

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**DEGRADAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUA**  
**POR FOTO-FENTON SOLAR EM UM**  
**FOTORREATOR SEMIPILOTO DO TIPO RPR**

**Elizângela Pinheiro da Costa**

**Belo Horizonte**

**2017**

**DEGRADAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUA POR  
FOTO-FENTON SOLAR EM UM FOTORREATOR  
SEMIPILOTO DO TIPO RPR**

**Elizângela Pinheiro da Costa**

**Elizângela Pinheiro da Costa**

**DEGRADAÇÃO DE CARBENDAZIM EM ÁGUA POR  
FOTO-FENTON SOLAR EM UM FOTORREATOR  
SEMIPILOTO DO TIPO RPR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Camila Costa de Amorim Amaral

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

C837d

Costa, Elizângela Pinheiro da.

Degradação de carbendazim em água por foto-Fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR [manuscrito] / Elizângela Pinheiro da Costa. – 2017.

xi, 88 f., enc.: il.

Orientadora: Camila Costa de Amorim Amaral.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 85-88.

Bibliografia: f. 76-84.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Água - Purificação - Teses. 4. Carbendazim - Teses. 5. Pesticidas - Teses.  
I. Amaral, Camila Costa de Amorim. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

*Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos*

*Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL*

*Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br*

*http://www.smarh.eng.ufmg.br*

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Degradação de carbendazim em água por foto-fenton solar em um fotoreator semipiloto do tipo RPR

**ELIZÂNGELA PINHEIRO DA COSTA**

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

  
Profª. CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL - Orientadora

  
Profª. LISÉTE CELINA LANGE

  
Prof. ALAM GUSTAVO TROVÓ

  
Profª. SUE ELLEN COSTA BOTTEL

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Prof. Nilo de Oliveira Nascimento  
Coordenador

Profª. Camila Costa de Amorim Amaral  
Orientadora

Belo Horizonte, 14 de fevereiro de 2017.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus e as forças que regem este universo. Agradeço imensamente aos meus pais, Rosângela e José Eli, por me apoiarem em todos os momentos da minha vida, mesmo com todas as dificuldades enfrentadas. Agradeço ao Arthur, pela melhor companhia que eu poderia imaginar, sempre me motivando com muita paciência ou me fazendo relaxar nas horas difíceis.

Agradeço à professora Camila pela oportunidade de retornar ao GruPOA para trabalhar em um projeto de pesquisa inovador, que foi tomando forma ao longo desses dois anos e hoje se tornou realidade. Agradeço também às oportunidades de aprendizado diversas, além do contato com pesquisadores de diferentes lugares do Brasil e do mundo.

Agradeço muito aos colegas do PPGSMARH, em especial aos membros do GruPOA, pela troca contínua de experiências, tanto acadêmicas quanto de vida, pelos momentos de discussão ou simplesmente de desabafo e descontração. De maneira resumida, por compartilharem e compreenderem bem todo o esforço e a dedicação necessários para a realização de uma pesquisa. Gostaria de agradecer também aos alunos de IC e IC Jr que auxiliaram ao longo do projeto e fizeram parte desse processo de aprendizado acadêmico.

Gostaria de agradecer aos funcionários do DESA e ao corpo docente do PPGSMARH, em especial à todos aqueles que contribuíram diretamente para o projeto. Agradeço ao professor Giovane e ao COLTEC/UFMG pelo auxílio no acabamento do tanque do reator.

Agradeço à banca examinadora, por aceitar avaliar e contribuir para o desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de pesquisa concedida. Agradeço também ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG pelos recursos necessários ao desenvolvimento da pesquisa.

## RESUMO

O carbendazim, 15º fungicida mais vendido no Brasil em 2014, é um agrotóxico medianamente tóxico, mutagênico e que causa efeitos reprodutivos e de desenvolvimento. Tem sido detectado em diferentes matrizes aquosas, não sendo removido adequadamente em tratamentos convencionais de água e efluentes. Tendo em vista a eficiente degradação do carbendazim por Processos Oxidativos Avançados (POA) de fotocatalise, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e ozonização, este estudo tem como foco a degradação do carbendazim em água pelo processo foto-Fenton solar, em um novo tipo de fotorreator solar em escala semipiloto, o *Raceway Pond Reactor* (RPR). Inicialmente foram realizados ensaios em fotorreatores de bancada para avaliação da degradação do composto por diferentes POA, com dois tipos de lâmpadas (UV:  $\lambda > 254\text{nm}$  e UV-Vis:  $\lambda > 315\text{nm}$ ). Os processos Fenton e foto-Fenton (UV e UV-Vis) apresentaram elevada degradação (> 93%) em curto tempo de reação (1 minuto), além de reduzirem a toxicidade aguda do composto a níveis não-tóxicos. Já os processos de fotólise UV, fotoperoxidação UV-Vis apresentaram eficiências elevadas de degradação (> 93%) em maiores tempos de reação (40 – 60 minutos), conduzindo ao aumento da toxicidade aguda ao final das reações. A fotoperoxidação UV também foi eficiente (> 93%) em 60 minutos de reação, mas também foi capaz de reduzir a toxicidade da solução. Em seguida, foram realizados ensaios preliminares no fotorreator RPR, testando dois níveis de concentrações de reagentes e de altura de lâmina d'água no fotorreator. Foram obtidos resultados que indicaram eficiências e tempos de reação similares para os diferentes níveis de reagentes e mesma altura de lâmina d'água, o que levou à definição de concentrações mais baixas na etapa seguinte do trabalho, um planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> em triplicata com os seguintes fatores (Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e altura da lâmina d'água). A concentração de Fe<sup>2+</sup> foi o único fator significativo ( $\alpha = 5\%$ ) na remoção do carbendazim, sendo a condição ótima do sistema 1,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5cm de altura de lâmina d'água. A condição ótima apresentou uma rápida degradação do carbendazim (>93%) e de remoção de toxicidade em 15 minutos de reação no ensaio cinético, além de apresentar o menor custo de reagentes dentre os sistemas avaliados (0,57R\$.m<sup>-3</sup>).

**Palavras chave:** agrotóxicos, pesticidas, carbendazim, POA, foto-Fenton solar, *Raceway Pond Reactor*.

## ABSTRACT

In Brazil, the fungicide carbendazim is a pesticide of special concern due to its high sales rate (15<sup>th</sup> in number of sales on 2014), as well for some of its characteristics such as toxicity, mutagenicity and development and reproductive effects. Carbendazim has been detected in different water matrices around the world, including surface and groundwater, potable water and treated sewage. Therefore, it is not efficiently removed by conventional water and wastewater treatments. On the other hand, advanced oxidation processes (AOPs), such as photocatalysis, ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system, have shown high degradation rates and elevated toxicity removal of carbendazim contaminated water. In this way, this work aims the degradation of carbendazim by solar photo-Fenton in a new model of photoreactor, the *Raceway Pond Reactor* (RPR). Initial experimentation included the treatment of carbendazim by different AOPs and two set of irradiation sources (UV:  $\lambda > 254\text{nm}$  and UV-Vis:  $\lambda > 315\text{nm}$ ). Fenton and foto-Fenton (UV and UV-Vis) processes achieved high degradation efficiency (> 93%) at a short amount of time (less than 1 minute), in addition to their excellent removal of acute toxicity. On the other hand, UV photolysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-Vis systems achieved such high efficiencies at longer reaction time (40 – 60 minutes) and showed increase on the final acute toxicity of the solution. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system also resulted in a high degradation efficiency at longer reaction time (60 minutes), but the final acute toxicity was reduced. The following experiments included variation on the initial concentration of reagents and the water depth of the RPR reactor. As the results indicated very similar carbendazim degradation efficiencies, the next phase of experiments comprised of a complete factorial design 2<sup>3</sup>, which considered as factors reagents Fe<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and depth of water. Initial iron concentration was the only significant ( $\alpha = 5\%$ ) factor on carbendazim degradation efficiency. The best carbendazim removal efficiency was achieved on the following condition: 1,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 5cm of water depth. This optimized condition of the solar photo-Fenton achieved more than 93% of carbendazim degradation in 15 minutes of reaction, alongside effective acute toxicity removal and the lowest cost among the studied treatments (0,57R\$.m<sup>-3</sup>).

**Key words:** pesticides, carbendazim, AOPs, solar photo-Fenton, *Raceway Pond Reactor*.



# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS .....	X
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>5</b>
3.1 MICROPOLUENTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE: AGROTÓXICOS .....	5
3.2 O FUNGICIDA CARBENDAZIM .....	7
3.2.1 Usos e comercialização no Brasil e no Estado de Minas Gerais .....	7
3.2.2 Propriedades físico-químicas e dispersão no meio ambiente.....	9
3.2.3 Tratamento do carbendazim em matrizes aquosas: processos convencionais e avançados.....	12
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	18
3.3.1 Fotoperoxidação (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	19
3.3.2 Fenton.....	20
3.3.3 Foto-Fenton solar.....	20
3.4 FOTORRETORES SOLARES .....	22
3.4.1 Raceway Pond Reactor (RPR).....	25
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
4.1 ETAPA 1 - ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM EM ESCALA DE BANCADA .....	29
4.1.1 Determinação do fluxo de fótons no fotorreator de bancada (actinometria).....	31
4.1.2 Determinação de peróxido de hidrogênio residual .....	33
4.1.3 Determinação espectrofotométrica UV-Vis do carbendazim .....	34
4.1.4 Avaliação da toxicidade aguda .....	36
4.1.5 Identificação preliminar dos subprodutos de degradação .....	37
4.2 ETAPA 2 - OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM POR FOTO-FENTON SOLAR NO FOTORREATOR SEMIPILOTO RPR.....	38
4.2.1 Projeto do fotorreator RPR (Raceway Pond Reactor) .....	38
4.2.2 Ensaios preliminares de degradação do carbendazim no fotorreator solar RPR.....	41
4.2.3 Planejamento fatorial dos experimentos no fotorreator solar RPR .....	43
4.3 ETAPA 3 – AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E DOS SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM NA CONDIÇÃO OTIMIZADA DO FOTO-FENTON SOLAR NO RPR.....	44
4.3.1 Ensaio cinético de foto-Fenton solar na condição otimizada no RPR .....	44
4.3.2 Identificação preliminar dos subprodutos de degradação .....	45
4.4 ETAPA 4 – COMPARAÇÃO SIMPLIFICADA DE CUSTOS DOS TRATAMENTOS POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM.....	46
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
5.1 ETAPA 1 - ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM EM ESCALA DE BANCADA .....	48
5.1.1 Avaliação da toxicidade aguda e identificação preliminar de subprodutos de degradação .....	52
5.2 ETAPA 2 - OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM POR FOTO-FENTON SOLAR NO FOTORREATOR SEMIPILOTO RPR.....	55
5.2.1 Ensaios preliminares de degradação do carbendazim no fotorreator solar RPR.....	55
5.2.2 Planejamento fatorial dos experimentos no fotorreator solar RPR .....	58
5.3 ETAPA 3 - AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E DOS SUBPRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM NA CONDIÇÃO OTIMIZADA DO FOTO-FENTON SOLAR NO RPR.....	66
5.4 ETAPA 4 - COMPARAÇÃO SIMPLIFICADA DE CUSTOS DOS TRATAMENTOS POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA DEGRADAÇÃO DO CARBENDAZIM.....	71

