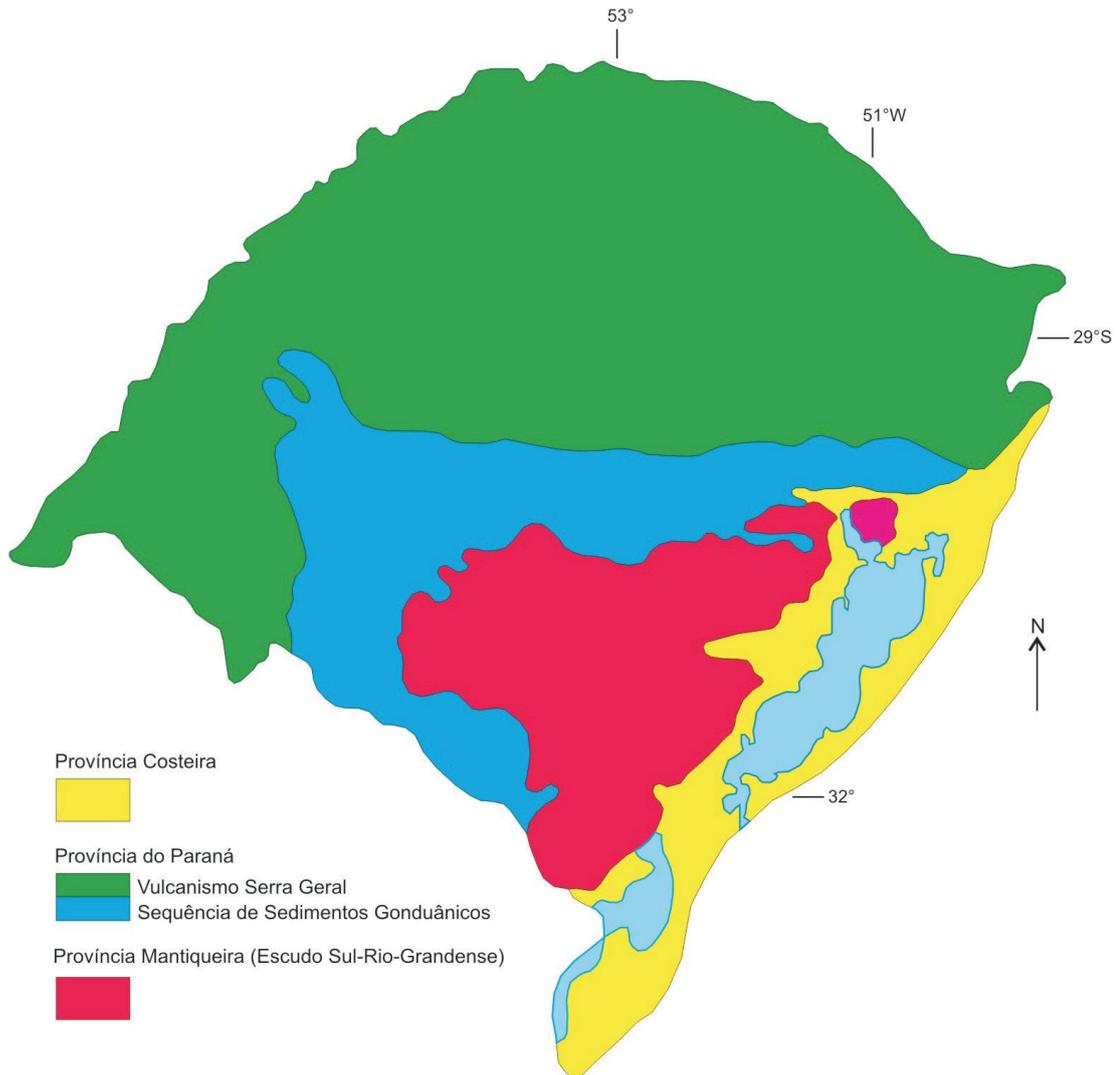


Figura 3.1. Limites entre as províncias geológicas que constituem o estado do Rio Grande do Sul (Porcher e Lopes, 2000 apud Viero & da Silva, 2010).

A Depressão Central Gaúcha (Figura 3.2) é representada por colinas de baixa amplitude topográfica (variam entre 20 e 50 m), capaz de estender um relevo de colinas amplas e suaves ou um relevo de colinas baixas, também chamadas de coxilhas. O domínio da Depressão Central pode ser dividido em duas unidades, a Depressão do Rio Jacuí e a Depressão do Rio Ibicuí. Os municípios de Santa Cruz do Sul, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno e Nova Palma estão situados na Depressão do Rio Jacuí. Nesta unidade as litologias principais são o arenito, folhelhos, siltitos e argilitos das formações Rio Bonito, Palermo, Irati e Rio do Rasto (de idade permiana) e os arenitos e conglomerados das formações Piramboia e Sanga do Cabral (de idade triássica). Ao norte, a Depressão do Jacuí é cercada

pelos relevos da Escarpa Serra Geral. Ao sul, é cercada pelo Planalto Sul-Rio-Grandense (CPRM, 2006; MAACK, 1947: apud Viero & da Silva, 2010).

Já o município de Alegrete está localizado no Planalto de Uruguiana (chamado também de Planalto da Campanha Gaúcha), no sudeste do Estado, como pode ser visto na Figura 3.2. Esse domínio é formado por basaltos e andesitos (rocha vulcânica cujo nome é oriundo dos Andes) da Fácies Alegrete da Formação Serra Geral (de idade jurôcretácica). Nos fundos de vales mais encaixados, afloram basaltos da Fácies Gramado e arenitos de origem eólica da Formação Botucatu (CPRM, 2006 apud Viero & da Silva, 2010).

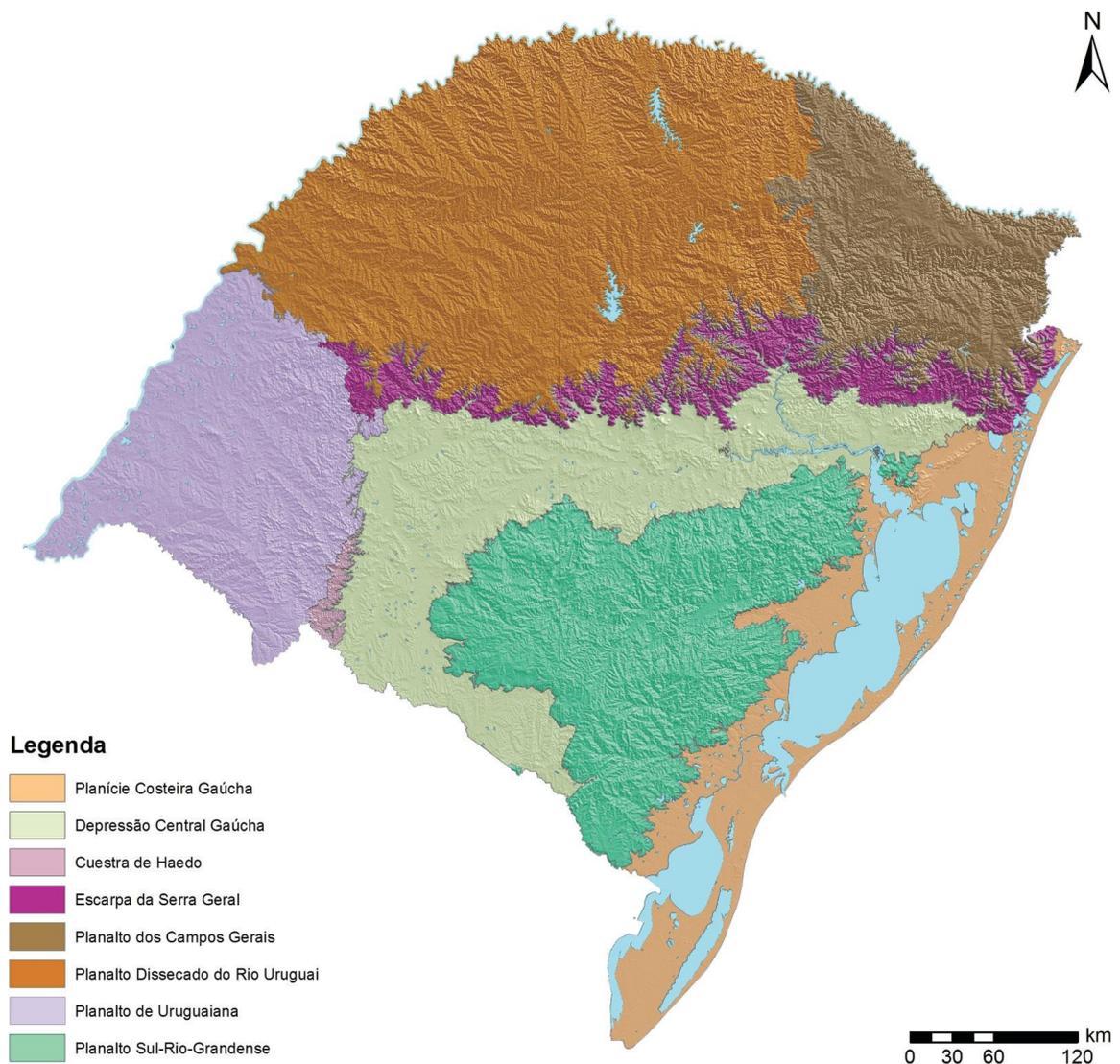


Figura 3.2. Domínios geomorfológicos propostos para o Rio Grande do Sul (Viero & da Silva, 2010).

3.2. Águas subterrâneas

São consideradas águas subterrâneas aquelas situadas abaixo da superfície da Terra, que preenchem os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, que desempenham um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos e que constituem nossa principal reserva de água. Ademais, o volume das águas subterrâneas é significativamente superior ao volume de água doce disponível na superfície terrestre (Amore, 2002; Faria, 2014).

Um aquífero é constituído de uma formação geológica no subsolo, contendo rochas permeáveis que possuem a capacidade de armazenar águas entre as fissuras e/ou em seus poros (Borghetti, 2004). Cada aquífero é único e possui suas próprias características, além do uso da água ser diferente em cada região, considerando as condições climáticas e as necessidades da população. Os recursos hídricos são considerados como riquezas dos Estados e devem ser cuidados como uma condição para a sobrevivência humana. Portanto, a gestão sustentável dos sistemas de recursos hídricos garante o direito a um ambiente saudável (qualidade da água), considerado um direito coletivo, podendo ser protegido internacionalmente (Noschang, 2012).

Os aquíferos podem ser divididos em três tipos de acordo com sua porosidade. O primeiro tipo, aquífero sedimentar ou poroso, é o que possui maior potencialidade hidrogeológica, uma vez que é formado por rochas sedimentares consolidadas, sedimentos inconsolidados ou solos arenosos. Este tipo de aquífero propicia a circulação de água pelos poros formados entre grãos de areias, silte e argila de diversas granulometrias. No segundo tipo, aquífero fissural ou fraturado, a circulação da água se dá através das fraturas, fendas e falhas (originadas a partir de movimento tectônico). Os fissurais são formados por rochas ígneas, metamórficas ou cristalinas, duras e maciças. Sua capacidade de acumular água depende da quantidade de falhas e das comunicações entre elas. O terceiro tipo de aquífero, o cárstico, é formado por rochas calcárias ou carbonáticas. Neste, a dissolução do carbonato pelas águas proporciona aberturas de fraturas e descontinuidades. É através dessas fraturas que ocorre a circulação da água (Borghetti, 2004; Machado

2005). Os aquíferos são também classificados como livres ou confinados, de acordo com a pressão atuante nas suas águas. Aquíferos livres (ou freáticos) são aqueles cuja superfície superior é o nível freático, e possuem todos os pontos sob pressão atmosférica. Já os aquíferos confinados possuem a pressão no topo do aquífero maior do que a pressão atmosférica (Machado 2005).

No Brasil, 42 % dos municípios utilizam como sua principal fonte de abastecimento os mananciais subterrâneos. Ao considerarmos apenas os centros urbanos do país, o percentual de mananciais subterrâneos usado para abastecimento é de 31 %. Os mananciais subterrâneos podem ser considerados reservas estratégicas e, muitas vezes, representam alternativas importantes em situações críticas. Seus usos vêm crescendo ao longo dos últimos anos no país devido, dentre outros fatores, às recentes crises hídricas, as quais afetam mais intensamente os mananciais superficiais. A demanda da população rural era de 33,8 m³/s de água em 2016 e seu abastecimento feito através de poços, captações isoladas ou cisternas. As áreas rurais comportavam 16 % da população brasileira nesse ano. A demanda do abastecimento urbano é 15 vezes maior do que a rural, 488,3 m³ s⁻¹ (ANA, 2017).

O Serviço Geológico do Brasil (CPRM) vem implantando uma Rede Integrada de Monitoramento de Águas Subterrâneas (RIMAS), embora o Sistema Aquífero Guarani seja considerado um dos maiores aquíferos do mundo, no Brasil há apenas 41 pontos de monitoramento da qualidade dessas águas, com parâmetros físico-químicos e biológicos. Independentemente de os programas de monitoramento ainda serem primários, é fundamental a sua continuidade e, sobretudo, a incorporação de novos poços a esses monitoramentos. O acesso aos dados de águas subterrâneas pode ser feito por meio do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIAGAS) (ANA, 2017).

3.2.1. O Sistema Aquífero Guarani

As águas subterrâneas podem abranger regiões de diferentes estados de um mesmo país ou até mesmo ultrapassar fronteiras e situarem-se em diferentes

países. Esse é o caso do Sistema Aquífero Guarani (SAG), que abrange quatro países da América do Sul: o Brasil, a Argentina, o Uruguai e o Paraguai (Faria, 2014). O SAG é um sistema heterogêneo de camadas sedimentares de várias origens, que possuem diferentes porosidades e permeabilidades. Essas camadas foram depositadas durante um período de mais de 100 milhões de anos e as suas características influenciam na potencialidade aquífera (Machado, 2005). Ocupa uma área de aproximadamente 1,2 milhão de km², em que cerca de dois terços dessa área (o que equivale a 840 mil km²) estão dispostos em território brasileiro. A menor parte está distribuída entre Argentina (225,5 mil km²), Paraguai (71,7 mil km²) e Uruguai (58,5 km²). Os estados brasileiros que acolhem o aquífero, em ordem decrescente de área são o Mato Grosso do Sul, com 213.200 km², o Rio Grande do Sul, com 157.600 km², São Paulo, com 155.800 km², Paraná, com 131.300 km², Goiás, com 55.000 km², Minas Gerais, com 51.300 km², Santa Catarina, com 49.200 km² e Mato Grosso, com 26.400 km² (Silva, 2011).

O Sistema Aquífero Guarani é constituído por nove unidades hidroestratigráficas: Botucatu, Guará, Arenito Mata, Caturrita, Alemoa, Passo das Tropas 1 e 2, Sanga do Cabral e Piramboia. (Viero e da Silva, 2010). Possui litologias diversas, podendo apresentar granulometria média a grossa (nas unidades Botucatu, Guará e Passo das Tropas 1 e 2), como também pode apresentar granulometrias muito finas, com siltitos e arenitos argilosos (unidades Alemoa e Sanga do Cabral) (Viero e da Silva, 2010). As unidades hidroestratigráficas são definidas como *“formações geológicas ou partes delas que armazenam e transmitem águas subterrâneas de forma semelhante e com produtividades da mesma ordem de grandeza”* (CPRM - Serviço Geológico do Brasil).

As idades de suas águas podem variar muito: há, desde águas recentes (oriundas da chuva), até águas contendo mais de 35.000 anos. Sua área aflorante (representada em cor azul no mapa da Figura 3.3) está situada na Depressão Central do Estado do Rio Grande do Sul, percorrendo (linha leste/oeste) a região entre as cidades de Santo Antônio da Patrulha e Santana do Livramento. A área confinada está representada em cor verde no mapa da Figura 3.3. É confinado pelas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral desde a fronteira oeste até a região litorânea do estado (Viero & da Silva, 2010).

De acordo com características estruturais e hidrogeológicas do SAG no Rio Grande do sul, Machado (2005) separou o SAG em quatro compartimentos estruturais: Compartimento Oeste, Compartimento Central-Missões, Compartimento Leste, e Compartimento Norte-Alto Uruguai, conforme apresentados na Figura 3.3.

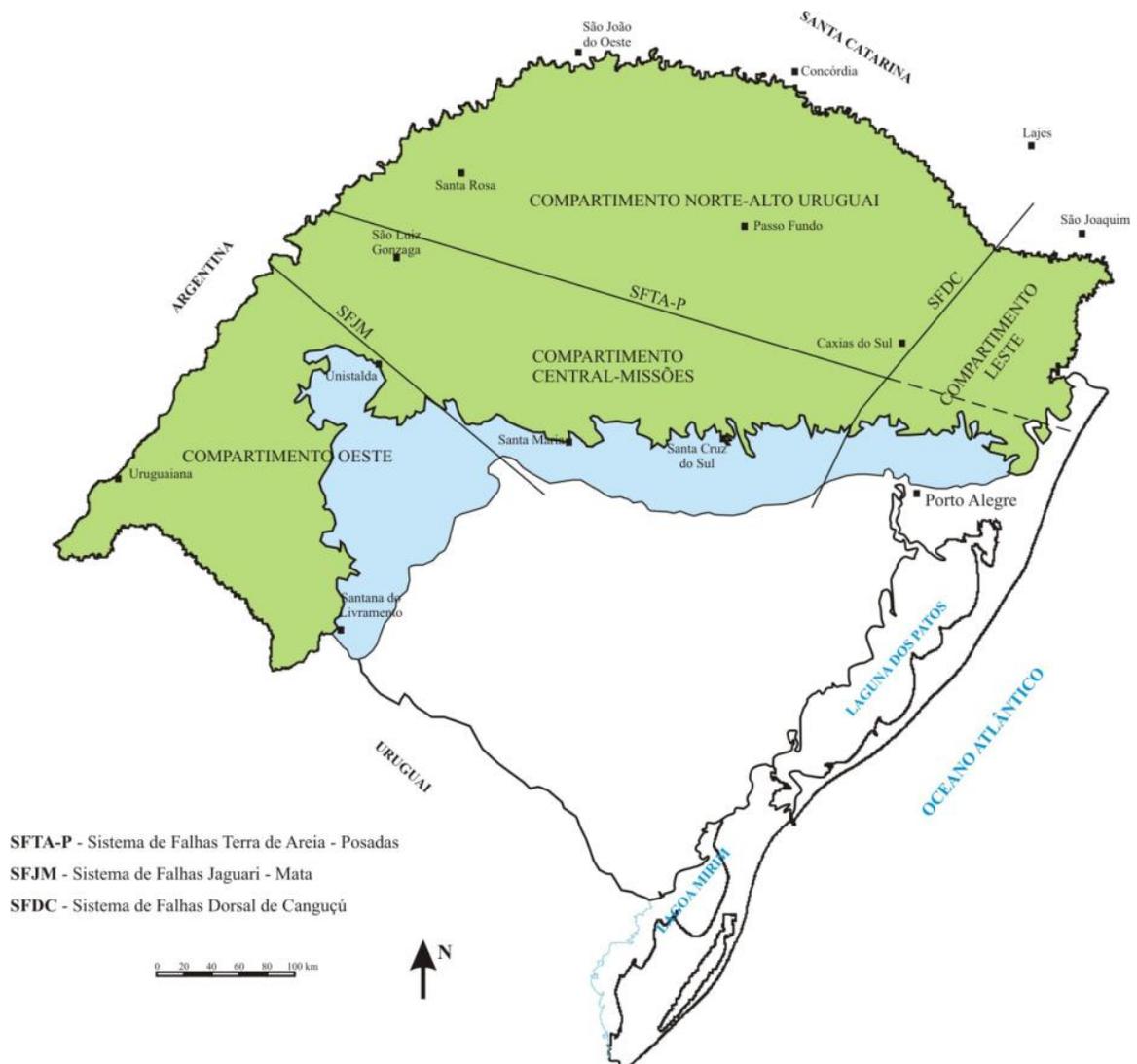


Figura 3.3. Mapa de Localização das seções utilizadas na compartimentação do Sistema Aquífero Guarani no Estado do Rio Grande do Sul (Machado, 2005).

Os municípios de Santa Cruz do Sul, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno e Nova Palma localizam-se no Compartimento Central-Missões, o qual possui espessuras de até 400 metros. A espessura das rochas confinantes (Unidade hidroestratigráficas Serra Geral) varia de 30 a 500 metros, aumentando em direção a leste. Mesmo em áreas aflorantes, a qualidade das águas varia muito.

Em relação aos sais totais dissolvidos (STD) na porção confinada (Unidade Hidroestratigráfica Botucatu) os valores estão dentro dos limites de potabilidade, 200 mg L⁻¹. Já nas áreas de afloramento, os valores de STD podem variar entre 100 e 6.000 mg L⁻¹ dependendo da unidade hidroestratigráfica em que a água é captada ou de sua composição no trajeto de recarga, circulação ou descarga. Em camadas mais arenosas as águas apresentam-se bicarbonatadas alcalinas. Os teores de cloreto e a salinidade total excedem os limites de potabilidade devido à rápida evolução geoquímica. Além disso, os teores de fluoreto também são elevados. A potencialidade hidrogeológica neste compartimento se dá na região confinada das Missões e na porção aflorante da região Central (Machado, 2005). Normalmente, em áreas aflorantes os teores de sais totais dissolvidos variam de 100 a 400 mg L⁻¹, porém, tem-se como exceção valores superiores a 3000 mg L⁻¹ na unidade hidroestratigráfica Piramboia, em Santa Maria (Viero & da Silva, 2010). Na região de Venâncio Aires e Santa Cruz do Sul foram encontradas concentrações de flúor que alcançam 11 mg L⁻¹ (Marimon, 2006). Conforme estudos de Marimon, 2006, o elevado teor de fluoreto dessas águas subterrâneas é de origem geogênica (estudo utilizando isótopos estáveis). Além disso, também é comum encontrar teores excessivos de ferro e manganês em águas subterrâneas no Estado.

O município de Alegrete encontra-se no compartimento Oeste, que é considerado o de maior potencialidade hidrogeológica para o Sistema Aquífero Guarani, pois é composto por espessas camadas arenosas que têm a capacidade de aprisionar grande volume de água. Possui uma recarga rápida a partir das chuvas devido à presença das unidades hidroestratigráficas Botucatu, Guará e Pirambóia. De forma geral, as águas são potáveis e de boa qualidade. As espessuras do SAG superam 600 m (aumentando em direção à Argentina). Este compartimento engloba área confinada e área aflorante, onde, nessa última, as águas tem características bicarbonatadas cálcicas a mistas, possuem pH entre neutro e ácido e contém baixos teores de sais dissolvidos (entre 50 e 200 mgL⁻¹). As espessuras das rochas confinantes, rochas vulcânicas (Unidade Hidroestratigráfica Serra Geral) têm em média 100 m. Em águas de áreas confinadas, o pH é básico, as águas são bicarbonatadas sódicas e os teores de sais dissolvidos são mais elevados do que na área aflorante, variando de 200 a 400 mg L⁻¹ (Machado, 2005).

3.3. Qualidade das águas subterrâneas e ocupação do solo no RS

Inúmeros fatores podem interferir na qualidade das águas subterrâneas. Podemos classificá-los em duas categorias: de origem natural e de origem antrópica. Na primeira categoria, temos: a composição da rocha, a forma como as rochas armazenam as águas e as carreiam, o tempo de interação das águas com a rocha, os interfluxos com águas de superfícies, as condições de renovação das águas (as recargas) e as condições climáticas. Na segunda categoria, seus efeitos são mais evidentes em áreas de recarga de aquífero. Podemos citar como ações humanas: uso de fertilizantes e de agrotóxicos, esgotos domésticos e industriais, depósitos de resíduos sobre o solo, lixões, acidentes envolvendo vazamentos de produtos químicos, vazamentos em postos de combustíveis e a contaminação através de poços de água abandonados ou com instalação precária (Souza, 2013; ANA, 2017). Acentua-se que a saúde pública é diretamente influenciada pela qualidade da água, pois a qualidade apropriada é essencial para o equilíbrio e o funcionamento dos ecossistemas (ANA, 2017).

Há aquíferos que possuem alta vulnerabilidade, porém não possuem perigo de poluição, dada a ausência de uma carga contaminante. Entretanto, em certa medida, todos os aquíferos são vulneráveis à poluição, mas a vulnerabilidade é, na realidade, dependente do tipo de contaminante e do cenário de poluição (Foster et al., 2013). Quando um poço é construído fora do padrão e do local adequados pode ser criada uma conexão entre águas mais rasas, mais suscetíveis à contaminação, com águas mais profundas e menos vulneráveis. Isso se torna um problema em áreas periféricas das cidades, onde a falta de saneamento básico coloca poços de abastecimento junto a fossas negras. Poços desativados ou abandonados deveriam ser lacrados adequadamente a fim de evitar a contaminação do aquífero (ANA, 2017).

No Brasil, na maior parte, as águas subterrâneas são de boa qualidade e possuem propriedades físico-químicas e bacteriológicas adequadas a diversos usos, incluindo o consumo de águas minerais. Todavia, ações antrópicas comprometem alguns aquíferos. Não existem trabalhos sistematizados de avaliação da qualidade

da água e contaminação no Brasil. Porém, os trabalhos publicados buscam caracterizar áreas contaminadas, indicando que nitrato, derivados de petróleo (em especial gasolina e solventes clorados), metais pesados, vírus e bactérias patogênicas são os principais contaminantes (ANA, 2017).

No Rio Grande do Sul a contaminação das águas subterrâneas possui direta relação com ausência de saneamento básico (grandes aglomerados urbanos) ou com as atividades de agricultura extensiva, de indústria e de mineração. Como exemplo, tem-se o uso de fungicidas à base de sulfato de cobre (calda bordalesa), que é utilizado há mais de 100 anos em áreas de produção de uvas. Em estudos analisando as camadas superficiais de solo, relatou-se que pode haver até 3.000 partes por milhão (ppm) de cobre (e outros metais) adsorvido nos solos argilosos. Na agricultura, os fertilizantes minerais mais comuns são do tipo NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), que se tornam uma fonte de nitrato e de fósforo, com elevadas concentrações de flúor. Entretanto, há poucos estudos no Estado que relacionam a contaminação de aquíferos por agrotóxicos (Viero & da Silva, 2010).

O Rio Grande do Sul tem sua economia fortemente ligada à agropecuária. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o Valor Bruto da Produção Agropecuária do Estado entre os anos de 2009 e 2018 oscilou entre R\$ 44 bilhões e R\$ 61 bilhões sendo que no ano de 2018 alcançou R\$ 50,8 bilhões. Este valor é relativo às lavouras somadas à pecuária, conforme expressado no gráfico da Figura 3.4. Se considerarmos o Valor Bruto da Produção de lavouras e da pecuária de maneira individualizada, no ano de 2018, esses valores equivaleriam a R\$ 33,4 bilhões e R\$ 17,3 bilhões, respectivamente (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2018).

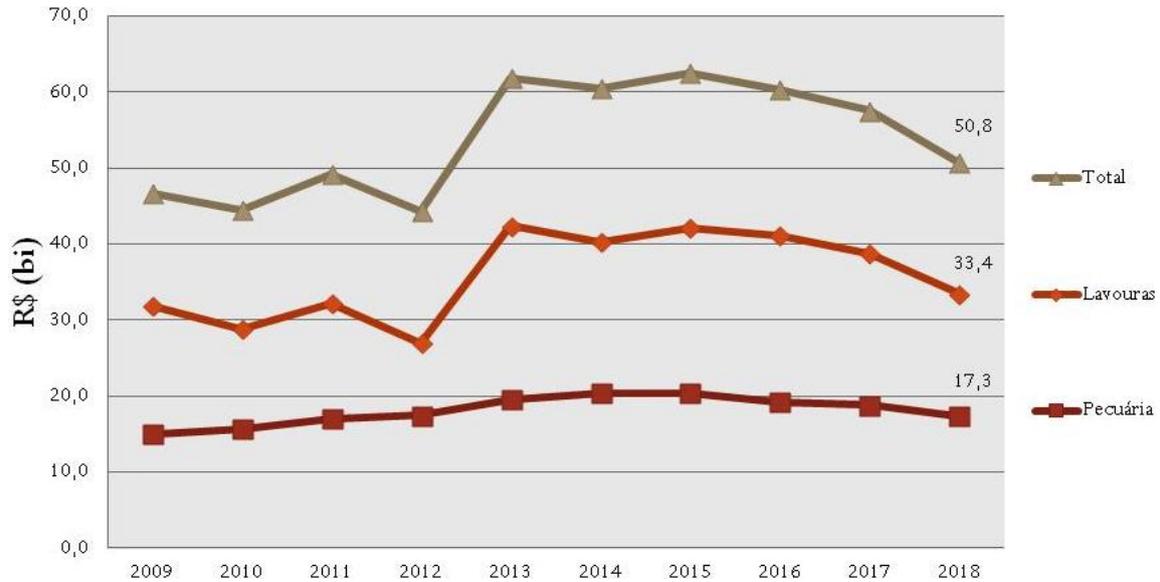


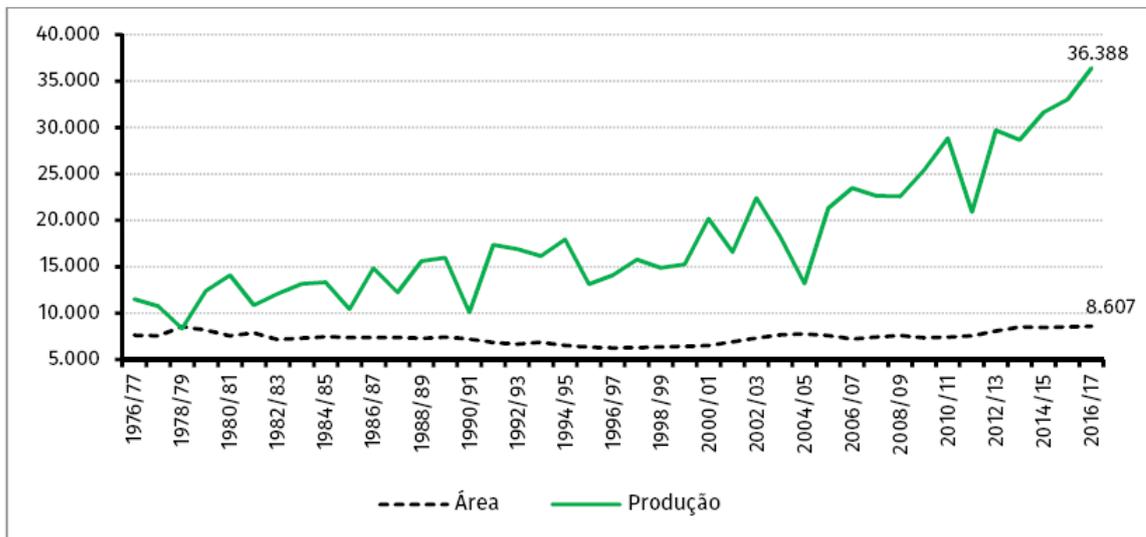
Figura 3.4. Valor Bruto da Produção Agropecuária no Rio Grande do Sul (adaptado de MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2018).

Os cultivos agrícolas majoritários no Rio Grande do Sul são a soja, o arroz, o milho, o trigo e o fumo. A Figura 3.5 apresenta esses e outros cultivos do Estado, diferenciando-os conforme hectares de área plantada e toneladas de produção de cada um, nos anos de 2016 e 2017. O Estado é um forte produtor de arroz, trigo e aveia, além de ser um dos principais exportadores de fumo, soja e arroz (Feix et al., 2017).

PRODUTOS AGRÍCOLAS	ÁREA PLANTADA (1.000ha)			PRODUÇÃO (1.000t)		
	2016	2017	Δ%	2016	2017	Δ%
Soja	5.464,1	5.528,2	1,2	16.206,3	18.575,4	14,6
Arroz	1.088,6	1.104,5	1,5	7.493,4	8.613,5	14,9
Milho	740,5	827,7	11,8	4.729,9	6.038,7	27,7
Fumo	185,2	190,4	2,8	325,2	417,1	28,3
Maçã	15,7	15,7	-0,1	485,5	584,5	20,4
Trigo	779,0	717,9	-7,9	2.541,9	2.193,4	-13,7
Batata-inglesa	18,6	19,4	4,4	426,7	485,6	13,8
Uva	5,0	4,9	-2,1	413,6	909,7	119,9
Mandioca	77,6	72,9	-6,0	1.108,1	1.070,4	-3,4
Feijão	61,3	67,5	10,0	87,7	114,2	30,1
Laranja	25,9	25,3	-2,3	400,1	390,1	-2,5
Cana-de-açúcar ...	20,2	18,8	-7,0	761,1	739,6	-2,8

Figura 3.5. Área plantada e produção física – principais culturas agrícolas do RS (Feix et al., 2017).

Em relação à área plantada no Rio Grande do Sul, 95 % é destinada às plantações de grãos (cereais e oleaginosas). Sobre o cultivo de grãos no Estado, têm-se os dados de área plantada e da quantidade produzida entre os anos de 1976 e 2017 exibidos no gráfico da Figura 3.6. Nota-se que entre 1976 e 2017 a área plantada não teve um aumento significativo, porém, em relação à quantidade produzida, observa-se um aumento considerável (triplicou o valor da produção de grãos nos últimos 40 anos). Este aumento de produção se deve ao fato das inovações na agricultura, como melhor uso do solo, melhores maquinários, etc. (Feix et al., 2017).



FONTE: Levantamentos de safra de grãos (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2017).

NOTA: 1. Área medida em milhares de hectares e produção medida em milhares de toneladas.

2. Os dados da safra 2016/2017 foram estimados em maio de 2017.

Figura 3.6. Avanço da área plantada e da produção de grãos no Rio Grande do Sul entre os anos de 1976 e 2017 (Feix et al., 2017)

Essa intensa atividade agrícola no Rio Grande do Sul está acompanhada do uso acentuado de agrotóxicos, que, por sua vez, podem contaminar a água subterrânea, sobretudo em áreas que possuem intensa atividade agrícola situadas em áreas de recarga dos aquíferos (ANA, 2017).

O uso de agrotóxicos na cultura de arroz irrigado, por exemplo, é bastante intenso; são dezenas de herbicidas utilizados nesta cultura, além de alguns inseticidas e fungicidas. Águas superficiais e subterrâneas podem ser atingidas

diretamente por esses produtos, uma vez que lavouras podem estar próximas a rios ou sobre mananciais subterrâneos (Silva et al., 2011).

Para enfatizar o uso de agrotóxicos no Estado do Rio Grande do Sul, temos os dados de suas vendas entre os anos de 2000 e 2017, conforme apresentado na Figura 3.7. Nos anos 2000, o Estado atingia cerca de 20 mil toneladas de ingredientes ativos comercializados. Já em 2017, esse valor passou a ser equivalente a 70 mil toneladas. O Rio Grande do Sul é responsável por 11 % das vendas totais de agrotóxicos no Brasil (Ibama, 2017). Já em relação aos fertilizantes comercializados em 2015 no país (13 milhões de toneladas) o Rio Grande do Sul representou 13 % desse total (ANA, 2017).

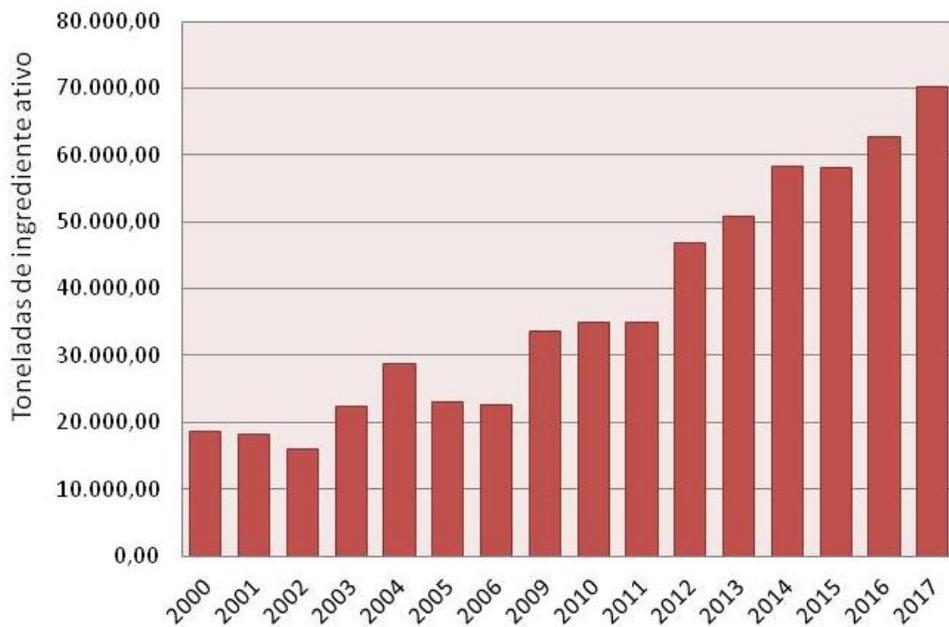


Figura 3.7. Vendas de agrotóxicos e afins no Rio Grande do Sul no período de 2000 a 2017 (Ibama, 2017)

3.3.1. Herbicidas glifosato, ácido 2,4-diclorofenoxiacético e imazetapir

Agrotóxicos são amplamente utilizados na agricultura desde o século XX. Desempenham um papel importante na proteção contra pragas, aumentando a produção das culturas. A partir da estrutura química, os agrotóxicos podem ser divididos em inorgânicos ou orgânicos. Agrotóxicos orgânicos incluem agrotóxicos organoclorados (OCPs), organofosforados (OPPs), imidazolinona, carbamatos,

piretróides, etc. Os orgânicos são o principal tipo de agrotóxicos utilizados no mundo (Hu et al. 2013).