<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>76</b>
	<b>APÊNDICE I – ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS</b> .....	<b>86</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Estrutura molecular do carbendazim .....	7
FIGURA 3.2 – Venda total de ingrediente ativo carbendazim nos anos de 2012 a 2015, em Kg, por município, no estado de Minas Gerais, Brasil.....	9
FIGURA 3.3 – Equilíbrio entre as formas protonada e neutra do carbendazim ( $pK_a = 4,2$ )...	17
FIGURA 3.4 – Processos Oxidativos Avançados - POA.....	18
FIGURA 3.5 – Diagrama de especiação dos íons ferrosos $0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$ em diferentes valores de pH, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e força iônica igual a 0,1 .....	21
FIGURA 3.6 – Diferentes tipos de coletores utilizados em fotorreatores solares.....	22
FIGURA 3.7 – Reatores do tipo RPR em escala real para cultivo de microalgas na produção de biodiesel em Israel (a) e de produtos orgânicos a partir da spirulina na Califórnia (b) .....	25
FIGURA 3.8 – Esquema de fotorreator do tipo RPR. ....	25
FIGURA 4.1 – Fluxograma das etapas de trabalho da pesquisa .....	28
FIGURA 4.2 – Esquema dos fotorreatores de bancada utilizados na pesquisa.....	29
FIGURA 4.3 – Curva de calibração de determinação de peróxido de hidrogênio residual .....	34
FIGURA 4.4 – Espectro de absorvância de uma solução de $5\text{mg.L}^{-1}$ de carbendazim em água ultrapura, pH 7,0.....	34
FIGURA 4.5 – Curva de calibração para análise espectrofotométrica UV-Vis do carbendazim .....	35
FIGURA 4.6 – Tanque em fibra de vidro e resina antes do acabamento final.....	38
FIGURA 4.7 – Vista lateral do fotorreator do tipo RPR construído, com detalhes do sistema de agitação mecânica e controle de rotação.....	39
FIGURA 4.8 – Fotorreator do tipo RPR construído, com detalhes da parede central, pás de agitação mecânica e radiômetro acoplado .....	39
FIGURA 4.9 – Gráfico de condutividade elétrica ao longo do tempo para determinação do tempo de mistura do fotorreator RPR na altura de lâmina d'água de 5 cm.....	41
FIGURA 4.10 – Simulação da formação de sombras no fotorreator RPR.....	43
FIGURA 4.11 – Procedimento da extração em fase sólida das amostras de foto-Fenton solar .....	46
FIGURA 5.1 – Resultados de degradação do CBZ mediante reações Fenton e processos irradiados (UV e Vis) de fotólise, foto-Fenton e fotoperoxidação em escala de bancada. $5\text{mg.L}^{-1}$ carbendazim; $100\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ; $5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ .....	48

FIGURA 5.2 – Espectro de absorção de uma solução 5mg.L <sup>-1</sup> do CBZ em pH 7,0 em comparação com a irradiação normal solar (I) na superfície da Terra, os principais gases de absorção de luz e a absorção de luz das espécies de Fe <sup>3+</sup> e TiO <sub>2</sub> .	49
FIGURA 5.3 – Resultados de consumo de peróxido de hidrogênio (mg.L <sup>-1</sup> ) ao longo de 60 minutos das reações de degradação do carbendazim, Fenton e processos irradiados (UV e Vis) de foto-Fenton e fotoperoxidação em escala de bancada. 5mg.L <sup>-1</sup> carbendazim; 100mg.L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; 5mg.L <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup>	50
FIGURA 5.4 – Toxicidade aguda ao longo do tempo dos diferentes Processos Oxidativos Avançados testados	53
FIGURA 5.5 – Espectros de massas para a) solução 5mg.L <sup>-1</sup> de carbendazim, amostra após 30 minutos das reações b)foto-Fenton UV e c) foto-Fenton visível. ESI modo positivo.	54
FIGURA 5.6 – Resultados dos testes preliminares de degradação do CBZ no RPR em função da radiação solar acumulada, ao longo de 60 minutos de reação: avaliação da concentração dos reagentes e altura de lâmina d'água.	55
FIGURA 5.7 – Resultados de consumo de peróxido de hidrogênio nos testes preliminares de degradação do CBZ no RPR em função da radiação solar acumulada, ao longo de 60 minutos de reação: avaliação da concentração dos reagentes e altura de lâmina d'água.	56
FIGURA 5.8 – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados dos fatores investigados (concentração de reagentes e altura de lâmina d'água) na remoção de carbendazim	59
FIGURA 5.9 – Percentual de remoção de carbendazim após 30 minutos em função das concentrações de (a) Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (b) concentração de Fe <sup>2+</sup> e altura da lâmina d'água	59
FIGURA 5.10 – Percentual de remoção (medianas) de carbendazim após 30 minutos em função de Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e altura de lâmina d'água	60
FIGURA 5.11 – Percentual de consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> após 30 minutos em função das concentrações de (a) Fe <sup>2+</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (b) concentração de Fe <sup>2+</sup> e altura da lâmina d'água	61
FIGURA 5.12 – Resultados de remoção de CBZ ao longo de 90 minutos do teste de coagulação férrica 5mg.L <sup>-1</sup> Fe <sup>3+</sup>	62
FIGURA 5.13 – Gráficos <i>Box-Whisker</i> e resultados do teste de <i>Kruskal-Wallis</i> ( $\alpha = 5\%$ ) da radiação média incidente nas condições experimentais do planejamento fatorial	63
FIGURA 5.14 – Resultados do teste de comparações múltiplas ( $\alpha = 5\%$ ) da radiação solar média incidente nas condições experimentais do planejamento fatorial	64

FIGURA 5.15 – Resultados do teste de correlação de Sperman ( $\alpha = 5\%$ ) entre a eficiência de remoção de carbendazim e da radiação solar mediana incidente nos experimentos do planejamento fatorial .....	65
FIGURA 5.16 – Resultados de toxicidade aguda com a <i>Aliivibrio fischeri</i> para os ensaios de maior (85%) e menor (29%) eficiência de remoção de carbendazim no planejamento fatorial .....	65
FIGURA 5.17 – Resultados de remoção de carbendazim ao longo do teste de foto-Fenton solar na condição otimizada ( $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+} : 12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{cm}$ ) no fotorreator RPR, em função da radiação solar acumulada .....	66
FIGURA 5.18 – Resultados de consumo de peróxido de hidrogênio ao longo do teste de foto-Fenton solar na condição otimizada ( $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+} : 12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{cm}$ ) no fotorreator RPR, em função da radiação solar acumulada .....	67
FIGURA 5.19 – Resultados de remoção de carbendazim ao longo do teste controle de Fenton (sem irradiação) na condição otimizada ( $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+} : 12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{cm}$ ) no fotorreator RPR, em função do tempo .....	67
FIGURA 5.20 – Toxicidade aguda com a <i>Aliivibrio fischeri</i> ao longo do tempo de reação de foto-Fenton ( $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+} : 12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{cm}$ ) solar no fotorreator RPR.....	68
FIGURA 5.21 – Espectros de massa ao longo do tempo de reação de foto-Fenton ( $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+} : 12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{cm}$ ) solar no fotorreator RPR. Espectros médios dos cromatogramas de íons totais, ESI modo positivo .....	69
FIGURA I.1 – Resultados de degradação do CBZ mediante reações Fenton e processos irradiados (UV e Vis) de fotólise, foto-Fenton e fotoperoxidação em escala de bancada. $5\text{mg.L}^{-1}$ carbendazim; $100\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ; $5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ .....	86
FIGURA I.2 – Resultados dos testes preliminares de degradação do CBZ no RPR em função da radiação solar acumulada, ao longo de 60 minutos de reação: avaliação da concentração dos reagentes e altura de lâmina d'água. $5\text{mg.L}^{-1}$ carbendazim; $100\text{mg.L}^{-1}$ e $25\text{mg.L}^{-1}$ ; $5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ .....	87
FIGURA I.3 – Resultados dos testes controle escuro e Fenton, bem como da cinética de condição otimizada de degradação do CBZ no RPR, ao longo de 90 minutos de reação: $5\text{mg.L}^{-1}$ carbendazim; $12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ ; $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ .....	88

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Grupos de substâncias classificadas como micropoluentes.....	5
TABELA 3.2 – Valores máximos permitidos na Portaria MS n.º2.914/2011 para agrotóxicos	6
TABELA 3.3 – Propriedades físico-químicas e dados sobre a degradação do fungicida carbendazim no ambiente .....	10
TABELA 3.4 – Concentrações de carbendazim encontradas em diferentes matrizes aquosas	11
TABELA 3.5 – Estudos da degradação de carbendazim, em matrizes aquosas, utilizando fotodegradação e Processos Oxidativos Avançados.....	15
TABELA 3.6 – Potencial de redução de diversos oxidantes em água .....	18
TABELA 4.1 – Resumo das condições experimentais testadas em escala de bancada .....	31
TABELA 4.2 – Reagentes químicos utilizados para os ensaios de Processos Oxidativos Avançados .....	31
TABELA 4.3 – Análise de variância (ANOVA) para a linearidade da curva do carbendazim	35
TABELA 4.4 – Parâmetros de operação do método de espectrometria de massas na identificação preliminar do carbendazim e subprodutos .....	37
TABELA 4.5 – Parâmetros hidráulicos para cada altura de lâmina d’água no RPR .....	40
TABELA 4.6 – Resumo das condições experimentais testadas nos ensaios preliminares no fotorreator RPR .....	42
TABELA 4.7 – Definição dos níveis dos parâmetros do planejamento fatorial no fotorreator RPR.....	44
TABELA 4.8 – Parâmetros de operação do método de cromatografia líquida na identificação preliminar do carbendazim e subprodutos.....	45
TABELA 4.9 – Custos de reagentes químicos .....	47
TABELA 5.1 – Resultados dos ensaios preliminares: radiação solar e eficiência de remoção de carbendazim e consumo de peróxido de hidrogênio ao final de 60 minutos.....	56
TABELA 5.2 – Condições experimentais e médias dos resultados do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> em triplicata .....	58
TABELA 5.3 – Condições experimentais utilizadas no cálculo de custo simplificado de diferentes POA .....	71
TABELA 5.4 – Aspectos preliminares de custo (R\$/m <sup>3</sup> ) em função da quantidade de reagentes (Kg.m <sup>3</sup> ) e energia elétrica (kWh) utilizados em diferentes POA .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AD – Risco de contaminação associado ao solo/sedimento do algoritmo de Goss

$A_m$  – área molhada

ANOVA – Análise de Variância

ANVISA – Agência Brasileira de Vigilância Sanitária

Ar – área da superfície do coletor iluminado ( $m^2$ )

CAS – *Chemical Abstracts Service*

CBZ – Carbendazim

CE 50 – Concentração Efetiva que causa efeito em 50 % dos indivíduos

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CPC – Coletor Parabólico Composto

D – diâmetro hidráulico

DT 50 – Tempo de meia vida

ESI – *Electrospray Ionization*

GUS – *Groundwater Ubiquity Score*

h – altura de lâmina d'água

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

INCA – Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

$K_d$  – coeficiente de sorção ou de distribuição água-sólido

$K_{oc}$  – coeficiente de sorção normalizado para carbono orgânico

$K_{ow}$  – coeficiente de partição octanol-água

NBR – Norma Brasileira

pKa – constante de dissociação ácida

$P_m$  – perímetro molhado

POA – Processos Oxidativos Avançados

$Q_{UV}$  – Radiação ultravioleta acumulada

Re – número de Reynolds

$R_h$  – raio hidráulico

RPM – Rotações por minuto

RPR – *Raceway Pond Reactor*

SL – Risco de contaminação associado à solubilização em líquido do algoritmo de Goss

SS – Sólidos Suspensos

U – velocidade média

U.T.a – Unidade de toxicidade aguda

UFLC/MS – *Ultra Fast Liquid Chromatography/Mass Spectrometry*

US – Ultrassom

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

UV – radiação ultravioleta ( $\lambda > 254$  nm)

UV-Vis – radiação ultravioleta-visível ( $\lambda > 315$  nm)

VMP – Valor Máximo Permitido

$V_t$  – total do volume do reator

$\Delta t_n$  – intervalo de tempo

$\nu$  – viscosidade cinemática da água

$\Phi_{\lambda_{nm}}$  – rendimento quântico em determinado comprimento de onda  $\lambda$



# 1 INTRODUÇÃO

A qualidade das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas, é modificada constantemente por processos naturais e antrópicos. Contudo, a intensificação das atividades humanas afeta cada vez mais essa qualidade com a introdução de nutrientes, metais pesados, substâncias orgânicas recalcitrantes, dentre outros poluentes, nos cursos d'água. Dentre os diferentes tipos de contaminantes orgânicos existentes podem ser destacados aqueles detectados em concentrações muito baixas ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$ ), mas que mesmo em reduzidas doses podem causar efeitos negativos diversos ao ambiente e à saúde humana, sendo denominados de micropoluentes.

Muitas dessas substâncias ainda não possuem estudos suficientes que permitam uma adequada avaliação de seu potencial risco ao meio ambiente e saúde. Ademais, a falta de conhecimento acerca desses compostos é refletida em uma ausência de padrões de monitoramento de qualidade das água, ou legislações abrangentes, que tenham valores limites bem definidos. Dessa maneira, muitos micropoluentes são classificados como emergentes, ou cuja preocupação é emergente.

Diferentes grupos de substâncias sintéticas se enquadram na categoria de micropoluentes emergentes tais como fármacos e hormônios esteroides além dos agrotóxicos (LUO *et al.*, 2014). Os estudos sobre a remoção dos agrotóxicos são de grande relevância no cenário mundial, tendo em vista os diversos efeitos danosos (carcinogênicos, teratogênicos e goitrogênicos) comprovadamente relacionados aos ingredientes ativos dos mesmos.

Dentre esse grupo de substâncias, pode-se destacar o fungicida carbendazim, amplamente utilizado no Brasil (15<sup>o</sup> mais vendido em 2014) em diferentes culturas agrícolas (IBAMA, 2016). O carbendazim têm sido detectado em baixas concentrações (menor que  $0,003\mu\text{g.L}^{-1}$  e até  $156\mu\text{g.L}^{-1}$ ) em águas superficiais, subterrâneas, efluentes domésticos e até mesmo em água tratada no Brasil e outros países da América do Sul e Europa (BURKHARDT *et al.*, 2007; LOEWY *et al.*, 1999; MONTAGNER *et al.*, 2014; PALMA *et al.*, 2004; RABIET *et al.*, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2013).

Tratamentos convencionais de água e esgotos podem apresentar uma baixa eficiência de remoção de micropoluentes, inclusive do carbendazim, em função de propriedades desses

compostos (solubilidade, coeficiente de partição octanol-água, coeficiente de sorção) (KUPPER *et al.*, 2006; LUO *et al.*, 2014). Algumas técnicas avançadas de tratamento como os processos de separação por membranas e adsorção podem remover micropoluentes, contudo podem apresentar uma eficiência variável ou apenas realizar a transferência de fase dos poluentes, exigindo um tratamento posterior para a fase final do poluente (LUO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016).

Alguns estudos têm demonstrado elevadas eficiências de degradação do carbendazim em água (> 90%) e redução da toxicidade do mesmo, utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA) como radiação ultravioleta e luz solar associada a oxidantes (peróxido de hidrogênio, ozônio) ou fotocatalisadores (TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Fe) (JORNET *et al.*, 2013; KAUR *et al.*, 2016; KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014; RAJESWARI; KANMANI, 2009; SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008; XIAO; WANG; LU, 2011). Os processos Fenton e foto-Fenton são clássicos POA para os quais não foram encontrados estudos de degradação do carbendazim, e apresentam elevada eficiência para outros micropoluentes (DIAS, ISABELLI N *et al.*, 2014; SOARES, P. A. *et al.*, 2015; TROVÓ *et al.*, 2009).

Para reduzir os custos associados aos Processos Oxidativos Avançados irradiados artificialmente, diferentes tipos de fotorreatores irradiados por luz solar foram desenvolvidos ao longo dos anos. Contudo, mesmo utilizando uma fonte alternativa de energia, alguns desses reatores podem possuir um custo de implantação e manutenção elevado devido ao tipo do material construtivo, estrutura, bombeamento, etc. Dessa maneira, um novo tipo de reator foi proposto recentemente (CARRA *et al.*, 2014; RIVAS *et al.*, 2015), o fotorreator do tipo *Raceway Pond Reactor* (RPR), que apresenta uma estrutura simples e já é utilizado comercialmente na área de cultivo de microalgas e de extração de produtos biológicos de valor agregado, como carboidratos e proteínas (HWANG *et al.*, 2016).

Dessa maneira, levando em consideração os diversos efeitos adversos (toxicidade, mutagenicidade, reprodução e desenvolvimento) que podem ser causados pelo fungicida carbendazim, bem como sua estabilidade no ambiente aquático, risco de contaminação de águas superficiais, além do seu elevado consumo na prática agrícola nacional e a baixa eficiência de tratamentos convencionais (KUPPER *et al.*, 2006), este trabalho tem como objetivo utilizar o foto-Fenton solar como alternativa eficiente para degradar esse composto em água. Para tanto, foram realizados estudos em escala semipiloto no fotorreator do tipo

RPR para otimizar as condições de degradação do carbendazim em função da concentração dos reagentes empregados no processo (sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio), bem como a altura da lâmina de água no reator. Também foram realizados ensaios em bancada Fenton, fotólise, fotoperoxidação e foto-Fenton com diferentes tipos de irradiação artificial (UV e UV-Vis), de forma a comparar a eficiência desses processos e do processo com luz solar na degradação do carbendazim e na remoção da toxicidade aguda, além de uma simples comparação em termos de custos envolvidos com reagentes e irradiação em cada tratamento.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo geral*

Avaliar a degradação do fungicida carbendazim, em matriz aquosa, pelo processo oxidativo avançado foto-Fenton solar, em um fotorreator de escala semipiloto do tipo *Raceway Pond Reactor* (RPR).

### 2.2 *Objetivos específicos*

- comparar a degradação do fungicida carbendazim pelos processos Fenton, fotólise, fotoperoxidação e foto-Fenton convencional, em escala de bancada, com dois diferentes tipos de irradiação: luz ultravioleta ( $\lambda > 254\text{nm}$ ) e ultravioleta-visível ( $\lambda > 315\text{nm}$ );
- determinar as condições ótimas de degradação do fungicida carbendazim por foto-Fenton solar em termos das concentrações de reagentes ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e da altura da lâmina d'água no fotorreator *Raceway Pond Reactor* (RPR) em escala semipiloto;
- avaliar a toxicidade aguda ao longo da reação de foto-Fenton solar e investigar possíveis subprodutos de degradação do fungicida carbendazim, nas condições otimizadas, no fotorreator *Raceway Pond Reactor* (RPR) em escala semipiloto;
- comparar os diferentes Processos Oxidativos Avançados em termos de remoção do carbendazim, de remoção de toxicidade aguda e do custo simplificado dos tratamentos;

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Micropoluentes de preocupação emergente: agrotóxicos

Os micropoluentes são aqueles descritos por diferentes autores como poluentes encontrados em baixas concentrações no ambiente ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$ ), cuja identificação foi possível somente com o aprimoramento das técnicas analíticas laboratoriais nas décadas mais recentes (BILA e DEZOTTI, 2007).

Tais substâncias podem pertencer a diferentes grupos (Tabela 3.1), incluindo fármacos, produtos de cuidado pessoal, hormônios esteroides, surfactantes, produtos químicos industriais e os agrotóxicos, (LUO *et al.*, 2014).

**TABELA 3.1** – Grupos de substâncias classificadas como micropoluentes

<b>Pesticidas</b>	<b>Fármacos</b>	<b>Produtos de Higiene Pessoal</b>	<b>Produtos químicos</b>	<b>Outros</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Herbicidas</li><li>• Fungicidas</li><li>• Inseticidas</li><li>• Outros</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Antibióticos</li><li>• Anti-inflamatórios</li><li>• Anticonvulsivos</li><li>• Anticoncepcionais (esteroides sintéticos)</li><li>• Analgésicos</li><li>• Estimulantes</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fragrâncias</li><li>• Desinfetantes</li><li>• Filtros solares</li><li>• Repelentes de insetos</li><li>• Outros</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Surfactantes não - iônicos</li><li>• Retardantes de chamas</li><li>• Plastificantes</li><li>• Outros</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Esteroides naturais</li><li>• Fitoestrogênios (genisteína e metaresinol)</li></ul>

Fonte: Adaptado de LUO *et al.*, 2014; BILA; DEZOTTI, 2007

As principais fontes responsáveis pela “geração” desses poluentes são os esgotos domésticos, efluentes de hospitais, aquicultura, efluente industrial, escoamento superficial em áreas agrícolas, escoamentos de criadouros de animais confinados, dentre outros (LUO *et al.*, 2014). Mesmo em reduzidas doses, alguns desses compostos podem causar efeitos negativos ao ambiente e à saúde humana. Além do mais, existem indicações que mesmo as substâncias que não causam efeitos tóxicos isoladamente, podem apresentar efeito quando associadas a outras substâncias (sinergia), levando a um potencial final danoso a indivíduos no meio aquático (SCHWARZENBACH, 2006).

Pode ser observada, em geral, uma completa ausência de padrões de monitoramento ou padrões incipientes definidos na legislação de muitos países para essas substâncias (LUO *et al.*, 2014; SOARES, 2011). Dessa maneira, diversos micropoluentes também podem ser

considerados como contaminantes de preocupação emergente, que são definidos como substâncias que não possuem regulação específica (USEPA, 2017).

Considerando a quantidade de poluentes que são gerados por ano, observa-se que o aporte ao ambiente aquático desses poluentes persistentes é elevado, apesar de serem substâncias detectadas em baixas concentrações, segundo exposto por Schwarzenbach (2006). Por exemplo, no caso da produção mundial de pesticidas, o fluxo antropogênico que afeta a qualidade da água é estimado em 5.000.000 toneladas/ano, um valor comparável em magnitude ao aporte do macropoluente fósforo total (origem 60% antropogênica) de 5.600.000 toneladas/ano (SCHWARZENBACH, 2006).

Um exemplo de recente avanço na discussão de valores limites para micropoluentes de preocupação emergente, para o caso específico dos interferentes endócrinos, está em processo na União Europeia, com a proposição de uma lista que contém 66 compostos para os quais serão priorizados a discussão de valores limites devido à forte evidência de ação endócrina dos mesmos (GROSHART; OKKERMAN, 2000). Dentre os compostos listados podem ser observados agrotóxicos, PCBs, solventes e outros.

No Brasil, a legislação sobre potabilidade de água, a Portaria MS n.º 2.914 de 2011 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), relaciona 27 Valores Máximo Permitidos (VMP) para 36 ingredientes ativos e metabólitos, de forma individual ou somada (Tabela 3.2).

**TABELA 3.2 – Valores máximos permitidos na Portaria MS n.º2.914/2011 para agrotóxicos**

Parâmetro	VMP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Parâmetro	VMP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Parâmetro	VMP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
2,4 D + 2,4,5 T	30	DDT+DDD+DDE	1	Molinato	6
Alaclor	20	Diuron	90	Parationa Metílica	9
Aldicarbe	+	Endossulfan ( $\alpha$ , $\beta$ e sais)	20	Pendimentalina	20
Aldicarbesulfona +Aldicarbesulfóxido				10	Permetrina
Aldrin + Dieldrin	0,03	Endrin	0,6	Profenofós	60
Atrazina	2	Glifosato + AMPA	500	Simazina	2
Carbendazim + benomil	120	Lindano (gama HCH)	2	Tebuconazol	180
Carbofurano	7	Mancozebe	180	Terbufós	1,2
Clordano	0,2	Metamidofós	12	Trifluralina	20
Clorpirifós + clorpirifós- oxon	30	Metolacoloro	10		

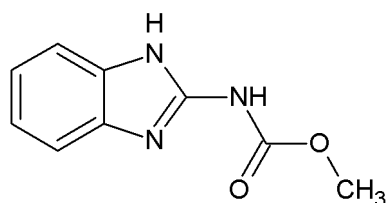
Considerando a grande quantidade de ingredientes ativos comercializados, apenas uma parcela muito pequena desses compostos é monitorada. Observa-se ainda que a legislação brasileira inclui parâmetros para 9 agrotóxicos (aldrin/dieldrin, DDT, endrin, heptachlor, heptachlor epóxido, lindano, metoxicloro e pentaclorofenol) que têm uso proibido no Brasil e não estão relacionadas em legislações de outros países. Destaque para o VMP da soma dos fungicidas carbendazim e benomil, de  $120\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo o carbendazim apresentado em detalhes a seguir.

## 3.2 O fungicida carbendazim

### 3.2.1 Usos e comercialização no Brasil e no Estado de Minas Gerais

Dentre os numerosos ingredientes ativos de agrotóxicos existentes este estudo terá como foco o carbendazim (Figura 3.1) um fungicida de ação sistêmica do grupo químico benzimidazole utilizado para o controle de doenças causadas por diferentes gêneros de fungos (septoria, fusarium e sclerotina) (IUPAC, 2016).