Entre as décadas de 1970 e 1980, o Brasil aumentou a quantidade de agrotóxicos sem haver maiores preocupações com respeito à possível contaminação de águas ou solos. No Fórum Internacional Rio-92 o tema se destacou; todavia, as pesquisas nesta área foram moderadas, visto que em 2008 o país foi líder mundial no consumo de agrotóxicos. O exagerado consumo pode estar relacionado à expansão das áreas cultivadas ou ao aparecimento de pragas de difícil controle. A maior quantidade de agrotóxicos aplicada no solo e nas plantas tende a se deslocar para as águas superficiais e subterrâneas (EMBRAPA, 2014). Os herbicidas glifosato e ácido 2,4-diclorofenoxiacético são os agrotóxicos mais comercializados no Brasil (ANVISA, 2017, IBAMA, 2017). O cultivo agrícola vem aumentando em todo país e, por conta disso, o uso de agrotóxicos e fertilizantes também cresce. Em 2009, a área plantada no Brasil era de 65,7 milhões de hectares; em 2015 havia expandido para 76,8 milhões de hectares (ANA, 2017).

O herbicida glifosato, ou N-(fosfometil) glicina, pertence à classe química das glicinas. Atua dentro do metabólito das plantas, porém pode ter a capacidade de inibir a ação de algumas enzimas nos animais, podendo causar a diminuição da atividade delas (Sanches et al, 2003). Sua fórmula é $C_3H_8NO_5P$ e sua estrutura está representada na Figura. 3.8. O glifosato vinha sendo considerado pouco tóxico de acordo com sua classificação toxicológica (Classe IV), todavia foi alterado para Classe I (extremamente tóxico) e estão sendo realizadas novas análises toxicológicas que serão concluídas até 2019 (ANVISA, 2017). Apesar disso, o glifosato tem sido usado em quantidades abusivas no Estado. Segundo a EMBRAPA (2014), alguns estudos realizados no estado do Rio Grande do Sul apontaram concentrações acima dos valores permitidos de glifosato em cultivos de arroz irrigado.

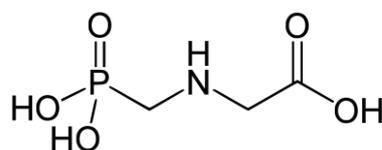


Figura 3.8. Fórmula estrutural do herbicida glifosato (ANVISA, 2016).

O glifosato é dito seguro para os animais, uma vez que visa principalmente as vias fisiológicas nas plantas. No entanto, estudos toxicológicos recentes revelaram que o glifosato pode causar vários efeitos tóxicos também em animais, sobretudo animais herbívoros que podem estar ingerindo plantas que contenham alguma alteração em sua fisiologia (Rainio et al., 2019).

Atualmente, o glifosato é o ingrediente ativo de mais de 750 herbicidas diferentes e estima-se que seja aplicado globalmente de 0,6 a 1,2 milhão de toneladas por ano (Rodrigues et al., 2017). Após a sua aplicação, parte do herbicida não chega às folhas e não é absorvida pelas plantas, mas deposita-se no solo, onde pode ser degradada, imobilizada ou lixiviada. A degradação do glifosato é um processo mediado por microrganismos que transforma o composto em ácido aminometilpofosfônico (AMPA) ou sarcosina (Mamy et al., 2005; Borggaard and Gimsing, 2008). Como consequência de seu amplo uso, o glifosato pode ser encontrado em níveis detectáveis em ambientes aquáticos. (Matozzo, 2019; Battaglin et al., 2014; Borggaard and Gimsing, 2008).

Do ponto de vista ecotoxicológico, tem sido demonstrado que o glifosato pode afetar vários parâmetros biológicos em organismos aquáticos. Modesto e Martinez (2010) demonstraram que a exposição por 24h a 10 mg L^{-1} do herbicida Roundup® (à base de glifosato) causou a diminuição da atividade enzimática da superóxido dismutase e um aumento na atividade da *glutathione-S-transferase* no peixe de água doce *Prochilodus lineatus*.

No mexilhão dourado, *Limnoperna fortunei*, foram observados aumento significativo na atividade da *glutathione-S-transferase* e diminuição significativa na atividade de carboxilesterases em mexilhões alimentados por 28 dias com algas (*Scenedesmus vacuolatus*) previamente expostas a uma formulação comercial de glifosato (6 mg L^{-1} de princípio ativo) (Iummato et al., 2018).

A exposição de 96 h de camarões (*Macrobrachium nipponensis*) a concentrações subletais ($0.35\text{--}5.60 \text{ mgL}^{-1}$) de Roundup® causou uma diminuição significativa nas atividades de contagem total de hemócitos, diminuição da atividade

enzimática da superóxido dismutase, e diminuição da capacidade antioxidante total (Hong et al., 2018).

Um estudo de Matozzo e colaboradores (2019) avaliou os efeitos do glifosato nos parâmetros hemocitários do molusco *Ruditapes philippinarum*. Os animais foram expostos por 7 dias a diferentes concentrações de glifosato (10, 100 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$) e vários parâmetros hemocitários foram medidos, como contagem total de hemócitos, diâmetro e volume de hemócitos, proliferação de hemócitos, atividade de hemoglobina lactato desidrogenase, lisozima de lisado de hemócitos e ácido atividades de fosfatase. O glifosato reduziu significativamente os valores da contagem total de hemócitos, enquanto aumentou tanto o diâmetro como o volume de hemócitos. A exposição à maior concentração de herbicida aumentou significativamente a proliferação de hemócitos. De uma forma geral, esse estudo demonstrou que o glifosato influenciou significativamente os parâmetros hemocitários no molusco *R. philippinarum* (Matozzo et al., 2019).

Existem inúmeras preocupações com a saúde humana quando se trata da exposição da população mundial ao glifosato; essas incluem: aumento do risco de doenças renais, complicações na gravidez e disfunções reprodutivas, todavia nenhuma delas é empiricamente confirmada (Johansson et al., 2018). Um número limitado de estudos relatou a interrupção da síntese de hormônios ou a transdução de sinal em vários sistemas e, com base em suas descobertas, propôs-se que o glifosato é um desregulador endócrino químico, podendo afetar órgãos reprodutivos masculinos de rato (Romano et al., 2010; Romano et al., 2012; Daí et al., 2016) e esteroidogênese da glândula adrenal (Pandey & Rudraiah, 2015), bem como afetar as linhas celulares, como as células de Leydig de roedores (Clair, 2012), as células da granulosa bovina (Perego et al., 2017) e embrionárias humanas, placentárias e células do fígado (Benachour et al., 2007; Gasnier et al., 2009).

Estudos vêm apontando que o glifosato pode agir como desregulador endócrino químico em humanos, causando desregulação da enzima aromatase em células de placenta humana *in vitro*, podendo levar a distúrbios reprodutivos (Romano et al., 2010). Outra pesquisa alertou que a exposição materna ao glifosato pode causar distúrbios no processo de masculinização e promover mudanças

comportamentais e histológicas, além de problemas endócrinos nos parâmetros reprodutivos em ratos machos (Romano, 2012).

O glifosato foi classificado como “provável carcinógeno em humanos” pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, que é um órgão da Organização Mundial da Saúde (ANVISA, 2016; Connolly et al., 2018). Está entre os mais utilizados na agricultura, com os maiores volumes de produção dentre todos os herbicidas (ANVISA, 2016).

Atualmente, há informações limitadas sobre a exposição humana ao glifosato e uma escassez de dados sobre a meia-vida biológica do glifosato em humanos, portanto Connolly e colaboradores (2018) realizaram um estudo exploratório de avaliação da exposição ao glifosato entre adultos irlandeses que eram usuários não ocupacionais de glifosato. Para tal, utilizaram um método de amostragem envolvendo a coleta da urina de cada participante. Não foram utilizados para esta pesquisa pessoas com hábitos alimentares específicos (como vegetarianos e veganos) nem aqueles cuja ocupação envolvia o uso de agrotóxicos. Contudo, foi possível detectar concentrações entre 0,80 e 1,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato em 20 % dos adultos irlandeses utilizados na pesquisa.

O segundo herbicida investigado é o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (conhecido como 2,4-D), cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 3.9. O 2,4-D tem um considerável tempo de atividade residual nas águas e nos solos. Normalmente, permanece no solo por semanas durante a aplicação, porém, por ação de microrganismos ou da luz do sol, pode se degradar (Sanchez et al., 2003). É considerado extremamente tóxico (Classe I) segundo sua classificação toxicológica, no entanto, apesar disso é um dos herbicidas mais usados no Brasil. É usado em pré e pós-emergência das ervas daninhas infestantes nas plantações de arroz, soja, milho, cana-de-açúcar, pastagem, etc. Além disso, é utilizado em capinas químicas em áreas não agrícolas, não florestais e não urbanas, sendo aplicado ao longo de cercas, aceiros, rodovias, ferrovias, passagens de oleoduto, etc. (ANVISA, 2016).

O 2,4-D é um herbicida hormonal do grupo fenoxiacético, possuindo grupos amina e éster em sua estrutura. Seu uso foi iniciado no ano de 1946 e hoje é o segundo mais utilizado no Brasil, perdendo apenas para o glifosato (IBAMA, 2017; Amarante Jr. et al., 2002).

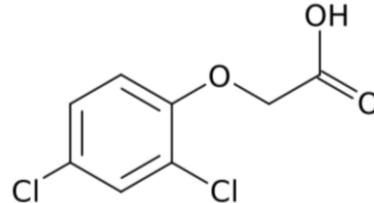


Figura 3.9. Fórmula estrutural do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Leal, 2013).

Esse herbicida pode ser tóxico para a diversidade de organismos que variam de bactérias a vertebrados (Islam, 2018). Em estudos com bactérias foi apresentado que a exposição da *E. coli* ao 2,4-D modificou consideravelmente a ultraestrutura superficial, a rugosidade e a carga superficial. A rugosidade e a carga superficial desempenham um papel crítico na adesão a superfícies hidrofílicas e formação de biofilme (Bhat, 2015 apud Islam, 2018).

A ecotoxicologia do 2,4-D foi avaliada em ambientes aquáticos e mostrou que a espécie de peixe *Rhamdia quelen* absorveu 30 % do herbicida em até 96h de contato. Em outras espécies foi possível verificar a diminuição da taxa de crescimento dos animais, a mudança na composição da camada de muco dos peixes, diminuição de glicogênio do fígado, músculos e rins após a exposição ao herbicida (Islam, 2018).

Além disso, o impacto do 2,4-D em animais aquáticos pode mudar a estrutura da comunidade da cadeia alimentar. As alterações podem surgir devido ao comprometimento sensorial dos animais, o que pode causar diminuição no crescimento e aptidão da presa e do predador. Anfíbios são mais propensos aos efeitos tóxicos dos herbicidas do que outros vertebrados devido a seu hábito de reprodução em corpos d'água rasos, que podem ser facilmente atingidos pelos herbicidas. A exposição do 2,4-D a anfíbios pode inibir a maturação do oócito e impedir o desenvolvimento de ovos (Islam, 2018).

O 2,4-D também mostrou afetar as células hepáticas de roedores, reduzindo seu teor de proteína e alterando a formação de lipídios, resultando no aumento significativo do fígado (Dakhakhni, 2016).

Estudos em escala de laboratório em células de animais ruminantes mostraram que o herbicida 2,4-D pode inibir o metabolismo lipídico, a síntese proteica e a produção de ATP, através da diminuição das atividades das enzimas mitocondriais (Palmeira et al., 1994 apud Islam, 2018).

Uma pesquisa realizada no oeste Africano com cabras anãs machos apontou que os animais expostos ao herbicida 2,4-D reduziram o peso corporal médio, o nível de açúcar no sangue e a proteína sérica total. A morfologia da secção renal mostrou subaguda a glomerulonefrite exsudativa crônica e lesões intersticiais (Ikechukwu et al., 2012 apud Islam, 2018).

O mecanismo de ação do 2,4-D no sistema nervoso ainda não foi totalmente esclarecido, porém sabe-se que é possível que ele tenha efeitos no sistema nervoso periférico, além de poder causar intoxicações gastrointestinais (Pereira, 2006). Em estudos envolvendo ratos, Pereira (2006) sugeriu que o herbicida 2,4-D causou uma ação neurotóxica, alterando o número de neurônios nesses animais. Ademais, inúmeras pesquisas vêm relatando a presença do herbicida no organismo de crianças e adultos (Friedrich, 2014).

O terceiro herbicida investigado neste trabalho é o imazetapir, que pertence ao grupo químico da imidazolinona. Sua fórmula é $C_{15}H_{19}N_3O_3$ e sua fórmula estrutural está apresentada na figura 3.10. Ele é empregado em casos de pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, soja e de feijão. De acordo com sua classificação toxicológica (Classe III) ele é considerado mediamente tóxico (ANVISA, 2016).

Este herbicida apresenta baixo coeficiente de absorção nos solos, sendo, por sua vez, altamente solúvel em água ($1,4 \text{ g L}^{-1}$), o que favorece a contaminação em

águas superficiais e subterrâneas por processo de lixiviação (Battaglin et al. apud Casarin et al., 2017).

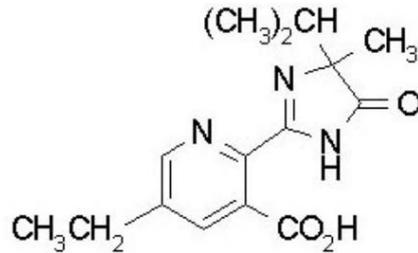


Figura 3.10. Fórmula estrutural do herbicida imazetapir (ANVISA, 2016).

Mesmo em níveis baixos no solo, o imazetapir pode alterar a estrutura da comunidade microbiana e seu uso intensivo tem causado preocupação ambiental devido à contaminação de locais não alvo (Zhang et al., 2010). Portanto, devido à preocupação com o monitoramento ambiental, os regulamentos internacionais estabeleceram níveis máximos permitidos em amostras de água e alimentos (Casarin et al., 2017). No Brasil, o Ministério da Agricultura estabelece $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ como os teores máximos de imazetapir em arroz e soja, respectivamente. Apesar da importância do monitoramento do imazetapir em amostras ambientais, o Ministério da Saúde do Brasil não reconhece o limite máximo desse herbicida em amostras de água (AGROFIT, 2003). Por outro lado, a Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2017) reconhece que o imazetapir é um potencial contaminante para as águas subterrâneas.

Devido ao grande uso do imazetapir, sua remoção ou extração do meio aquoso desempenha um papel importante no controle da poluição da água (Casarin, 2017). Diante disso, nas últimas décadas muitas pesquisas vêm desenvolvendo métodos dedicados à remoção desse contaminante orgânico de águas, como extração em fase sólida (Soylak et al., 2011), microextração líquida-líquida (Ahmad et al., 2015), extração magnética (Khan et al.,) e adsorção (Aumad, et al., 2010). O processo de adsorção, por sua vez, provou ser o método mais eficiente e simples para extração de herbicidas em meio aquoso (Casarin et al., 2017).

3.4. Óxido de grafeno reduzido

Os materiais derivados de carbono recebem crescente atenção no campo da ciência e tecnologia devido a sua estabilidade química e excelentes propriedades mecânicas e elétricas. Por causa dessas características, esses materiais, especialmente o grafite e seus derivados, apresentam potencial aplicação em diversos setores da indústria e academia (Ke e Wang, 2016).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de grafite (também chamado de grafita), pois esse material é extremamente abundante no território brasileiro. A estrutura química do grafite consiste em um empilhamento de lâminas de redes cristalinas, nas quais os átomos de carbono são fortemente ligados em um plano hexagonal através de ligações covalentes. Já as forças de Van der Waals são as responsáveis pelas ligações fracas entre as estruturas laminares empilhadas. A rede cristalina do grafite é caracterizada por três orbitais híbridos sp^2 planares. As lâminas de grafite adjacentes apresentam distância lamelar de 0,333 nm, valor o qual corresponde à metade do espaçamento cristalográfico do grafite (García et al., 2018; Dervin et al., 2016). A Figura 3.11 apresenta a estrutura do grafite. O grafite consiste em um mineral natural de aspecto metálico que apresenta característica altamente anisotrópica, ou seja, suas propriedades físicas dependem da direção em que são medidas (por exemplo, propriedades elétricas e térmicas são maiores na direção do plano hexagonal do que em relação à direção fora do plano hexagonal) (Ke e Wang, 2016).

Cada estrutura monolaminar do grafite é conhecida como grafeno. O grafeno é um material caracterizado por folhas carbonáceas cristalinas de espessura monoatômica e, por isso, apresenta propriedades únicas (Phiri et al., 2018; Chen et al., 2016). Em comparação a outros materiais derivados do carbono, como fulerenos e diamante, o grafeno apresenta extraordinária condutividade elétrica. Além disso, ele se destaca por suas propriedades térmicas e mecânicas, e, também, pelo alto módulo de Young, estabilidade química, transmitância óptica, altas elasticidade, resistência mecânica, condutividade térmica e área superficial (Phiri et al., 2018; Hosseinzadeh et al., 2018; Tan e Thomas, 2016).

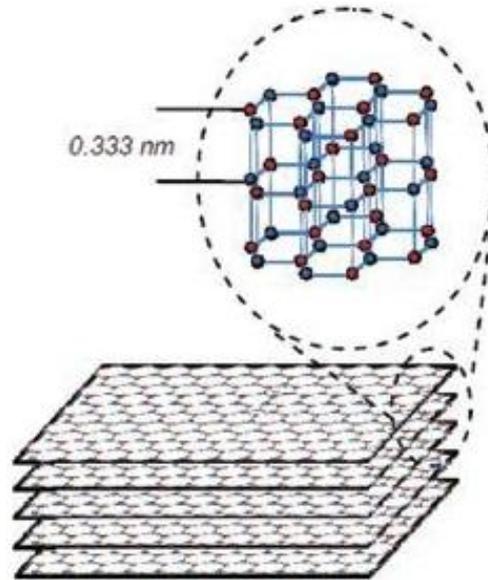


Figura 3.11. Estrutura do grafite (adaptada de Dervin et al., 2016).

A formação de nanoestruturas similares ao grafeno, a partir das macromoléculas do grafite, pode ser realizada por diferentes técnicas experimentais, sendo o processo químico *top down* composto pela oxidação, esfoliação e redução do grafite, o que apresenta maior facilidade e potencial aplicação em larga escala. O esquema do processo *top down* para a obtenção do óxido de grafeno reduzido está apresentado na Figura 3.12. Inicialmente, o grafite em pó/flocos é oxidado utilizando agentes oxidantes e ácidos fortes, como, por exemplo, ácido sulfúrico e ácido nítrico. Nessa etapa, ocorre a oxidação das ligações duplas entre os átomos de carbono das folhas de grafeno. A partir dessa oxidação, grupos funcionais oxidados são formados na superfície e bordas das lâminas do material. Após, o óxido de grafeno (OG) é obtido a partir da esfoliação do grafite oxidado. A esfoliação ocorre com o emprego do banho em ultrassom. Esse processo quebra as ligações entre as lâminas de grafite, conseqüentemente, diminuindo o empilhamento das estruturas laminares. O óxido de grafeno pode ser modificado a óxido de grafeno reduzido (OGR) a partir de processos químicos com o uso de agentes redutores ou por processo térmico. A redução térmica consiste na submissão do OG a atmosfera inerte a 1000 °C por 30 segundos. Nessa condição, o óxido de grafeno sofre rápida expansão térmica, a qual libera moléculas de monóxido de carbono, gás carbônico e água, proporcionando assim a separação das lâminas. O número de grupos funcionais oxigenados é significativamente reduzido no OGR, em comparação ao

OG, devido à decomposição desses grupos e da evaporação de água durante o processo térmico (Park et al., 2018; Ke e Wang, 2016).



Figura 3.12. Esquema da rota química para a redução do grafite a óxido de grafeno reduzido (adaptada de Ke e Wang, 2016).

O óxido de grafeno consiste em um empilhamento de lâminas de grafeno com distância lamelar duas vezes superior à do grafite (Ren et al., 2018). A estrutura laminar do óxido de grafeno possui, em sua superfície, diferentes grupos polares (epóxi, hidroxila, carboxila e carbonilas) que podem formar ligações de hidrogênio com a água, lhe conferindo caráter hidrofílico (García et al., 2018; Wei et al., 2015). As características físicas e químicas do OG variam com a metodologia de oxidação do grafite empregada. As metodologias mais efetivas para a obtenção de OG são os métodos de Staudenmaier e de Hummer. Os dois métodos de oxidação do grafite possuem o mesmo princípio, o qual consiste no tratamento do grafite em condições fortemente oxidantes e na presença de ácidos fortes, seguido da esfoliação em banho de ultrassom. O que difere as duas metodologias é o tipo de reagente empregado. O método Staudenmaier utiliza ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico, juntamente com o oxidante, clorato de potássio. Já o método de Hummer, emprega o ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio (Phiri et al., 2018; Dreyer et al., 2014).

O número de grupos funcionais oxigenados, assim como sua localização (no plano basal ou nas bordas da superfície das lâminas) também dependem das condições de oxidação do grafite. Com isso, existem diversos modelos estruturais que visam explicar a composição e distribuição dos grupos polares do OG. A Figura 3.13 apresenta os principais modelos estruturais do OG.

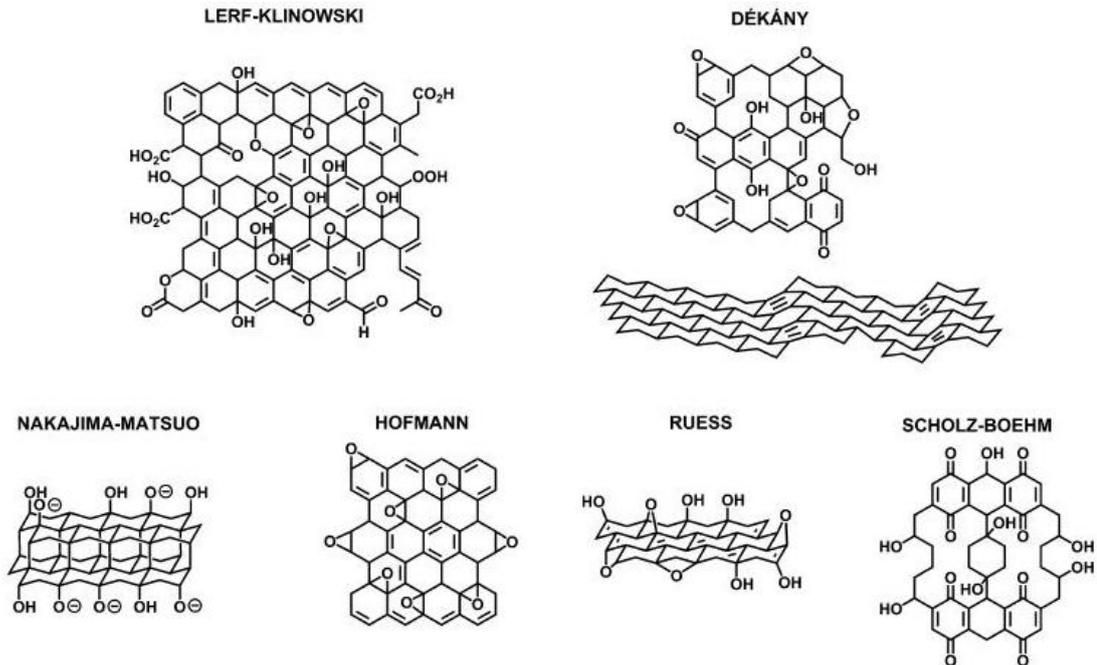


Figura 3.13. Principais modelos estruturais para o OG (adaptada de Dreyer et al., 2014).

O processo de redução térmica provoca a redução dos grupos funcionais oxigenados presentes no OG. A decomposição desses grupos polares pode gerar alguns defeitos nas monolâminas de OGR. Vale salientar que a redução dos grupos funcionais não é totalmente efetiva. Logo, em virtude da presença de grupos polares em sua estrutura, o OGR apresenta diferenças estruturais em relação ao grafeno. Porém, o número de empilhamento de lâminas de OGR e as propriedades térmicas, mecânicas e elétricas se assemelham às do grafeno (Dreyer et al., 2010).

3.4.1. Processos de adsorção para descontaminação de águas contendo herbicidas

A adsorção tem se mostrado um dos métodos mais eficientes para o tratamento de águas e efluentes, inclusive para remoção de conteúdos orgânicos de águas contaminadas (Ahmaruzzaman & Sharma, 2005).

A adsorção pode ocorrer de duas formas distintas, através da interação física ou da interação química (Nascimento et al., 2014; Schmal, 2010; Atkins & Paula, 2008 apud Mesquita, 2016).

Em um processo de adsorção com interações físicas não ocorre transferência de elétrons entre as fases, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente é uma interação relativamente fraca, atribuindo-se às forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas fracas (Mesquita, 2016). Estas interações possuem longo alcance, porém elas são fracas, logo, o processo de adsorção física pode ser revertido. A adsorção física representa uma interação unicamente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. É derivada da atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas (DROGUETT, 1983 apud Mesquita, 2016).

Diferente da anterior, a adsorção química envolve o compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, localizando-se as ligações químicas nos centros ativos. É conhecida como adsorção ativa ou quimissorção (Nascimento et al., 2014; Schmal, 2010; Atkins & Paula, 2008; Morais, 1996: apud Mesquita, 2016). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física (DROGUETT, 1983: apud Mesquita, 2016) e, portanto, na maioria das vezes é considerada irreversível, desta forma, a separação do adsorvato do adsorvente se torna inviável (Mesquita, 2016). Resumidamente, nesse tipo de adsorção ocorre a formação de ligação covalente ou, ainda, formação de par iônico, ocorrendo troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Logo, na adsorção química é formada uma nova ligação química, excessivamente mais forte que as interações de Van der Waals (na adsorção física) (Lucas, 2013: apud Mesquita, 2016).

Sem dúvida, o desempenho dos materiais adsorventes depende muito de suas propriedades, como: estrutura química estável sob ampla faixa de pH, adsorção rápida e quantitativa, síntese fácil e de baixo custo, boa resistência ao inchamento em diferentes solventes, capacidade de geração e presença de sítios de ligação funcionais para adsorção de herbicida (Fonseca et al., 2015). Em virtude disso, adsorventes à base de matriz carbonácea, como negro de fumo (Prete et al., 2017), nanotubos de carbono (Pyrzynska et al., 2007) e grafeno (Wu, 2015) vêm ganhando destaque em trabalhos para remoção de herbicidas (Casarin et al., 2017).

A efetividade da adsorção está relacionada com a área superficial do material adsorvente. Quanto maior a área superficial (isso implica no tamanho da partícula e na quantidade e dimensões dos poros do material), melhor a eficiência na adsorção (Mesquita, 2016).

A literatura vem apresentando estudos recentes envolvendo grafenos na remoção de contaminantes de águas por adsorção. Yamaguchi et al. (2017) alcançaram remoção de 89 % do glifosato em solução aquosa após 6h de contato do material híbrido de óxido de grafeno aliado a ferrita de manganês com o contaminante orgânico.

Wu et al. (2015) usaram o grafeno para a adsorção de 11 herbicidas triazina e 5 inseticidas neonicotina de água. Variando as condições como quantidade de grafeno e mantendo pH neutro, conseguiram uma alta eficiência na extração, removendo até 100 % dos herbicidas (Wu et al., 2015).

Wang et al. (2016a) elaboraram uma estrutura porosa de óxido de grafeno revestindo uma haste de aço inox com um selante inerte de silicone. Este material foi eficiente na adsorção de pesticidas organoclorados além de provarem que a porosidade aumentou a área de contato do óxido de grafeno com o material orgânico, resultando em maior eficiência na extração deste tipo de pesticida.

Yang et al. (2017) propuseram um material nanocompósito de óxido de grafeno aliado a metais destinados à captura de pesticidas organofosforados, conseguindo uma máxima captura do glifosato de $482,69 \text{ mg g}^{-1}$ do nanocompósito de óxido de grafeno em condições de pH 4 (Yang et al., 2017).

O pH do meio pode desempenhar um papel importante para a adsorção dos analitos, Wu e colaboradores (2015) apresentam um estudo de remoção de triazinas e neonicotinas através da adsorção com grafeno, modificando o pH da solução. O pH da solução foi ajustado por adição de ácido clorídrico ou solução de hidróxido de sódio. Os pontos de ajuste foram pH 3, 5, 7, 9, 11 para triazinas e 4, 6, 7, 8, 10 para neonicotinas. Os resultados mostraram que o pH da solução não teve influência significativa nas recuperações de neonicotinas. Nas condições ácidas (pH entre 3 e

5), as recuperações de algumas triazinas foram insatisfatórias. Por exemplo, as recuperações de atrazina e ciprozina foram de 41,3 % e 44,7 %, respectivamente. No entanto, em condições neutras (pH 7) ou alcalinas (pH 9-11), as recuperações foram todas superiores a 70 %. Em conclusão, o grafeno possui um desempenho de adsorção satisfatório para ambas, triazinas e neonicotinas no sistema de água neutro. Como a maioria das amostras de água do ambiente estavam próximas da neutralização, o procedimento de extração foi realizado sem ajuste do valor do pH (Wu et al., 2015).

Estudos recentes investigaram a remoção de pesticidas organoclorados através de nanocompósito de óxido de grafeno a base de Zr variando-se o pH. O pH foi ajustado com HCl 0,1M ou NaOH 0,1M (Yang et al., 2017). A quantidade de glifosato adsorvido a pH de 2 a 3 foram menores que para o pH 4, o que pode ser devido à existência de excesso de íons H^+ e à competição entre os grupos ($ZrAOH^+$) e os íons H^+ circundados sobre o glifosato para os locais de adsorção. A capacidade de adsorção atingiu valor máximo e foi significativamente aumentada quando o pH do meio foi ajustado para 4,0, o que poderia ser atribuído à maior afinidade dos grupos $ZrAOH$ em relação aos sítios de fósforo do que o H^+ . No entanto, o aumento do valor de pH (ente 5 e 8) levou à diminuição da capacidade de adsorção, porque o aumento de íons OH^- pode impedir a combinação de glifosato com adsorventes (Yang et al., 2017).

O tempo de contato é um parâmetro significativo para a remoção adsortiva de compostos orgânicos. A falta de tempo de contato provavelmente leva à sua remoção adsortiva incompleta. Estudos promovendo a remoção de glifosato com nanocompósito de óxido de grafeno a base de Zr relataram que não há aumento significativo da capacidade de adsorção além de 180 min. O estágio rápido (0-120 min) mostrou alta velocidade de remoção do glifosato, o que pode ser atribuído à abundância de sítios de adsorção disponíveis (Yang et al., 2017).

Até agora, apenas um número limitado de estudos foi conduzido para comparar sistematicamente interações de adsorção entre nanofolhas de grafeno e contaminantes orgânicos com propriedades físico-químicas significativamente diferentes (ou seja, polaridade, grupos funcionais). A variação significativa no

tamanho, morfologia e impureza do grafeno (grupos contendo oxigênio e metálicos) pode aumentar ainda mais as propriedades de adsorção (Amadei et al., 2017; Chen e Chen, 2015; Gamze, 2017; Wang et al., 2016b).

As vantagens do uso da adsorção estão na facilidade de operação, nos baixos custos, uma vez que não requer uso de energia e na possibilidade da regeneração do adsorvente (Ince & Apikyan, 2000 apud Mesquita, 2016). A característica principal dos adsorventes usados na indústria é sua alta área superficial, sendo geralmente muito porosos ou possuindo partículas muito finas (Rouquerol, et al 2014 apud Mesquita, 2016). Diz-se ainda que a maioria dos materiais adsorventes é porosa e, que a adsorção ocorre no interior do material sobre as paredes dos poros em pontos específicos. A área superficial interna dos materiais adsorventes é várias ordens de magnitude superior à área superficial externa, podendo ultrapassar valores como $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MCCABE et al., 1991 apud Mesquita, 2016).

A área superficial do grafeno ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é considerada muito superior à área superficial do grafite ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e dos nanotubos de carbono ($1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Vieria Segundo & Vilar, 2016). O grafeno possui grande área superficial comparada com a maioria dos outros nanomateriais, isso possibilita que ele seja utilizado como material adsorvente (Castrillón, 2015; Zuo, 2013 apud: Maraschin, 2016).

A superfície da nanofolha de grafite pode atuar como um aceitador de elétrons para adsorção de ânions (F^- , Cl^- , Br^-) (Shi et al., 2012 - apud Gamze, 2017), podendo auxiliar na adsorção de herbicidas clorados, como é o caso do 2,4-D.

As interações de adsorção entre adsorvente-adsorvato são tipicamente descritas como interações físicas (eletrostáticas) e químicas (Gamze et al., 2017). Várias interações de nível molecular, que incluem as interações hidrofóbicas, empilhamento π - π , Van der Waals, eletrostática (força de Coulomb), ácido-base de Lewis e ligação de hidrogênio são os fatores causadores da adsorção de contaminantes orgânicos pelo grafeno. Essas interações podem atuar em conjunto com contribuições relativas variadas para a adsorção de contaminantes orgânicos pelos grafenos. As interações são afetadas pelas propriedades físico-químicas dos

adsorventes, pelas características dos adsorvatos e pela natureza do meio (Chen e Chen, 2015; Gamze et al., 2017; Wang et al., 2014a; Zhou et al., 2015).

Estudos anteriores descobriram que grupos funcionais contendo oxigênio podem diminuir a hidrofobicidade da superfície e aumentar a dispersão de óxido de grafeno na água. Além disso, presença de grupos funcionais contendo oxigênio contribui para a adsorção de contaminantes orgânicos (Apul et al., 2013; Zhou et al., 2015). Porém, ao se comparar o óxido de grafeno reduzido com o óxido de grafeno, tem-se como principal diferença a quantidade de grupos polares presentes em sua molécula. Por possuir mais grupos polares, o óxido de grafeno é considerado mais hidrofílico que o material reduzido, mas estudos apontam que a presença desses grupos polares em sua molécula pode suprimir as interações π - π com os poluentes orgânicos aromáticos, prejudicando então na adsorção. Por conta disso, o OGR se torna mais vantajoso para ser utilizado como adsorvente de herbicidas orgânicos que contenha anéis aromáticos, pois seus elétrons π estão mais expostos (Orozco et al., 2016; Mercante et al., 2017).

As nanofolhas de grafite são um adsorvente promissor para a remoção de contaminantes orgânicos contendo ligações duplas C=C ou anéis de benzeno, (Gamze, 2017) que é o caso das moléculas dos herbicidas imazetapir e 2,4-D. As interações entre doador-receptor de elétrons π - π e Van der Waals são, provavelmente, os mecanismos que mais contribuem para a adsorção de compostos orgânicos sintéticos alifáticos halogenados em grafenos (Zhou, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Coletas das águas subterrâneas

Entre os meses de abril de 2017 e julho de 2018, amostras de águas subterrâneas foram coletadas em seis municípios gaúchos: Santa Cruz do Sul, Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno, Nova Palma e Alegrete, apresentados na Figura 4.1. Na totalidade, foram amostrados 58 poços. Em cada um desses poços foram realizadas duas coletas, em estações sazonais distintas. A primeira amostragem em época neutra, ou seja, sem que tenha havido pulverização de agrotóxicos nas lavouras durante o mês antecedente à coleta; e a segunda amostragem em época de pulverização de agrotóxicos nas lavouras. Essas informações sobre a pulverização de agrotóxicos foram registradas de acordo com os relatos dos agricultores locais.

As coordenadas dos poços foram adquiridas com o aplicativo GPS Status 9.0.183. Os mapas foram elaborados no software QGIS versão 2.18.28. A base de dados dos mapas hidrogeológicos foi obtida do site da CPRM e os mapas com a localização dos municípios foram obtidos no site do IBGE.