**FIGURA 3.1** – Estrutura molecular do carbendazim



Além de ser o principal ingrediente ativo de diversos produtos (Derosal 500 SC ®, Bendazol ®, Rodazim ®, Imperador BR ®, Carbomax 500 SC ®, dentre outros), o carbendazim (CBZ) também é subproduto de outros fungicidas, como o benomil e tiofanato-metfílico. Seu uso é aprovado em território nacional para as culturas de algodão, feijão e soja (aplicação foliar e sementes); de citros, maçã e trigo (aplicação foliar) e nas sementes de arroz e milho (ANVISA, 2009). O carbendazim também é utilizado na Austrália e Estados Unidos. Entretanto, não está aprovado atualmente na União Europeia, com exceção de alguns países que possuem legislação específica para tal (Espanha, Polônia, Portugal, Reino Unido, Romênia) (IUPAC, 2016).

No Brasil os estudos sobre a degradação e remoção dos agrotóxicos são de grande relevância, uma vez que o país se tornou o maior consumidor mundial de agrotóxicos em 2012 (INCA,

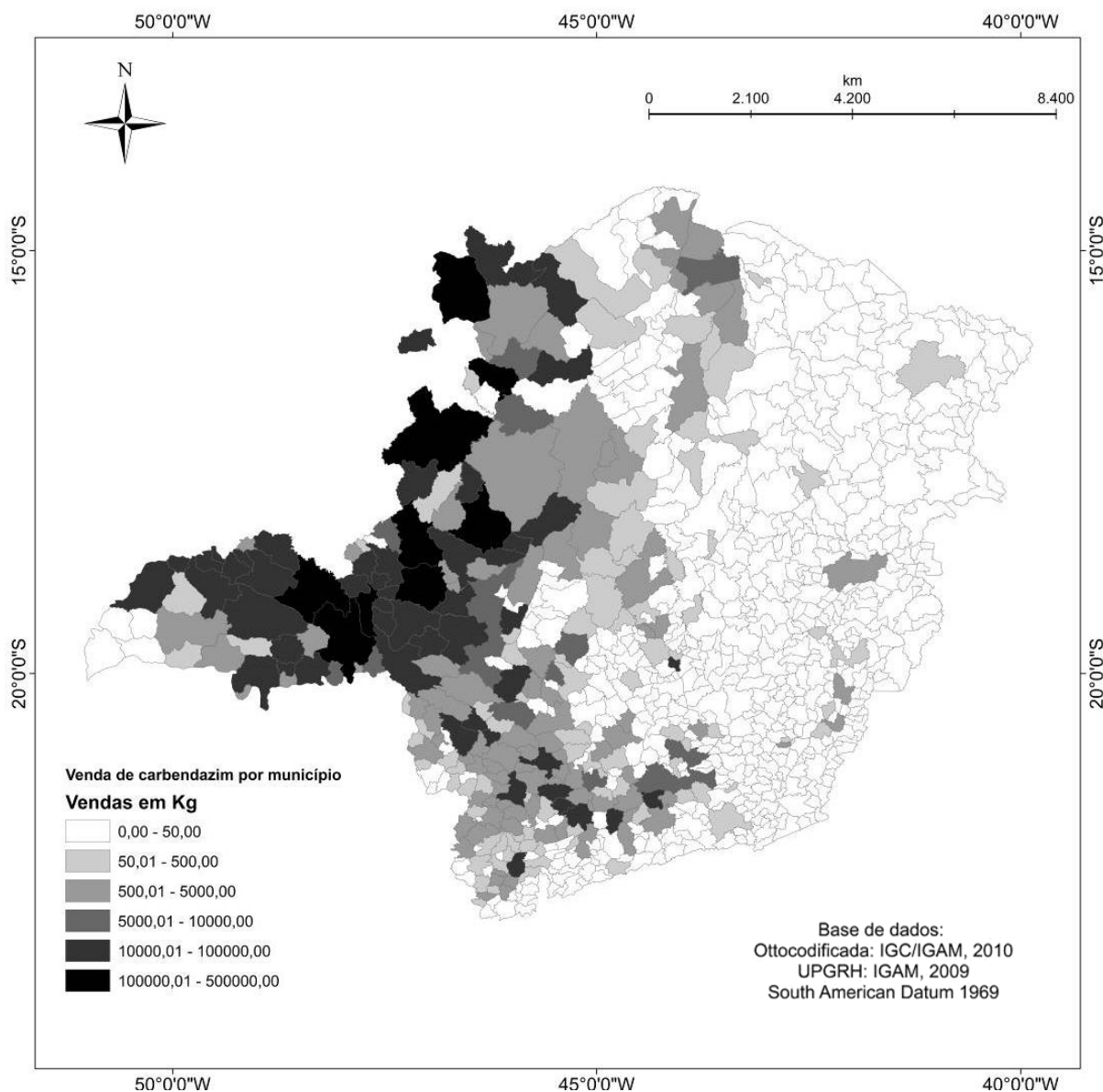
2015), atingindo um valor de venda desses produtos de US\$ 8,5 bilhões em 2011. As principais classes de agrotóxicos vendidas no Brasil são os herbicidas, fungicidas e inseticidas (SOARES, 2011).

O carbendazim foi o 9º ingrediente ativo mais comercializado no Brasil em 2012, com 7.999 toneladas de um total de 477.792 toneladas de ingredientes ativos comercializados. Em 2014, as vendas de carbendazim caíram para o 15º lugar, com 5.141 toneladas do total de 508.557 vendidas naquele ano (IBAMA, 2016). Nota-se que no mesmo período houve uma retração em geral nas vendas de fungicidas, passando de 12,6% em 2012 (2ª classe mais vendida) para 10,6% em 2014 (3ª classe mais vendida).

No Estado de Minas Gerais, dados do Instituto Mineiro de Agropecuária (IMA), indicam que nos anos de 2012 a 2015 foram comercializados 11.308 toneladas de carbendazim, equivalente a uma média de 2.827 toneladas/ano do produto nesse período (Figura 3.2).



**FIGURA 3.2** – Venda total de ingrediente ativo carbendazim nos anos de 2012 a 2015, em Kg, por município, no estado de Minas Gerais, Brasil



### 3.2.2 Propriedades físico-químicas e dispersão no meio ambiente

Apesar de apresentar baixa solubilidade em água nas condições ambientais, o fungicida carbendazim apresenta moderada persistência considerando sua estabilidade frente a processos de hidrólise e fotólise em condições ambiente (pH 7,0 e temperatura de 20°C) (Tabela 3.3).

Soares (2011) utilizou os índices de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) e os algoritmos do método de Goss como formas de avaliar, respectivamente, o risco de contaminação de águas subterrâneas e superficiais pelos agrotóxicos a partir das propriedades físico-químicas dos

mesmos (por exemplo, solubilidade em água a 20°C, coeficiente de sorção normalizada para carbono orgânico - K<sub>oc</sub> e meia-vida no solo - DT<sub>50</sub>). O risco de contaminação em águas subterrâneas para o carbendazim foi considerado médio (ou de estado de transição). No caso de águas superficiais o risco de contaminação associado ao solo/sedimento (AD) encontrado foi pequeno, enquanto aquele devido à solubilização em líquido (SL) foi médio.

**TABELA 3.3 – Propriedades físico-químicas e dados sobre a degradação do fungicida carbendazim no ambiente**

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<b>n.º CAS</b>	10605-21-7
<b>Massa molar</b>	191,21g.mol <sup>-1</sup>	<b>Solubilidade em água</b>	7 mg.L <sup>-1</sup> (pH 8,0); 8 mg.L <sup>-1</sup> (pH 7,0; 20°C); 29 mg.L <sup>-1</sup> (pH 4,0)
<b>pKa</b>	4,2	<b>DT 50 fotólise</b>	Estável (pH 5 a 7); 22 – 124 dias (pH 9)
<b>DT 50 hidrólise (20 ° C)</b>	> 350 dias (pH 5); 350 dias (pH 7); 54 – 124 dias (pH 9)	<b>DT 50 solo</b>	40 dias
<b>Log K<sub>ow</sub> / Interpretação</b>	1,48 / Baixa bioacumulação	<b>Koc / Interpretação</b>	223mL.g <sup>-1</sup> / mobilidade moderada
<b>AD</b>	Pequeno	<b>GUS / Interpretação</b>	2,22 / estado de transição
<b>SL</b>	Médio		

Fonte: European Comission, 2007; IUPAC, 2016; SOARES, 2011.

O carbendazim é classificado pela ANVISA como medianamente tóxico. Entretanto, é um composto comprovadamente mutagênico e que causa efeitos reprodutivos e de desenvolvimento, bem como apresenta elevada toxicidade aguda e crônica aos organismos aquáticos (EUROPEAN UNION, 2008; IUPAC, 2016). Em um estudo com avaliação da biodegradabilidade aeróbia através do Método OECD 301-D o carbendazim foi considerado não biodegradável, com somente 6% de biodegradação em 28 dias, a 20 ± 2°C (EUROPEAN COMMISSION, 2007). Estudos acerca da carcinogenicidade e efeitos endócrinos ainda não são capazes de fornecer uma resposta contundente (IUPAC, 2016).

Considerando a estabilidade do mesmo no ambiente e probabilidade de risco de contaminação, foram verificados alguns estudos (Tabela 3.4) que demonstram a capacidade do carbendazim, mesmo com sua baixa solubilidade em água, de contaminar matrizes aquosas superficiais.

**TABELA 3.4 – Concentrações de carbendazim encontradas em diferentes matrizes aquosas**

Matriz analisada	Localidade	Concentrações detectadas (µg/L)	Período de Monitoramento	Referência
Lagoas	Paty do Alferes , Rio de Janeiro	N.D. <sup>1</sup>	1995 (mês não especificado)	(OUBINA <i>et al.</i> , 1998)
Água subterrânea	Patagônia, Argentina	N.D. <sup>1</sup> – 156,00	Outubro de 1995 a setembro de 1997	(LOEWY <i>et al.</i> , 1999)
Água superficial	Sul do Chile	N.D. <sup>1</sup> – 4,5	2001 (março, agosto e dezembro) e 2003 (maio e outubro)	(PALMA <i>et al.</i> , 2004)
Água superficial	Andalusia, Espanha	0,16 – 5,50	Setembro a dezembro, ano não informado	(VEGA; FRENICH; VIDAL, 2005)
Efluente doméstico	Emmental e Chevilly, Suíça	0,004 – 0,982	2001 (abril) e 2002 (abril)	(BURKHARDT <i>et al.</i> , 2007)
Água superficial	Lyon, França	0,1 ± 0,2 <sup>2</sup>	Março a setembro de 2007 (semanal) e Outubro 2007 a março de 2008 (mensal)	(RABIET <i>et al.</i> , 2010)
Água superficial e subterrânea	Belgrade, Serbia	0,0076 – 0,216	Não informado	(DUJAKOVIĆ <i>et al.</i> , 2010)
Água superficial	Regiões de campos de arroz no Uruguai e Espanha	N.D. <sup>1</sup> – > 0,5	Não informado	(PAREJA <i>et al.</i> , 2011)
Água superficial <sup>3</sup>	Tolima County, Colombia	-	2009 (fevereiro)	(HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2012)
Água superficial e subterrânea	La Rioja, Espanha	N.D. <sup>1</sup>	2011 (março)	(HERRERO-HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2013)
Água superficial	São Lourenço, MT, Brasil	N.D. <sup>1</sup> – 12	Agosto de 2010 e junho de 2011(mensal)	(RIBEIRO <i>et al.</i> , 2013)
Água superficial <sup>4</sup> e tratada	Morro Redondo, RS, Brasil	-	2010 (outubro) a 2011 (março)	(CALDAS <i>et al.</i> , 2013)
Água superficial marítima	Mar Adriático (costa norte, próximo à Itália)	0,000165 – 0,00113	2011 (fevereiro, maio e setembro), 2012 (março)	(LOOS <i>et al.</i> , 2013)
Água superficial e tratada	SP, Brasil	0,003 – 0,781 (superficial) 0,009 (tratada)	2013 (trimestral)	(MONTAGNER <i>et al.</i> , 2014)
Água superficial	Dourados, MS, Brasil	N.D. <sup>1</sup>	2012 (dezembro) e 2013 (fevereiro, abril, setembro e outubro)	(ROCHA <i>et al.</i> , 2015)

<sup>1</sup> Não detectado. <sup>2</sup> Somente foi informada a média ± desvio padrão. <sup>3</sup> Detectado qualitativamente em 62% das amostras de água avaliadas. <sup>4</sup> Detectado abaixo do limite de quantificação (8ng.L<sup>-1</sup>) em 4 amostras de água superficial.