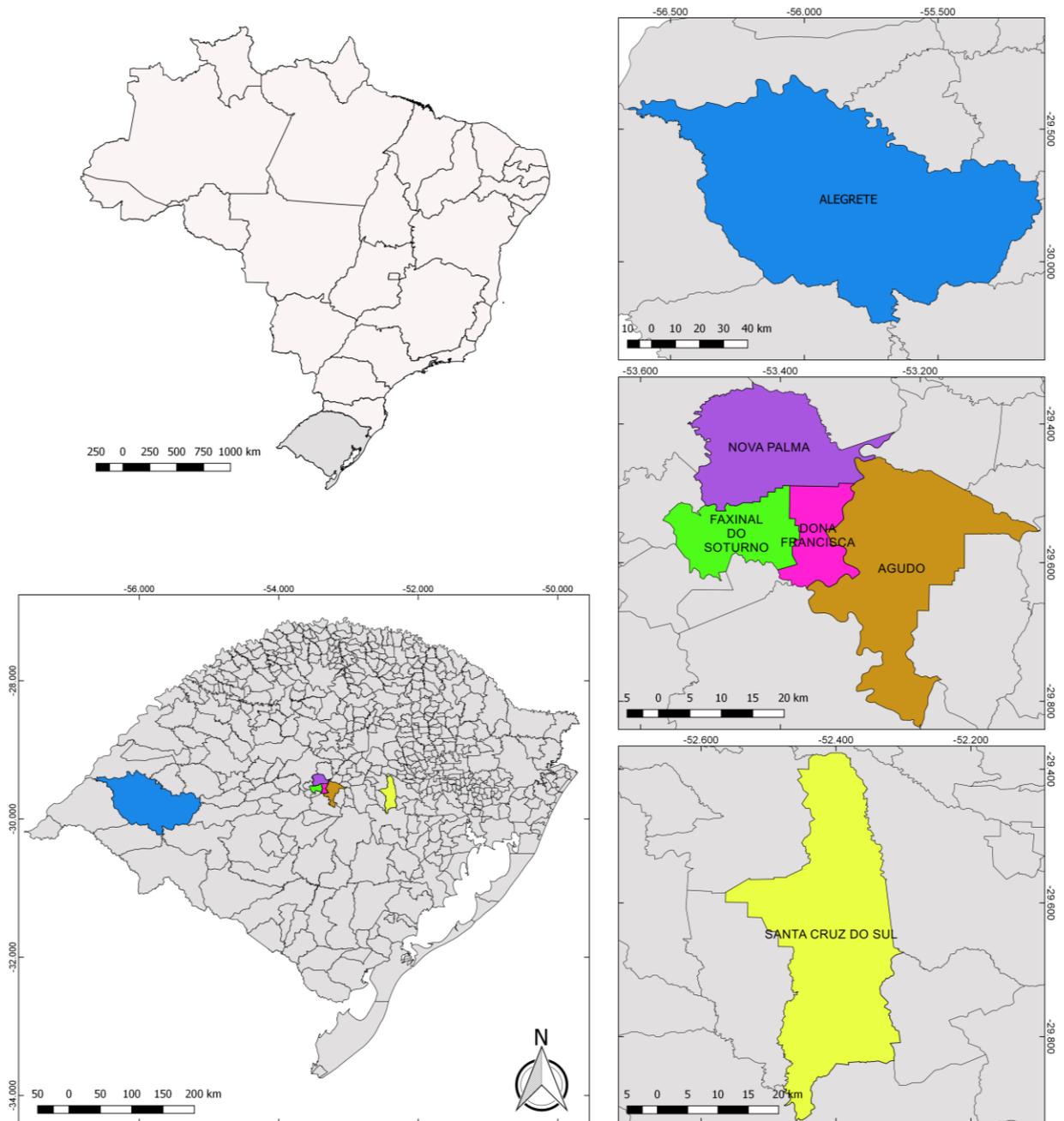


Figura 3.1. Apresentação dos municípios estudados.

No município de Santa Cruz do Sul foram coletadas amostras de 14 poços, a maioria em área rural, como pode ser visto na Figura 4.2.

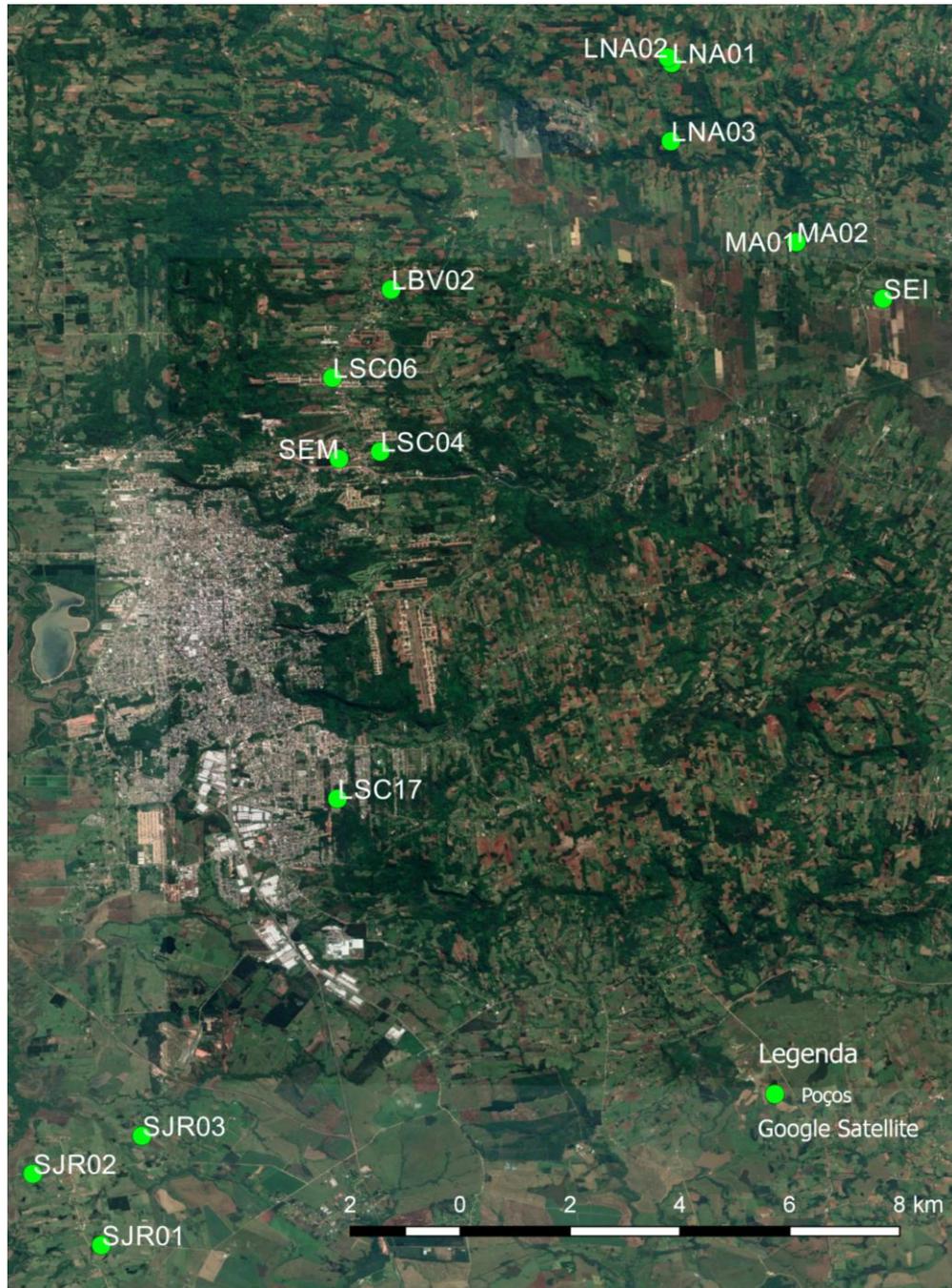


Figura 3.2. Localização dos poços amostrados no município de Santa Cruz do Sul.

Nos quatro municípios localizados na Região da Quarta Colônia de Imigração Italiana (Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno e Nova Palma) foram totalizadas 20 amostras coletadas, prioritariamente em área rural. Na imagem da Figura 4.3 estão distribuídos os pontos de coletas dessa Região.

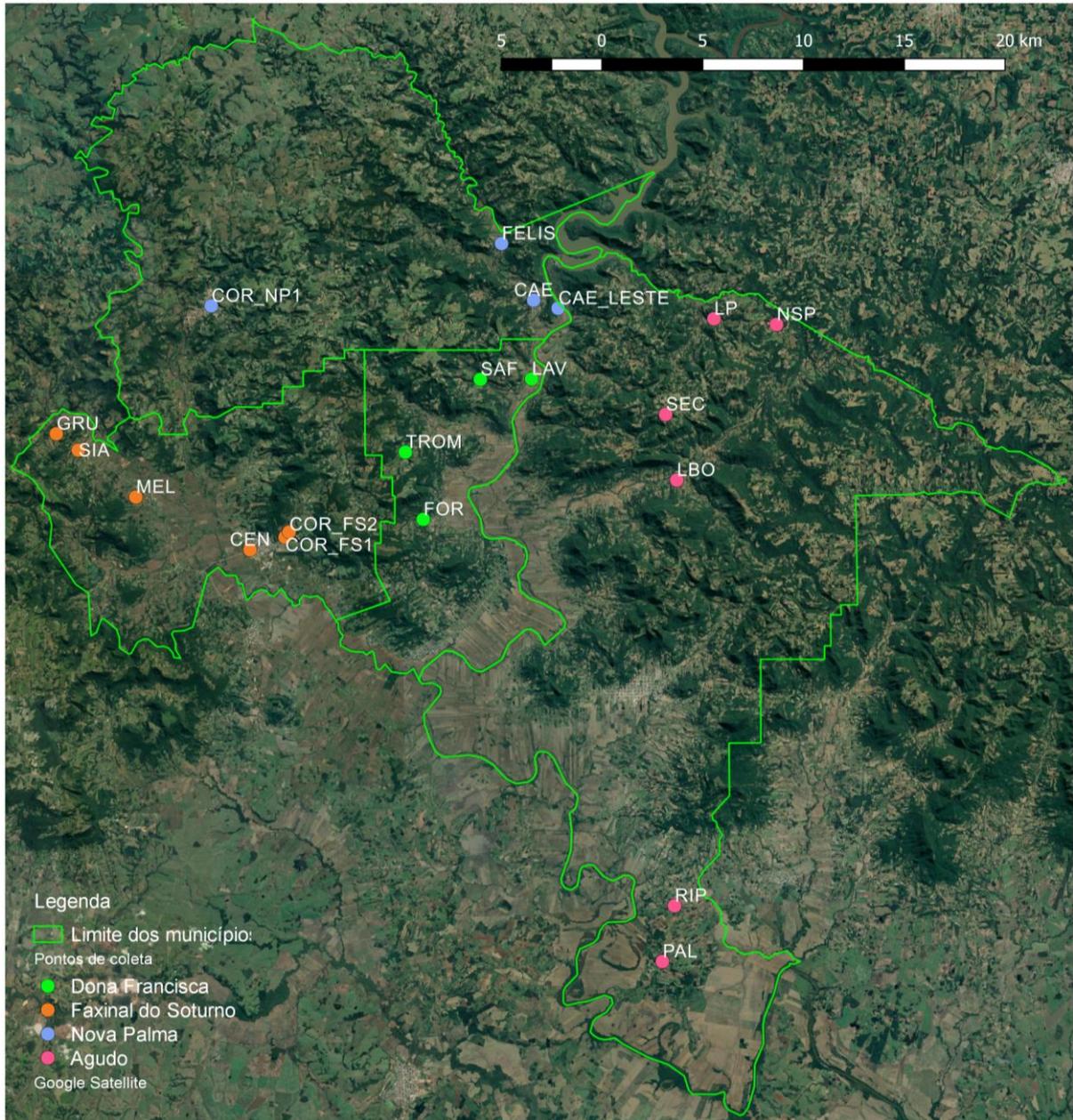


Figura 3.3. Localização dos poços amostrados em municípios da Região da Quarta Colônia de Imigração Italiana: Agudo, Dona Francisca, Faxinal do Soturno e Nova Palma.

No município de Alegrete foram coletadas águas de 24 poços de áreas rurais, conforme a imagem apresentada na Figura 4.4.

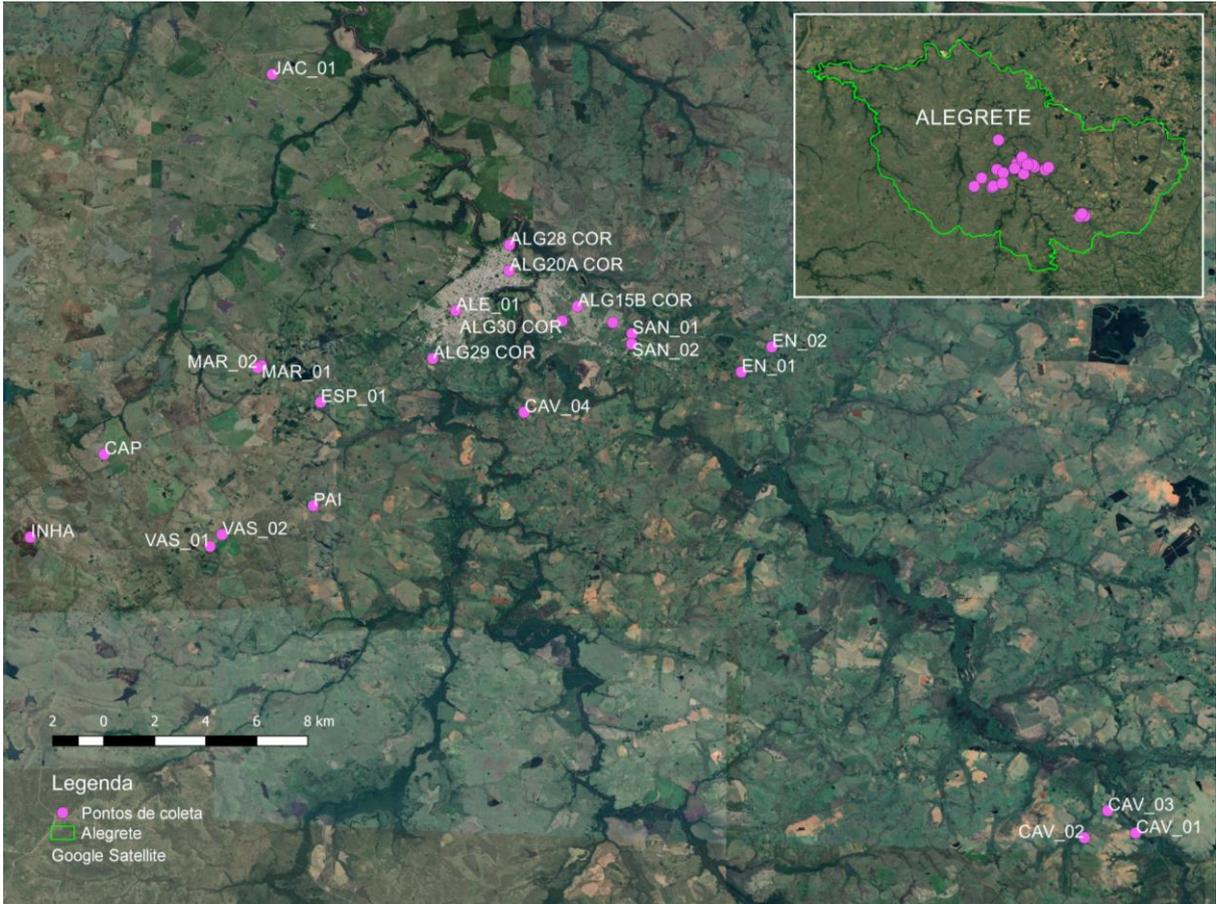


Figura 3.4. Localização dos poços amostrados no município de Alegrete.

Os cenários encontrados nas áreas de coleta de água subterrânea do município de Santa Cruz do Sul foram, predominantemente, cultivos de arroz (Figura 4.5), fumo (Figura 4.6), milho (Figura 4.7) e soja (Figura 4.8).

Nos municípios de Agudo, Faxinal do Soturno, Dona Francisca e Nova Palma também predominaram os cultivos de fumo e arroz, seguidos dos cultivos de milho e soja.



Figura 3.5. Cultivo de arroz.



Figura 3.6. Cultivo de fumo (Foto da autora).



Figura 3.7. Cultivo de milho (Foto da autora).



Figura 3.8. Cultivo de soja (Foto da autora).

Em Alegrete a criação de gado de corte (Figura 4.9) e de gado de leite é a atividade predominante dentre as propriedades envolvidas neste trabalho. Em seguida, vêm o cultivo de pastagem (Figura 4.10), de hortifrúti (Figura 4.11), seguido dos cultivos de arroz e de soja.

A maior parte dos poços amostrados pertence a residências familiares e são exclusivamente deles que suas casas são abastecidas. Por estarem localizados em áreas rurais, nos arredores de muitos poços havia cultivos agrícolas (arroz, soja e fumo foram os mais corriqueiros) ou criação de animais como vacas leiteiras, porcos e galinhas.



Figura 3.9. Criação de gado (Foto da autora).



Figura 3.10. Campo de pastagem (Foto da autora).



Figura 3.11. Cultivo de hortifrúti (Foto da autora).

As amostragens dos poços foram realizadas de acordo com a norma ABNT NBR 15847 (2010). As águas foram coletadas diretamente do poço e após 10 minutos de purga, como na Figura 4.12. Quando a coleta direta não foi possível, foi realizada em uma torneira próxima à saída do poço. Todas as amostras coletadas foram mantidas sob-refrigeração (4°C) até o momento da análise em laboratório. Para amostras destinadas às análises de íons (cátions e ânions) e herbicidas foram utilizados frascos de vidro âmbar de 1 L e para as amostras destinadas à análise de metais foram utilizados frascos de polietileno de 1 L e conservadas com solução de HNO₃ 1:1.



Figura 3.12. Coleta de água direta do poço (Foto da autora).

Em quatro poços situados em zona urbana do município de Santa Cruz do Sul (poços StaCruz-**LSC06**, StaCruz-**LBV02**, StaCruz-**LSC02** e StaCruz-**LSC17**), em um poço zona rural de Alegrete (poço Alegrete-**CAV04**), e em seis poços da área urbana de Alegrete (Alegrete-**ALG15B**, Alegrete-**ALG20A**, Alegrete-**ALG22**, Alegrete-**ALG28**, Alegrete-**ALG29** e Alegrete-**ALG30**) apenas foi possível realizar a coleta na primeira amostragem, época considerada neutra, não sendo possível assim, realizar a coleta da água na época pós-agrotóxicos. Nos restantes poços foram realizadas as duas coletas (denominadas 1ª amostragem e 2ª amostragem).

Para cada amostra foi dada uma sigla, de acordo com o nome da localidade; os dados relacionados a cada poço estão disponíveis no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 Dados relacionados aos poços amostrados.

Amostras	Município	Localidade	Área	Cultivo, Criação ou outras informações	População atendida	Tratamento da água	Profundidade (m)	Coordenadas geográfica (UTM) / Altitude (m)	Data 1ª amostragem	Data 2ª amostragem
StaCruz- SEI	Santa Cruz do Sul	Seival	Rural	arroz	Família Werberich	Não	0,5	22J 373838 6718421 / 48	19/04/2017	11/09/2017
StaCruz- MA01	Santa Cruz do Sul	Monte Alverne/IV Linha Nova Baixa	Rural	arroz	Família Lücke	Não	1,92	22J 372245 6719590 / 65	19/04/2017	11/09/2017
StaCruz- MA02	Santa Cruz do Sul	Monte Alverne/IV Linha Nova Baixa	Rural	arroz	sem uso (já foi usado pela Família Lücke)	Não	117	22J 372245 6719595 / 65	19/04/2017	11/09/2017
StaCruz- LNA01	Santa Cruz do Sul	Quarta Linha Nova Alta	Rural	mudas de fumo	Família Sr. João Inácio	Não	1,51	22J 369930 6723346 / 194	19/04/2017	11/09/2017
StaCruz- LNA02	Santa Cruz do Sul	Quarta Linha Nova Alta	Rural	mudas de fumo	Família Sr. João Inácio	Não	1,86	22J 369859 6723462 / 206	19/04/2017	11/09/2017
StaCruz- LNA03	Santa Cruz do Sul	Quarta Linha Nova Alta	Rural	fumo e milho	Família Sr. Jair	Não	80	22J 369932 6721699/ 190	19/04/2017	11/09/2017
StaCruz- SEM	Santa Cruz do Sul	Escola Agrícola	Rural	-	Seminário e Escola Agrícola	Não	180	22J 0363960 6714928/ 211	20/04/2017	12/09/2017
StaCruz- SJR01	Santa Cruz do Sul	São José da Reserva	Rural	soja / galinheiro	Família Schmunneck	Não	10	22J 0359836 6698293 / 64	20/04/2017	12/09/2017
StaCruz- SJR02	Santa Cruz do Sul	São José da Reserva	Rural	arroz, milho, soja	Família Petry	Não	63	22J 0358569 6699783 / 47	20/04/2017	12/09/2017

Amostras	Município	Localidade	Área	Cultivo, Criação ou outras informações	População atendida	Tratamento da água	Profundidade (m)	Coordenadas geográfica (UTM) / Altitude (m)	Data 1ª amostragem	Data 2ª amostragem
StaCruz-SJR03	Santa Cruz do Sul	São José da reserva	Rural	arroz, fumo, soja e milho	Família Bedin	Não	50	22J 0360547 6700609 / 53	20/04/2017	12/09/2017
StaCruz-LSC 06	Santa Cruz do Sul	CORSAN - CTG	Rural/ próxima a estrada	Cemitério a dezenas de metros	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	126	22J 363820 6716636	19/04/2017	-
StaCruz-LBV 02	Santa Cruz do Sul	CORSAN - SCZ	Urbana	-	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	135	22J 364865 6718511/ 210	19/04/2017	-
StaCruz-LSC 04	Santa Cruz do Sul	CORSAN	Urbana	Já existiu curtume no local	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	83,8	22J 364709 6715091	20/04/2017	-
StaCruz-LSC 17	Santa Cruz do Sul	CORSAN	Urbana	-	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	174	22J 364020 6707760	20/04/2017	-
Agudo-RIP	Agudo	Rincão do Pinhal	Rural	arroz	Propriedades locais do bairro	Não	78	22J 0284015 6707678 / 79	25/09/2017	15/01/2018
Agudo-PAL	Agudo	Porto Alves	Rural	fumo, galinheiro	Propriedades locais do bairro	Não	90	22J 0283413 6704893 / 52	25/09/2017	15/01/2018
Agudo-SEC	Agudo	Cerro Seco	Rural	fumo	Propriedades locais do bairro	Não	132	22J 0283573 6732228 / 465	26/09/2017	16/01/2018
Agudo-LP	Agudo	Linha das Pedras	Rural	-	Propriedades locais do bairro	Não	78	22J 0285974 6737009 /197	26/09/2017	15/01/2018
Agudo-NSP	Agudo	Novo São Paulo	Rural	fumo	Propriedades locais do bairro	Não	>20	22J 0289075 6736722 / 314	26/09/2017	16/01/2018

Amostras	Município	Localidade	Área	Cultivo, Criação ou outras informações	População atendida	Tratamento da água	Profundidade (m)	Coordenadas geográfica (UTM) / Altitude (m)	Data 1ª amostragem	Data 2ª amostragem
Agudo- LBO	Agudo	Linha Boêmia	Rural	fumo/ cemitério	Propriedades locais do bairro	Não	128	22J 284122 6728949 / 102	26/09/2017	16/01/2018
DonaFran- FOR	Dona Francisca	Formoso	Rural	fumo/arroz	Residência local	Não	110	22J 271544 6726983 /82	26/09/2017	17/01/2018
DonaFran- TROM	Dona Francisca	Trombudo	Rural	fumo, milho, soja	Residência local	Não	63	22J 270655 6730344 / 115	26/09/2017	17/01/2018
DonaFran- SAF	Dona Francisca	Sanga Funda	Rural	fumo	Propriedades locais do bairro	Não	90	22J 274375 6733980 / 115	27/09/2017	17/01/2018
DonaFran- LAV	Dona Francisca	Linha Ávila	Rural	arroz, fumo	Residência local	Não	96	22J 276922 6734002 / 59	27/09/2017	17/01/2018
NPalma- CAE	Nova Palma	Caemborá	Rural	-	Propriedades locais do bairro	Não	140	22J 277021 6737934 / 93	27/09/2017	17/01/2018
Faxinal- SIA	Faxinal do Soturno	Sítio Alto	Rural	arroz, fumo	22 Residências locais e galpão de festas	Poço clorado um mês antes das coletas	95	22J 254422 6730442 / 107	27/09/2017	18/01/2018
Faxinal- GRU	Faxinal do Soturno	Gruta Sítio Alto	Rural	milho	Residência local e galpão de festas da comunidade	Não	>40	22J 253331 6731263 / 116	27/09/2017	18/01/2018
Faxinal- MEL	Faxinal do Soturno	Sítio dos Mellos	Rural	arroz / cemitério	Salão de festas da Paróquia	Não	>100	22J 257279 6728510 / 78	27/09/2017	18/01/2018
Faxinal- CEN	Faxinal do Soturno	Centro	Urbana	-	Condomínio residencial apartamentos	Não	120	22J 262943 6725464 / 77	27/09/2017	18/01/2018

Amostras	Município	Localidade	Área	Cultivo, Criação ou outras informações	População atendida	Tratamento da água	Profundidade (m)	Coordenadas geográfica (UTM) / Altitude (m)	Data 1ª amostragem	Data 2ª amostragem
Faxinal-COR FS1	Faxinal do Soturno	CORSAN FXS 03A	Rural	-	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	60	22J 264684 6726097 / 85	28/09/2017	18/01/2018
Faxinal-COR FS2	Faxinal do Soturno	CORSAN FXS 05A	Rural	-	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	64	22J 264886 6726355 / 92	28/09/2017	18/01/2018
NPalma-COR NP1	Nova Palma	CORSAN NPA 03	Rural	-	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	59	22J 261022 6737653 / 120	28/09/2017	18/01/2018
NPalma-CAE Leste	Nova Palma	Caemborá Leste	Rural	fumo, arroz	Residência local	Não	87	22J 278236 6737532 / 70	29/09/2017	17/01/2018
NPalma-FELIS	Nova Palma	Felisberta	Rural	fumo	Residência local	Não	58	22J 275426 6740767 / 89	29/09/2017	17/01/2018
Alegrete-CAP	Alegrete	Capivari/Arroz Pileco	Rural	arroz e soja	Residência local	Não	-	21J 601401 6696673 / 123	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete-MAR 01	Alegrete	Fundação Marona / poço Embrapa	Rural	campo nativo e bovino	Propriedade local/ Fundação Maronna	Não	72	21J 607615 6700593 / 125	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete-MAR 02	Alegrete	Fundação Marona	Rural	arroz	Propriedade local/ Fundação Maronna	Não	32	21J 607467 6700502 / 137	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete-VAS 01	Alegrete	Vasco Alves	Rural	pastagem / produção leiteira	Família Serpa Lúteo	Não	72	21J 605519 6692495 / 203	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete-VAS 02	Alegrete	Vasco Alves	Rural	bovino	Família Nota Silveira	Não	63	21J 605997 6693019 / 176	13/03/2018	18/07/2018

Amostras	Município	Localidade	Área	Cultivo, Criação ou outras informações	População atendida	Tratamento da água	Profundidade (m)	Coordenadas geográfica (UTM) / Altitude (m)	Data 1ª amostragem	Data 2ª amostragem
Alegrete- ESP 01	Alegrete	Espinheiros	Rural	hortifruti	Família Nunes	Uso de pastilhas de cloro	114	21J 609921 6698931 / 151	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete- PAI	Alegrete	Pai-Passo	Rural	bovino de leite	Família Dias de Oliveira	Não	90	21J 609590 6694282 / 193	14/03/2018	18/07/2018
Alegrete- ALE 01	Alegrete	Hotel Alegrete	Urbana	área urbana	Hotel	Não	-	21J 615273 6703004 / 103	14/03/2018	19/07/2018
Alegrete- SAN 01	Alegrete	Sanga do Brandão	Rural	hortifruti e galinheiro	Família do Sr. Pedro Alex	Não	40	21J 622192 6701890 / 99	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete- SAN 02	Alegrete	Sanga do Brandão	Rural	hortifruti	Família Freitas	Não	30	21J 622175 6701423 / 106	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete- EN 01	Alegrete	Encruzilhada / poço comunitário	Rural	escola/ poço comunitário	Comunidade local	Não	-	21J 626466 6700115 / 159	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete- EN 02	Alegrete	Encruzilhada	Rural	hortifruti	Família Soares	Não	-	21J 627679 6701231 / 132	13/03/2018	18/07/2018
Alegrete- CAV 01	Alegrete	Caverá – Passo dos Queres	Rural	campo nativo (há basalto)	Família Bonazza	Não	cacimba	21J 641697 6679200 / 104	14/03/2018	19/07/2018
Alegrete- CAV 02	Alegrete	Caverá – Passo dos Queres	Rural	pastagem cultivada	Família Acosta dos Santos	Adicionado Cal três dias antes da 2ª coleta	11	21J 639680 6679013 / 112	14/03/2018	19/07/2018
Alegrete- CAV 03	Alegrete	Caverá – Passo dos Queres	Rural	pastagem	Família Fernandes Coelho	Não	43	21J 640610 6680220 / 110	14/03/2018	19/07/2018

Amostras	Município	Localidade	Área	Cultivo, Criação ou outras informações	População atendida	Tratamento da água	Profundidade (m)	Coordenadas geográfica (UTM) / Altitude (m)	Data 1ª amostragem	Data 2ª amostragem
Alegrete- CAV 04	Alegrete	Caverá	Rural	gado de leite	Família Freitas de Souza	Não	-	21J 617917 6698400	14/03/2018	-
Alegrete- JAC 01	Alegrete	Jacaraí	Rural	bovino e gado de leite	Família Sr. Mário Lunardele	Não	60	21J 608166 6713696 / 121	14/03/2018	19/07/2018
Alegrete- INHA	Alegrete	Inhanduí	Rural	arroz e leite	Família Quinteiro Rigol	Não	96	21J 598470 6692972 / 131	14/03/2018	19/07/2018
Alegrete- ALG 15B COR	Alegrete	CORSAN	Urbana	área urbana	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	195	21J 620059 6703137	15/03/2018	-
Alegrete- ALG 20A COR	Alegrete	CORSAN	Urbana	área urbana	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	354	21J 617396 6704772	15/03/2018	-
Alegrete- ALG 22 COR	Alegrete	CORSAN/ Saint Pastous	Urbana	área urbana / periferia	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	126	21J 0621440 6702396	16/03/2018	-
Alegrete- ALG 28 COR	Alegrete	CORSAN	Urbana	área urbana	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	264	21J 617424 6705933 / 81	15/03/2018	-
Alegrete- ALG 29 COR	Alegrete	CORSAN	Urbana	área urbana	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	120	21J 614353 6700855	15/03/2018	-
Alegrete- ALG 30 COR	Alegrete	CORSAN	Urbana	área urbana	Abastecimento de regiões do município	Interrompido para coleta	214	21J 619447 6702484	15/03/2018	-

4.2. Análises das águas subterrâneas

As análises buscaram caracterizar pH, salinidade, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, metais, ânions, cátions e três herbicidas: imazetapir, 2,4-D e glifosato.

Foram determinados *in situ* os seguintes parâmetros físico-químicos: temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH e salinidade. Esses foram medidos através do equipamento multiparâmetros com célula de fluxo contínuo MP20 MicroPurge®.

Para as análises laboratoriais as amostras foram filtradas através de filtros de membrana de tamanho de poro de 0,22 μm . Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Os padrões (Quimlab, São Paulo) 1000 mg L^{-1} dos cátions, ânions e metais foram diluídos utilizando água deionizada ultrapura (Millipore, Milford, MA) para obtenção da curva de calibração.

4.2.1. Análises de ânions e cátions por cromatografia iônica

Os ânions: fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{-3}), sulfato (SO_4^{-2}) e o herbicida glifosato foram determinados pela técnica de cromatografia iônica através do equipamento ICS 5000 (Thermo Fischer Scientific, EUA) equipado com detector de condutividade elétrica; *loop* de injeção de amostra de 100 μL ; pré-coluna AG19 (2 x 50 mm) e coluna AS19 (2 x 250 mm), mantidas a 30 °C; supressora ASRS-300 (2 mm) em modo de auto supressão. Estas análises dos ânions foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais da PUCRS. Já no Laboratório de Química Analítica e Ambiental, coordenado pelo Prof. Dr. Marçal Pires, da Escola de Ciências da PUCRS, foram determinados os cátions. Sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e amônio (NH_3^+) através do equipamento Cromatógrafo Iônico Dionex DX 500 equipado com detector de condutividade elétrica; *loop* de injeção de amostra de 50 μL ; pré-coluna CG12A (4 x 50 mm) e coluna CS12A (4 x 250 mm), supressora CSRS-300 (4 mm) em modo de auto supressão. Para obtenção dos

resultados, foi determinada a área de contagem de cada elemento de interesse nas amostras e comparada com a curva de calibração linear para determinar suas respectivas concentrações.

4.2.2. Análises de metais por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado

Os seguintes metais: alumínio (Al), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni) foram determinados através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES), através do equipamento Perkin Elmer Optima com os parâmetros instrumentais apresentados no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 Parâmetros instrumentais utilizados no equipamento ICP- OES.

Parâmetros instrumentais	ICP-OES
Vazão do gás principal (argônio)	15 L min ⁻¹
Vazão do gás intermediário	0,2 mL min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,8 L min ⁻¹
Vazão da amostra	1,5 mL min ⁻¹
Potência do gerador RF	12 W

4.2.3. Determinação da dureza e da alcalinidade das amostras

A dureza das águas foi determinada através das concentrações de cálcio e magnésio obtidas na análise de cromatografia iônica. A dureza total das amostras foi calculada de acordo Método 2320B do *Standard Methods* (SMWW) (Clesceri, 1998) com a Equação 1.1.

$$\text{Dureza total (CaCO}_3\text{)} = [(\text{Ca (mg/L)} \times 2,497)] + [(\text{Mg (mg/L)} \times 4,118)] \quad (1.1)$$

Onde

Ca = concentração de cálcio;

Mg = concentração de magnésio;

2,497= fator de conversão de teor de cálcio em carbonato de cálcio;

4,118= fator de conversão de teor de magnésio em carbonato de cálcio.

A alcalinidade total foi calculada a partir do Método 2320B do Standard Methods (SMWW) (Clesceri, 1998).

4.2.4. Análise de herbicidas presentes nas águas subterrâneas

Devido à sua administração contínua, herbicidas tornaram-se persistentes no ambiente, causando efeitos adversos para a saúde. A Organização Mundial de Saúde (OMS) e várias instituições governamentais nacionais estabeleceram limites de resíduos e publicaram orientações e políticas para a quantificação de resíduos de pesticidas em diferentes tipos de águas, incluindo as ambientais, de consumo e de irrigação (Ahmad et al, 2015).

Herbicidas são principalmente analisados em matriz aquosa pelo fato de serem pulverizados nas lavouras a partir de sua diluição em água. A identificação direta da presença de herbicidas orgânicos em amostras é difícil devido ao fato da matriz da amostra ser complexa e por possuir baixas concentrações de herbicidas. Por isso, são frequentemente necessárias técnicas de pré-tratamento de amostras antes da análise (microextração a fim de promover a concentração do herbicida) (Hu et al., 2013).

A quantificação dos herbicidas imazetapir e Ácido 2,4-diclorofenoxiacético foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC). Esta técnica de cromatografia exigiu o prévio preparo da amostra, o qual consiste em um método de microextração, que visa concentrar os analitos da amostra. O principal objetivo desse método é transferir os analitos de interesse da matriz original, a partir de uma fase sólida composta por sílica. Para essa microextração empregou-se uma pequena coluna aberta, denominada cartucho de extração, o qual contém a fase sólida. Foi utilizado o cartucho *Bond Elut C18* (Agilent), volume de 3 mL contendo 500 mg de sílica, apresentado na Figura 4.13a.



Figura 3.13. (a) Sistema de vácuo. Cartuchos C18 (contendo sílica) para a etapa de microextração dos herbicidas. (b) Processo de secagem em fluxo de ar comprimido.

As etapas do processo de microextração foram realizadas como descrito a seguir (adaptado de Moraes, 2009):

- O pH de cada amostra foi ajustado a 2,5;
- Realizou-se o condicionamento do cartucho com os seguintes reagentes: 2 mL de acetato de etila, 2 mL de água deionizada ultrapura (Millipore, Milford, MA) com pH igual a 2,5 e 2 mL de água deionizada ultrapura sem ajuste de pH (Millipore, Milford, MA).
- Filtrou-se 250 mL da amostra com pH ajustado a 2,5 através do sistema de vácuo com pressão igual 0,3 bar, conforme a Figura 4.13a.
- Após a passagem de todo volume da amostra, secou-se o cartucho durante 30 minutos no vácuo ;
- Eluiu-se com 5 mL de acetato de etila, seguidos de acetonitrila (2 mL) pelo cartucho e recolhidos em tubos de ensaio;
- Os conteúdos dos tubos foram submetidos à secagem em fluxo de ar comprimido no equipamento *reacti-Vap III* (PIERCE), apresentado na Figura 4.13b;

- Após a secagem total do líquido, foram adicionados 500 μL de fase móvel (acetonitrila:água 50/50) ao tubo de ensaio, que foi submetido à agitação em vórtex;
- Este substrato foi filtrado em membrana PVDF (fluoreto de polivinilideno hidrofóbico) 0,22 μm , diretamente nos *vials* e levado ao HPLC para análise.