### **3.2.3 Tratamento do carbendazim em matrizes aquosas: processos convencionais e avançados**

Diversos estudos têm demonstrado que os processos biológicos de tratamento de efluentes e esgotos domésticos, bem como o tratamento convencional para potabilização de águas (coagulação, floculação, sedimentação/flotação e filtração) não são necessariamente eficientes na remoção ou degradação de diversos micropoluentes, incluindo os agrotóxicos (LUO *et al.*, 2014; ORMAD *et al.*, 2008; SOARES, A. F. S., 2011).

Técnicas avançadas como adsorção, nanofiltração e osmose inversa podem apresentar elevada eficiência de remoção para esses compostos. Contudo, essas técnicas podem apresentar grande variação na eficiência de remoção de acordo com as propriedades do composto tratado, ou somente realizar uma transferência de fase do poluente, tornando necessária uma disposição final adequada (LUO *et al.*, 2014).

Outras técnicas avançadas de tratamento bem estabelecidas são os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA podem ser indicados para efetuar tratamento de efluentes altamente recalcitrantes, pouco biodegradáveis, polares, que apresentam resultados pouco eficientes com os processos físico-químicos convencionais e biológicos (DEZOTTI, 2008). Baseiam-se na geração no meio reacional do radical hidroxila, um forte oxidante que pode promover além da degradação dos compostos via oxidação não-seletiva, a mineralização parcial ou total. Devido à possibilidade de formação de compostos intermediários quando não há a completa mineralização, a toxicidade ao longo da reação é um importante parâmetro a ser monitorado. Os compostos formados podem ser mais ou menos tóxicos em comparação ao efluente bruto, o que torna necessária a determinação do momento onde há a remoção da toxicidade do efluente, em conjunto com a remoção dos compostos e de matéria orgânica.

#### 3.2.3.1 Processos convencionais e avançados na remoção do carbendazim

Luo *et al.* (2014) e Soares (2011) indicam propriedades dos micropoluentes, incluindo os pesticidas, que interferem na eficiência dos processos biológicos de tratamento de esgotos e processos convencionais de tratamento de águas, sendo estes: logKow (coeficiente de partição octanol-água), solubilidade, pKa (constante de dissociação ácida), Kd (coeficiente de sorção ou de distribuição água-sólido), KH (constante da lei de Henry) e biodegradabilidade (influenciada pela complexidade do composto, incluindo presença de cadeias cíclicas e de grupos funcionais na estrutura molecular do mesmo).

Soares (2011) verificou menores eficiências de remoção no tratamento convencional de águas para abastecimento (coagulação/floculação e filtração ou coagulação/floculação e decantação) para os compostos que possuíam características como maior solubilidade e menor capacidade de sorção aos sólidos (relacionada a um menor valor de coeficiente de sorção -  $K_d$ ). Foi demonstrado que os compostos hidrofóbicos que interagem mais com as partículas em suspensão são mais propensos a serem removidos no tratamento convencional, em acordo com o que foi verificado também por Ormad *et al.* (2008) e ressaltado por Luo *et al.* (2014).

Apesar de apresentar menor solubilidade em água, o carbendazim não apresenta grande caráter hidrofóbico, nem grande afinidade com partículas sólidas (valor baixo e médio, respectivamente, de  $K_{ow}$  e  $K_{oc}$ ). Portanto, espera-se uma menor eficiência na remoção desse composto por processos convencionais de tratamento, conforme demonstrado por Kupper *et al.* (2006), que avaliaram as concentrações de compostos policíclicos aromáticos, componentes de produtos de limpeza e de cuidados pessoais e dois biocidas (carbendazim e permetrina) ao longo das diferentes etapas de uma estação completa de tratamento de esgotos na Suíça. Uma elevada taxa de remoção reportada para os compostos ao longo das etapas de tratamento por lodo ativado convencional, com exceção o fungicida carbendazim, que apresentou redução de 37% entre o afluente ( $110 - 920\text{ng.L}^{-1}$ ) e o efluente secundário ( $50 - 980\text{ng.L}^{-1}$ ). Através do balanço de massas dos compostos na linha de tratamento da fase líquida foi observada a remoção biológica de todos os compostos avaliados, exceto o carbendazim, bem como a persistência do composto na fase aquosa e baixa sorção no lodo ( $K_d$  aparente menor que  $500\text{L.kg SS}^{-1}$ ). Já no balanço de massa da linha de tratamento do lodo foi observada uma maior remoção do carbendazim do que no tratamento da fase líquida, através dos digestores anaeróbios.

O carbendazim, mesmo apresentando baixo valor de  $K_d$  aparente e um menor tempo de meia vida no solo (somente 40 dias), é destacado por sua afinidade com a fase orgânica do solo (ARYA *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2013), o que justifica a utilização da biorremediação com microrganismos específicos para tratamento de solos contaminados com esse fungicida.

Dentre as alternativas avançadas para tratamento de micropoluentes a adsorção em carvão ativado é uma técnica que apresenta elevada eficiência de remoção para esses compostos (AMORIM *et al.*, 2013; LUO *et al.*, 2014). Contudo, a técnica de adsorção realiza apenas a transferência de fase do contaminante do meio aquoso para o adsorvente, que requer posterior

destinação e/ou tratamento. Novos adsorventes têm sido desenvolvidos como forma de melhorar a eficiência de materiais tradicionais, como o carvão ativado em pó ou granular. Os nanotubos de carbono multicamadas são alguns desses novos materiais, e em recente estudo foi obtida eficiência de remoção de 65% utilizando esse material como meio filtrante de uma solução contaminada com  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de carbendazim (WANG *et al.*, 2016).

Os processos de separação por membranas também são alternativas capazes de promover elevadas eficiências de remoção dos micropoluentes, como exemplo, a remoção de atrazina por nanofiltração, que apresentou uma eficiência de remoção de até 97% conforme reportado por Luo *et al.* (2014). Devido à predominância de adsorção na superfície da membrana, em contrapartida à separação por exclusão de tamanho, pode haver variação na eficiência de remoção obtida pelas técnicas de ultrafiltração e microfiltração (LUO *et al.*, 2014). Mesmo nos processos mais eficientes de osmose inversa e nanofiltração, a eficiência pode ser variada e seletiva em função das propriedades das membranas. No caso da nanofiltração e osmose inversa as eficiências de remoção foram maiores para os compostos mais polares (LUO *et al.*, 2014). Outro ponto a ser avaliado na aplicação de processos de separação por membranas é o tratamento e a destinação final adequada do concentrado, bem como das próprias membranas, que podem adsorver determinados contaminantes (LUO *et al.*, 2014).

A utilização de processos combinados, por exemplo, os biorreatores de membranas também apresentaram elevada eficiência de remoção de micropoluentes com variação da eficiência atingida para diferentes classes de compostos (LUO *et al.*, 2014).

### 3.2.3.2 Processos Oxidativos Avançados na remoção do carbendazim

Durante o levantamento bibliográfico foram identificados poucos estudos de degradação do composto carbendazim, sendo os principais relacionados na Tabela 3.5. Em matrizes aquosas predominaram durante esse levantamento bibliográfico estudos sobre a fotodegradação em diferentes condições de pH, oxigenação, tipo de radiação, presença de corantes (ESCALADA *et al.*, 2006; JORNET *et al.*, 2013), dentre outros.

**TABELA 3.5 – Estudos da degradação de carbendazim, em matrizes aquosas, utilizando fotodegradação e Processos Oxidativos Avançados**

Tratamento	Concentrações dos reagentes	pH	Resultados	Referência
Radiação UV ( $\lambda > 313$ nm)	[CBZ] <sup>1</sup> 10g.L <sup>-1</sup> (em metanol) [O <sub>2</sub> ] “taxa moderada”	-	Anel do grupo imidazole é mais vulnerável à fotólise. Os principais fotoprodutos são formados por mecanismos envolvendo o anel 2-benzimidazole.	(ABDOU <i>et al.</i> , 1985)
Radiação UV (lâmpada de Hg 400 W, 250 – 750 nm)	[CBZ] 5mg.L <sup>-1</sup> [O <sub>2</sub> ] 3 e 6mg.L <sup>-1</sup>	1 - 11	Maiores taxas de degradação do CBZ em pH alcalino e com maior concentração de oxigênio. Baixa eficiência quântica da reação de fotólise (< 0,007 mol.Einstein <sup>-1</sup> ).	(PANADÉS; IBARZ; ESPLUGAS, 2000)
Radiação UV (HPK lâmpada) e radiação solar (Sun Test)	[CBZ] 4,2 e 8,03mg.L <sup>-1</sup>	4,5 - 9	Faixa de absorção do CBZ (260 – 300nm): possibilidade de degradação por radiação visível. Espécie desprotona a pH > 4,3 (pKa), sendo mais sensível à radiação UV em pH alcalino.	(BOUDINA <i>et al.</i> , 2003)
Radiação UV (lâmpada de Hg de baixa pressão 254 nm)	[CBZ] 1,9mg.L <sup>-1</sup> e 0,2mg.L <sup>-1</sup> [O <sub>2</sub> ] 1mg.L <sup>-1</sup> – 42mg.L <sup>-1</sup> (saturada) [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 34mg.L <sup>-1</sup> – 340mg.L <sup>-1</sup>	5,5	A degradação do CBZ foi lenta e houve formação de 2-aminobendimidazole (30% no início da reação), mas este subproduto é degradado e não acumula no sistema (eficiência quântica 1,5 vezes maior que a do CBZ). Aumento da degradação com maior concentração de oxigênio, enquanto redução da degradação com o aumento da concentração de bicarbonato.	(MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e radiação UV (lâmpada de Hg de baixa pressão 254 nm)	[CBZ] 0,2mg.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 2245mg.L <sup>-1</sup>	2,3 e 7,3	Degradação similar em ambos valores de pH (forma protonada e neutra).	(MAZELLIER <i>et al.</i> , 2002)
	[CBZ] 0,2mg.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1123mg.L <sup>-1</sup> – 4898mg.L <sup>-1</sup>	5,5	Efeito de redução na degradação para valores muito altos ou baixos de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2mg.L <sup>-1</sup> – simulado pelo software).	
	[CBZ] 0,2mg.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 17mg.L <sup>-1</sup> [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 170mg.L <sup>-1</sup> – 3401mg.L <sup>-1</sup>	8,4±0,2	Com o aumento da concentração de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> a degradação de CBZ via radical $\cdot$ OH decresce à medida que aquela via radical carbonato aumenta	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e radiação UV (lâmpada de Hg de baixa pressão 254 nm)	[CBZ] 0,2mg.L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 17mg.L <sup>-1</sup> [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] 170mg.L <sup>-1</sup> – 680mg.L <sup>-1</sup>	8,4±0,2	Independente da concentração de bicarbonato, o efeito na degradação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> é o mesmo. Efeito de redução na taxa de degradação de CBZ com o aumento da concentração de carbonato/bicarbonato. Mesmo assim, existe evidência de uma rota de degradação de CBZ via radical carbonato, que corresponderia entre 30-40% da degradação do CBZ para concentrações de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> < 340mg.L <sup>-1</sup>	(MAZELLIER <i>et al.</i> , 2003)

**TABELA 3.5 – Estudos da degradação de carbendazim, em matrizes aquosas, utilizando fotodegradação e Processos Oxidativos Avançados (CONT.)**