Para cada ciclo de extração foi realizada uma amostra de referência utilizando um volume de 250 mL de água deionizada ultrapura (Millipore, Milford, MA) fortificada (com concentração conhecida) com os padrões dos herbicidas 2,4-D e imazetapir (Sigma Aldrich), passando pelos mesmos procedimentos.

Para a quantificação dos herbicidas 2,4-D e imazetapir, foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência com arranjos de diodos (HPLC DAD), no Centro de Toxicologia da PUCRS (Escola de Ciências da Saúde) e as condições cromatográficas utilizadas estão apresentadas no Quadro 4.3. Os herbicidas 2,4-D e Imazetapir foram monitorados no comprimento de onda de 250,1 nm.

Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais na análise de agrotóxicos por HPLC DAD.

Parâmetros instrumentais	HPLC DAD 1260 VL/ Infinity Agilent
Coluna	Nucleosil C18 MM
Fluxo	0,8 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	25 μL
Fase móvel	ACN/H ₂ O pH: 3
Tempo total de corrida	10,5 minutos

A quantificação foi realizada utilizando uma curva analítica dos elementos estudados nas concentrações de 0,5 a 25 mg L⁻¹, através do programa *Agilent Chemstation*. Para construir a curva analítica, os volumes adequados de solução estoque (1000 mg L⁻¹) foram diluídos em acetonitrila para proporcionar as concentrações da curva. Para essa determinação quantitativa foi realizada uma análise de regressão linear, sendo os valores das abscissas as concentrações e os valores das ordenadas as respectivas áreas dos picos cromatográficos. Os valores máximos permitidos estipulados pela Portaria de Consolidação nº 005/2017 para o

2,4-D + 2,4-T e pela Resolução CONAMA 397/08 para o 2,4-D são de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ e para o imazetapir não existe limite estipulado por ambas as legislações.

4.3. Remoção dos herbicidas 2,4-D, imazetapir e glifosato de águas a partir do uso de óxido de grafeno reduzido

4.3.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido

O material utilizado foi preparado pelo grupo de pesquisa coordenado pela Profa. Dra. Nara Basso, a partir da metodologia adaptada de Staudenmaier por Maraschin (2016). Óxido de grafeno reduzido foi preparado a partir da oxidação do grafite pelo método de Staudenmaier (Herrera-Alonso, 2007) utilizando uma mistura ácida de H_2SO_4 (160 mL) e HNO_3 (90 mL) em um reator com haste mecânica de vidro. O grafite Grafine (10 g) foi adicionado à mistura ácida sob agitação constante a $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, KClO_3 (110 g) foi adicionado lentamente ao longo de 4 horas, controlando a temperatura para que não ultrapassasse $10 \text{ }^\circ\text{C}$. A adição de pequenas quantias de KClO_3 minimiza o risco de explosão que o gás ClO_2 resultante pode causar. Essa reação prosseguiu-se por 24 horas. Para finalizar a reação, uma solução aquosa de HCl (10 % em volume) foi adicionada para remover o excesso de sais por meio de centrifugação (5000 rpm, 15 minutos), descartando o sobrenadante. Óxido de grafeno (OG) foi obtido a partir da suspensão em água destilada e conduzido para banho ultrassônico por 4 horas. Após esse tempo, a suspensão foi transferida para uma membrana osmótica e mergulhada num béquer com água até que pH 6 fosse alcançado. A suspensão de óxido de grafeno foi seca em estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. O filme de OG resultante foi colocado em ampola de quartzo e levado a forno de aquecimento. A redução térmica do OG foi realizada na temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 segundos.

4.3.2. Experimentos de adsorção

Foram fortificadas alíquotas de águas Milli-Q (Milipore) com os padrões dos herbicidas em teste. A concentração escolhida dos herbicidas foi de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ do imazetapir somada à $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de 2,4-D (esses dois herbicidas foram analisados

conjuntamente). Para o teste de remoção do glifosato foi elaborada outra alíquota, de mesmo volume (50 mL) com concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Esta etapa foi adaptada da literatura (Wu et al., 2015), a qual utilizava massas entre 15 e 25 mg do material. Para o presente trabalho, então, foram usadas duas massas diferentes do óxido de grafeno reduzido: 18 mg ou 21 mg. O óxido de grafeno reduzido foi adicionado à amostra de água fortificada e o contato foi estabelecido em quatro tempos diferentes, sob agitação de 300 rpm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os tempos de contato do OGR com a água fortificada foram definidos em 30, 90, 150 e 210 minutos. Após a agitação, o sobrenadante foi filtrado em filtro de PTFE ($0,22 \text{ }\mu\text{m}$) para promover a separação do OGR da água. Para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios, os experimentos foram realizados em duplicata. Este processo se deu conforme a Figura 4.14.

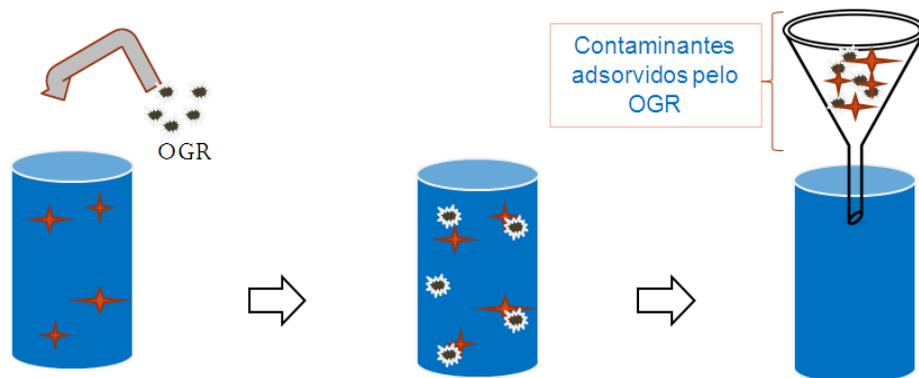


Figura 3.14. Esquema dos testes de remoção de contaminantes orgânicos usando OGR.

A Figura 4.15 apresenta os tubos *falcons* na etapa de contato do OGR com a amostra fortificada, sob agitação. As amostras se mantiveram com pH igual a 4 (após a adição do OGR à água fortificada).



Figura 3.15. Amostras de águas fortificadas com os herbicidas em contato com o OGR, sob agitação.

Os parâmetros experimentais desse processo encontram-se descritos na Tabela 4.1. Paralelamente às amostras tratadas com OGR, foi analisada uma amostra sem a adição desse material, sendo essa amostra, usada como parâmetro para comparar a remoção dos herbicidas das amostras em teste. A análise do glifosato se passou conforme o descrito anteriormente no subtítulo 4.2.1. As análises da presença dos herbicidas 2,4-D e imazetapir se deram conforme já apresentadas no subtítulo 4.2.4.

Tabela 3.1. Descrição dos parâmetros experimentais dos processos de adsorção.

Amostra	Tempo de Contato (min)	Quantidade de OGR em 50 mL de água (mg)
18OGR_A	30	18
18OGR_B	90	18
18OGR_C	150	18
18OGR_D	210	18
21OGR_A	30	21
21OGR_B	90	21
21OGR_C	150	21
21OGR_D	210	21

4.3.3. Caracterização

Os materiais adsorventes preparados foram caracterizados antes e após a adsorção dos herbicidas por diferentes técnicas.

A concentração dos herbicidas foi investigada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), nas mesmas condições descritas no subitem 4.2.4. Para complementar essa técnica, foi utilizado o mesmo método de extração em fase sólida apresentado ainda no subitem 4.2.4.

A morfologia dos materiais foi investigada por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) em microscópio modelo Inspect F50 - FEI com tensão de trabalho de 10 a 20 kV e resolução de ponto de 1,2 nm. As amostras na forma de pó foram depositadas em *stubs* e metalizadas com ouro.

Os espectros de espectroscopia de absorção no ultravioleta e no visível (UV-Vis) foram obtidos a partir de um espectrofotômetro HP Hewlett Packard 8453, em uma faixa de comprimento de onda de 200 a 1000 nm.

A caracterização estrutural dos materiais adsorventes foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR). Os espectros de absorção da região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro marca Perkin Elmer - Spectrum One, na região de 4000-400 cm^{-1} utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr), sob pressão de 10 toneladas, prensadas, em uma prensa Perkin-Elmer Instruments.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Parâmetros físico-químicos analisados nas amostras

Os valores de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), oxigênio dissolvido (OD) (mgL^{-1}), pH, salinidade (mg kg^{-1}) e condutividade elétrica (mS cm^{-1}) das águas coletadas nos poços estão apresentados na Tabela 5.1 e referem-se às primeiras amostragens em cada município.

A maioria dos poços amostrados apresentou valores de temperatura entre 19 e 23 $^{\circ}\text{C}$, porém houve poços onde não foi possível coletar água diretamente do poço, então foi necessário fazer a coleta por meio da caixa d'água. Os poços StaCruz-**LNA02**, Agudo-**NSP01**, Agudo-**LBO**, Alegrete-**SAN01** e Alegrete-**ALE** apresentaram temperaturas mais elevadas (até 28 $^{\circ}\text{C}$) devido à água ter passado por encanamento antes de sua coleta.

O teor de oxigênio dissolvido (OD) é importante na manutenção do equilíbrio no ambiente aquático, pois ele é utilizado pelas bactérias que estabilizam a matéria orgânica. A quantidade de OD pode ser afetada por fatores físicos (temperatura, salinidade, pressão atmosférica e turbulência), químicos e biológicos (principalmente a decomposição de matéria orgânica por bactérias). Os valores de OD serão baixos quando as águas recebem aporte de matéria orgânica (na forma de esgotos pouco ou não tratados) (ANA, 2017). Em águas subterrâneas geralmente a quantidade de OD é pequena, visto que a maior parte do oxigênio dissolvido é consumida na oxidação da matéria orgânica durante a percolação da água na zona de aeração (Magalhães, 2006). A Resolução 396/08, que Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências, não estipula valores permitidos para oxigênio dissolvido nem para pH.

Em relação ao pH, todas as amostras apresentaram valores entre 5,15 e 9,50. O pH é a medida da concentração de íons H^+ na água. O equilíbrio entre os íons hidrogênio (H^+) e hidróxido (OH^-) determina se a água é ácida ou básica. Em águas quimicamente puras, há um equilíbrio entre os íons H^+ e os íons OH^- e, então, o pH é neutro. Em águas subterrâneas, normalmente os valores de pH variam entre 5,5 e 8,5 (Souza, 2013). É comum o pH básico ser devido a presença de bicarbonatos e carbonatos obtidos a partir do gás carbônico dissolvido na água. Já o pH ácido pode estar relacionado à decomposição da matéria orgânica vegetal presente nos sedimentos aluvionares, que gera ácidos húmicos e fúlvicos e baixam o pH (Beato et al., 1999). A solubilidade de metais também pode ser influenciada pelo pH, visto que os metais solubilizam-se mais facilmente em pH inferior a 5, tornando assim a água mais tóxica. Já quando os valores de pH são elevados, a tendência é que haja a precipitação dos metais (Souza, 2013).

A maioria dos poços apresentou água doce (concentrações de salinidade abaixo de $0,50 \text{ g kg}^{-1}$), porém as amostras DonaFran-**FOR** e Faxinal-**MEL** apresentaram as maiores concentrações de salinidade, $0,55$ e $0,54 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente, podendo então ser consideradas águas salobras, que são águas que contém concentração de salinidade entre $0,5$ e 30 ‰ (Resolução CONAMA Nº 357/2005). A salinidade é uma medida da quantidade de sais existentes em massas de água naturais. A interação da água-rocha é o principal mecanismo responsável pela salinidade de águas subterrâneas (Souza, 2013). Para o uso da água na irrigação, é importante que a salinidade seja avaliada, uma vez que, quando considerada alta, pode ocasionar restrições severas nas atividades fisiológicas e no potencial produtivo das plantas cultivadas (Gheyi et al., 2016).

A condutividade elétrica da maioria das amostras apresentou resultado inferior a $0,500 \text{ mS cm}^{-1}$. As mesmas amostras que obtiveram concentrações mais elevadas de salinidade (DonaFran-**FOR**, Faxinal-**MEL** e Faxinal-**CEN**) também apresentaram condutividade elétrica mais elevada em relação às demais. A condutividade elétrica (CE) está diretamente ligada à quantidade de sólidos dissolvidos sob a forma de íons (Magalhães, 2006). Ela é a medida da facilidade da

água em conduzir corrente elétrica. Em águas subterrâneas a CE é maior do que em águas superficiais devido à interação rocha-água (Souza, 2013).

Tabela 5.1. Valores de parâmetros medidos *in situ* na primeira amostragem de cada município.

Amostras	Temperatura (°C)	Oxigênio dissolvido (mg L⁻¹)	pH	Salinidade (g kg⁻¹)	Condutividade elétrica (mS cm⁻¹)
StaCruz-SEI	22,0	4,25	6,37	0,06	0,101
StaCruz-MA01	22,2	3,18	6,42	0,05	0,101
StaCruz-MA02	20,8	6,79	9,00	0,20	0,424
StaCruz-LNA01	22,6	6,94	7,09	0,07	0,147
StaCruz-LNA02	27,0	5,64	6,94	0,06	0,110
StaCruz-LNA03	19,9	9,50	6,50	0,03	0,050
StaCruz-SEM	20,9	6,80	6,78	0,04	0,070
StaCruz-SJR01	21,8	6,77	6,22	0,03	0,062
StaCruz-SJR02	22,1	8,56	6,85	0,03	0,066
StaCruz-SJR03	21,9	8,31	6,84	0,05	0,103
StaCruz-LSC 06	20,7	3,55	7,42	0,11	0,237
StaCruz-LBV 02	21,05	5,00	7,25	0,14	0,281
StaCruz-LSC 04	20,2	7,65	7,03	0,07	0,146
StaCruz-LSC 17	22,8	6,40	9,43	0,17	0,353
Agudo-RIP	21,9	12,22	6,6	0,11	0,222
Agudo-PAL	23,0	9,95	6,53	0,13	0,260
Agudo-SEC	20,1	4,73	7,06	0,05	0,09
Agudo-LP	22,0	4,46	6,86	0,10	0,213
Agudo-NSP	24,3	3,19	6,9	0,05	0,09
Agudo-LBO	27,45	3,24	6,64	0,16	0,320
DonaFran-FOR	22,91	3,68	6,38	0,55	1,107
DonaFran-TROM	22,38	4,48	6,55	0,12	0,242
DonaFran-SAF	21,15	4,24	6,78	0,13	0,274
DonaFran-LAV	21,06	3,62	6,54	0,15	0,316
Faxinal-SIA	21,8	3,62	6,6	0,15	0,311
Faxinal-GRU	20,6	2,6	6,7	0,07	0,135
Faxinal-MEL	22,33	4,03	6,56	0,54	1,101
Faxinal-CEN	22,93	4,91	6,39	0,40	0,826
Faxinal-COR FS1	19,92	4,46	6,56	0,12	0,255

Amostras	Temperatura (°C)	Oxigênio dissolvido (mg L⁻¹)	pH	Salinidade (g kg⁻¹)	Condutividade elétrica (mS cm⁻¹)
Faxinal-COR FS2	19,66	4,5	6,67	0,11	0,211
NPalma-COR NP1	21,0	3,95	6,58	0,10	0,214
NPalma-CAE	20,28	3,88	6,79	0,11	0,221
NPalma-CAE Leste	19,9	4,37	6,47	0,12	0,249
NPalma-FELIS	17,75	4,70	6,58	0,11	0,236
Alegrete-EN01	21,6	-	6,46	-	0,195
Alegrete-EN02	21,4	-	5,15	-	0,205
Alegrete-PAI	21,0	-	6,46	-	0,094
Alegrete-ALE	24,4	-	6,58	-	0,611
Alegrete-JAC 01	21,3	-	6,10	-	0,197
Alegrete-SAN 01	28,3	-	6,20	-	0,450
Alegrete-SAN 02	21,6	-	6,79	-	0,066
Alegrete-ESP 01	20,9	-	6,55	-	0,063
Alegrete-INHA	22,6	-	6,64	-	0,229
Alegrete-CAV 01	18,9	-	7,12	-	0,028
Alegrete-CAV 02	19,2	-	6,94	-	0,026
Alegrete-CAV 03	20,1	-	6,48	-	0,094
Alegrete-CAV 04	-	-	5,29	-	-
Alegrete-COR15B	-	-	6,61	-	-
Alegrete-COR20A	-	-	6,52	-	-
Alegrete-COR22	-	-	7,04	-	-
Alegrete-COR28	-	-	6,93	-	-
Alegrete-COR29	-	-	6,23	-	-
Alegrete-COR30	-	-	6,79	-	-
Alegrete-MAR01	17,2	-	6,65	-	0,315
Alegrete-MAR02	20,3	-	7,12	-	0,219
Alegrete-CAP	17,7	-	6,36	-	0,236
Alegrete-VAS 01	19,6	-	6,50	-	0,063
Alegrete-VAS 02	18,1	-	6,42	-	0,071

5.1.1. Ânions e cátions analisados nas águas

Tratando-se das concentrações de fluoreto, pode-se constatar que alguns poços possuem água com concentrações acima de 1,5 ppm (mg L^{-1}), que representa o valor máximo permitido (VMP) pela Resolução CONAMA 396 de 2008. Foi o caso das amostras StaCruz-**MA02**, StaCruz-**SJR02**, Agudo-**PAL**, DonaFran-**FOR**, DonaFran-**LAV**, Faxinal-**MEL**, Faxinal-**CEN**, Alegrete-**CAV03**, Alegrete-**COR28**, Alegrete-**COR30** e Alegrete-**CAP**, mostradas na Figura 5.1. Ressalta-se que as amostras StaCruz-**MA02**, DonaFran-**FOR**, Faxinal-**MEL** e Faxinal-**CEN** obtiveram as concentrações elevadas de fluoreto nas duas amostragens, enquanto as demais apresentaram concentração de fluoreto acima dos VMP apenas para uma amostragem. Isso pode ter sido influenciado pela quantidade de precipitação na região em períodos anteriores à coleta (ANA, 2017). Além dos poços citados anteriormente, o poço Agudo-**SEC** apresentou valor muito próximo ao VMP, $1,45 \text{ mg L}^{-1}$.

A elevada concentração de fluoreto em águas subterrâneas tem alta probabilidade de ser de origem geológica, oriundas da interação água-rocha (Marimon, 2006). O fluoreto comumente está relacionado ao enriquecimento por origem natural (geogênico), onde as formações geológicas condicionam as reações químicas dos diversos íons presentes no meio subterrâneo (Luiz, 2018). Segundo a literatura, é natural a ocorrência de concentrações elevadas de fluoreto em águas subterrâneas do Estado do Rio Grande do Sul (Machado, 2005; Gofferman, 2013). A hipótese das altas concentrações de fluoreto ser de origem geológica é a mais aceita, porém ainda é possível que a ocorrência de fluoreto em concentrações anômalas em águas subterrâneas possa ser de origem antrópica, através do uso de fertilizantes nitrogenados a base de NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), que contenham flúor (Silva et al., 2014). O fluoreto ocorre naturalmente em águas, mas também pode ser adicionado em estações de tratamento de água. A determinação exata de flúor é importante devido ao crescimento da prática de fluoretação da água como uma medida preventiva de saúde pública (Parron, 2011).

Estudos envolvendo a investigação dos altos teores de fluoreto na zona de afloramento do SAG (também envolvendo municípios da Região da Quarta Colônia de Imigração Italiana) mostraram que os altos teores de fluoretos estão relacionados com águas muito salinizadas, que apresentam conjuntamente altos teores de sódio, cloreto e sulfato (Luiz, 2018). Ao analisarmos as concentrações desses parâmetros nos poços DonaFran-**FOR**, Faxinal-**MEL**, e Faxinal-**CEN** observamos que, além do fluoreto, o cloreto (Figura 5.2), o sulfato (Figura 5.3) e o sódio (Figura 5.4) estiveram presentes em concentrações altas em relação às outras amostras.

Silvério da Silva et al. (2006) e Santiago (2010), apud Silva et al., 2014, apontam altos teores de fluoreto em águas subterrâneas nos três tipos de aquíferos no Brasil: a) poroso intergranular/sedimentar clásticas (rochas presentes no SAG); b) fraturado/fissural (como nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral da Bacia Sedimentar do Paraná), c) Cárstico/karst (Grupo Bambuí/ Estado de Minas Gerais).

Todas as amostras apresentaram concentrações de cloreto dentro dos VMP, que é de 250 mg L^{-1} , conforme Figura 5.2. A amostra DonaFran-**FOR**, situada no município de Dona Francisca, foi a amostra que apresentou maior concentração de cloreto, com valores de 132,8 e de $147,9 \text{ mg L}^{-1}$ (primeira e segunda amostragem, respectivamente). Após, foram as amostras Faxinal-**MEL** e Faxinal-**CEN**, com concentrações de 105,7 e $104,2 \text{ mg L}^{-1}$ e concentrações de 48,22 e $69,4 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Os valores encontrados para estes locais indicam haver relação com a geologia da região (ANA, 2017). O restante das amostras apresentou valores inferiores a 15 mg L^{-1} .

O cloreto é um dos principais ânions inorgânicos presentes em água. Os cloretos, geralmente, provêm da dissolução de minerais ou da intrusão de águas do mar, ou ainda podem advir dos esgotos domésticos ou industriais. São comuns em águas residuais, que contêm esgotos sanitários, concentrações maiores que 15 mg L^{-1} . Em altas concentrações, conferem sabor salgado à água ou propriedades laxativas (FUNASA, 2014; Parron, 2011).

Concentração de fluoreto

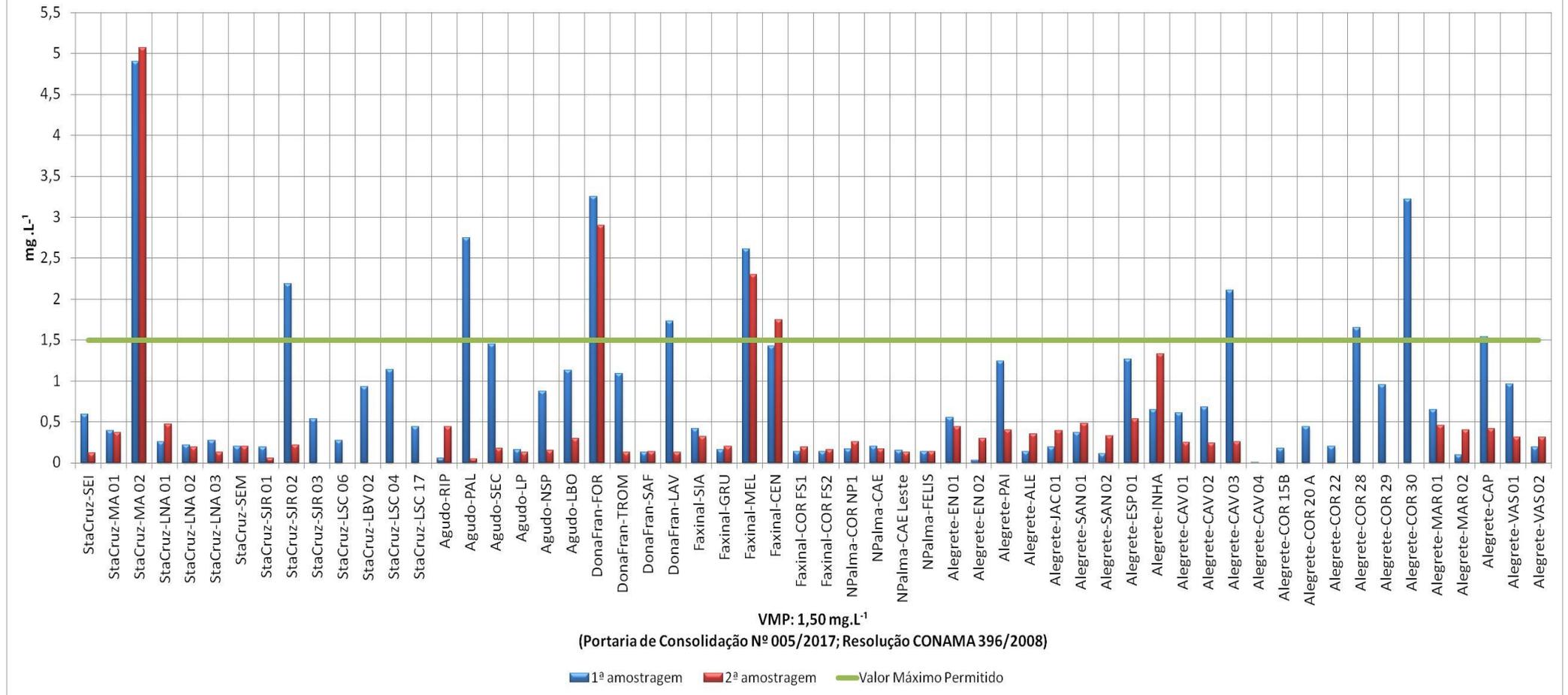


Figura 5.1. Concentrações de fluoreto presentes nas amostras.

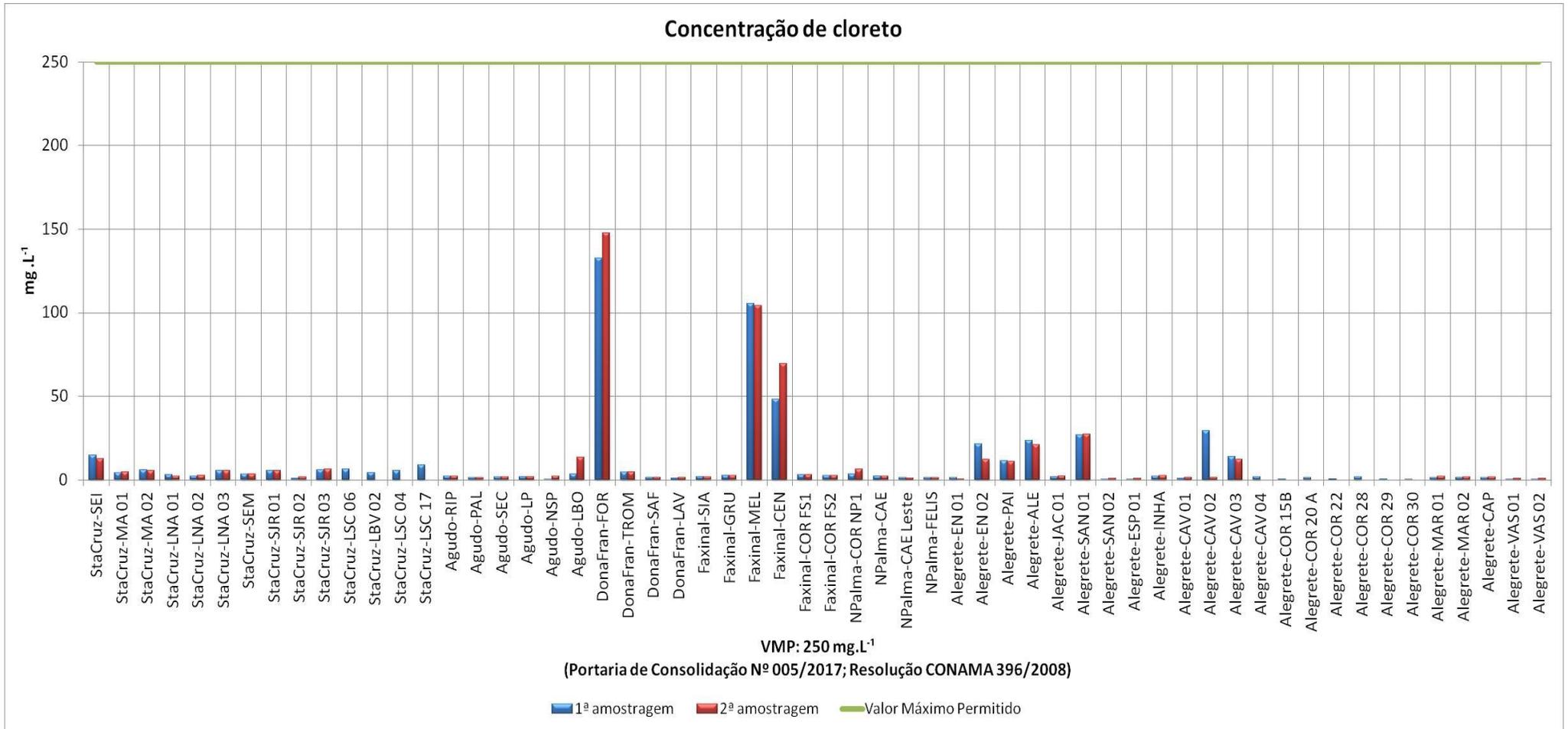


Figura 5.2. Concentrações de cloreto presentes nas amostras.

Para o sulfato, a maioria dos poços apresentou concentrações abaixo de 7,00 mg L⁻¹. Sabendo-se que o VMP de sulfato é igual a 250 mg L⁻¹, observa-se na Figura 5.3 que duas amostras apresentaram valores próximos a esse limite: a amostra DonaFran-**FOR**, com concentrações de 211,5 e 217,2 mg L⁻¹, e a amostra Faxinal-**MEL**, com concentrações de 244,6 e 225,0 mg L⁻¹. A amostra Faxinal-**CEN** apresentou valores inferiores a 150,0 mg L⁻¹. O alto teor de sulfato pode estar presente nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas, como o sulfato de cálcio (CaSO₄) e o sulfato de magnésio (MgSO₄), e pela oxidação de sulfatos, como sulfeto de ferro (Magalhães, 2006).

Sobre o íon sódio, quatro amostras expressaram concentrações acima de 200 mg L⁻¹ (VMP), conforme a Figura 5.4. As amostras Agudo-**LBO** e Faxinal-**CEN** apresentaram valores acima de 200 mg L⁻¹ apenas na segunda amostragem. Já as amostras DonaFran-**FOR** e DonaFran-**MEL** expressaram valores acima do permitido para as duas amostragens. As amostras StaCruz-**MA02** e StaCruz-**LSC17** obtiveram valores aproximados a 100 mg L⁻¹. O restante das amostras apresentou concentrações abaixo de 80 mg L⁻¹. Em Alegrete, todas as amostras apresentaram concentrações de sódio abaixo de 40 mg L⁻¹.

O sódio em altas concentrações pode ser oriundo da geologia do local (ANA, 2017). Águas naturais contêm sódio devido à abundância e alta solubilidade de seus sais em água, encontrados em forma iônica (Na⁺) (Parron, 2011). Além do mais, a alta concentração pode ser também devido a lançamentos de esgotos domésticos e efluentes industriais. Deve ser controlado, sobretudo, em águas destinadas à dessedentação animal ou para irrigação agrícola (CETESB, 2009). O sódio é considerado um elemento abundante na crosta, está presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Sua concentração elevada pode estar relacionada à dissolução do mineral halita ou à troca de cátions entre as águas subterrâneas e os argilo-minerais (presentes nas rochas das unidades Irati e Subgrupo Estrada Nova) (Goffermann, 2013).

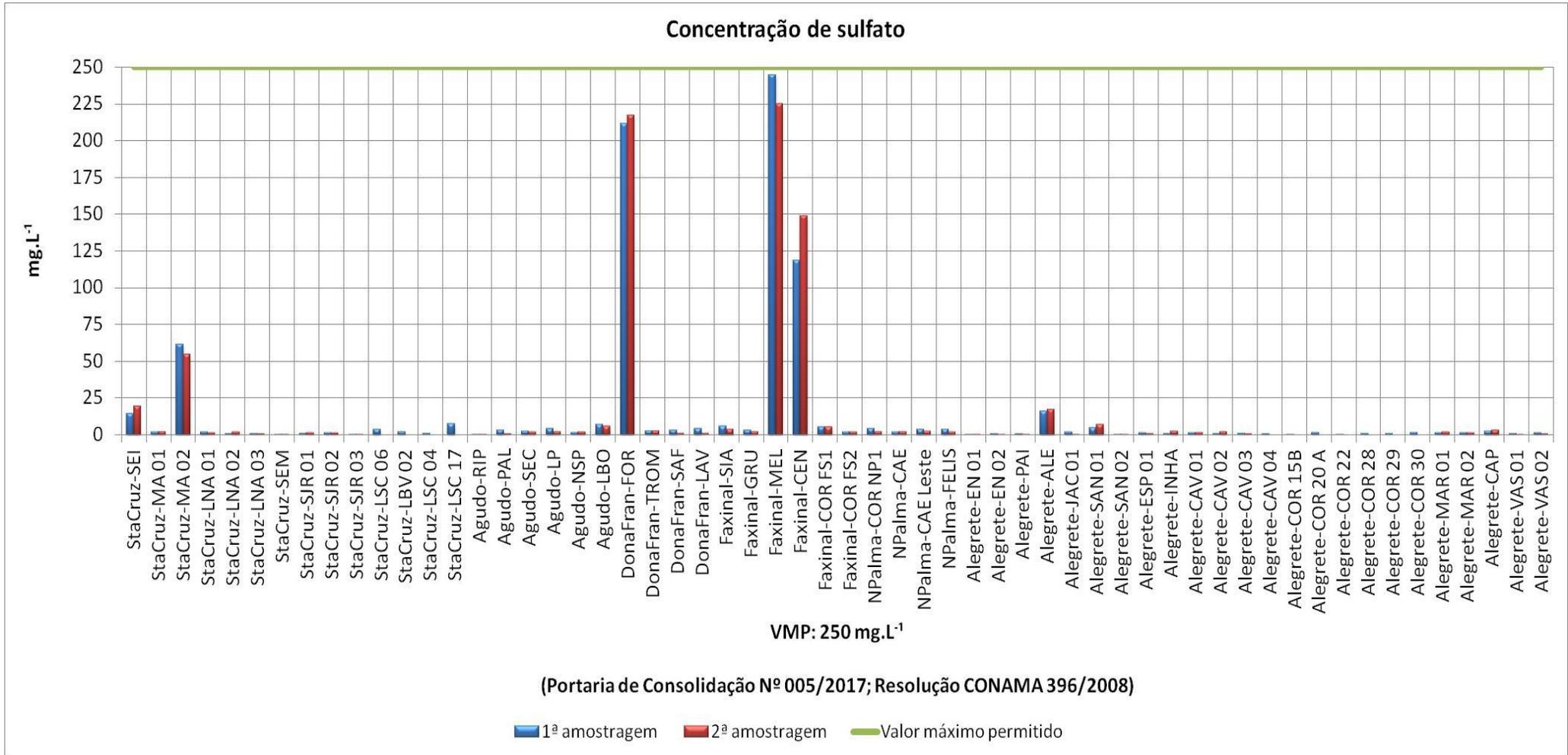


Figura 5.3. Concentrações de sulfato presentes nas amostras.

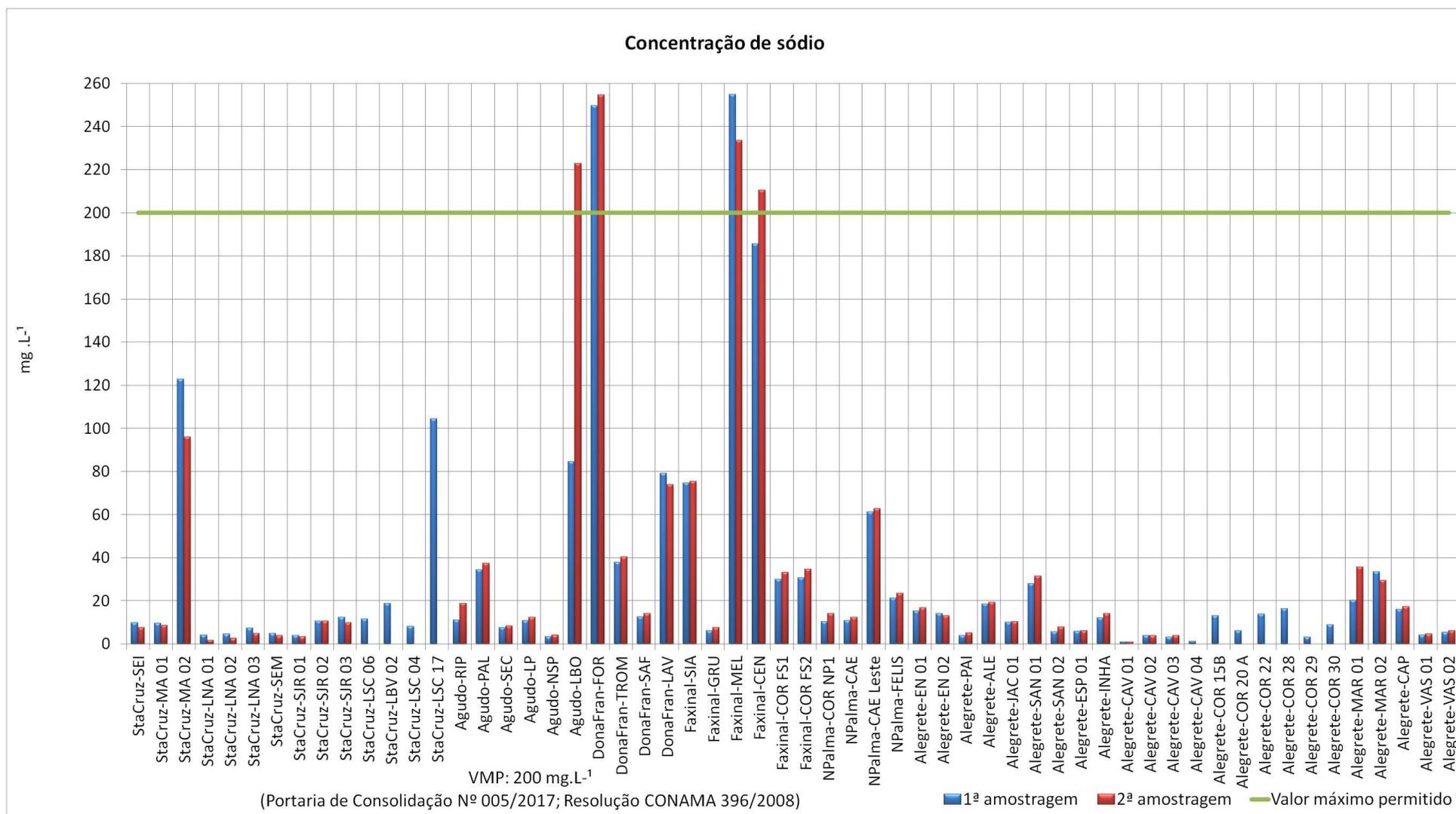


Figura 5.4. Concentrações de sódio presentes nas amostras.

A Agência Nacional de Águas (ANA, 2017) aponta que a quantidade de nitrato em águas subterrâneas tem aumentado em decorrência do aumento do uso de fertilizantes e de esgotos não controlados na superfície dos solos. Em relação às concentrações de nitrato encontradas nas amostras, o poço Alegrete-**EN02** excedeu o VMP, vide Figura 5.5. O VMP estabelecido (Portaria de Consolidação N° 005/2017 e Resolução 396/2008) é igual a 10 mg L^{-1} . Sua presença pode estar ligada à falta de esgoto sanitário (áreas urbanas) ou à aplicação de fertilizantes nitrogenados (áreas rurais). A profundidade do poço Alegrete-**EN02** não foi informada pelo proprietário, logo, não se pode afirmar se o alto teor de nitrato pode ser atribuído à contaminação por fertilizantes (o que ocorre mais facilmente quando o poço é raso). Todavia, é sabido que nitratos possuem alta mobilidade e podem contaminar extensas áreas de água subterrânea, uma vez que a área próxima a este poço é destinada à plantação de hortifrúti. O alto teor de nitrato em águas está associado a uma grave doença, metahemoglobinemia, que dificulta o transporte de oxigênio na corrente sanguínea de bebês (FUNASA, 2014).

Um estudo de Kaiser (2006, apud EMBRAPA, 2014), também revelou que águas e solos de áreas cultivadas com fumo no distrito de Nova Boêmia, município de Agudo/RS, apresentaram valores significativos de nitrato. Os teores médios de nitrato na zona radicular foram de 75 mg L^{-1} no sistema de plantio direto, 95 mg L^{-1} no sistema cultivo mínimo e 49 mg L^{-1} no sistema de plantio baixo. Kaiser ainda ressalta que o poço situado abaixo das lavouras de fumo obteve alta concentração de nitrato, ultrapassando o limite crítico de 10 mg L^{-1} em alguns períodos (EMBRAPA, 2014).

No que se refere ao fosfato, não é definido VMP pela Portaria de Consolidação N° 005/2017, nem pela Resolução CONAMA 396/2008. É possível observar na Figura 5.6 que as concentrações para as amostras são inferiores a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ ou, em grande parte das amostras, nem foi detectada a presença de fosfato. Normalmente, sua presença está relacionada a processos naturais: dissolução de rochas, carreamento de solo, decomposição da matéria orgânica; ou a processos antropogênicos: lançamento de esgoto, detergentes, fertilizantes e agrotóxicos. As descargas de fosfatos oriundos de esgotos podem estimular o crescimento de micro

e macro organismos aquáticos fotossintéticos em grandes quantidades, desencadeando processos de eutrofização (Parron, 2011).

Foi realizada a quantificação de amônio para todas as amostras e, somente na amostra StaCruz-**MA01**, foi detectada sua presença, apresentando valor de 0,35 mg L⁻¹ apenas na primeira amostragem. O VMP para amônio é de 1,5 mg L⁻¹. Para todas as amostras restantes o amônio não foi detectado. É natural a matéria orgânica produzir amoníaco ou íon amônio através da sua decomposição (ANA, 2017).

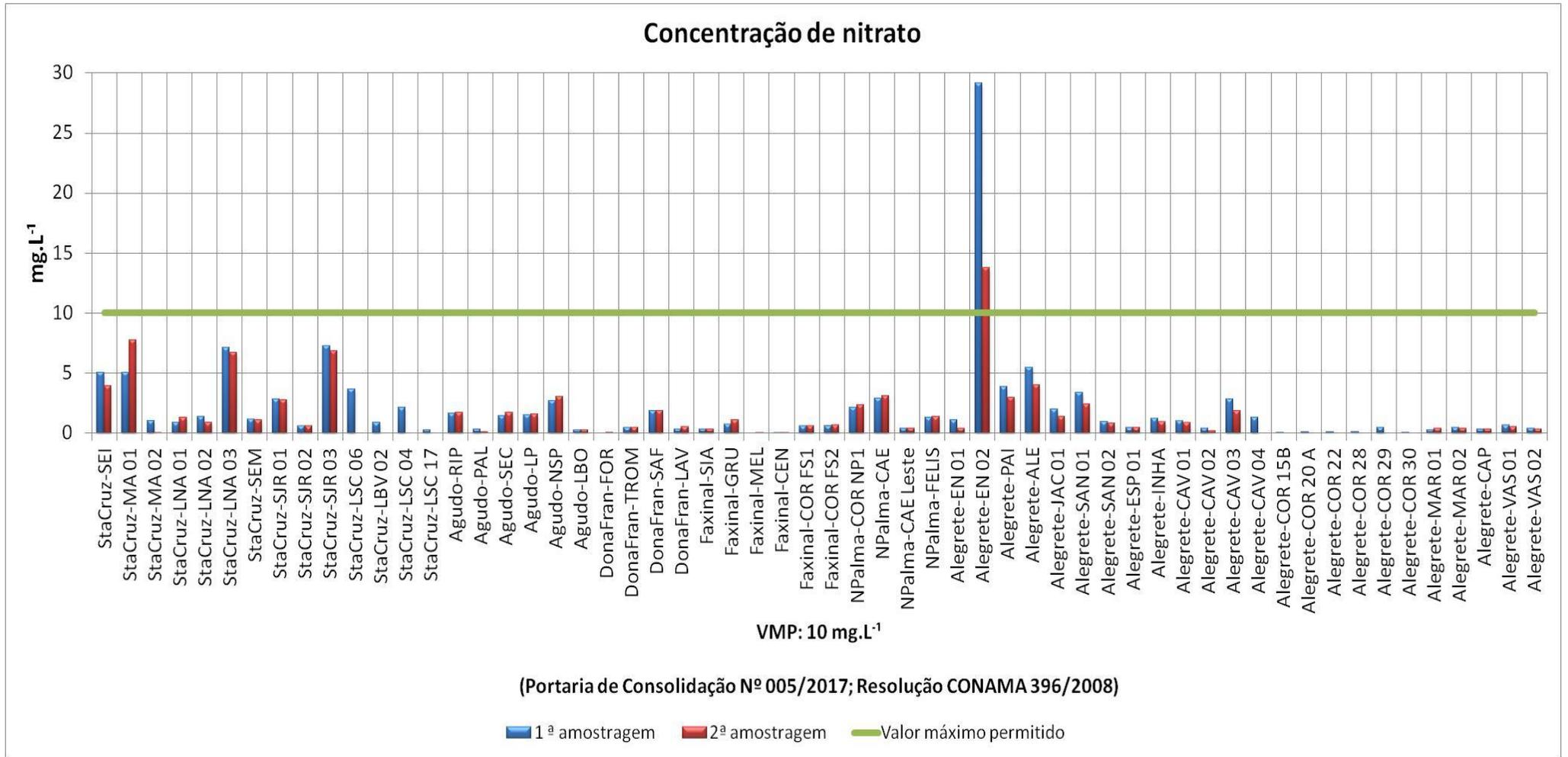


Figura 5.5. Concentrações de nitrato presentes nas amostras.

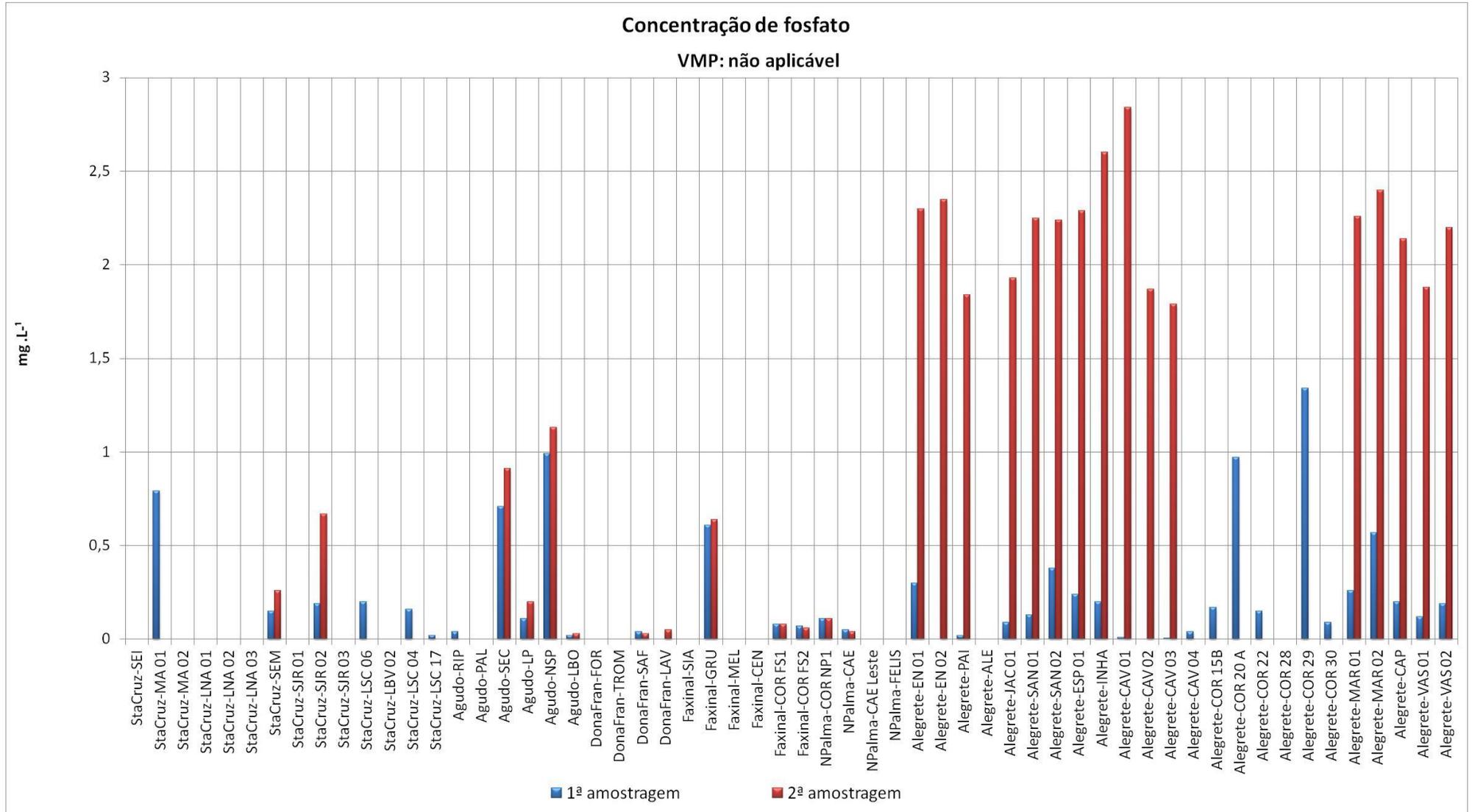


Figura 5.6. Concentrações de fosfato presentes nas amostras.

Potássio, magnésio e cálcio não apresentam valores máximos permitidos (VPM) pela Portaria de Consolidação Nº 005/2017, nem pela Resolução CONAMA 396/2008.

Todas as concentrações de potássio estão abaixo de 6 mg L^{-1} e, em algumas amostras, não foram detectadas, conforme observado na Figura 5.7.

O magnésio, conforme a Figura 5.8, foi encontrado em concentrações inferiores a 16 mg L^{-1} para a maioria das amostras. Apenas a amostra Alegrete-**ALE** apresentou valor próximo a 35 mg L^{-1} .

Os minerais que originam o magnésio (como biotita e ferromagnesianos) são mais estáveis diante do intemperismo químico do que os minerais que originam o cálcio. Por esse motivo, as concentrações de magnésio são normalmente menores do que as de cálcio em águas subterrâneas (Machado, 2005; Magalhães, 2006).

A maior concentração para cálcio foi próxima a 75 mg L^{-1} na amostra Alegrete-**ALE**, algumas amostras apresentaram valores entre 15 e 45 mg L^{-1} , porém a maioria apresentou valores abaixo de 15 mg L^{-1} , conforme a Figura 5.9.

Normalmente, o cálcio é encontrado na forma de carbonato e bicarbonato. A solubilidade do bicarbonato de cálcio é relacionada com a quantidade de CO_2 dissolvido, que, por sua vez, depende da pressão, do pH e da temperatura (Parron, 2011; Souza, 2013).

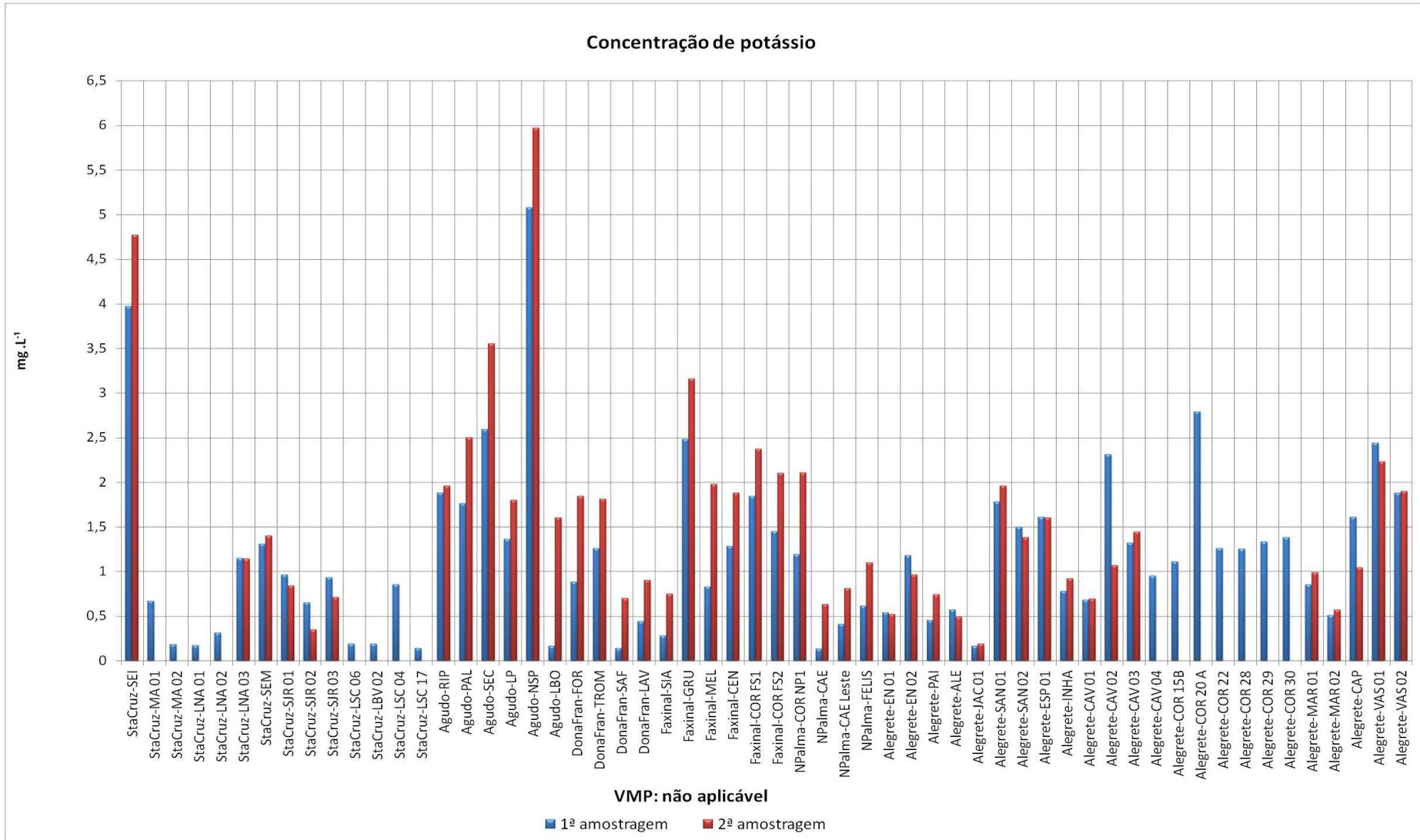


Figura 5.7. Concentrações de potássio presentes nas amostras.

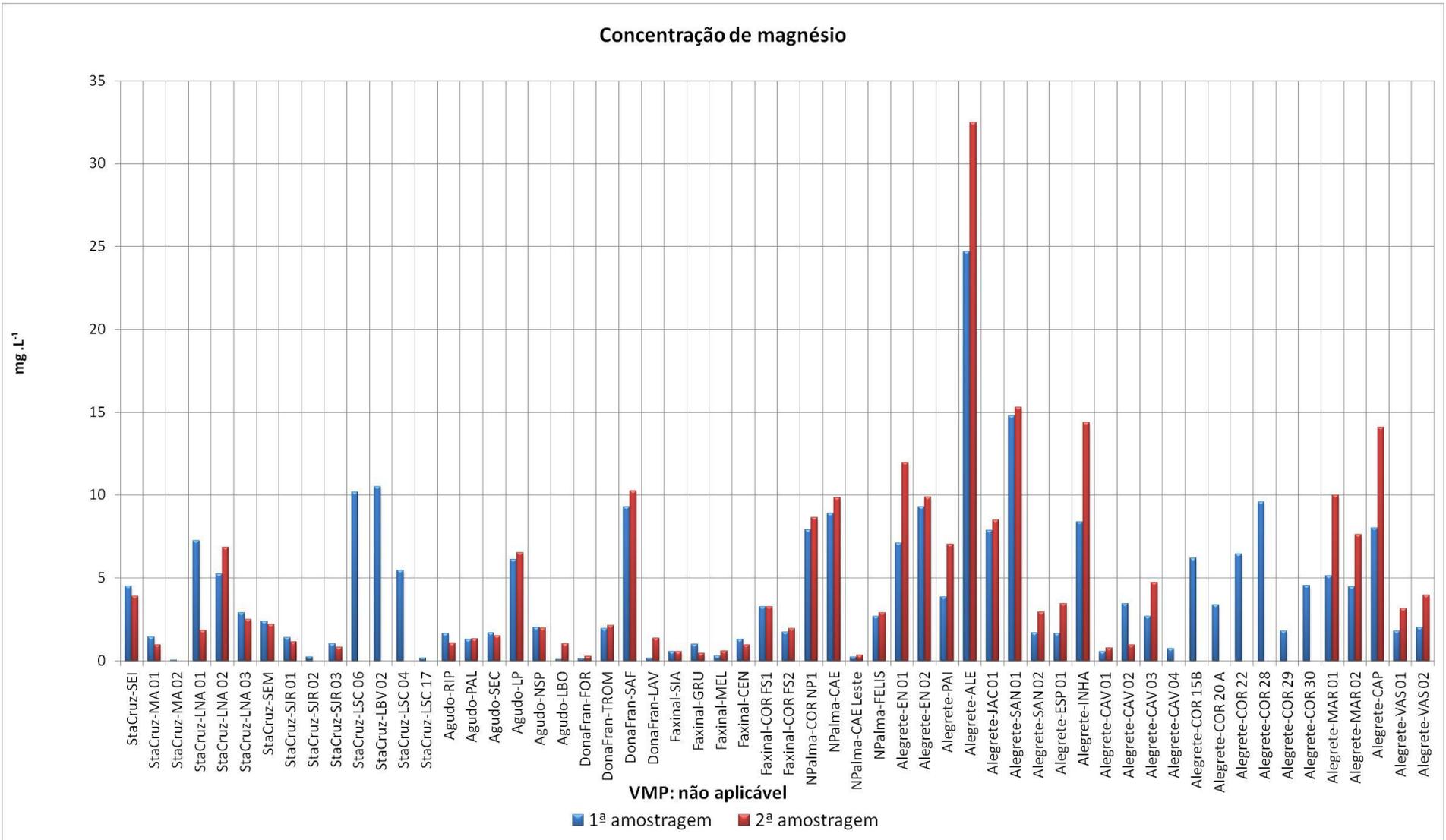


Figura 5.8. Concentrações de magnésio presentes nas amostras.

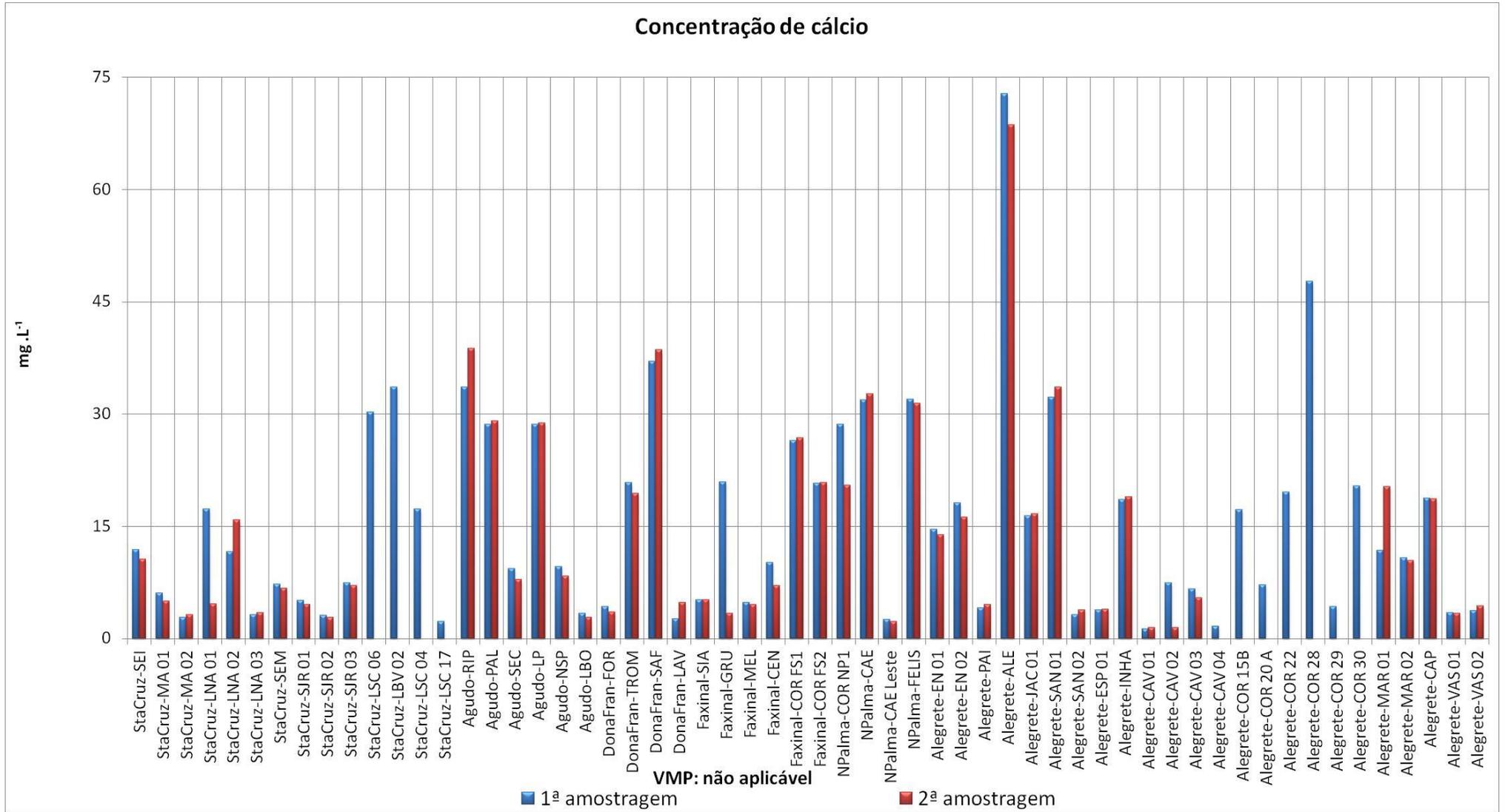


Figura 5.9. Concentrações de cálcio presentes nas amostras.

5.1.2. Metais analisados nas amostras

O valor máximo permitido para alumínio é de $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e na Figura 5.10 podemos analisar que a amostra Agudo-**SEC** apresentou a maior concentração para alumínio, $285,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Após, a amostra StaCruz-**SJR02** apresentou valor igual a $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Na sequência, amostras StaCruz-**SEI**, StaCruz-**MA01**, StaCruz-**LNA03**, Alegrete-**CAV01** e Alegrete-**CAV02** apresentaram concentrações acima de $90 \mu\text{g L}^{-1}$, consideradas ainda inferiores ao VMP estabelecido pela Resolução 396/08, CONAMA. As demais amostras apresentaram concentrações abaixo de $30 \mu\text{g L}^{-1}$.

As altas concentrações de alumínio em águas subterrâneas podem estar relacionadas com a geologia do solo (ANA, 2017). O alumínio é o terceiro elemento mais abundante da crosta terrestre, ocorrendo em minérios, rochas, e argilas. Essa ampla distribuição reflete-se na presença do alumínio em praticamente todas as águas naturais, na forma de sais solúveis, colóides, ou compostos insolúveis (American Public Health Association, 1995, apud Arine, 2000). Pode ocorrer em diferentes formas na água e é influenciado pelo pH, temperatura e pela presença de sulfatos, fluoretos, matéria orgânica e outros ligantes (CETESB, 2009).

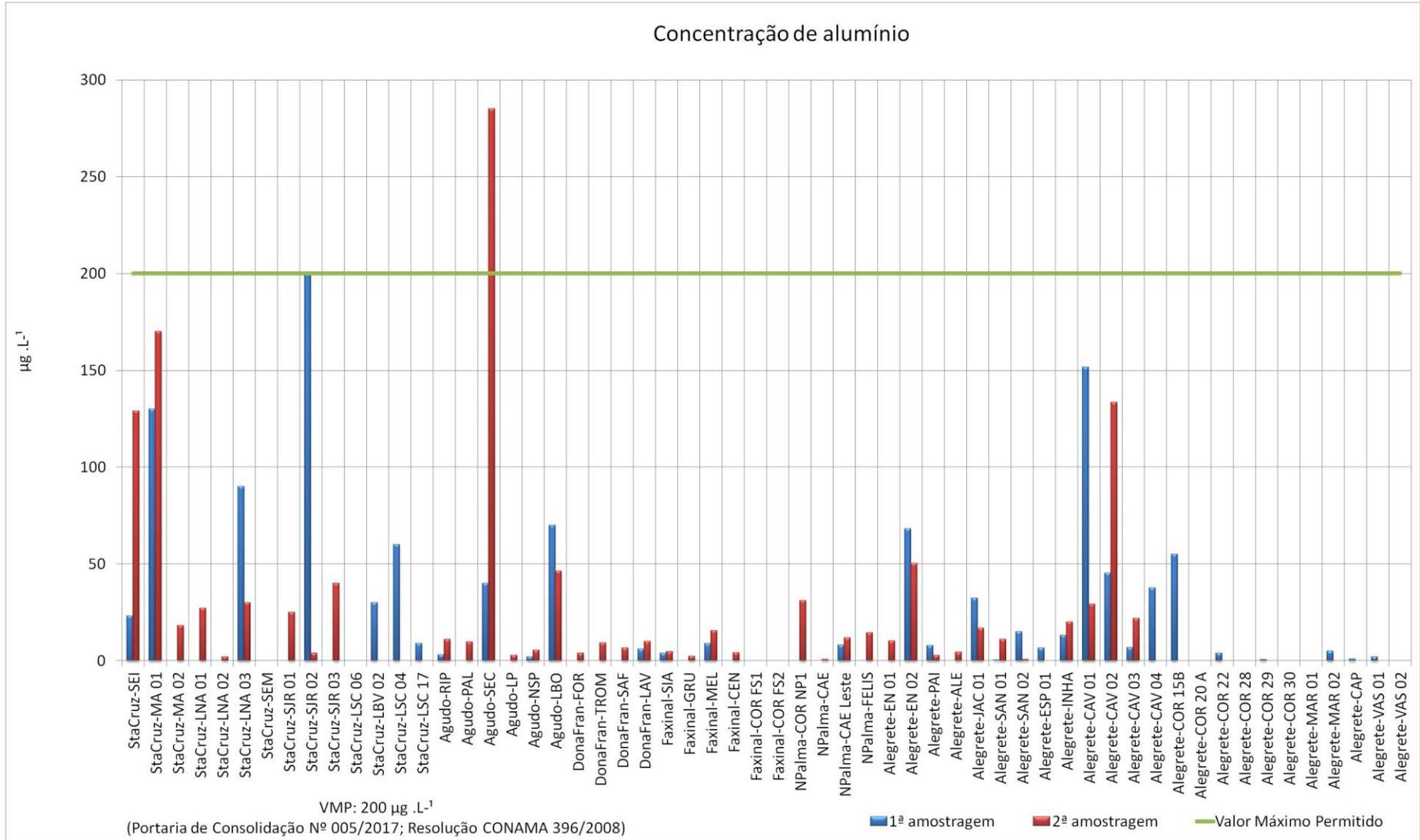


Figura 5.10. Concentrações de alumínio presentes nas amostras.

Os valores relacionados às concentrações de bário estão dentro do VPM para todas as amostras (Figura 5.11), uma vez que o VPM é $700 \mu\text{g L}^{-1}$ e todas as amostras apresentaram concentrações abaixo de $350 \mu\text{g L}^{-1}$. Apesar de ser o 16º elemento em termos de abundância na natureza, ele deve ocorrer em quantidades traços em águas. É estimulante do músculo cardíaco e uma dose de 600 mg é considerada fatal para o humano. Seus efeitos são sentidos no coração, vasos sanguíneos e nervos (American Public Health Association, 1995 apud Arine, 2000).

Nenhuma amostra ultrapassou o VMP para cádmio, que é de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A maior concentração para este metal foi de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para a amostra Faxinal-MEL. O cádmio foi encontrado em concentrações aproximadas de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em algumas amostras, como pode ser visualizado na Figura 5.12. As amostras restantes apresentaram concentrações inferiores a $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ou não detectadas. Cádmio é muito perigoso à saúde por ser veneno cumulativo e cancerígeno (Arine, 2000). Provoca desordens gastrointestinais graves, bronquite, enfisema, anemia e cálculo renal (Guias da OPAS/1987 apud FUNASA, 2014). Na década de 1960, no Japão, o excesso de cádmio em águas que irrigavam plantações de arroz causou uma doença caracterizada por extrema dor generalizada, dano renal e fragilidade óssea (CETESB, 2009).

Nenhuma concentração de chumbo foi encontrada nas amostras. No geral, a presença de chumbo em água ocorre por deposição atmosférica ou lixiviação do solo. Pois, pode ser encontrado em baterias de automóveis, pigmentos inorgânicos anticorrosivos, soldas, tubulações, e já foi usado como inseticida (arsenato de chumbo) (Arine, 2000). Provoca cansaço, ligeiros transtornos abdominais, irritabilidade e anemia (Guias da OPAS/1987 apud FUNASA, 2014).

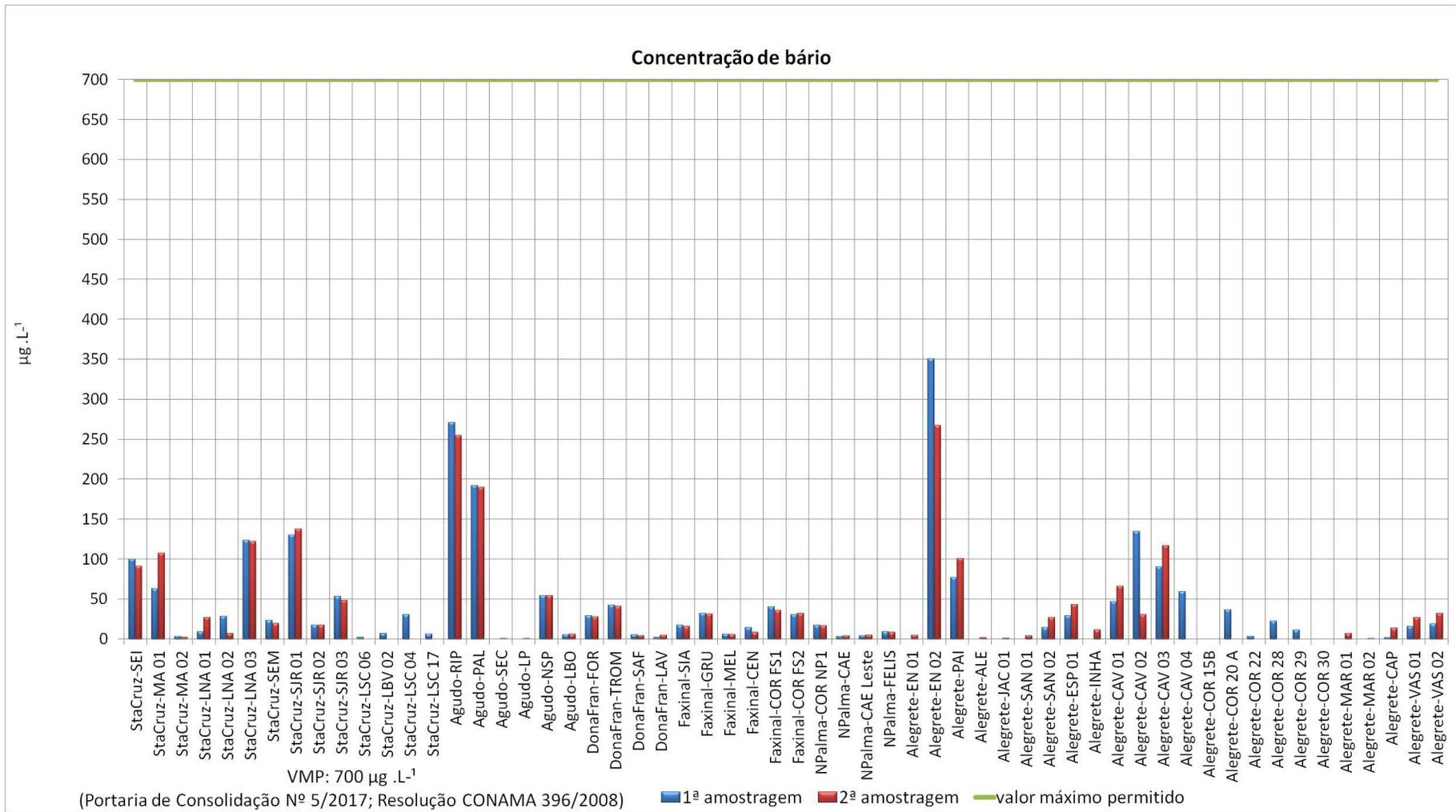


Figura 5.11. Concentrações de bário presentes nas amostras.