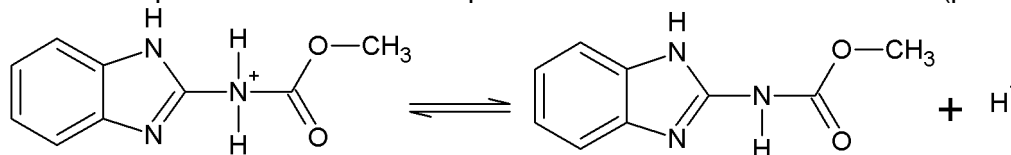
Tratamento	Concentrações dos reagentes	pH	Resultados	Referência
Fotocatálise (TiO <sub>2</sub> ) e radiação UV	[CBZ] <sup>1</sup> 10mg.L <sup>-1</sup> [TiO <sub>2</sub> ] 0 – 90g.L <sup>-1</sup>	3-9	Melhor resultado para pH natural (~6,73), 70mg.L <sup>-1</sup> de TiO <sub>2</sub> e temperatura ambiente 25°C: 90% degradação em 75min e 63% com apenas luz UV. Remoção de toxicidade (fungo <i>F. oxysporum</i> ) a 60min e 75min de reação.	(SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008)
Fotocatálise (TiO <sub>2</sub> ), ozonização e/ou radiação UV (lâmpada de Hg de média pressão– 15 W)	[CBZ] <sup>1</sup> 40mg.L <sup>-1</sup> [O <sub>3</sub> ] 0,12g.h <sup>-1</sup> – 0,52g.h <sup>-1</sup> [TiO <sub>2</sub> ] 0 – 2g.L <sup>-1</sup>	5,8; 3, 6 e 9	Melhor resultado para processos combinados (TiO <sub>2</sub> /UV < O <sub>3</sub> < TiO <sub>2</sub> /UV/O <sub>3</sub> ), para pH = 6 (TiO <sub>2</sub> /UV e combinado) e pH = 9 (O <sub>3</sub> ). Melhor resultado 1g.L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> , UV, 0,48g.h <sup>-1</sup> O <sub>3</sub> , 180min. 80% mineralização e 97% degradação para CBZ, bem como o aumento da razão DBO <sub>5</sub> /COD para 0,38 (biodegradável).	(RAJESWARI; KANMANI, 2009)
Sonólise e ozonização	[CBZ] 4mg.L <sup>-1</sup> , 6 e 2mg.L <sup>-1</sup> [O <sub>3</sub> ] 0,034g.h <sup>-1</sup> – 0,136g.h <sup>-1</sup> [US] 40 – 120W.L <sup>-1</sup> [Temperatura] 25 – 45°C	7, 9 e 11	Melhor resultado para processo combinado US/O <sub>3</sub> . Maior eficiência de degradação para: maior concentração de ozônio; maior potência aplicada de ultrassom; pH 9,0; e menor concentração inicial do CBZ (nas maiores concentrações, ocorre maior formação inicial de moléculas sequestrantes de radicais – NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> – reduzindo a eficiência).	(XIAO; WANG; LU, 2011)
Fotosensitização por radiação UV (350 nm) e radiação solar (Sun Test)	[CBZ] <sup>1</sup> 80 e 99,4mg.L <sup>-1</sup> [O <sub>2</sub> ] não informado [Cetonas] 0,5µmol.L <sup>-1</sup>	6,5	Não houve mineralização expressiva, formação de subprodutos com menor massa molecular. Redução da toxicidade, com a formação de fotoprodutos menos tóxicos.	(JORNET <i>et al.</i> , 2013)
Fotocatálise (TiO <sub>2</sub> ) e radiação solar ou radiação UV (365 m)	[CBZ] <sup>1</sup> 5 - 12mg.L <sup>-1</sup> [TiO <sub>2</sub> ] 0,5 – 2,5g.L <sup>-1</sup> [radiação] 20 – 35W.m <sup>2</sup>	1 - 9	Condições otimizadas: 1g/L TiO <sub>2</sub> , pH = 6,3 (natural), 10mg.L <sup>-1</sup> CBZ, 60min, relação A/V = 0,919cm <sup>2</sup> .mL <sup>-1</sup> , 30W.m <sup>2</sup> . 96% de degradação e 85% de mineralização para CBZ (luz UV) e 90% de degradação e 80% de mineralização de CBZ (luz solar). Aumento muito pequeno na degradação com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (98% de degradação de CBZ para luz UV).	(KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014)
Fotocatálise (TiO <sub>2</sub> ou Fe-TiO <sub>2</sub> ) e radiação UV (365 m) ou radiação solar (600 W.m <sup>2</sup> , 11AM - 1PM)	[CBZ] <sup>1</sup> 4 - 10mg.L <sup>-1</sup> [TiO <sub>2</sub> ] 1g.L <sup>-1</sup> [Fe-TiO <sub>2</sub> ] 0,5 – 2g.L <sup>-1</sup> ; 1, 2, 3 e 4% Fe	4 - 9	Condições otimizadas: 1g.L <sup>-1</sup> Fe-TiO <sub>2</sub> com 2% Fe, pH = 6,3 (natural), 8mg.L <sup>-1</sup> CBZ, 300 minutos em luz solar. 98% de degradação e 90% de mineralização para CBZ.	(KAUR <i>et al.</i> , 2016)

<sup>1</sup>Concentrações maiores de carbendazim foram possíveis em alguns trabalhos devido a utilização de solventes (metanol, cetona) ou variação no pH.



Em soluções alcalinas a molécula do carbendazim se encontra desprotonada (Figura 3.3) sendo determinado em diferentes trabalhos (Tabela 3.5) uma maior susceptibilidade à degradação desse composto em pH alcalino tanto por processos de radiação, quanto por processos de ozonização.

**FIGURA 3.3** – Equilíbrio entre as formas protonada e neutra do carbendazim (pKa = 4,2)



Fonte: Adaptado de MAZELLIER *et al.*, 2003.

O carbendazim apresenta baixo rendimento quântico para degradação via fotólise (Tabela 3.5), o que justifica sua persistência no ambiente (Tabela 3.3) com elevados tempos de meia vida (DT50 fotólise e hidrólise). Dessa maneira, os processos irradiados associados à adição de fortes oxidantes como peróxido de hidrogênio e ozônio apresentam eficiências de remoção e degradação do carbendazim bastante elevadas.

Os processos com fotocatalisadores também se demonstram muito eficientes na degradação do carbendazim (acima de 90%) e em razoáveis tempos de reação (de 75 a 300 minutos), com destaque para a aplicação de fotocatalisadores ativados por radiação do espectro solar (dióxido de titânio e dióxido de titânio dopado com ferro). Alguns estudos levantados indicaram como melhores opções de tratamento aquelas que consistiam na combinação dos processos investigados, por exemplo, fotocatalise + ozonização ou ozonização + sonólise, elevando a eficiência global dos sistemas (Tabela 3.5).

Utilizando POA foram identificados, de maneira geral, estudos sobre fotocatalise, ozonização e fotoperoxidação, além de degradação via radiação gama (BOJANOWSKA-CZAJKA *et al.*, 2011) e sonólise aliada à ozonização (XIAO; WANG; LU, 2011). Entretanto, nenhum estudo para a degradação do carbendazim abrangendo os clássicos processos Fenton e foto-Fenton foi encontrado.

### 3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Conforme definido previamente, os POA baseiam-se na geração *in situ* de radicais hidroxila com grande potencial oxidante (Tabela 3.6) que possibilitam a degradação e até a mineralização parcial ou completa de efluentes altamente recalcitrantes.

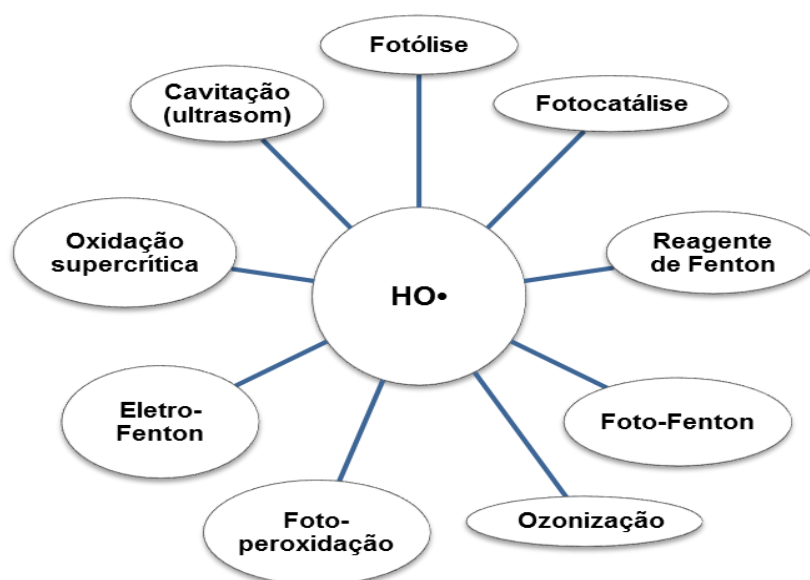
**TABELA 3.6 – Potencial de redução de diversos oxidantes em água**

Oxidante	Potencial de redução (eV)
$\cdot\text{OH}$	2,80
$\text{O} (^1\text{D})$	2,42
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
$\text{O}_2$	1,23

Fonte: Adaptado de DEZOTTI, 2008.

Dentre os diferentes tipos de POA (Figura 3.4) existem aqueles baseados em: oxidantes ( $\text{O}_3$ ); uma combinação de oxidantes ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ); uma combinação de oxidante e catalisadores ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ); uma combinação de catalisadores e irradiação ( $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ); e até mesmo uma combinação de catalisador, oxidante e irradiação ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) (MACHULEK; QUINA; GOZZI, 2012).

**FIGURA 3.4 – Processos Oxidativos Avançados - POA**



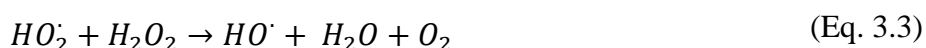
Fonte: Adaptado de DEZOTTI, 2008.

O processo clássico Fenton consiste, dessa maneira, na associação de um oxidante a um catalisador ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Com a evolução dos estudos acerca do reagente de Fenton verificou-se que a aplicação de uma fonte de irradiação acelerava o processo de degradação para diferentes poluentes, o que levou ao desenvolvimento do processo de foto-Fenton (MACHULEK; QUINA; GOZZI, 2012).

A seguir são apresentados de maneira mais detalhada os POA: fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton.

### 3.3.1 Fotoperoxidação (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )

Na fotoperoxidação ocorre a clivagem homolítica da ligação O – O do peróxido de hidrogênio a partir da radiação ultravioleta ( $\lambda = 254\text{nm}$ ), gerando 2 radicais hidroxila (Equação 3.1) que atacam de maneira não-seletiva os poluentes (LUNAK; SEDLAK, 1992). As constantes de velocidade das reações do radical hidroxila com moléculas orgânicas variam na ordem de  $10^6$  a  $10^9 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (LITTER; CANDAL; MEICHTRY, 2013). No caso do carbendazim a constante de segunda-ordem da reação com radicais hidroxila foi estimada por MAZELLIER *et al.* (2002) como  $(2,2 \pm 0,3) \times 10^9 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



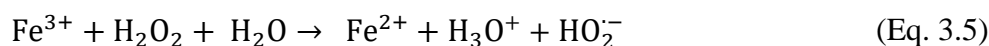
A fotólise do peróxido de hidrogênio por radiação ultravioleta é um processo considerado limpo para o tratamento de poluentes em matrizes aquosas, tendo em vista que não gera lodo ou outros resíduos, e o reagente empregado tende a se decompor (MACHULEK; QUINA; GOZZI, 2012). Contudo, devido à utilização de lâmpadas para a irradiação da solução, há um custo fixo com energia elétrica, além de gastos de substituição de lâmpadas inerentes ao processo.

O excesso de reagente peróxido de hidrogênio no meio reacional pode levar à redução da eficiência durante o processo (Equações 3.2 e 3.3) devido ao efeito de sequestro dos radicais pelas próprias moléculas de peróxido de hidrogênio em elevada quantidade. Outros fatores que podem afetar a velocidade e eficiência global da reação incluem o pH e a presença de ânions inorgânicos como carbonatos e bicarbonatos. Na presença de ânions bicarbonatos em

elevada concentração a degradação do carbendazim por fotoperoxidação UV ocorre com menor velocidade, ocorrendo uma redução na participação de radicais hidroxila e uma maior formação de radicais carbonato, que reagem a uma menor constante de velocidade com o fungicida,  $(6 \pm 2) \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$  (MAZELLIER *et al.*, 2002).