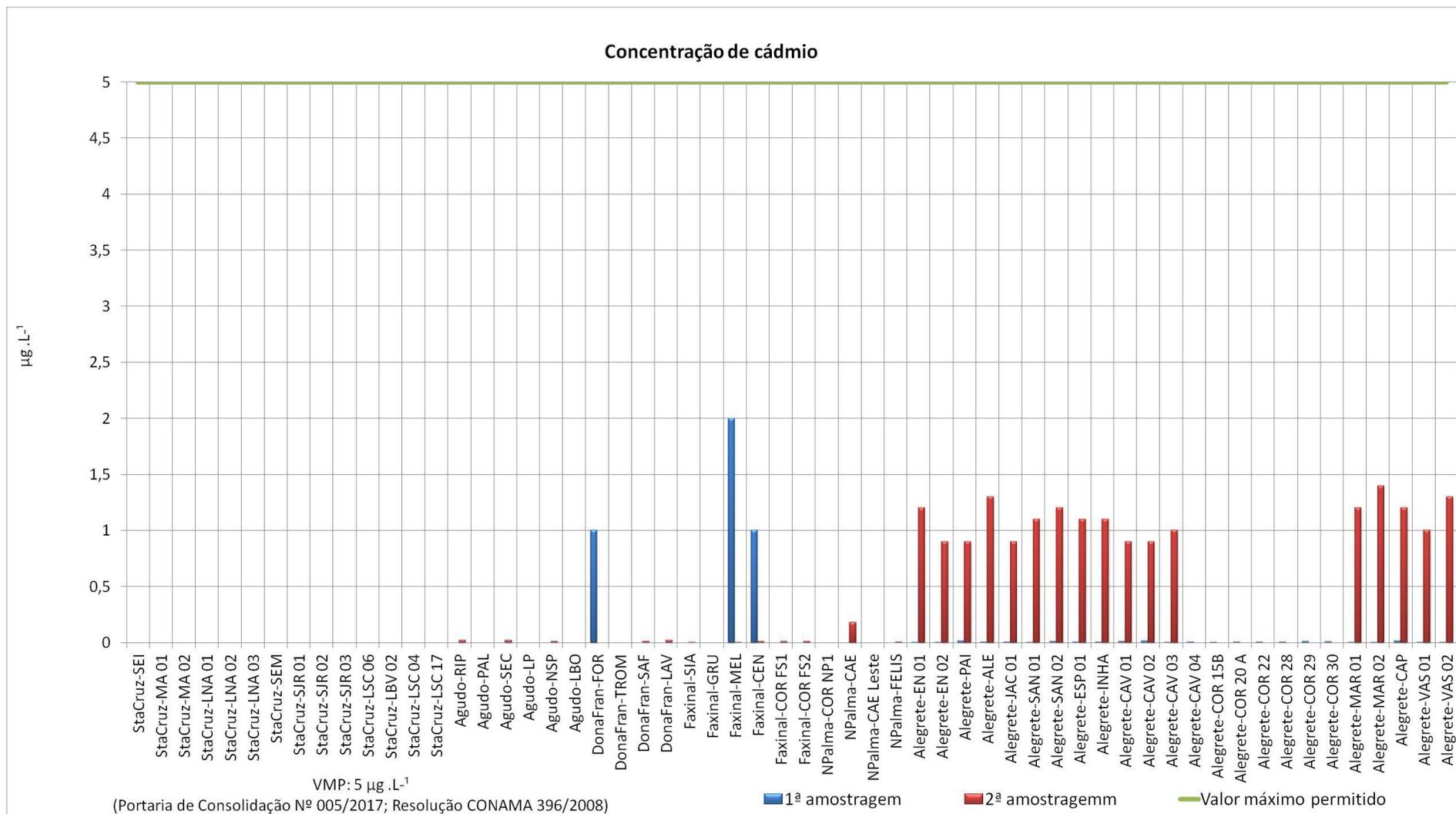


Figura 5.12. Concentrações de cádmio presentes nas amostras.

O VMP para cobre é $2000 \mu\text{g L}^{-1}$. Todas as amostras apresentaram valores abaixo de $14 \mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a Figura 5.13. É um metal pouco comum em águas subterrâneas naturais. Quando em quantidades superiores a $5000 \mu\text{g L}^{-1}$, o cobre torna a água colorida e com sabor desagradável (Souza, 2013). Concentração de $20000 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre é capaz de produzir intoxicações no homem, como lesões no fígado. Para alguns peixes concentrações de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ são consideradas letais (CETESB, 2009).

Em relação às concentrações de cromo, todas as amostras apresentaram resultados abaixo do VMP, que é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Todos os valores relatados foram inferiores a $13 \mu\text{g L}^{-1}$, segundo a Figura 5.14. O cromo pode estar presente na coloração de vidros, cerâmicas, estruturas da construção civil, fertilizantes, fungicidas, preservantes de madeiras, etc. (IUPAC, 1998 apud Arine, 2000).

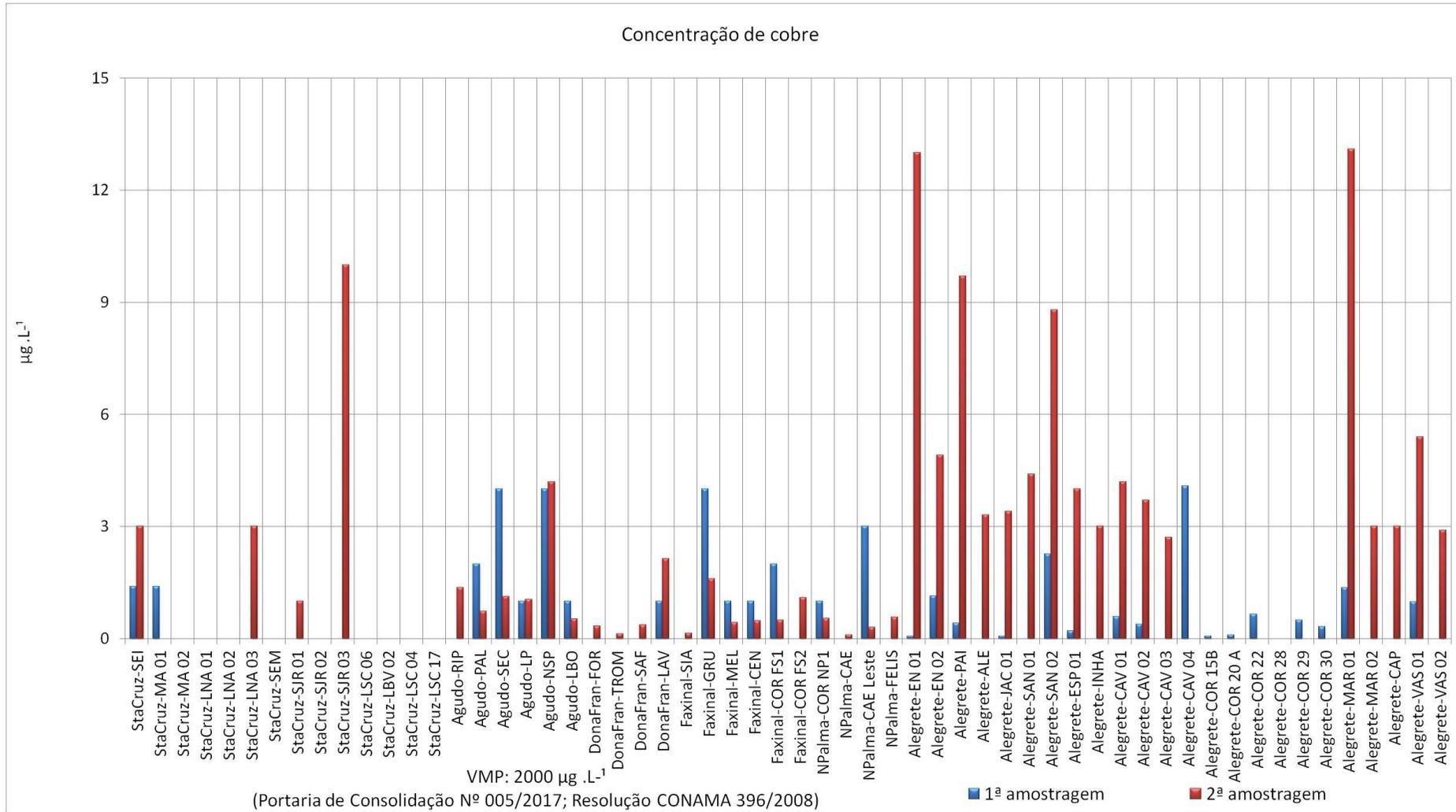


Figura 5.13. Concentrações de cobre presentes nas amostras.

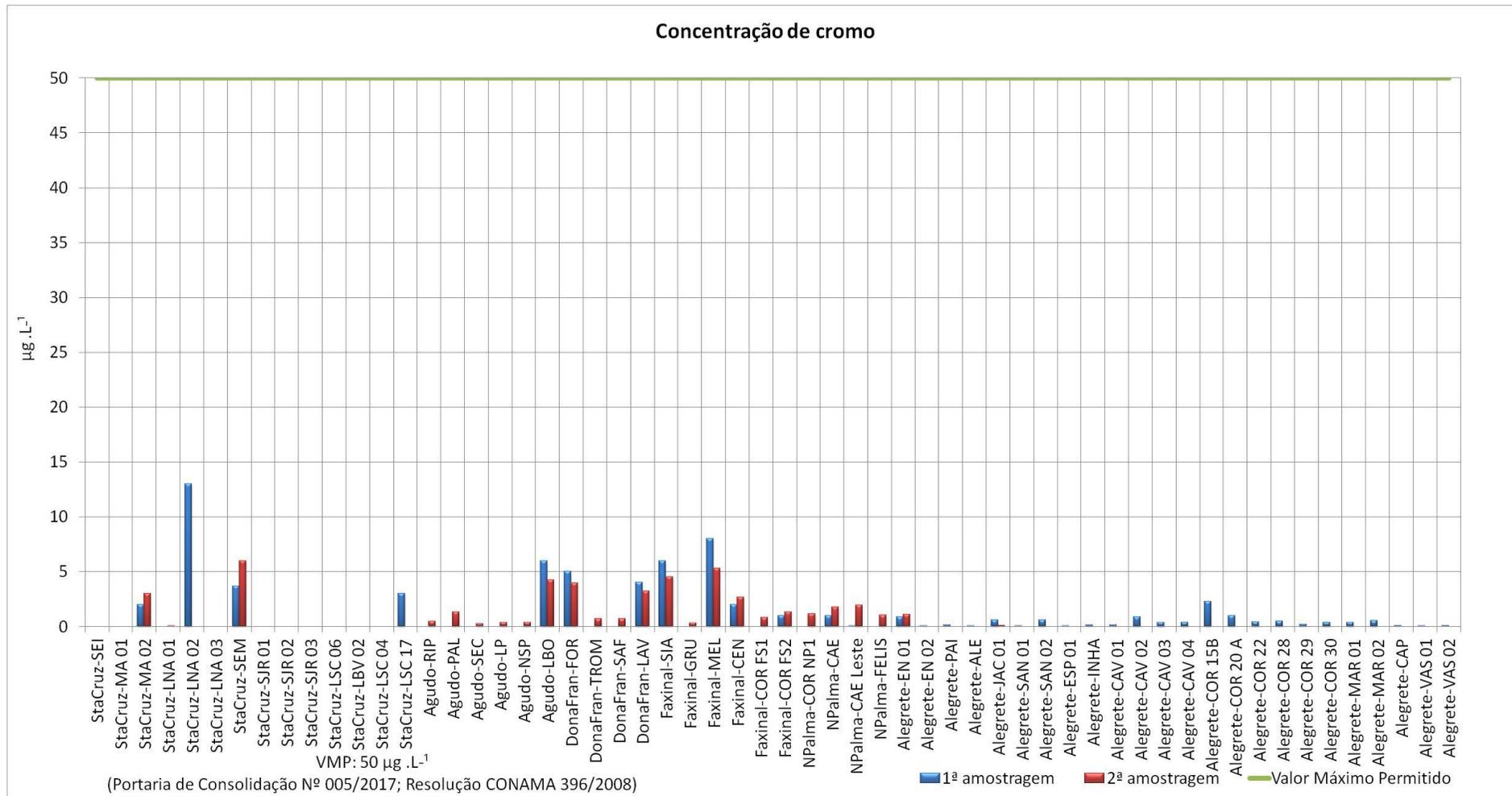


Figura 5.14. Concentrações de cromo presentes nas amostras.

A amostra subterrânea que contém maior concentração de ferro, Figura 5.15, é Alegrete-**MAR01**, com concentração de $296 \mu\text{g L}^{-1}$, próxima ao valor máximo permitido, que é de $300 \mu\text{g L}^{-1}$. Na sequência, estão as amostras StaCruz-**SEI**, StaCruz-**MA01**, Agudo-**SEC** e NPalma-**CORNP1**, com valores abaixo de $155 \mu\text{g L}^{-1}$. Em águas subterrâneas, normalmente a presença de ferro deve-se à dissolução do minério pelo gás carbônico, formando carbonato ferroso (FeCO_3), que é solúvel e frequentemente encontrado em águas subterrâneas (CETESB, 2009). Em estado ferroso (Fe^{2+}), forma compostos solúveis, principalmente hidróxidos. Em ambientes oxidantes o Fe^{2+} passa a Fe^{3+} dando origem ao hidróxido férrico, que é insolúvel e precipita, tingindo fortemente a água (Parron, 2011). O ferro é biologicamente importante, pois aparece na ferredoxina, e ocorre juntamente com o cobre nos citocromos (Arine, 2000). Como a concentração de ferro para a amostra Alegrete-**MAR01** apresentou-se alta apenas na segunda amostragem, esse valor pode estar atribuído à contaminação local ou do próprio encanamento da propriedade, pois a água foi coletada após sua passagem pela caixa d'água.

Para o níquel, os valores máximos permitidos pela Portaria de Consolidação Nº 005 /2017) e pela Resolução CONAMA 396/2008 são, respectivamente, 70 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$. O níquel não deve estar presente em águas potáveis. Todas as amostras analisadas contêm esse metal em concentrações abaixo de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, como se pode visualizar na Figura 5.16.

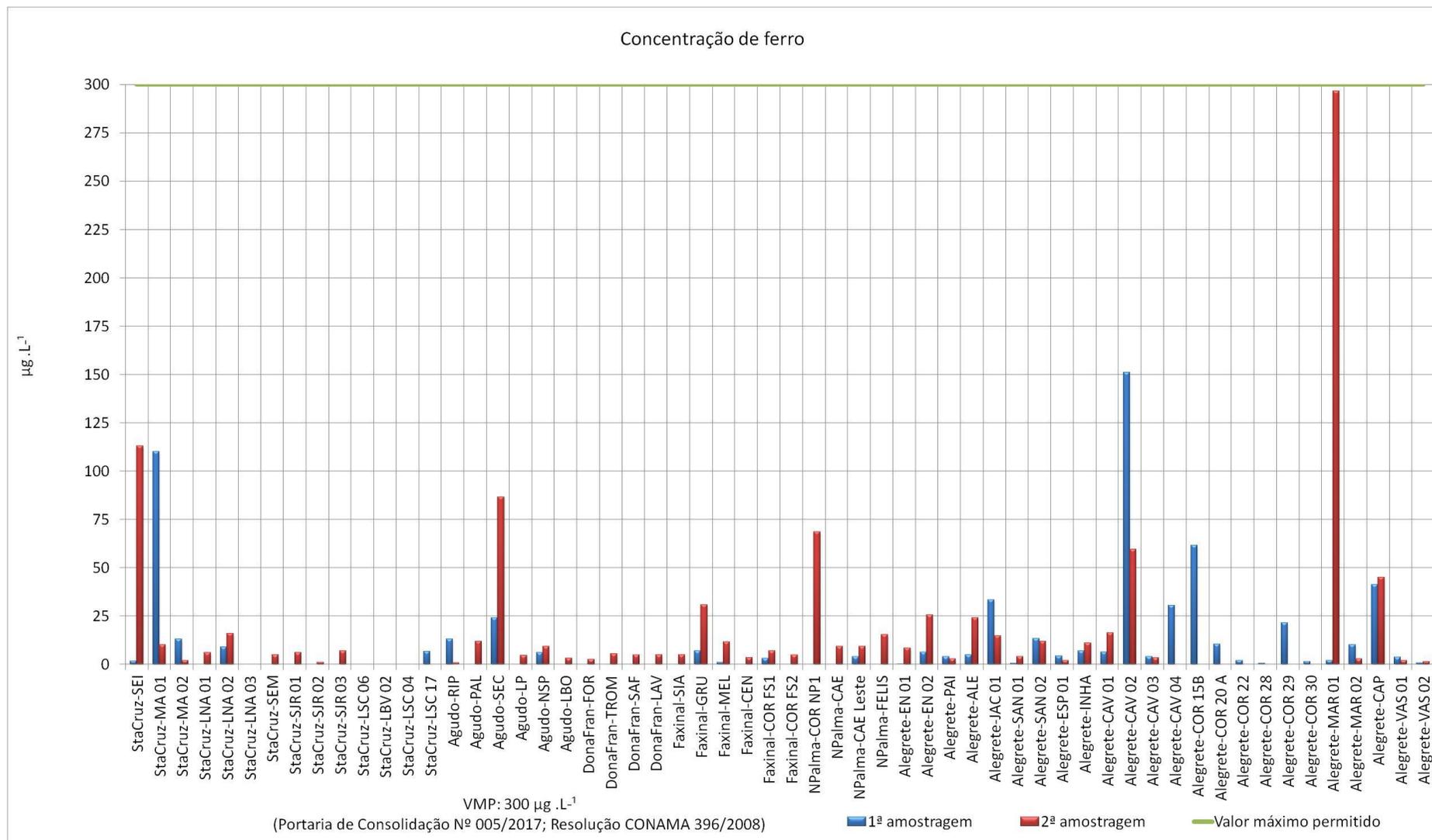


Figura 5.15. Concentrações de ferro presentes nas amostras.

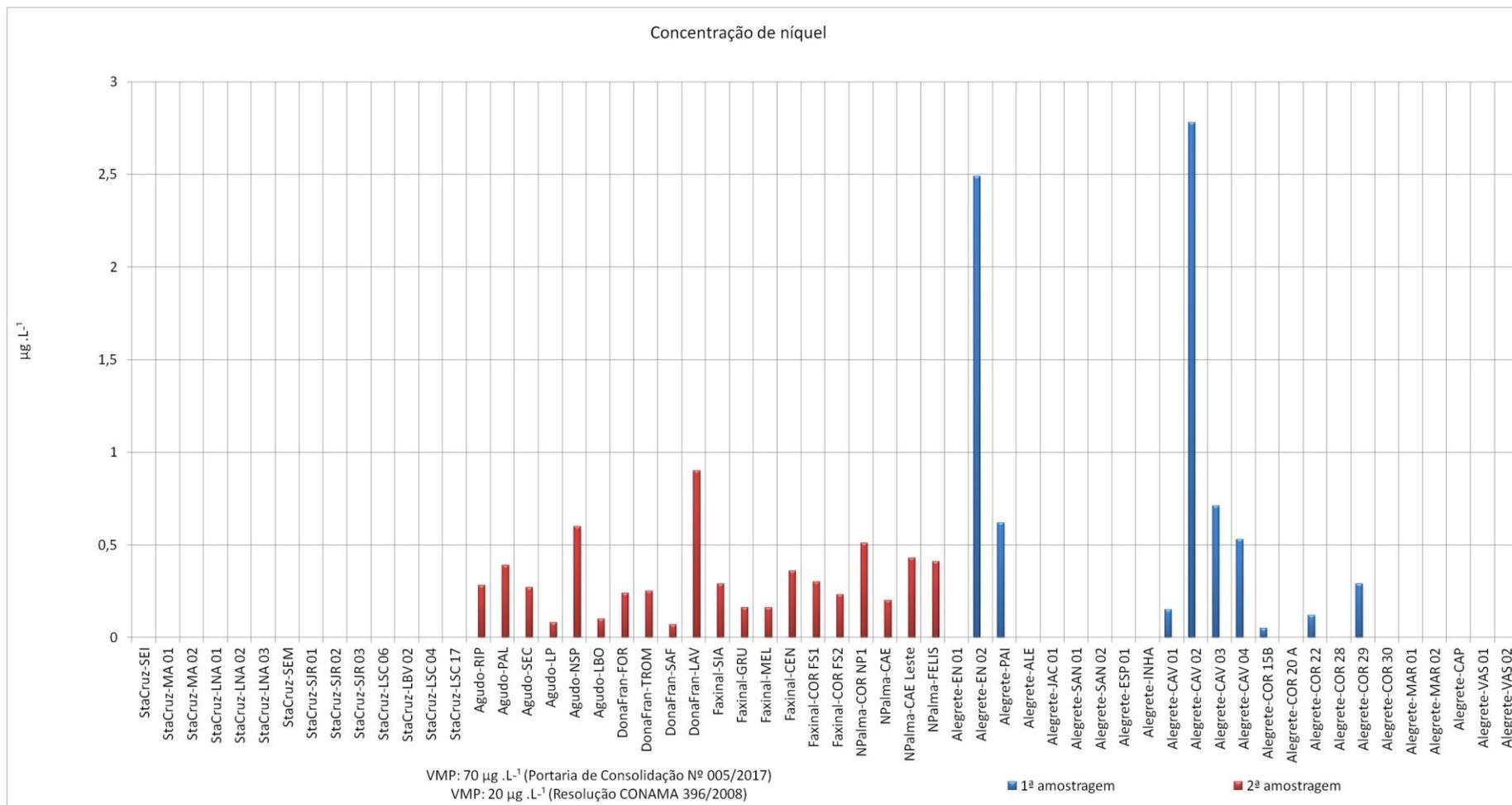


Figura 5.16. Concentrações de níquel presentes nas amostras.

Os metais zinco, arsênio e selênio foram analisados somente na segunda amostragem da região da Quarta Colônia de Imigração Italiana e nas duas amostragens realizadas em Alegrete.

Na Figura 5.17 pode-se observar que todas as concentrações de zinco estão abaixo de $90 \mu\text{g L}^{-1}$. Como o VMP é $5000 \mu\text{g L}^{-1}$, todas estão inferiores ao valor máximo permitido. O zinco não é particularmente danoso ao homem, mas pode ser tóxico para outros organismos e interfere nas cadeias alimentares. Só nos Estados Unidos da América, por exemplo, cerca de 2000 toneladas de Zn são usadas anualmente como fertilizantes. Outra fonte de Zn que está ganhando importância é a compostagem de esgoto municipal tratado (Arine, 2000). O zinco só é prejudicial à saúde se for ingerido em concentrações muito elevadas, o que é extremamente raro, porém, se ocorrido, poderá acumular-se em tecidos do organismo humano (CETESB, 2009).

Para o arsênio quatro amostras apresentaram valores superiores ao VMP. Foram encontradas concentrações de $43 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra DonaFran-**FOR**, $11 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra Faxinal-**SIA**, $75 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra Faxinal-**MEL** e $59 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra Faxinal-**CEN**. Uma quinta amostra também apresentou valor alto, $9,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Agudo-**LBO**), porém ela encontra-se abaixo do VMP, que é equivalente a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 5.18. No município de Alegrete todas as águas apresentaram concentrações inferiores a $3 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio. Arsênio é um elemento químico muito tóxico e carcinogênico quando consumido em quantidades superiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Estima-se que, mundialmente, 60 milhões de pessoas estejam tomando águas subterrâneas com concentrações de arsênio acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Índices de câncer de pele estão crescendo associadamente à exposição ao arsênio, mesmo em concentrações abaixo dos $10 \mu\text{g L}^{-1}$. (Chandra et al, 2010). Segundo Gastmans (2010), a presença de arsênio em águas subterrâneas pode ser oriunda da intensa atividade magmática sucedida no final do Permiano e início do Triássico, que contribuiu com quantidades expressivas de material vulcânico, principalmente cinzas vulcânicas, reconhecidas nas unidades subjacentes ao SAG. A presença de cinzas vulcânicas nas rochas das unidades adjacentes às unidades que constituem o SAG,

a composição lítica dos grãos formadores do arcabouço das rochas do sistema aquífero e a ocorrência disseminada de *coatings* de óxidos de ferro que recobrem os grãos dos arenitos das formações Sanga do Cabral e Buena Vista indicam que estas unidades podem ser consideradas fontes eminentes de arsênio (Gastmans, 2010).

Por conta da semelhança dos parâmetros em concentrações anômalas encontrados nos poços DonaFran-**FOR**, Faxinal-**MEL** Faxinal-**CEN**, foi elaborado o mapa da Figura 5.20. Andreis et al., 1980 (apud Nowatzki & Klein, 2001) propuseram, no Rio Grande do Sul, o Grupo denominado Rosário do Sul, como sendo composto pela formação Sanga do Cabral (na base), pela formação Santa Maria (na porção intermediária) e pela formação Caturrita (no topo). Portanto, ao analisarmos o mapa, é possível observar que os poços que apresentaram concentrações anômalas de arsênio encontram-se na formação Caturrita. Esta formação é a aflorante da região, portanto, é possível que os poços atinjam a formação Sanga do Cabral (Formação base do Grupo Rosário do Sul), uma vez que suas profundidades ultrapassam 90 m.

Das amostras que apresentaram altas concentrações de arsênio, três também apresentaram concentrações que excederam os limites permitidos para selênio, vide Figura 5.19. São as amostras: DonaFran-**FOR**, com concentração igual $24 \mu\text{g L}^{-1}$, Faxinal-**MEL**, com concentração igual $32 \mu\text{g L}^{-1}$ e Faxinal-**CEN**, com concentração igual $18 \mu\text{g L}^{-1}$. Vale salientar que o VMP para concentração de selênio é igual a $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

O selênio é um elemento essencial para a saúde humana devido às suas propriedades antioxidantes e anticancerígenas. Porém, apresenta um intervalo pequeno de concentração entre o nível essencial e o nível toxicológico. Doses tóxicas são apenas 100 vezes maiores do que a dose necessária para as funções fisiológicas (Coelho, 2004). Dependendo da concentração de selênio presente na água, ele pode ser considerado benéfico para a saúde humana ou tóxico, tanto para homens como para outros animais (Aleixo, 2000).

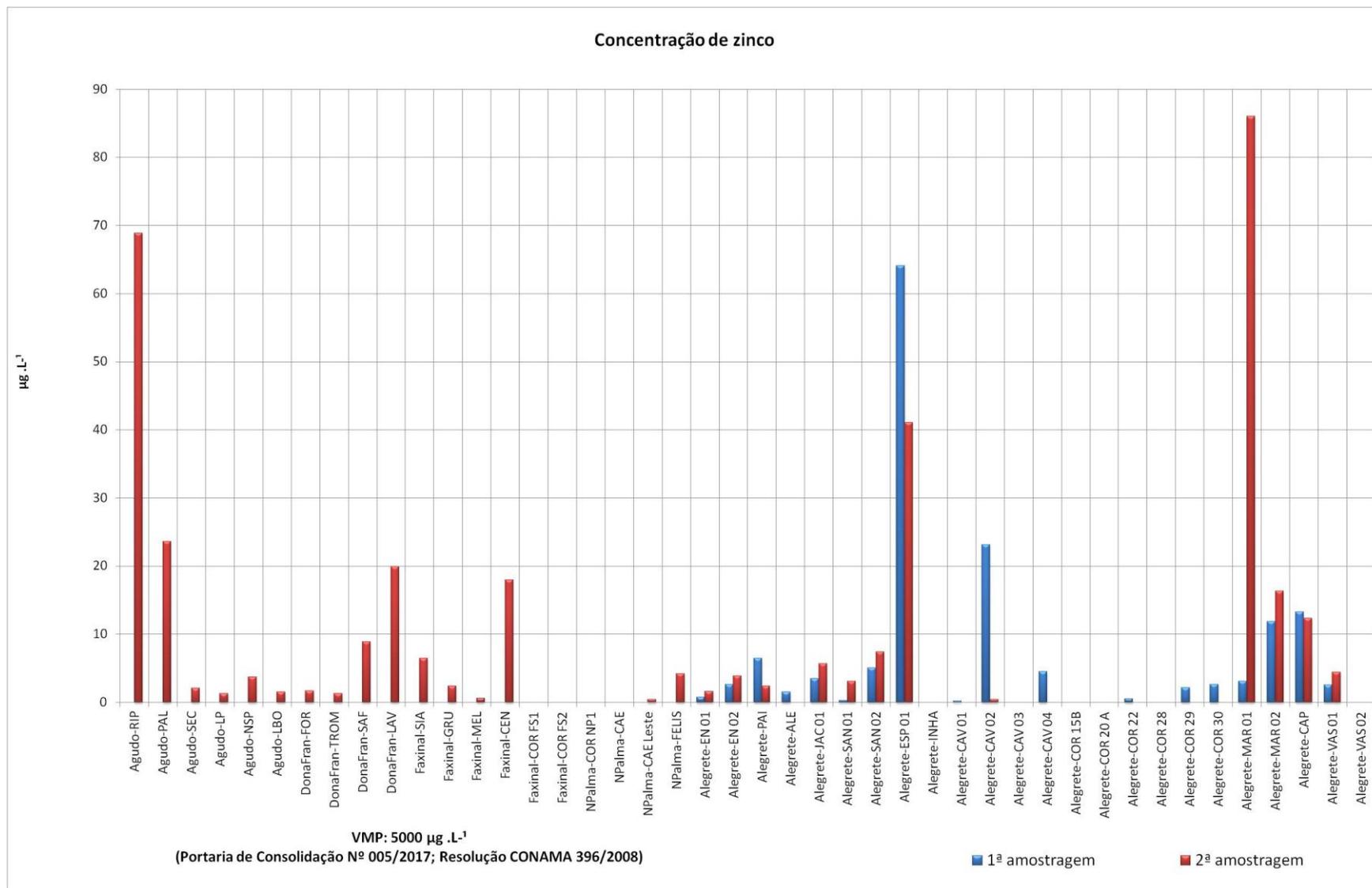


Figura 5.17. Concentrações de zinco presentes nas amostras.

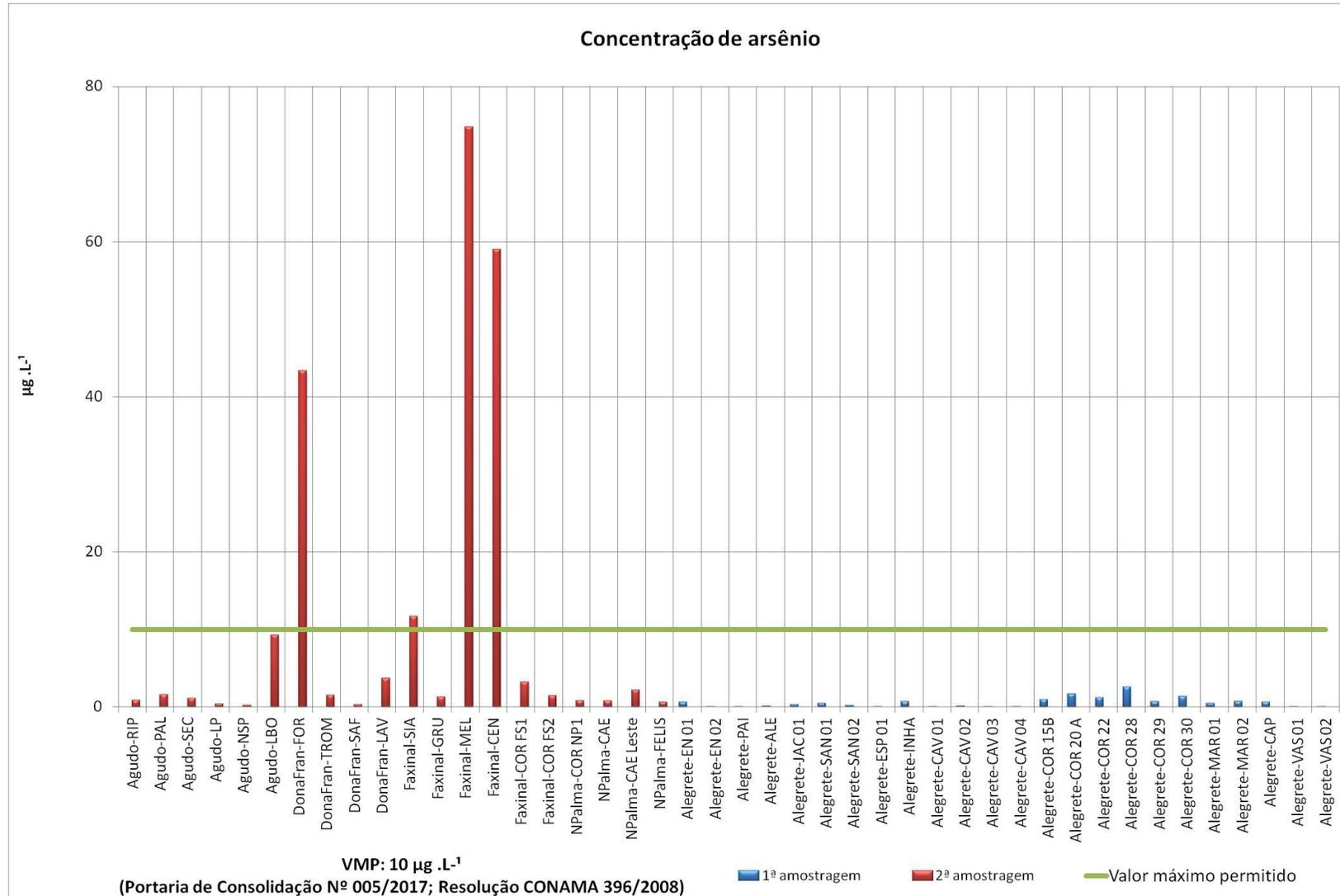


Figura 5.18. Concentrações de arsênio presentes nas amostras.

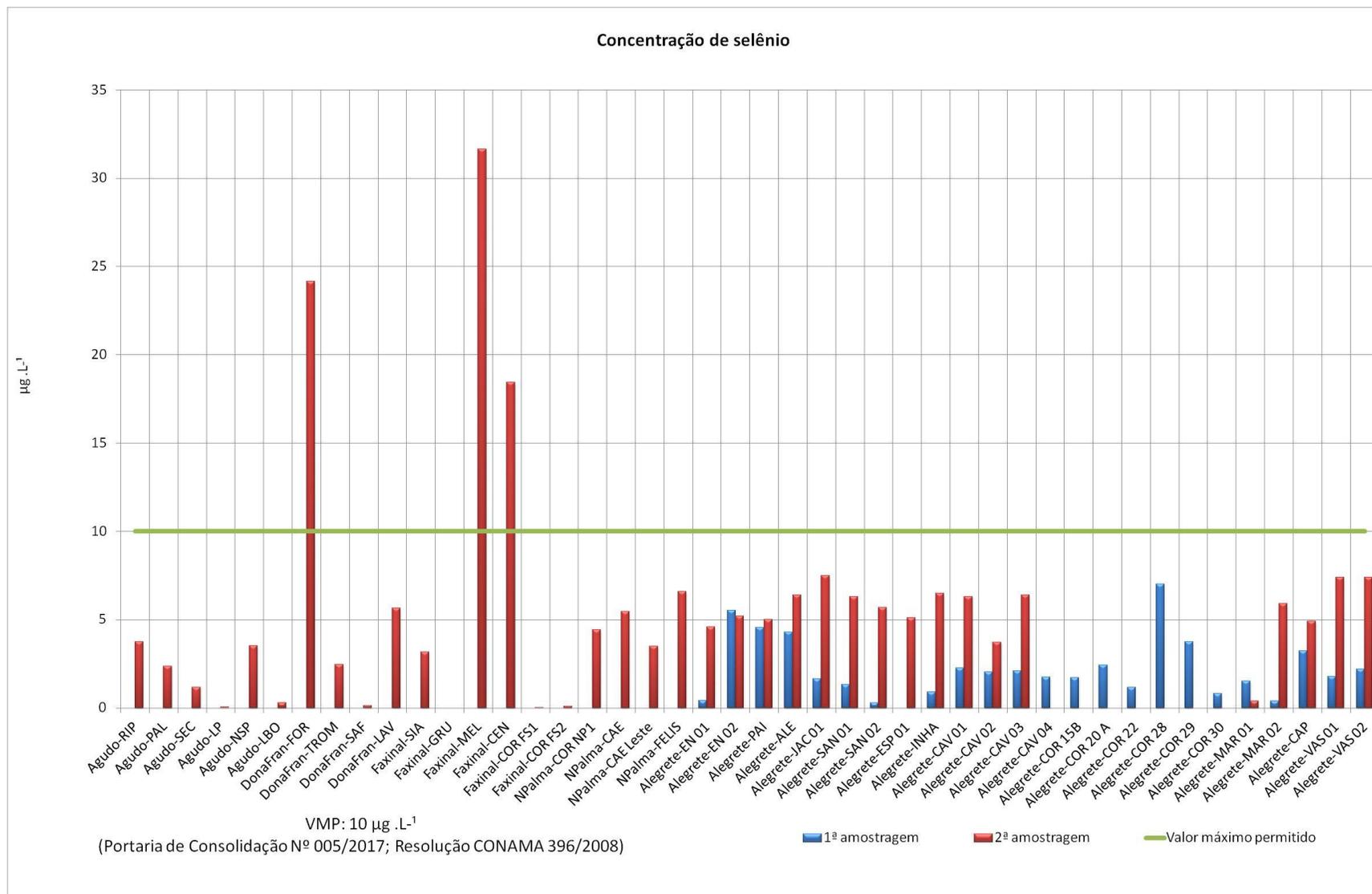


Figura 5.19. Concentrações de selênio presentes nas amostras.

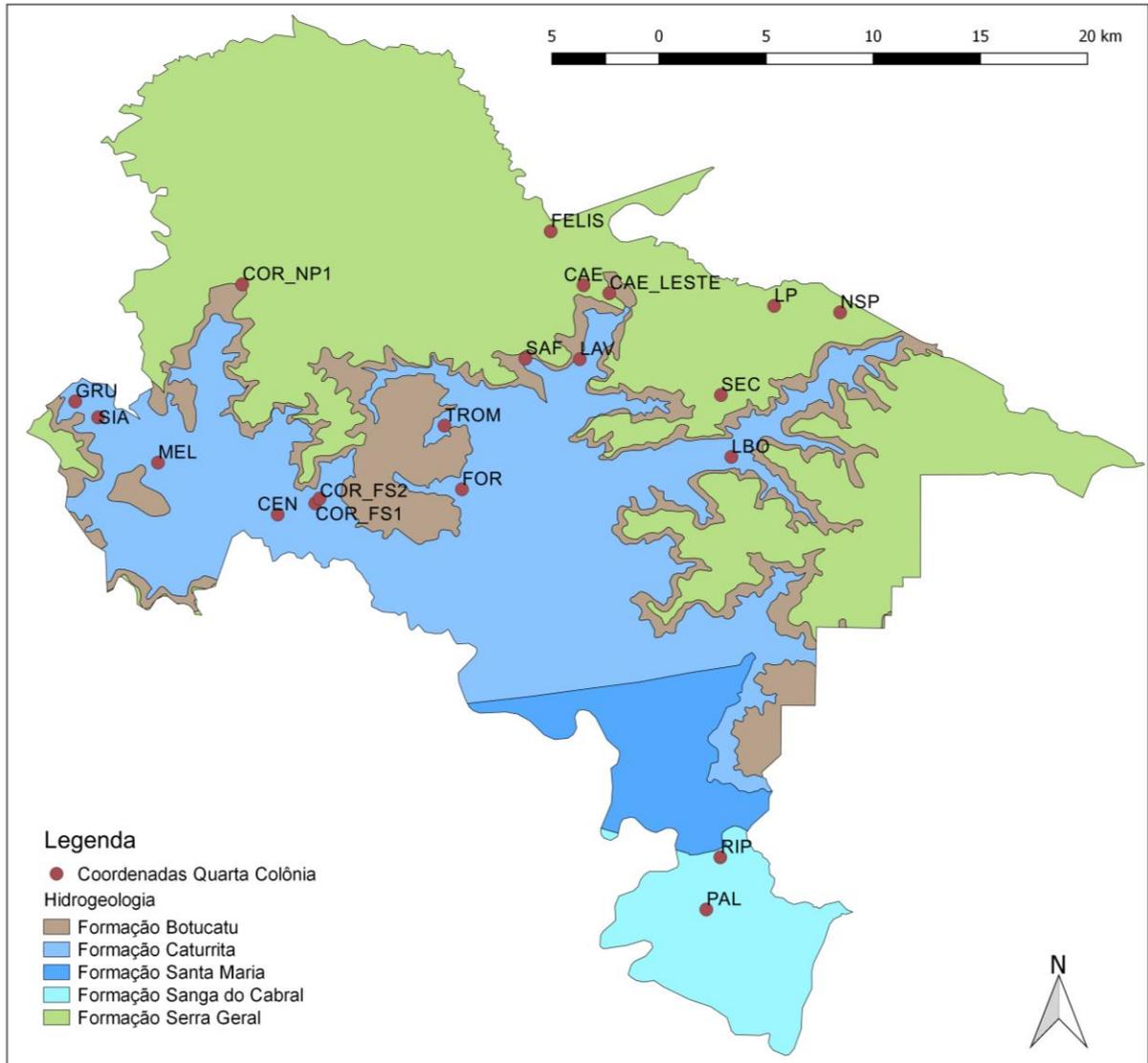


Figura 5.20. Mapa de domínios e subdomínios hidrogeológicos do Brasil (CPRM, 2007).

5.1.3. Dureza e alcalinidade das amostras

A maioria das amostras foi considerada branda ou mole, contendo até 75 mg L^{-1} de CaCO_3 , conforme pode ser visualizado na Figura 5.21. Amostras que apresentaram entre 75 e 150 mg L^{-1} de CaCO_3 são consideradas moderadamente duras, estas são: StaCruz-**LSC06**, StaCruz-**LBV02**, Agudo-**RIP**, Agudo-**PAL**, Agudo-**LP**, DonaFran-**SAF**, Faxinal-**CORFS1**, NPalma-**CORNP1**, NPalma-**CAE**, NPalma-**FELIS**, Alegrete-**EN01**, Alegrete-**EN02**, Alegrete-**SAN01**, Alegrete-**INHA**, Alegrete-

MAR01 e Alegrete-CAP. Duas amostras oriundas de Alegrete apresentaram-se duras: Alegrete-**ALE**, com 283 mg L^{-1} de CaCO_3 e Alegrete-**COR28**, com 159 mg L^{-1} de CaCO_3 . O limite de CaCO_3 para ser considerada água potável é de 500 mg L^{-1} de CaCO_3 .

Cálcio e magnésio estão associados com a dureza em águas. A dureza é dividida em três classes: a temporária, a permanente e a total. A dureza temporária ocorre através da combinação dos íons cálcio e magnésio com os íons bicarbonato e carbonato. Ela pode ser desfeita por meio de uma fervura da água. A dureza permanente acontece através da combinação dos íons cálcio e magnésio com os íons sulfato, cloreto, nitrato e outros, originando compostos solúveis que não podem ser eliminados através de fervura. Já a dureza total é a soma dessas duas (temporária e permanente) e é normalmente expressa em miligramas por litro (mg L^{-1}) de CaCO_3 , independentemente dos íons que a estejam causando (Pedrosa e Caetano, 2002).

A alcalinidade de cada amostra está expressa na Figura 5.22. Os íons que mais influenciam na alcalinidade são os bicarbonatos (HCO_3^-) e os carbonatos (CO_3^{2-}). A alcalinidade está relacionada à capacidade de neutralizar ácidos. O gás carbônico (CO_2) presente em águas subterrâneas pode acarretar a acidificação e a carbonatação, pois pode aumentar a formação de íons de hidrogênio (H^+), bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Valores altos de alcalinidade em algumas situações estão relacionados à contaminação por efluentes industriais ou por esgotos (silicatos e fosfatos) (Magalhães, 2006; Souza, 2013). A alcalinidade não é considerada um padrão para a potabilidade (CONAMA 396, 2008).

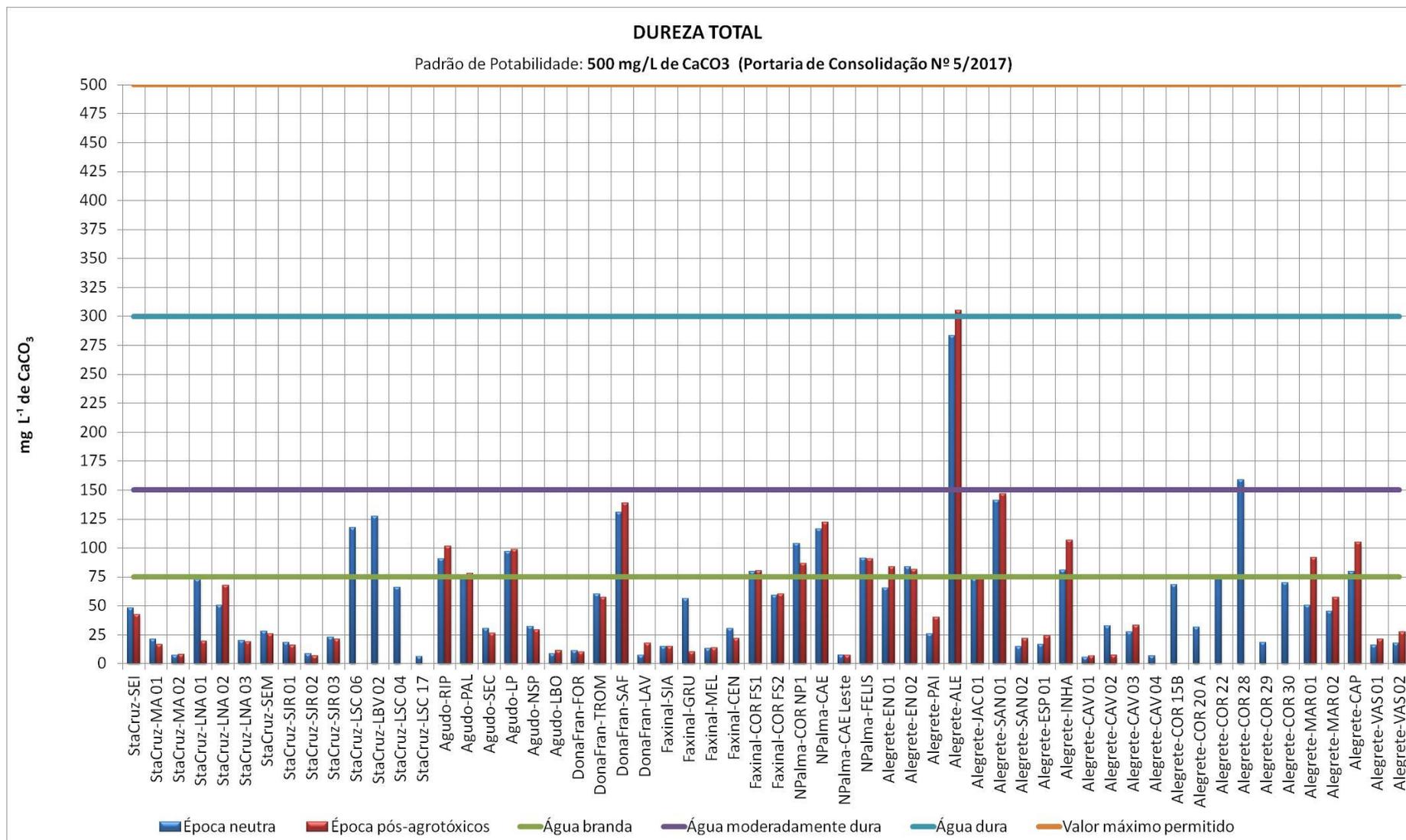


Figura 5.21. Dureza total das águas expressas em mg L⁻¹ de CaCO₃.

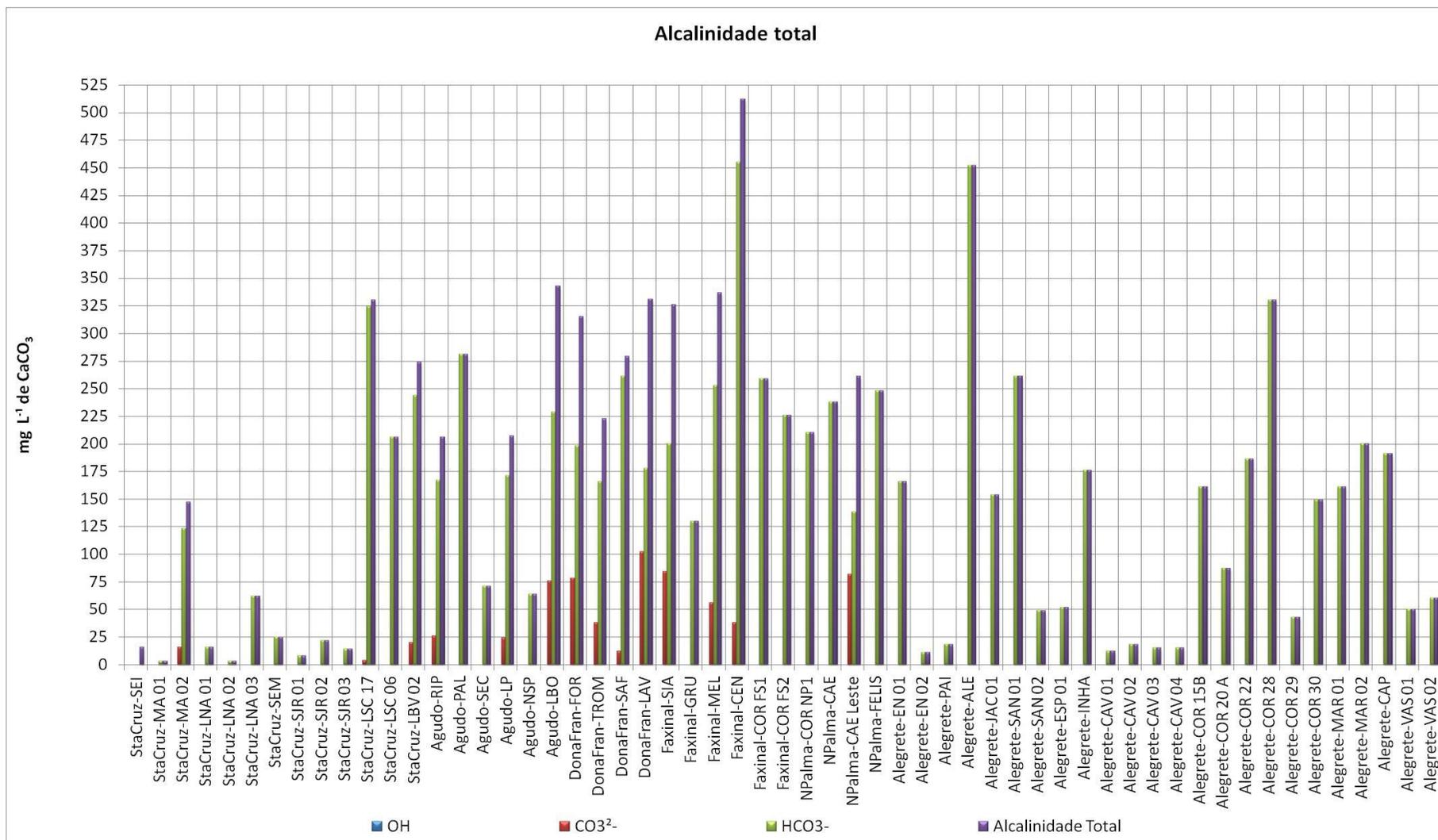


Figura 5.22. Alcalinidade total das águas expressas em mg L⁻¹ de CaCO₃.

5.1.4. Herbicidas analisados nas amostras

A Tabela 5.2 apresenta as concentrações dos três herbicidas analisados nas amostras de águas subterrâneas.

O glifosato foi encontrado em concentração igual a $0,74 \text{ mg L}^{-1}$ na amostra do interior do município de Santa Cruz do Sul, denominada StaCruz-**SJR01**. O VMP para o glifosato é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, conforme a Resolução CONAMA nº 396 de 2008. Na primeira amostragem realizada neste local não foi detectada a presença de herbicidas. Já na segunda amostragem, foi detectada uma concentração acima do VMP do herbicida glifosato. Este poço possui profundidade de 10 metros e vem sendo utilizado pela família proprietária há cerca de cinco décadas. Nas imediações desse poço há um galinheiro e o cultivo de soja, onde são aplicados agrotóxicos, conforme a época da plantação, de acordo com as declarações da família. Como na primeira amostragem a água não apresentou valor de glifosato, não se pode afirmar essa contaminação. Portanto, essa água poderia ser considerada contaminada se a concentração de glifosato se mantivesse acima do VMP durante um monitoramento.

O herbicida 2,4-D foi encontrado em concentração igual a $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ na amostra Faxinal-**MEL**, na localidade do Sítio dos Mellos, em Faxinal do Soturno. O VMP estabelecido para o 2,4-D é de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$, portanto o valor encontrado ainda está dentro do limite permitido pela Resolução CONAMA nº 396 de 2008. Essa concentração foi encontrada na primeira amostragem realizada neste ponto. Já na segunda amostragem, não foi detectada a presença de nenhum dos herbicidas analisados. Esse poço está situado em uma região próxima a cultivos de arroz e, de acordo com as declarações da comunidade, sua profundidade ultrapassa 100 metros.

A amostra NPalma-**CORNP1**, situada no município de Nova Palma, apresentou baixa concentração do herbicida imazetapir, equivalente a $0,002 \text{ mg L}^{-1}$ na segunda amostragem realizada no poço. Na amostragem precedente não havia sido detectado nenhuma concentração dos herbicidas analisados. Esse poço não apresentava cultivos agrícolas em sua proximidade (raio de 200 m), sua

profundidade é de 59 metros e serve para abastecimento de parte da comunidade do município.

As demais amostras não apresentaram nenhuma concentração dos herbicidas analisados. Portanto, apesar de a presença dos herbicidas não ser permanente nas águas subterrâneas analisadas, um ponto importante mostrado pelo trabalho de pesquisa é a indicação que os herbicidas estudados têm a capacidade de atingir reservatórios profundos de água.

Tabela 5.2. Presença de herbicidas nas amostras.

Amostras	glifosato (mg L⁻¹)	2,4-D (mg L⁻¹)	imazetapir (mg L⁻¹)	Profundidade do poço
StaCruz- SJR01	0,740	-	-	10 m
Faxinal- MEL	-	0,004	-	>100 m
NPalma- CORNP1	-	-	0,002	59 m
VMP *	0,500	0,030	NA	-

* Valor Máximo Permitido (Portaria de Consolidação Nº 005/2017; Resolução CONAMA 396/2008).

NA – não aplicado

Para discutir os resultados encontrados em concentrações anômalas nas águas subterrâneas analisadas, foi elaborada uma imagem, apresentada na Figura 5.23. Esta imagem exibe o resumo das amostras que obtiveram um ou mais parâmetros com concentrações acima dos valores máximos permitidos pela Portaria de Consolidação Nº 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008. O fluoreto foi o parâmetro que obteve maior número de amostras com sua concentração acima do VMP. No Estado do Rio Grande do sul é comum haver concentrações altas desse íon, pois o fluoreto está presente tanto em rochas sedimentares (presentes no SAG) como em rochas vulcânicas (Silva et al., 2014). Arsênio esteve presente em concentrações anômalas em quatro amostras de municípios localizados no centro do Estado. Sua provável presença pode ser indicada pela Formação geológica Sanga do Cabral (Gastmans, 2010). As concentrações elevadas de selênio foram apresentadas em três poços que também obtiveram altos teores de arsênio. É provável que estes poços estejam coletando água de uma mesma formação

geológica. Já o sódio esteve presente em duas amostras com concentrações acima do VMP. Sabemos que esses íons têm alta solubilidade (Parron, 2011) e que sua presença deva ser de origem geológica (ANA, 2017).

Santa Cruz do Sul	StaCruz- MA 02	} fluoreto
	StaCruz- SJR 02	
	StaCruz- SJR 01	} glifosato
Agudo	Agudo- PAL	} fluoreto
	Agudo- SEC	} alumínio
	Agudo- LBO	} sódio
Alegrete	Alegrete- EN 02	} nitrato
	Alegrete- CAP	} fluoreto
	Alegrete- CAV03	
	Alegrete- COR28	
	Alegrete- COR30	
Dona Francisca	DonaFran- LAV	} fluoreto
	DonaFran- FOR	} fluoreto, arsênio selênio e sódio
Faxinal do Soturno	Faxinal- MEL	} fluoreto, arsênio e selênio
	Faxinal- CEN	
	Faxinal- SIA	} arsênio

Figura 5.23. Resumo das amostras que apresentaram um ou mais parâmetros com concentrações acima dos valores máximos permitidos pela Portaria de Consolidação Nº 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008.

Após as caracterizações das águas subterrâneas, é possível sugerir que a presença dos parâmetros como fluoreto, arsênio, selênio e sódio seja, possivelmente, por origem geológica. Enquanto, a presença dos parâmetros como nitrato, glifosato e alumínio sejam por origem antrópica. É possível haver contaminação por nitrato e glifosato, visto que os poços estão dispostos em zona rural e em suas imediações há atividades agrícolas intensas. O teor elevado de alumínio pode ter se dado por contaminações no processo de amostragem, quando esta não foi realizada diretamente do poço. As principais contaminações das águas subterrâneas analisadas podem ser consideradas de origem natural (geológica),

ainda assim deveria haver um tratamento para destinar essas águas ao consumo humano, uma vez que altos teores de flúor podem acarretar em doenças e altos teores de arsênio e selênio podem ser tóxicos à saúde humana.

5.2. Resultados dos testes de adsorção dos herbicidas 2,4-D e imazetapir de águas a partir do uso de óxido de grafeno reduzido

5.2.1. Experimentos de adsorção

O óxido de grafeno reduzido apresenta estrutura laminar e porosa, alta área superficial e espessura atômica. Essas características fazem dele um excelente candidato a material adsorvente, visando a retirada de impurezas orgânicas da água, tais como herbicidas. Dos três herbicidas avaliados nesse experimento, um deles, o glifosato, não apresentou remoção em nenhuma das amostras testadas. Para os outros herbicidas, 2,4-D e imazetapir, foi possível alcançar percentuais significantes de remoção. A eficiência do OGR na adsorção dos herbicidas 2,4-D e imazetapir foi avaliada em duas quantidades distintas de material grafítico e em quatro tempos de contato diferentes conforme a Tabela 4.1. Neste trabalho, optou-se por não variar o parâmetro pH e manter o seu valor estável em 4 devido à constante de dissociação (pKa) dos herbicidas 2,4-D (2,7) e imazetapir (3,9) (Liu et al., 2016; Liu et al., 2018). Em meio ácido, algumas moléculas dos dois herbicidas apresentam-se na forma iônica. Com isso, utilizar pH ácido favorece a interação do material adsorvente com os herbicidas e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de adsorção dos herbicidas no OGR devido à atração eletrostática.

A Figura 5.24 apresenta os resultados da capacidade de adsorção dos herbicidas nas estruturas laminares do OGR. Observa-se que a menor quantidade de material adsorvente, no menor tempo de contato, foi suficiente para a remoção de grande quantidade de herbicidas do meio aquoso (remoção superior a 70 %). Porém, o contato com maior quantidade de material adsorvente por mais tempo favoreceu a capacidade de adsorção do OGR, isso porque, ao aumentar a quantidade de material adsorvente, um maior número de sítios ativos pode estar disponível. A adsorção máxima de herbicidas (remoção de aproximadamente 92,7

% e 99,8 % de imazetapir e 2,4-D, respectivamente) nas estruturas do OGR foi obtida utilizando 21 mg de OGR em tempo de contato de 210 min.

Em relação ao tempo de contato, observa-se que nos primeiros 30 minutos a maior parte dos sítios ativos de OGR foram ocupados, uma vez que houve rápida adsorção dos herbicidas nas estruturas porosas do OGR (remoção dos herbicidas superior a 74 %). Com o decorrer do tempo, nota-se uma redução da taxa de adsorção do herbicida em OGR, que pode estar relacionada com a saturação dos sítios ativos. Após 210 minutos de tempo de contato entre os herbicidas e os materiais adsorventes, o estado de equilíbrio dinâmico da taxa de adsorção é atingido e a capacidade máxima de adsorção do herbicida 2,4-D é alcançada (acima de 99 % de remoção). Já para o herbicida imazetapir, a taxa de maior remoção foi de 92,7 % em condições de 21 mg de OGR e contato de 210 minutos. Vale salientar que esses percentuais de remoção foram obtidos usando o mesmo material gráfico para a remoção de ambos os herbicidas.

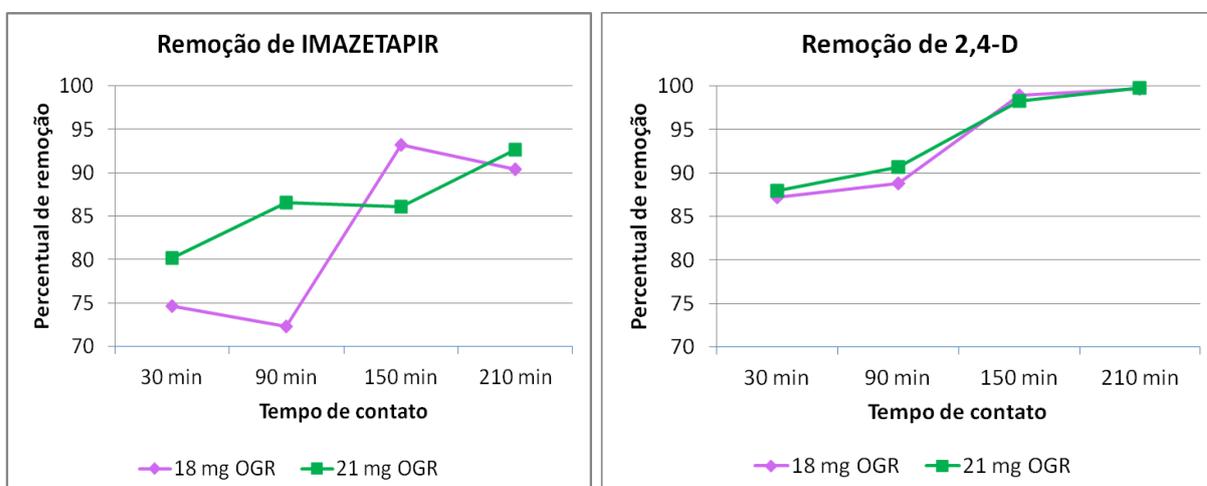


Figura 5.24. Percentual de remoção dos herbicidas imazetapir e 2,4-D.

As interações entre os herbicidas e o OGR podem ser explicadas a partir das ligações de hidrogênio dos grupos carboxílicos do OGR e das interações π - π das folhas de grafeno. A estrutura planar do OGR permite o acesso instantâneo das moléculas de água a seus sítios ativos. A existência de alguns grupos funcionais oxigenados nas camadas de OGR também pode contribuir para a adsorção dos herbicidas, pois esses grupos podem ser considerados locais ativos de adsorção

(Esteban-Arranz et al., 2018). As soluções aquosas contendo as moléculas dos herbicidas nas suas formas associadas e dissociadas, devido ao pH ácido do meio aquoso, são facilmente transportadas pelos espaçamentos interlaminares do OGR, permitindo a interação entre as formas iônicas dos herbicidas e os grupos funcionais oxigenados do OGR (Dervin et al., 2016). A interação entre os herbicidas e os materiais adsorventes provavelmente ocorram a partir do empilhamento π - π da molécula do herbicida com a molécula do OGR (Chenchana et al., 2019; Esteban-Arranz et al., 2018; Liu et al., 2016). Com isso, sugere-se que as interações entre OGR e os herbicidas podem ocorrer primeiro a partir da adsorção por interações π - π em uma posição plana e, depois, algumas moléculas podem interagir com OH livre por pontes de hidrogênio. Além disso, o pH ácido também favorece a interação entre herbicidas e o material adsorvente, pois o meio ácido promove o aumento da densidade de elétrons, que aumentam a atração entre os anéis de benzeno dos herbicidas e o OGR por meio de interações π - π (Liu et al., 2016).

O herbicida glifosato não foi adsorvido pelo óxido de grafeno reduzido. Provavelmente, em consequência da sua molécula não apresentar anéis aromáticos e, portanto, não possuir elétrons π referentes ao C=C. Por esse motivo, não foi possível haver a adsorção referente ao empilhamento π - π . Outro resultado, que também indica que o empilhamento π - π foi a principal forma de adsorção, é o fato do herbicida 2,4-D ter sido removido mais significativamente do que o imazetapir. O 2,4-D possui mais elétrons π (referentes a C=C) presentes em sua molécula do que o imazetapir (Chenchana et al., 2019; Esteban-Arranz et al., 2018; Liu et al., 2016).

5.2.2. Morfologia

As morfologias dos materiais adsorventes de OGR antes e depois do contato com os herbicidas estão apresentadas na Figura 5.25. A partir das imagens de MEV-FEG, observa-se que o OGR possui estrutura laminar esfoliada, conforme a Figura 5.25.a. Observa-se que, após o contato com os herbicidas, as lâminas de grafeno apresentam maior distância interlaminar. A esfoliação das camadas de grafeno pode ser justificada pela permeação molecular da água e pela adsorção dos

herbicidas. As moléculas de água e dos herbicidas podem penetrar nos espaçamentos interlaminares dos materiais derivados de grafeno (Dervin et al., 2016). Sugere-se que o transporte dessas moléculas através das lâminas de OGR aumenta o espaçamento entre as camadas do material adsorvente, como pode ser visualizado nas micrografias de MEV-FEG, Figura 5.25.b a Figura 5.25.e.

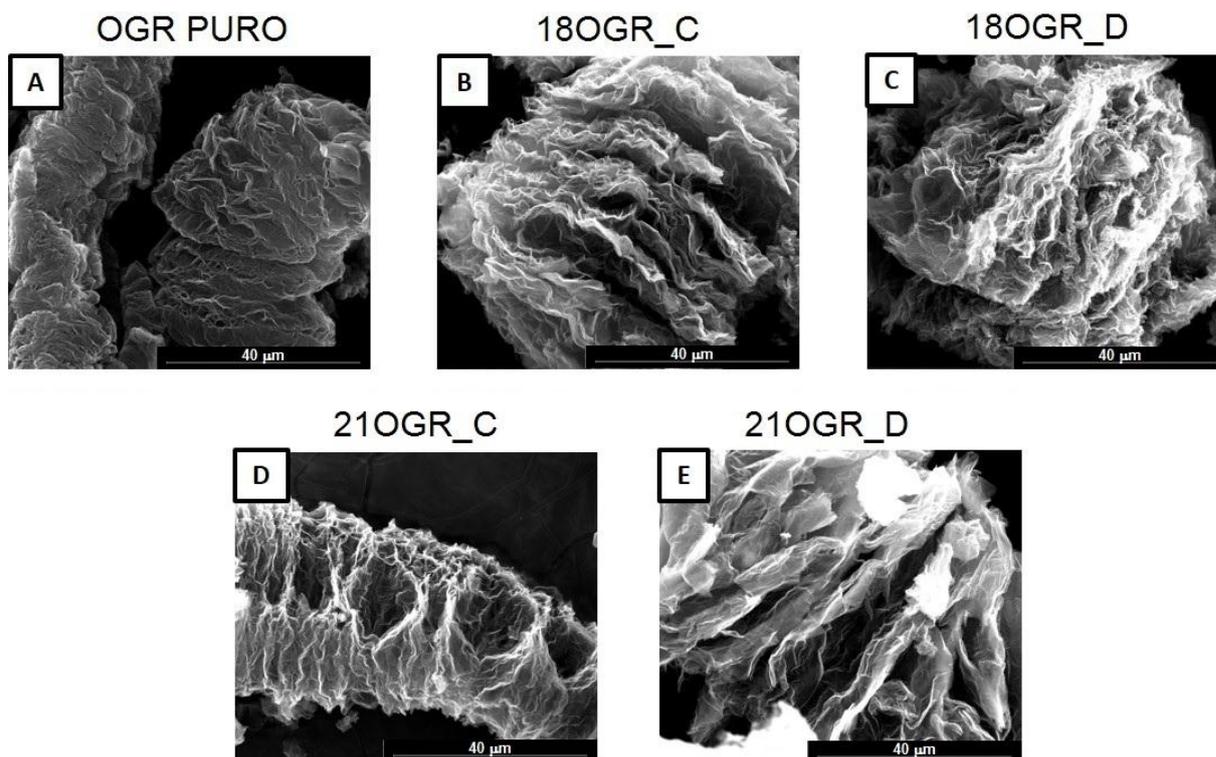


Figura 5.25. Micrografias de MEV-FEG dos materiais adsorventes: (a) OGR puro _ antes do contato com os herbicidas, (b) 18OGR_C, (c) 18OGR_D, (d) 21OGR_C, e (e) 21OGR_D.

5.2.3. Espectroscopia Ultravioleta-visível

Espectroscopia na faixa ultravioleta e visível do espectro (UV-Vis) foi utilizada com o objetivo de verificar resíduos de OGR no meio aquoso, após a filtração dos materiais adsorventes. O espectro resultante é mostrado na Figura 5.26. O OGR apresenta um pico de absorção em torno de 275 nm, indicando a transição π - π referente à ligação C=C de OGR (Omidi et al., 2017). Observa-se que os espectros de UV-Vis da água advinda do contato com OGR (após sua passagem em papel filtro) não apresentam bandas de absorção. A ausência da banda de absorção

nesses espectros de UV-Vis sugere que a filtração do material adsorvente foi eficiente, resultando em uma solução aquosa sem a presença de OGR residual.

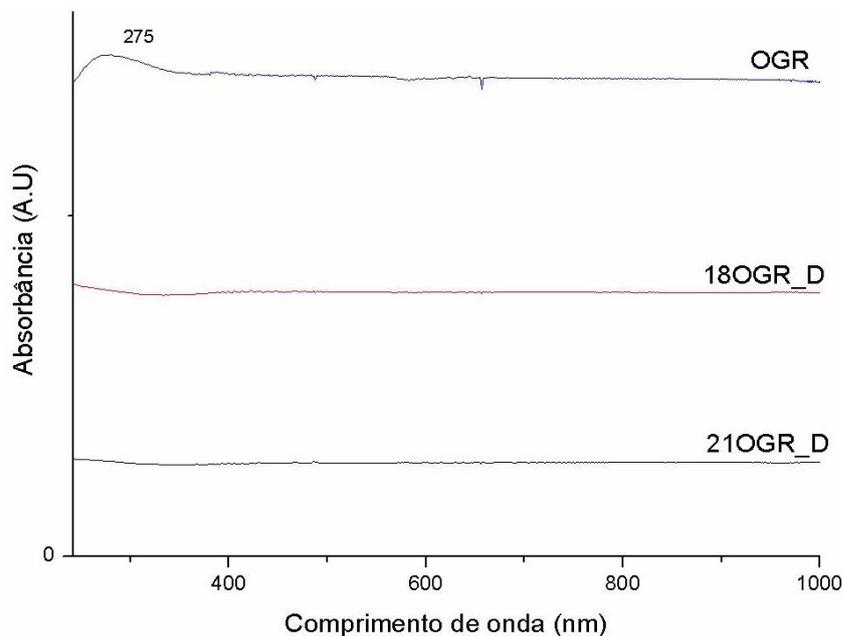


Figura 5.26. Espectro de UV-Vis das soluções aquosas antes (primeiro espectro) e após o processo de filtração dos materiais adsorventes (segundo espectro).

5.2.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) foi realizada com o objetivo de identificar a presença dos grupos funcionais dos herbicidas adsorvidos no OGR. Na Figura 5.27.a estão apresentados os espectros de FTIR dos herbicidas 2,4-D e imazetapir.

Conforme Figura 5.27.a, o espectro de FTIR do herbicida 2,4-D é caracterizado pelas principais bandas de absorção: 1733 cm^{-1} relacionada ao estiramento C=O e a banda em 1093 cm^{-1} correspondente aos estiramentos C–O e O–C com deformação do anel aromático. As bandas de absorção localizadas em 704 cm^{-1} correspondem aos estiramentos C–Cl e as deformações de flexão do anel aromático (Chenchana et al., 2019; Esteban-Arranz et al., 2018). As bandas de absorção características do imazetapir aparecem localizadas em 3475 cm^{-1} e 2972 cm^{-1} , sendo essas referentes aos estiramentos N–H e O–H relacionado ao grupo

COOH, respectivamente. Além disso, as bandas de absorção em torno de 1746 cm^{-1} e 1647 cm^{-1} correspondem ao estiramento C=O e as vibrações C=N e C=C de aromático, respectivamente (Kumar et al., 2017; Liu et al., 2016). Os espectros dos dois herbicidas estão apresentando bandas de absorção abaixo de 800 cm^{-1} , que estão relacionadas às deformações de flexão do anel aromático (Chenchana et al., 2019).

A Figura 5.27b apresenta os espectros de FTIR de OGR antes e após o contato com os herbicidas em dois tempos e em quantidades de OGR distintos (18OGR_C; 18OGR_D e 21OGR_D). Essas três amostras foram escolhidas por terem apresentado percentuais de remoção dos herbicidas acima de 90 %.

O espectro de FTIR de OGR antes do contato com os herbicidas mostrou bandas de absorção típicas de grupo funcionais oxigenados em 3412 e 1112 cm^{-1} relacionados aos estiramentos O-H e C-O de grupos carboxílicos e epóxi, respectivamente (Kandhol et al., 2019; Bilal et al., 2018). A banda de absorção localizada em torno de 1620 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=C de aromático (Baghchesara et al., 2019). A presença de grupo carboxílicos no OGR é favorável para o processo de adsorção, pois consiste em sítios ácidos fracos que são benéficos para a imobilização dos herbicidas, principalmente 2,4-D.

Os espectros de FTIR das amostras 18OGR_C, 18OGR_D e 21OGR_D, após o contato com os herbicidas, apresentam a interação entre os materiais nanolaminados e os herbicidas avaliados. Após o contato com os herbicidas, os espectros de FTIR das amostras de OGR apresentaram alargamento das bandas de absorção localizadas em torno de 3430 e 1642 cm^{-1} (amostra 18OGR_C), 3421 e 1640 cm^{-1} (amostra 18OGR_D), 3439 e 1637 cm^{-1} (amostra 21OGR_D), que pode estar relacionado aos estiramentos O-H dos herbicidas ou à absorção de água (nas bandas em torno de 3430 cm^{-1}) e ao C=C tanto do 2,4-D, quanto do imazetapir (nas bandas em torno de comprimento de onda 1640 cm^{-1}) (Chenchana et al., 2019; Esteban-Arranz et al., 2018). É possível visualizar o alargamento da banda de absorção localizada em torno de 650 cm^{-1} , o que sugere a interação da superfície do OGR com o cloro presente na molécula do herbicida 2,4-D (Esteban-Arranz et al.,

2018). Ainda, o material adsorvente 21OGR_D apresentou banda de absorção em 1086 cm^{-1} mais intensa do que os espectros dos demais materiais testados. Essa banda pode ter aparecido devido à incorporação dos herbicidas em sua superfície correspondente ao estiramento C-O, sugerindo uma melhor capacidade de adsorção do herbicida em sua estrutura, como sugeriu a Figura 5.24.