### 3.3.2 Fenton

O reagente de Fenton é um dos mais aplicados POA em tratamento de efluentes industriais. A reação ocorre com a mistura de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos em meio ácido, que geram os radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação (ANDREOZZI, 1999; DEZOTTI, 2008).

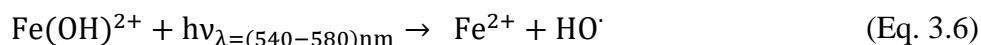
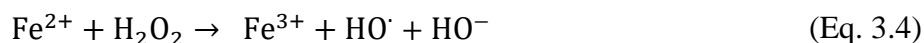


O valor do pH ideal para a reação Fenton é em torno de 3-4 e a neutralização do sistema leva à formação de lodo com a precipitação de hidróxidos férricos (DEZOTTI, 2008).

Ao longo da reação os íons férricos formados podem ser regenerados para ferrosos novamente (Equação 3.5), contudo essa reação ocorre muito lentamente e a tendência é a redução da velocidade da reação Fenton até que o processo não seja mais eficiente (LITTER; CANDAL; MEICHTRY, 2013).

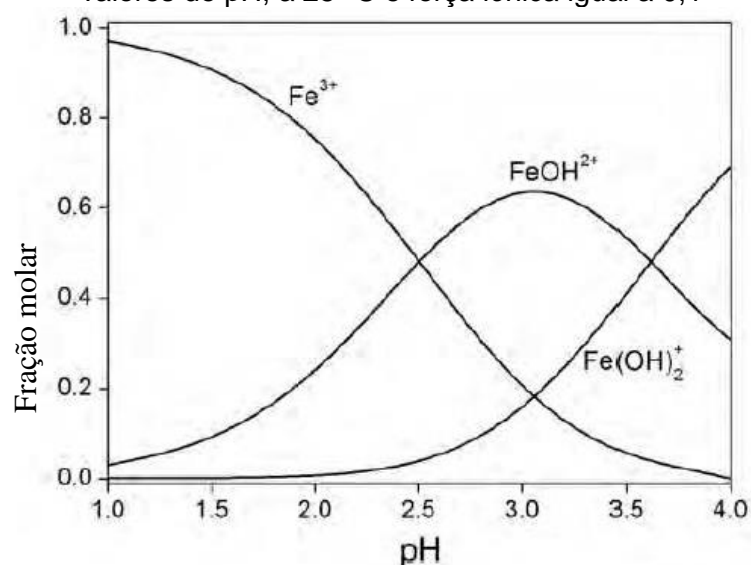
### 3.3.3 Foto-Fenton solar

No processo de foto-Fenton ocorrem as mesmas reações do reativo de Fenton, sendo adicionadas as reações fotocatalíticas (Equações 3.4 e 3.6) promovidas pela irradiação da solução (ANDREOZZI, 1999; DEZOTTI, 2008). Neste caso, ressalta-se o papel importante da radiação no ciclo catalítico de regeneração dos íons ferrosos em solução, o que promove a formação de mais radicais hidroxila e eleva a eficiência do foto-Fenton em contraste ao Fenton não-irradiado.



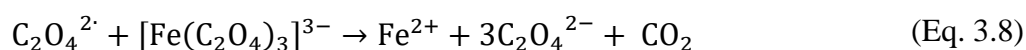
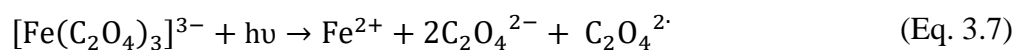
Para as reações foto-Fenton o valor de pH ideal é em torno de 3, no qual a especiação do íon férrico predominante,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (Figura 3.5), é capaz de absorver uma maior parte do espectro de radiação visível (comprimentos de onda menores ou próximos à faixa 540 – 580nm), garantindo assim um rendimento quântico maior para a regeneração dos íons ferrosos em solução (LITTER; CANDAL; MEICHTRY, 2013). Dessa maneira, a reação de foto-Fenton, assim como outros POA como a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ , pode utilizar a luz solar como fonte sustentável de irradiação. Em condições de pH abaixo de 2, a espécie ferrosa predominante é o complexo  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , ou  $\text{Fe}^{3+}$ , que absorve muito pouco em comprimentos de onda acima de 300nm. Já para valores de pH acima de 3, ocorre a formação do hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), que tende a se precipitar e torna indisponível o  $\text{Fe}^{3+}$  para a reação.

**FIGURA 3.5** – Diagrama de especiação dos íons ferrosos  $0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$  em diferentes valores de pH, a  $25^\circ\text{C}$  e força iônica igual a 0,1



Fonte: Adaptado de MACHULEK; QUINA; GOZZI (2012).

Nos processos fotocatalíticos irradiados por energia solar, muitos estudos têm mencionado um melhor desempenho das reações de foto-Fenton com o uso de reagentes complexantes, tais como os sais de oxalato e citrato (DIAS, ISABELLI N *et al.*, 2014; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; SILVA, M. *et al.*, 2010; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007). Tal melhoria está em parte relacionada a um alto rendimento quântico dos compostos ferro-ligante como, por exemplo, dos complexos de ferrioxalato ( $\Phi_{254\text{nm}} = 1,26 \text{ mol.Einstein}^{-1}$ ), que incrementam as reações de regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  no sistema (Equações 3.8 e 3.9).



Apesar do complexo ferrioxalato apresentar um rendimento quântico maior que o do complexo  $\text{Fe}^{2+}$ - citrato ( $\Phi_{366\text{nm}} = 0,2 - 0,4 \text{ mol.Einstein}^{-1}$ ), o citrato é menos tóxico do que o oxalato e pode ser utilizado em valores de pH mais elevados (9,0) (SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007), sendo uma opção interessante para degradação de carbendazim em matrizes aquosas.

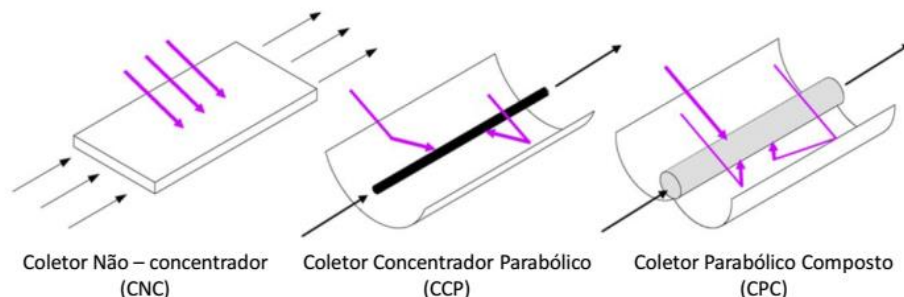
Ressalta-se que ao avaliar a degradação por irradiação deve ser levado em consideração o potencial do contaminante sofrer fotólise (DEZOTTI, 2008). A remoção pode ser considerável, como no caso do tratamento do carbendazim com radiação ultravioleta ( $\lambda = 254\text{nm}$ ), porém pode gerar intermediários ainda complexos e tóxicos (BOUDINA *et al.*, 2003; MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002; PANADÉS; IBARZ; ESPLUGAS, 2000).

### 3.4 Fotorreatores solares

Para a promoção dos diferentes tipos de reações fotocatalíticas utilizando a luz solar são utilizados os fotorreatores solares. Esses reatores específicos permitem a distribuição eficiente de fótons da luz solar, bem como a homogeneização de reagentes e catalisadores, por todo o reator (SPASIANO *et al.*, 2015).

Existem diferentes tipos de fotorreatores solares (Figura 3.6) e são usualmente classificados em três tipos de acordo com a distribuição de luz irradiada: concentradores de energia, não-concentradores e os concentradores parabólicos compostos – CPC (MALATO *et al.*, 2009; SPASIANO *et al.*, 2015).

**FIGURA 3.6** – Diferentes tipos de coletores utilizados em fotorreatores solares



Fonte: Adaptado de MALATO *et al.*, 2009.

Os coletores não-concentradores consistem em uma superfície plana ou rugosa, disposta com uma inclinação fixa, através da qual o líquido em tratamento é distribuído formando uma fina camada. São aproveitadas as radiações incididas de forma direta e difusa na superfície desse reator. Apesar de uma estrutura simples, que permite uma manutenção de menor custo, esse tipo de reator requer grandes áreas para tratamento de volumes elevados em escala real, além de não ser adequado para tratamento de efluentes contaminados com substâncias voláteis e promover grandes perdas por evaporação (MALATO *et al.*, 2009; SPASIANO *et al.*, 2015).

Os reatores do tipo concentradores parabólicos, por sua vez, são compostos por superfícies parabólicas refletivas (usualmente alumínio) que concentram a radiação incidente por todo um tubo de material transparente que não absorve a radiação na faixa ultravioleta, posicionado no eixo focal da superfície parabólica, no qual o fluido em tratamento é recirculado. Esses reatores possuem um sistema de rastreamento solar e um ou dois motores controlados por esse sistema, permitindo assim manter a superfície sempre perpendicular aos raios solares e garantido uma maior eficiência na absorção de fótons pelo reator (MALATO *et al.*, 2009; SPASIANO *et al.*, 2015). Por ser um sistema fechado, esse reator evita a evaporação de água e perda de compostos voláteis, bem como permite um fluxo turbulento, interessante para a mistura adequada em processos heterogêneos com fotocatalisadores. Porém, a elevada absorção de fótons em um volume pequeno de fluido pode fazer com que o reator superaqueça e também tenha uma menor eficiência quântica para reações fotocatalíticas. Por outro lado, a inclinação do reator para captura da radiação direta desfavorece a utilização da radiação difusa, importante em dias nublados, quando há menos radiação direta. Outra desvantagem é que a necessidade de um sistema motor e rastreamento da luz solar eleva os custos de implantação e de manutenção desse tipo de reator.

Por fim, existem os reatores do tipo CPC. Eles são considerados intermediários entre os reatores não-concentradores e concentradores parabólicos e consistem em coletores estacionários com superfície refletora (alumínio) de dupla parábola com um tubo transparente (borossilicato) ao centro. Toda a radiação incidida (direta e difusa) é aproveitada devido à geometria desse reator, sendo mais eficiente que o reator concentrador parabólico, permitindo assim a aplicação de reatores menores (MALATO *et al.*, 2009; SPASIANO *et al.*, 2015).

Estes são considerados como a opção mais viável para as condições ótimas de aplicações fotoquímicas, uma vez que este tipo não acumula fótons de alta energia (aqueles em excesso

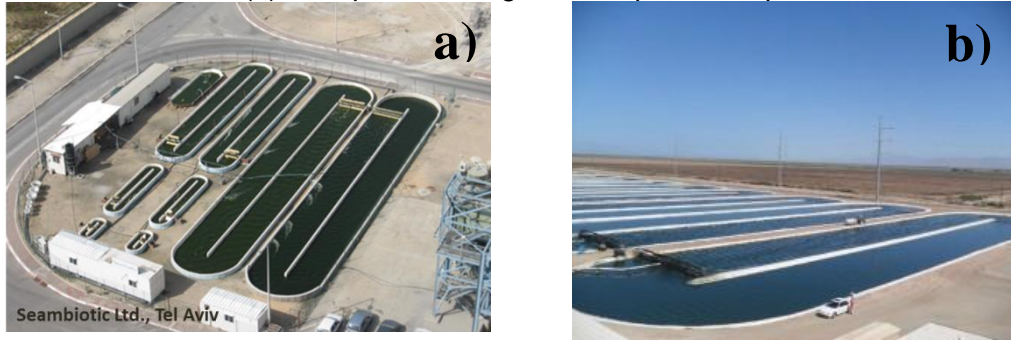
(o que levaria a um aumento indesejável e excessivo na temperatura do sistema), e ao mesmo tempo é iluminado de forma completa devido à reflexão, refração e difração de raios solares na calha de alumínio para toda a superfície do tubo, permitindo assim uma boa promoção das reações fotocatalíticas (MALATO *et al.*, 2009). Diferentes trabalhos demonstram a eficiência no tratamento de efluentes domésticos ou industriais complexos (DIAS, ISABELLI N *et al.*, 2014; MONTEAGUDO *et al.*, 2013; SOARES, P. A. *et al.*, 2015; STARLING, 2016; VILAR *et al.*, 2011) utilizando o fotorreator do tipo CPC. Em termos de custos, uma planta com reatores CPC para aplicação de foto-Fenton solar (incluindo bombeamento, tubulações e acessórios) pode custar 400€.m<sup>-2</sup> e, considerando a energia para funcionamento, até 80W.m<sup>-3</sup> de efluente são necessários para um planta com 104m<sup>2</sup> (CARRA *et al.*, 2014).