É possível sugerir que houve interação entre o material (OGR) e os herbicidas, uma vez que os espectros de FTIR apresentaram bandas de absorção correspondentes às ligações C=C e C-O-C do anel aromático dos herbicidas mais intensas e amplas do que o espectro do material antes do contato (Chenchana et al., 2019; Esteban-Arranz et al., 2018; Liu et al., 2016). O alargamento das bandas abaixo do comprimento de onda de 800 cm^{-1} após o contato do OGR com os herbicidas pode indicar as interações (empilhamento π - π) dos anéis aromáticos do OGR com os anéis aromáticos dos herbicidas (Chenchana et al., 2019).

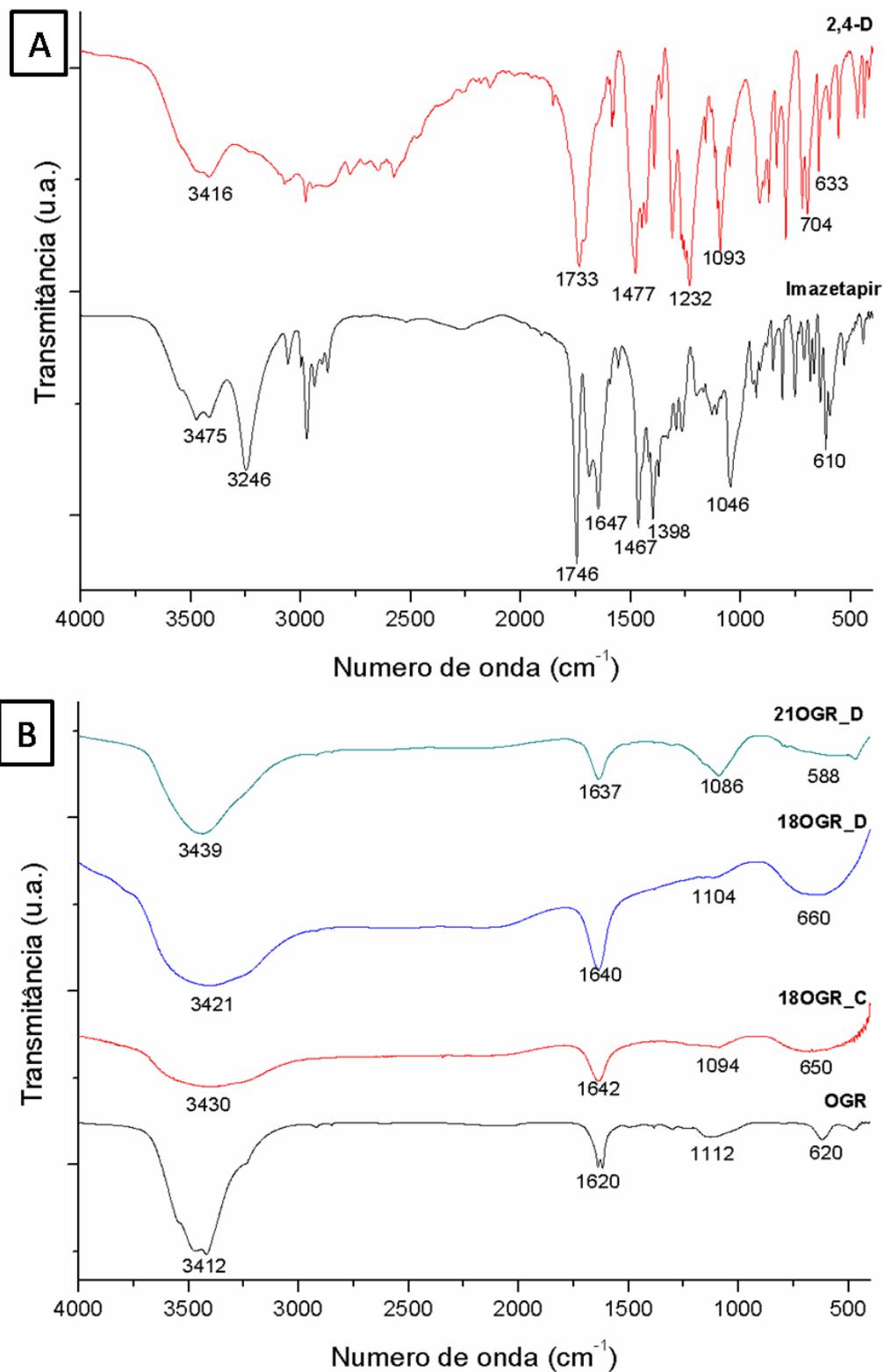


Figura 5.27. a) Espectro de FTIR dos herbicidas 2,4-D e imazetapir. b) Espectro de FTIR das amostras de OGR antes e após o contato com os herbicidas 2,4-D e imazetapir.

6. CONCLUSÕES

Foram realizadas duas coletas em cada poço nos municípios selecionados, totalizando seis trabalhos de campo distribuídos entre abril de 2017 e julho de 2018.

O número de poços amostrados foi igual a 58. A maioria apresentou resultados dentro dos valores máximos permitidos pela Portaria de Nº 005/2017 e pela Resolução CONAMA 396/2008. Dentre todos, 42 poços obtiveram todos os parâmetros analisados dentro dos VMP. São eles:

1. StaCruz- SEI	15. DonaFran- TROM	29. Alegrete- SAN 02
2. StaCruz- MA01	16. DonaFran- SAF	30. Alegrete- ESP 01
3. StaCruz- LNA01	17. Faxinal- GRU	31. Alegrete- INHA
4. StaCruz- LNA02	18. Faxinal- COR FS1	32. Alegrete- CAV 01
5. StaCruz- LNA03	19. Faxinal- COR FS2	33. Alegrete- CAV 02
6. StaCruz- SEM	20. NPalma- COR NP1	34. Alegrete- CAV 04
7. StaCruz- SJR03	21. NPalma- CAE	35. Alegrete- COR15B
8. StaCruz- LSC 06	22. NPalma- CAE Leste	36. Alegrete- COR20A
9. StaCruz- LBV 02	23. NPalma- FELIS	37. Alegrete- COR22
10. StaCruz- LSC 04	24. Alegrete- EN01	38. Alegrete- COR29
11. StaCruz- LSC 17	25. Alegrete- PAI	39. Alegrete- MAR01
12. Agudo- RIP	26. Alegrete- ALE	40. Alegrete- MAR02
13. Agudo- LP	27. Alegrete- JAC 01	41. Alegrete- VAS 01
14. Agudo- NSP	28. Alegrete- SAN 01	42. Alegrete- VAS 02

No total, 16 poços apresentaram no mínimo um parâmetro que ultrapassou o valor máximo permitido.

Em Santa Cruz do Sul, os poços StaCruz-**MA02** e StaCruz-**SJR02** obtiveram apenas o parâmetro fluoreto acima do VMP.

Em Agudo, o poço Agudo-**PAL** obteve valor acima do máximo permitido para fluoreto. O poço Agudo-**LBO** apresentou valor acima do permitido para o sódio. Valor acima do permitido para o alumínio foi encontrado no poço Agudo-**SEC**.

No município de Dona Francisca, o poço DonaFran-**LAV** apresentou fluoreto acima do VMP na primeira amostragem.

Os poços DonaFran-**FOR** (situado em Dona Francisca), Faxinal-**MEL** e Faxinal-**CEN** (ambos situados em Faxinal do Soturno) apresentaram valores anômalos para fluoreto, sódio, arsênio e selênio, provavelmente relacionados com a formação geológica. Esse resultado também indica que esses poços pertencem à mesma formação geológica.

Arsênio também ultrapassou o VMP no poço Faxinal-**SIA**.

No município de Alegrete foi encontrada concentração acima do VMP para nitrato, no poço denominado Alegrete-**EN02**.

Ainda em Alegrete, foram relatadas concentrações anômalas de fluoreto em quatro poços: Alegrete-**CAV03**, Alegrete-**COR28**, Alegrete-**COR30** e Alegrete-**CAP**.

O parâmetro que ultrapassou o VMP predominantemente foi o fluoreto, tendo ocorrido acima do VMP em 11 amostras. As concentrações anômalas de fluoreto nas águas subterrâneas do Estado do Rio Grande do Sul têm alta probabilidade de estarem relacionadas à sua formação geológica.

Apenas em um poço, denominado StaCruz-**SJR01**, foi detectada presença de glifosato acima do VMP, 0,74 mg L⁻¹. Os restantes dos parâmetros deste poço apresentaram-se dentro dos valores máximos permitidos. Em dois outros poços

foram encontrados traços de herbicidas, poço Faxinal-**MEL** (0,004 mg L⁻¹ do herbicida 2,4-D) e poço NPalma-**CORNP1** (0,003 mg L⁻¹ do herbicida imazetapir). Embora as concentrações encontradas de herbicidas tenham sido baixas, é importante notabilizar que os herbicidas podem estar atingindo águas subterrâneas tanto de poços rasos (10 metros) como de poços acima de 50 metros.

OGR foi eficiente na remoção de herbicidas orgânicos através do processo de adsorção. Os percentuais de remoção atingidos nos experimentos realizados foram entre 72,3 % e 99,8 %.

É importante lembrar que as remoções dos herbicidas ocorreram simultaneamente, utilizando o mesmo material foi possível remover até 93 % de imazetapir e 99 % de 2,4-D.

Entre as quantidades de OGR utilizadas, 18 e 21 mg, não houve diferença muito significativa na remoção dos herbicidas, porém o acréscimo de tempo aumentou a capacidade de remoção para ambos os herbicidas.

A maior remoção encontrada foi do herbicida 2,4-D, ultrapassando 99 % de remoção. Ao analisarmos o uso da mesma quantidade de OGR (sendo 18 mg ou 21 mg) ao decorrer dos quatro tempos diferentes, é possível observar um aumento gradativo de remoção do herbicida 2,4-D. Em menor tempo (30 minutos) o valor removido equivalia a 87 %, enquanto que, para o tempo máximo (210 minutos), a remoção atingiu 99,7 %.

Para o herbicida imazetapir os percentuais de remoção variaram entre 74,6 % e 92,7 %. Em tempo de contato de 30 minutos e massa de OGR de 18 mg o valor de remoção atingido foi igual a 74,6 %. Em mesmo tempo de contato, porém, com massa de OGR igual a 21 mg foi atingido um percentual maior de remoção, equivalente a 80,1 %.

Em relação ao maior tempo de contato (210 minutos), ao utilizar-se massa de 21 mg, o experimento obteve maior percentual de remoção de imazetapir (92,7 %)

do que ao utilizar-se massa de 18 mg do OGR, que obteve remoção de 90,4 % do herbicida imazetapir.

A presença do cloro nos espectros de FTIR das amostras de OGR após o contato com a água contaminada com os herbicidas sugere que as moléculas do herbicida 2,4-D possam estar adsorvidas na estrutura do OGR.

Além disso, o aumento do espaçamento entre as lâminas do OGR após o contato com a água contaminada por herbicidas sugere que possa ter havido a penetração dos herbicidas nos espaçamentos interlaminares do material.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para projetos posteriores foram levantados os seguintes conteúdos:

- Realização de monitoramento específico dos poços que apresentaram concentrações de herbicidas;
- Desenvolvimento de metodologia para remoção do herbicida glifosato de águas através do uso de derivados de grafeno;
- Desenvolvimento de metodologias para remoção de fluoreto e de metais pesados de águas;
- Desenvolvimento de metodologia para a recuperação do OGR após adsorver contaminantes orgânicos para sua reutilização;
- Caracterização biológica das águas subterrâneas e de solos das imediações de cada poço;
- Avaliação do impacto ambiental na fabricação e uso do OGR.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS 15847. NORMA BRASILEIRA. (2010). **Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento - Métodos de purga**. ICS 13.060.45. ISBN 978-85-07-02121-6. 15 páginas.

AGROFIT, Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Disponível em < http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons > 2003 (acesso em novembro de 2018).

Ahmad, W.; A.A. Al-Sibaai, A.S. Bashammakh, H. Alwael, M.S. El-Shahawi, Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis, **Trends. Analytical Chemistry**, v 72, p 181-192, 2015.

Ahmaruzzaman, M.; Sharma, D.K.. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 287 p 14–24, 2005.

Aleixo, P.C.; Nóbrega, J.A.; Santos Júnior, D.; Muller, R.C.S. Determinação direta de selênio em água de coco e leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. **Química Nova**, vol. 23 (3), p.310 - 312, 2000.

Alves, Andreia Cristina Henriques. **Determinação de Pesticidas em Águas por Microextração em Fase Líquida Associada à Cromatografia Gasosa e**

Espectrometria de Massa. Lisboa, 2010. Dissertação. Departamento de Química. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

Amadei, C.A., Montessori, A., Kadow, J.P., Succi, S., Vecitis, C.D.. Role of oxygen functionalities in graphene oxide architectural laminate subnanometer spacing and water transport. **Environ. Sci. Technol**, v. 51, p. 4280-4288, 2017.

Amarante Jr., Ozelito Possidônio de et al.. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Cad: Pesq.*, São Luís, v. 13, n. 1, p. 60-70, jan./jun. 2002.

ANA - **Agência Nacional de Águas.** Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil. Relatório Pleno. 2017.

ANVISA - Agência nacional de Vigilância Sanitária. **Consulta pública nº 175, de 25 de maio de 2016.** Disponível em <portal.anvisa.gov.br>. Acesso em julho de 2018.

ANVISA - Agência nacional de Vigilância Sanitária. **Relatório de atividades da gerência geral de toxicologia.** Principais ações, resultados e perspectivas. 2017 Disponível em <portal.anvisa.gov.br>. Brasília. 47 p. Acesso em agosto de 2018.

Apul, O.G., Karanfil, T. Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: a critical review. **Water Res**, v. 68, p. 34-55, 2015.

Arine, Djair Robles. **Análise de Águas de Superfície e Sedimentos de Rios da Região de Iperó, SP, por Espectrometria de Absorção Atômica e por Ativação Neutrônica.** São Paulo, 2000. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

Aumad, T.; M. Rafatullah; A. Ghazali; O. Sulaiman; R. Hasmim; A. Ahmad. Removal of pesticides from water and wastewater by different adsorbents: a review, **J. Environ. Sci. Health**, Part C 28 p 271-281, 2010.

Baghchesara, M.A.; Azimi, H.R.; Shiravizadeh, A.G.; Teridi, M.A.M.; Yousefi, R. Improving the intrinsic properties of rGO sheets by S-doping and the effects of rGO improvements on the photocatalytic performance of Cu₃Se₂/rGO nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 466, p. 401-410, 2019.

Benachour, N.; H. Sipahutar, S. Moslemi, C. Gasnier, C. Travert, G.E. Seralini, Time and dose-dependent effects of roundup on human embryonic and placental cells, **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** V. 53 p 126–133, 2007.

Bilal, S.; Fahim, M.; Firdous, I.; Shah, A.A. Insight into capacitive performance of polyaniline/graphene oxide composites with ecofriendly binder. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 91-101, 2018.

Borggaard, O.K. & Gimsing, A.L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. **Pest Manag. Sci.**, v 64 p. 441-456, 2008.

Borghetti, Nadia Rita Boscardin; Borghetti, José Roberto; Rosa Filho, Ernani Francisco da. **Aquifero Guarani: a verdadeira integração dos países do MERCOSUL**. Curitiba: Ed. dos Autores, 2004. 214p.

Carvalho, M. S. de. **Qualidade da água da Fonte da Bica de Itaparica, Bahia, NE do Brasil**. Salvador, 2008. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências. Curso de pós-graduação em geologia. Universidade Federal da Bahia. 202 p.

Chandra, Vimlesh et al. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. **American Chemical Society Nano**, v. 4, No. 7, 3979-3986, 2010.

Chen, X., Chen, B., Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets. *Environ. Sci. Technol*, v. 49, p. 6181- 6189, 2015.

Chen, X.; Hai, X.; Wang, J. Graphene/graphene oxide and their derivatives in the separation/isolation and preconcentration of protein species: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 922, p. 1-10, 2016.

Chenchana, A.; Nemamcha, A.; Moumeni, H.; Rodríguez, J.M.D.; Araña, J.; Navío, J.A.; Diaz, O.G.; Melián, E. P. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂(B)/anatase nanobelts and Au-TiO₂(B)/anatase nanobelts. *Applied Surface Science*, v. 467-468, p. 1076-1087, 2019.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente. 2009

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – www.cetesb.sp.gov.br Acesso em 07/10/2015.

CEVS/SES (Centro de Vigilância em Saúde da Secretaria da Saúde). Secretaria Estadual da Saúde Governo do Estado do Rio Grande do Sul. **Levantamento do Uso e da Criticidade dos Agrotóxicos Usados no Estado do Rio Grande do Sul**. Talha-Mar Soluções Ambientais, RELATÓRIO FINAL. 2010.

Clair, E.; R. Mesnage, C. Travert, G.É. Séralini, A glyphosate-based herbicide induces necrosis and apoptosis in mature rat testicular cells in vitro, and testosterone decrease at lower levels, *Toxicol. In Vitro*. V. 26 p 269–279, 2012.

Clesceri, Lenore S. **Standard Methods for the Examination of water and Wastewater**. 20^a edição. American Public Health Association. 1998, 1530 p.

Coelho, N.M.M.; Bacan, N. Determinação de ultratraços de selênio em urina por geração de hidretos e espectrometria de absorção atômica em fluxo. **Ecl. Química**, vol. 29 (1), p. 7 - 14, 2004.

CONAMA, RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília.

CONAMA - Resolução n. 396 de 3 abril de 2008. (2008). Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília.

Connolly et al. Glyphosate in Irish adults - A pilot study in 2017. **Environmental Research**. 165 235–236. 2018.

CPRM. Serviço Geológico do Brasil. **Mapa hidrogeológico do Brasil ao Milionésimo**. Disponível em <<http://cprm.gov.br/publique/Hidrologia/Mapas-e-Publicacoes/Mapa-Hidrogeologico-do-Brasil-ao-Milionesimo-756.html>> acesso em janeiro de 2019.

Dai P.; P. Hu, J. Tang, Y. Li, C. Li, Effect of glyphosate on reproductive organs in male rat, **Acta Histochem**. V. 118, p 519–526, 2016.

Dakhkhni, T.H., Raouf, G.A., Qusti, S.Y., Evaluation of the toxic effect of the herbicide 2, 4-D on rat hepatocytes: an FT-IR spectroscopic study. **Eur. Biophys. J.** 45 (4), 311–320. 2016.

De Moraes, Lais Sayuri Ribeiro, **Desenvolvimento e validação de métodos para a determinação de agrotóxicos em água e solo das áreas de recarga do Aquífero Guarani, na região das nascentes do Rio Araguaia, MT/GO**. Campinas, 2009. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

Dervin, S.; Dionysiou, D.D.; Pillai, S. C. 2D nanostructures for water purification: graphene and beyond. **Nanoscale**, v. 8, p. 15115-15131, 2016.

Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228-240, 2010.

Dreyer, D. R.; Todd, A. D.; Bielawski, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. **Royal Society of Chemistry**, v. 43, p. 5288-5302, 2014.

EMBRAPA - **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Marco Antonio Ferreira Gomes; Robson Rolland Monticelli Barizon. Panorama da Contaminação Ambiental por Agrotóxicos e Nitrato de origem Agrícola no Brasil: cenário 1992/2011. Jaguariúna, SP - (Documentos / Embrapa Meio Ambiente; 98). 35 p. 2014.

EPA – United States Environmental Protection Agency, Imazethapyr, < www.epa.gov/pesticides > 2017, acesso em novembro de 2018.

Esteban-Arranz, A.; Compte-Tordesillas, D.; Muñoz-Andrés, V.; Pérez-Cadenas, M.; Guerrero-Ruiz, A. Effect of surface, structural and textural properties of graphenic materials over cooperative and synergetic adsorptions of two chloroaromatic compounds from aqueous solution. **Catalysis Today**, v. 301, p. 104-111, 2018.

Faria, A. M. J. B. **Aquífero Guarani: defesa da soberania e sustentabilidade**. Curitiba. Ed. Multideia. 175 p. 2014.

Faria et al. Extração por ponto nuvem: técnica alternativa para a extração de resíduos de agrotóxicos. Pesticidas: **Revista de Ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 15, p. 1-14. 2005.

Feix, R. D.; Leusin Júnior, S.; Agranonik, C. **Painel do agronegócio no Rio Grande do Sul** - 2017. Porto Alegre: FEE, 2017.

Fonseca, R.J.; M.G. Segatelli, K.B. Borges, C.R.T. Tarley, Synthesis and evaluation of different adsorbents based on poly(methacrylic acid-trimethylolpropane trimethacrylate) and poly(vinylimidazole-trimethylolpropane trimethacrylate) for the adsorption of tebuthiuron from aqueous medium, **React. Funct. Polym**, V. 93, p 1-9, 2015.

Foster, Stephen ; Hirata, Ricardo; Andreo, Bartolome. The aquifer pollution vulnerability concept: aid or impediment in promoting groundwater protection? **Hydrogeology Journal**. v 21. p.1389–1392. 2013

Funasa, Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Brasília, 2014.

Fundação de Economia e Estatística. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **A agropecuária, o agronegócio e a economia gaúcha**. 28/08/15. Disponível em: <http://www.fee.rs.gov.br/sinteseilustrada/a-agropecuaria-o-agronegocio-e-a-economia-gaucha/>. Acesso em 16/09/2015.

Friedrich, Karen. Parecer técnico avaliação dos efeitos tóxicos sobre o sistema reprodutivo, hormonal e câncer para seres humanos após o uso do herbicida 2,4-D. Departamento de Farmacologia e Toxicologia Núcleo Técnico de Saúde e Ambiente. INCQS/FIOCRUZ, 2014.

Gamze Ersan; Onur G. Apul; Francois Perreault; Tanju Karanfil. Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: a review. **Water Research Elsevier**, v. 126, p. 385-398, 2017.

García, P. G.; Ramírez-Aguilar, R.; Torres, M.; Franco-Urquiza, E. A.; May-Crespo, J. Mechanical and thermal behavior dependence on graphite and oxidized graphite content in polyester composites. **Polymer** , 2018. Artigo no prelo. doi: 10.1016/j.polymer.2018.06.069.

Gasnier, C.; C. Dumont, N. Benachour, E. Clair, M.C. Chagnon, G.E. Séralini, Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines, **Toxicology**, v. 262 p 184-191, 2009.

Gastmans, Didier; Veroslavsky, Gerardo; Chang, Hung Kiang, Marmisolle, Josefina e Oleaga, Alejandro. Influência do arcabouço hidroestratigráfico nas ocorrências de arsênio em águas subterrâneas ao longo do corredor termal do rio uruguai (Argentina – Brasil – Uruguai). São Paulo, UNESP, Geociências, v. 29, n. 1, p. 105-120, 2010

Gheyi, Hans Raj; Dias, Nildo Da Silva; De Lacerda, Claudivan Feitosa, Gomes Filho, Enéas. **Manejo da salinidade na agricultura: Estudo básico e aplicados**. 2ª ed. Fortaleza, INCTSal, 2016. 504p.

Gofferman, Marcelo. **Caracterização Hidrogeológica e Hidroquímica das Águas Subterrâneas da Região de São Gabriel, RS**. Porto Alegre, 2013. Dissertação de mestrado. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul Instituto de Geociências Programa de Pós-Graduação em Geociências.

Hong, Y., X. Yang, Y. Huang, G. Yan, Y. Cheng. Assessment of the oxidative and genotoxic effects of the glyphosate-based herbicide roundup on the freshwater shrimp, *Macrobrachium nipponensis*. **Chemosphere**, v 210 p. 896-906, 2018.

Hosseinzadeh, A.; Bidmeshkipour, S.; Abdi, Arzim E.; Mohajerzadeh, S. Graphene based strain sensors: A comparative study on graphene and its derivatives. **Applied Surface Science**, 448, 71-77, 2018.

Hu, C. et al. A sol–gel polydimethylsiloxane/polythiophene coated stir bar sorptive extraction combined with gas chromatography-flame photometric detection for the determination of organophosphorus pesticides in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**. v. 1275 p. 25-31. 2013.

Ibama. Ministério do meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Relatório de comercialização de agrotóxicos**. 2017. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>> acesso em setembro de 2018.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Mapas. **Bases e Referências**. Disponível em <<https://mapas.ibge.gov.br/bases-e-referenciais/bases-cartograficas/malhas-digitais.html>> Acesso em janeiro de 2019.

Islam et al. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**. 111 p. 332-351. 2018.

Iummato, M.M.; E. Sabatini, L.C. Cacciatore, A.C. Cochón, D.Cataldo, M.D.C.R. de Molina, Á.B. Juárez. Biochemical responses of the golden mussel *Limnoperna fortunei* under dietary glyphosate exposure. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v 163 p. 69-75, 2018.

Kumar, V.; Singh, A.; Das, T. K.; Sarkar, D. J.; Singh, S. B.; Dhaka, R.; Kumar, A. Release behavior and bioefficacy of imazethapyr formulations based on biopolymeric hydrogels. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 52, n. 6, p. 402-409, 2017.

Kandhol, G.; Wadhwa, H.; Chand, S.; Mahendia, S.; Kumar, S. Study of dielectric relaxation behavior of composites of Poly (vinylalcohol) (PVA) and Reduced graphene oxide (RGO). **Vacuum**, v. 160, p. 384-393, 2019.

Ke, Q.; Wang, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes - A review. **Journal of materiomics**, v. 2, p. 37-54, 2016.

Khan, M.; E. Yilmaz, B. Sevinc; E. Sahmetlioglu; J. Shah; M.R. Jan; M. Soylak. Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene

oxidepoly(vinyl acetate-CO-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions, **Talanta**, v 146 p 130-137, 2016.

Leal, Waldiléia Pereira Leal. **Remoção do ácido 2,4-diclorofenociacético (2,4-D) por adsorção em carvão ativado pulverizado associado ao tratamento convencional de água para consumo humano**. Vitória, 2013. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental Universidade Federal do Espírito Santo. 154p.

Liu, K.; He, Y.; Xu, S.; Hu, L.; Luo, K.; Liu, X.; Liu, M.; Zhou, X.; Bai, L. Mechanism of the effect of pH and biochar on the phytotoxicity of the weak acid herbicides imazethapyr and 2,4-D in soil to rice (*Oryza sativa*) and estimation by chemical methods. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 161, p. 602-609, 2018.

Liu, W.; Yang, Q.; Yang, Z.; Wang, W. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 509, p. 367-375, 2016.

Luiz, Thiago Boeno Patricio; da Silva, José Luiz Silvério & Descovi Filho, Leônidas Luiz Volcato. Investigação Hidroquímica de Teores Elevados de Fluoreto em Águas Subterrâneas de Porção do Sistema Aquífero Guarani, no Sul do Brasil. Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ ISSN 0101-9759 e-ISSN 1982-3908 - Vol. 41 – 1 p. 52-65. 2018.

Machado, J. L. F. **Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul**. São Leopoldo, 2005. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geologia. Universidade do Vale do Rio dos Sinos. 254p.

Magalhães, V. S. **Hidroquímica e Qualidade das Águas Superficiais e Subterrâneas em Áreas sob Influência de Lavras Pegmatíticas nas Bacias dos Córregos Água Santa e Palmeiras , Município de Coronel Murta (MG)**. Belo

Horizonte. 2006. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Universidade Federal de Minas Gerais.

Mamy, L.; E. Barriuso, B. Gabrielle. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. **Pest Manag. Sci.**, v. 61, p. 905-916, 2005.

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Porto Alegre. 2016. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

Marimon, Maria Paula Casagrande. **O flúor nas águas subterrâneas da Formação Santa Maria na região de Santa Cruz do Sul e Venâncio Aires, RS, Brasil.** Porto Alegre, 2006. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Matozzo, Valerio; Carlo Zampieri; Marco Munari; Maria Gabriella Marin. Glyphosate affects haemocyte parameters in the clam *Ruditapes philippinarum*. **Marine Environmental Research.** Março, 2019

Mercante, Luiza A. et al. Adsorção de contaminantes orgânicos em nanofibras compósitas de pmma-óxido de grafeno reduzido. **IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio.** Embrapa Instrumentação, São Carlos/SP, 2017.

Mesquita, Patrícia da Luz. **Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodialise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade de Minas Gerais, 2016.

Ministério da Agricultura, pecuária e abastecimento. 2018. **Valor Bruto da Produção**. Disponível em <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em setembro de 2018.

Ministério da Saúde (2011). Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da União. Brasília.

Modesto, K.A & Martinez, C.B. Roundup causes oxidative stress in liver and inhibits acetylcholinesterase in muscle and brain of the fish *Prochilodus lineatus*. **Chemosphere**, v.78 p. 294-299, 2010.

Noschang, P. G. Gestão de águas subterrâneas e o Aquífero Guarani. **Revista Eletrônica Direito e Política**. Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciência Jurídica Da UNIVALI, Itajaí., v.7, n.1. 1º quadrimestre de 2012.

Nowatzki, C.H. & Klein, C. A Formação Sanga do Cabral na Região de São Leopoldo, Rio Grande do Sul, Brasil.- **Geologia Colombiana**, Bogota. 26, p 45-57, 2001.

Orozco, J.; Mercante, L. A.; Pol, R.; Merkoçi, A. Graphene-based Janus micromotors for the dynamic removal of pollutants. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 9, p. 3371-3378, 2016.

Pandey, A. & Rudraiah, M. Analysis of endocrine disruption effect of Roundup® in adrenal gland of male rats, **Toxicol. Rep.** V. 2, p 1075–1085, 2015.

Park, J.; Cho, Y. S.; Sung, S. J.; Byeon, M.; Yang, S. J.; Park, C. R. Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. **Energy Storage Materials** 14 (2018) 8–21.

Parron, Lucilia Maria; Muniz, Daphe Heloisa de Freitas; Pereira, Claudia Mara, **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. ISSN 1980-3956. EMBRAPA, agosto de 2011.

Pedrosa, A.C.; CAETANO, F.A. (2002). **Águas subterrâneas**. Agência Nacional de Águas (ANA). Superintendência de Informações Hidrogeológicas. p. 85.

Perego, M.C.; F. Caloni, C. Cortinovic, L.F. Schutz, M. Albonico, D. Tsuzukibashi, L.J. Spicer, Influence of a Roundup formulation on glyphosate effects on steroidogenesis and proliferation of bovine granulosa cells in vitro, **Chemosphere v. 188** p 274–279, 2017.

Phiri, J.; Johansson, L.; Gane, P.; Maloney. A comparative study of mechanical, thermal and electrical properties of graphene-, graphene oxide- and reduced graphene oxide-doped microfibrillated cellulose nanocomposites. **Composites Part B** 147 (2018) 104–113.

Portugal Jr, P.S. et al. As águas minerais no Brasil: uma análise do mercado e da institucionalidade para uma gestão integrada e sustentável. **Rev. Ambiente e Água**. v. 10 n. 2. Pag 413-430. Apr./Jun. 2015.

Portaria de Consolidação nº 005 / Ministério da Saúde. 03/10/2017. ANEXO XX. **Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade** (Origem: PRT MS/GM 2914/2011).

Prete, M.C.; F.M. de Oliveira, C.R.T. Tarley, Assessment on the performance of nanocarbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinone, diuron and ametryn, **J. Environ. Chem. Eng**, V. 5, p 93-102, 2017.

Pyrzynska, K.; A. Stafiej, M. Biesaga, Sorption behavior of acidic herbicides on carbon nanotubes, **Microchim. Acta**, v. 159 p 293-298, 2007.

Rainio et al. Effects of a glyphosate-based herbicide on survival and oxidative status of a non-target herbivore, the Colorado potato beetle (*Leptinotarsa decemlineata*).

Comparative Biochemistry and Physiology, Part C, 215 p. 47–55, 2019.

Ren, S.; Rong, P.; Yu, Q. Preparations, properties and applications of grapheme in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, v. 44, p. 11940-11955, 2018.

Rodrigues et al. Ecotoxicological assessment of glyphosate-based herbicides: effects on different organisms. **Environ. Toxicol. Chem.** V. 36 p. 1755-1763, 2017.

Romano, M.A.; R.M. Romano, L.D. Santos, P. Wisniewski, D.A. Campos, P.B. de Souza, P. Viau, M.M. Bernardi, M.T. Nunes, C.A. de Oliveira, Glyphosate impairs male offspring reproductive development by disrupting gonadotropin expression, **Arch. Toxicol.** V. 86 n.4, p 663–673, 2012.

Romano, R.M.; M.A. Romano, M.M. Bernardi, P.V. Furtado, C.A. Oliveira, Prepubertal exposure to commercial formulation of the herbicide glyphosate alters testosterone levels and testicular morphology, **Arch. Toxicol.** V. 84, 309–317, 2010.

Sanches, Sérgio Marcos et al. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 53-58, jan./dez. 2003.

Silva, D. R. O. et al. Ocorrência de agrotóxicos em águas subterrâneas de áreas adjacentes a lavouras de arroz irrigado. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 748–752, fevereiro, 2011.

Silva, José Luiz Silvério da; Santiago, Mariana Ribeiro; Mancuso, Malva Andrea; Löbler, Carlos Alberto; Dressler, Valderi Luiz; de Melo, Teresa Condeso; Gofferman, Marcelo. Concentrações anômalas de flúor em águas subterrâneas. **Ciência e Natura**, v. 36 Ed. Especial II, p. 745–768, 2014.

Silva, P. C. A. da. **Reserva hídrica: Aquífero Guarani e seu uso sustentável.** Monografia. Pós graduação do centro de formação, treinamento e aperfeiçoamento da câmara dos deputados. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. Centro de Documentação e Informação. Coordenação de biblioteca. Brasília. 2011;

Souza, M. do C. F. B. **Aspectos hidrodinâmicos e qualidade das águas subterrâneas nas sub-bacias do Rio Verde Grande, Jequitaiá e Pacuí – MG.** Belo Horizonte, 2013. 179 p. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais;

Soylak, M.; Y.E. Unsal, E. Yilmaz, M. Tuzen, Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction, **Food Chem. Toxicol**, v 49 p 1796-1799, 2011.

Tan, B.; Thomas, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 595-612, 2016.

UN-Water, 2016. Un-Water, UN-Water Annual Report 2016, disponível em <goo.gl/Wpx5Xi>, acesso em agosto 2017.

UNESCO/WWAP. **Water for People Water for Life.** 2003. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001297/129726e.pdf>> Acesso em 04/09/2015.

Vieira Segundo, J. E. D.; Vilar E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.** Revista de acesso livre no site www.ufcg.edu.br, ISSN 1809-8797, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

Viero, Ana Cláudia; da Silva, Diogo Rodrigues Andrade. **Geodiversidade do Estado do Rio Grande do Sul**. Programa Geologia do Brasil. Levantamento da Geodiversidade. Porto Alegre, Brasil. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2010. 250p .

Wang, J., Chen, Z., Chen, B., Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets. **Environ. Sci. Technol**, v. 48, p. 4817-4825. 2014a.

Wang, Fuxin, et al. Hierarchical Graphene coating for highly sensitive solid phase microextraction of organochlorine pesticides. **Talanta**, v. 160, p. 217–224, 2016a.

Wang, J., Chen, B., Xing, B. Wrinkles and folds of activated graphene nanosheets as fast and efficient adsorptive sites for hydrophobic organic contaminants. **Environ. Sci. Technol**, v. 50, p. 3798-3808, 2016b.

Wei, G.; Yu, J.; Gu, M.; Ai, X.; Xu, X.; Tang, T. B. Dielectric relaxation characteristics of chemically reduced graphite oxide. **Carbon**, v. 95, p. 374-379, 2015.

Wu, Xiao Li et al. Evaluation of Graphene for Dispersive Solid-Phase Extraction of Triazine and Neonicotine Pesticides from Environmental Water. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, No. 1, p. 131-139, 2015.

Yamaguchi, Natália U.; Santos, Julio C. M.; Almeida, Ana C. S.; Rubio, Andressa J.; Valim Jr, Nilton C.; Botassini, Mayara; Nascimento, Nazem; Bergamasco, Rosângela. Glyphosate Removal using Reusable ferrite Manganese Graphene. **Chemical engineering Transaction**, v. 57, 2017.

Yang et al. Interface engineering of metal organic framework on graphene oxide with enhanced adsorption capacity for organophosphorus pesticide. **Chemical Engineering Journal**, v. 313 p. 19-26, 2017.

Zhang, C.; J. Xu, X. Liu, F. Dong, Z. Kong, Y. Sheng, Y. Zheng, Impact of imazethapyr on the microbial community structure in agricultural soils, **Chemosphere**, v 81, p 800-806, 2010.

Zhou, Y., Apul, O.G., Karanfil, T. Adsorption of halogenated aliphatic contaminants by graphene nanomaterials. **Water Res**, v.79, p.57-67, 2015.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br