Para menores concentrações de poluentes (µg.L<sup>-1</sup> ou ng.L<sup>-1</sup>) é necessária uma quantidade muito menor de radicais hidroxila em reação do que aquela para matrizes mais concentradas. Dessa maneira, menos fótons são utilizados em reação e, conseqüentemente, é necessária uma irradiação menos intensa para alcançar a eficiência de remoção de compostos em menores concentrações. Carra *et al.* (2014) questionam se outros reatores menos eficientes na captura de elétrons, porém mais simples em termos de custo e operação seriam mais interessantes em comparação aos reatores do tipo concentradores considerando um contexto de pós-tratamento de efluentes ou tratamento de águas contaminadas com micropoluentes.

Dessa maneira, é proposta a utilização de fotorreatores do tipo *Raceway Pond Reactor* (RPR) para a promoção de reações fotocatalíticas na remoção de poluentes em menores concentrações (CARRA *et al.*, 2014; RIVAS *et al.*, 2015). Tais reatores têm sido utilizados para cultivo em larga escala de microalgas (Figura 3.7), que podem ser utilizadas como fonte de biomassa para produção de biodiesel e também para extração de outros produtos biológicos de valor agregado, como carboidratos, proteínas, vitaminas e pigmentos (HREIZ *et al.*, 2014; KUMAR *et al.*, 2015; HWANG *et al.*, 2016). Também são empregados no tratamento biológico avançado de efluentes, o que permite uma associação do processo de tratamento de efluentes à geração de biomassa e energia renovável (HWANG *et al.*, 2016).



**FIGURA 3.7** – Reatores do tipo RPR em escala real para cultivo de microalgas na produção de biodiesel em Israel (a) e de produtos orgânicos a partir da spirulina na Califórnia (b) .

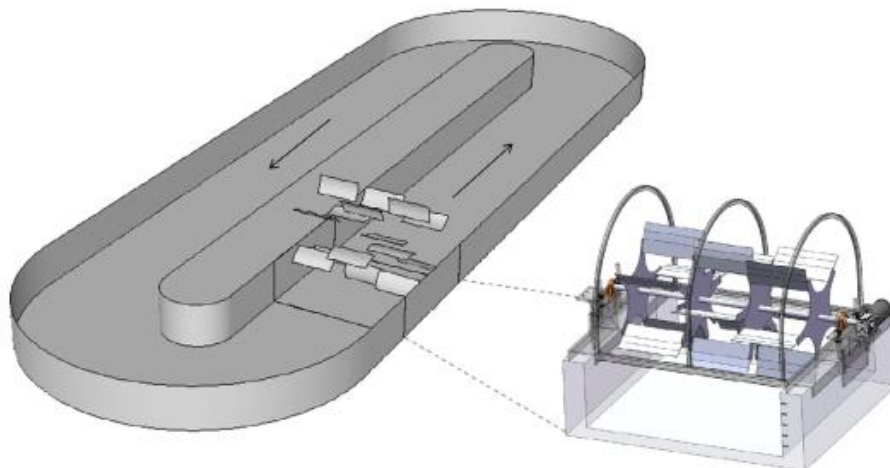


Fonte: Seambiotic (a) e Earthrise Nutritional (b).

### 3.4.1 Raceway Pond Reactor (RPR)

Os fotorreatores do tipo RPR são do tipo carrossel, consistem em tanques com divisórias internas formando canais através dos quais o fluido é recirculado por meio de pás giratórias movimentado por um conjunto motor (Figura 3.8).

**FIGURA 3.8** – Esquema de fotorreator do tipo RPR.



Fonte: HREIZ *et al.*, 2014

Esses reatores podem ter elevada área mas sempre uma baixa profundidade, que permita uma adequada penetração de radiação (15 - 40cm) por toda a superfície do líquido (HREIZ *et al.*, 2014). Os reatores RPR são apontados como de menor custo ( $10\text{€}.\text{m}^2$  e  $4\text{W}.\text{m}^{-3}$ ) para aplicações fotocatalíticas em comparação a outros tipos de fotorreatores. Esses reatores também apresentam menor custo de para implantação e manutenção no cultivo de microalgas em escala real (KUMAR *et al.*, 2015).

Recentemente o Grupo de Pesquisa da Plataforma Solar de Almería, Espanha, propôs a utilização de um reator RPR em escala piloto (até 360L de capacidade) para aplicações fotocatalíticas para o tratamento de efluente secundário contaminado com agrotóxicos (CARRA *et al.*, 2014; RIVAS *et al.*, 2015). Inicialmente foram investigadas diferentes concentrações de ferro (1, 5,5 e 10mg.L<sup>-1</sup>) e alturas da lâmina d'água no reator (5, 10 e 15cm) para a remoção de 100µg.L<sup>-1</sup> de acetamiprid e tiabendazol em solução sintética dopada com o contaminante (CARRA *et al.*, 2014). O peróxido de hidrogênio foi adicionado ao início das reações, na concentração de 50mg.L<sup>-1</sup>, garantindo uma quantidade próxima à estequiométrica, suficiente para a reação. O micropoluinte tiabendazol foi degradado rapidamente em todas as condições testadas, com menos de 5 minutos de reação, enquanto o acetamiprid foi degradado entre 20 – 40 minutos, sendo este escolhido para uma avaliação detalhada.

Para menores concentrações de ferro foram obtidas eficiências e constantes cinéticas de pseudoprimeira ordem similares para todas as profundidades avaliadas, bem como foram bastante semelhantes as taxas de consumo de peróxido de hidrogênio e as constantes de pseudo ordem zero desse reagente. Contudo, para a maior concentração de ferro (10mg.L<sup>-1</sup>) observou-se que a eficiência e a velocidade da reação tornam-se dependentes da altura da lâmina d'água, com o valor de 5cm apresentando os melhores resultados. Tal resultado é justificado pelo fato de que para uma mesma área a quantidade de fótons absorvida em solução é a mesma, enquanto a quantidade de íons de ferro em solução e de moléculas de pesticida variam com o volume e este, por sua vez, com a altura. Logo, para os maiores volumes, nem todos os íons de ferro são foto ativados e há uma redução na velocidade da reação de foto-Fenton (CARRA *et al.*, 2014). A condição de operação considerada ótima foi de 5,5mg.L<sup>-1</sup> de ferro e 15cm de profundidade, não necessariamente a mais rápida, mas a que permitiu uma eficiente remoção do composto em 40 minutos com um maior volume de solução tratada.

Ao utilizar um efluente secundário sintético contaminado com os pesticidas a velocidade da reação de degradação dos compostos foi reduzida, bem como a de consumo de peróxido de hidrogênio. Essa redução por ser relacionada ao efeito de sequestro de radicais por íons da matriz em geral e matéria orgânica. Independentemente desse efeito, também houve a degradação do pesticida em torno de 40 minutos de reação no efluente secundário. Com a investigação de tratamento utilizando um efluente secundário real, o efeito da matriz foi intensificado, sendo necessário o aumento das concentrações de ferro e peróxido de

hidrogênio para 25 e 100mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, na melhor condição determinada (CARRA *et al.*, 2015).

Um importante parâmetro para a otimização dos fotorreatores do tipo RPR, como pode ser observado, é a quantidade de fótons absorvida. Rivas *et al.* (2015) determinaram a influência da taxa volumétrica de absorção de fótons, expressa em W.m<sup>-3</sup>, no RPR utilizando as condições testadas em trabalhos anteriores com efluente secundário sintético, contaminado com 100µg.L<sup>-1</sup> de acetamiprid e tiabendazol. Foi observado que, para a menor concentração de ferro, houve pequena variação na absorção de fótons e no consumo de peróxido de hidrogênio. Para as maiores concentrações de ferro, entretanto, ocorreu inicialmente aumento no consumo de peróxido de hidrogênio em função do aumento da absorção de fótons. Após determinado tempo o sistema saturou e, a partir desse ponto mesmo, que se aumentasse a radiação, não havia íons de ferro não fotoativados disponíveis; ou seja, a reação estava em seu máximo.

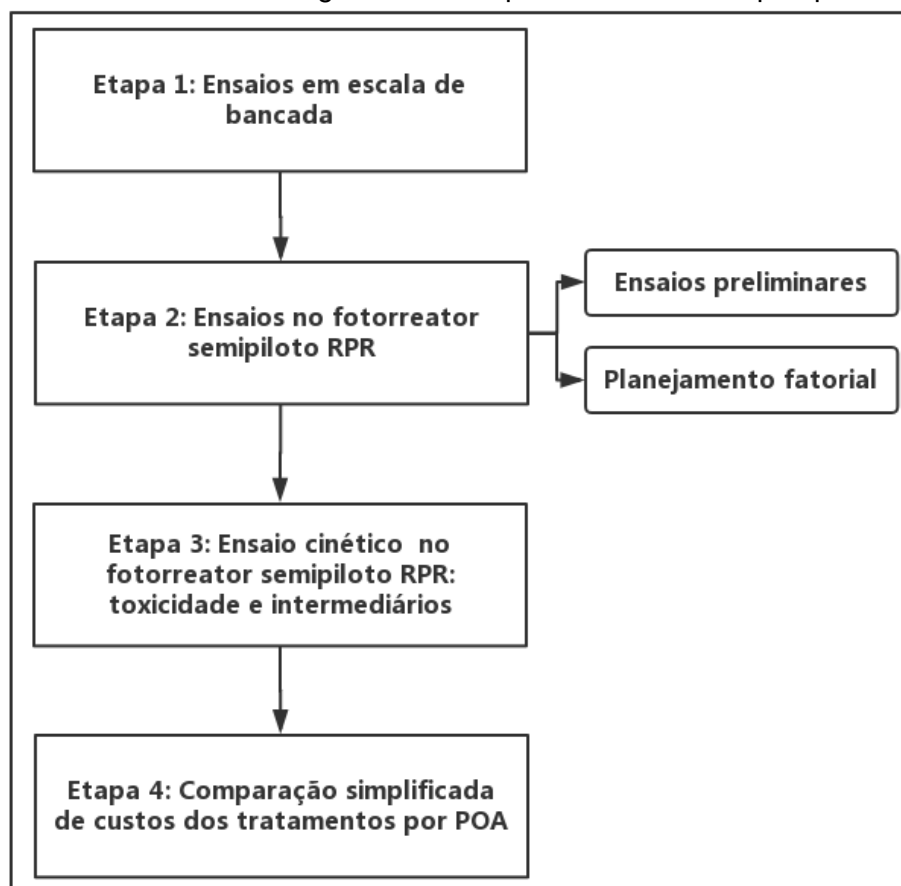
De maneira geral os fotorreatores do tipo RPR se demonstram adequados para tratamento terciário de efluentes e de águas com baixas concentrações de poluentes, sendo capazes de processar maiores volumes, mesmo que as taxas de reação possam ser mais lentas em comparação aos fotorreatores do tipo concentrador (CPC).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi estruturada nas seguintes etapas de trabalho ilustradas na Figura 4.1. Inicialmente foram realizados ensaios por diferentes Processos Oxidativos Avançados em fotorreatores de escala de bancada na Etapa 1. Em seguida, na Etapa 2, foram realizados ensaios foto-Fenton solar no fotorreator de escala semipiloto do tipo RPR em dois momentos. Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares com diferentes concentrações dos reagentes (ferro ferroso e peróxido de hidrogênio). A partir dos resultados dos ensaios preliminares foram definidos os níveis de investigação no planejamento fatorial variando as concentrações de reagentes e altura da lâmina d'água no reator.

Na Etapa 3 foi realizado um ensaio cinético utilizando a melhor condição obtida no resultado do planejamento fatorial, sendo acompanhada a variação da toxicidade ao longo do tempo da reação. Por último, na Etapa 4, foi realizada uma comparação simplificada dos custos dos tratamentos por POA estudados tanto na escala de bancada, quanto o foto-Fenton solar em escala semipiloto.

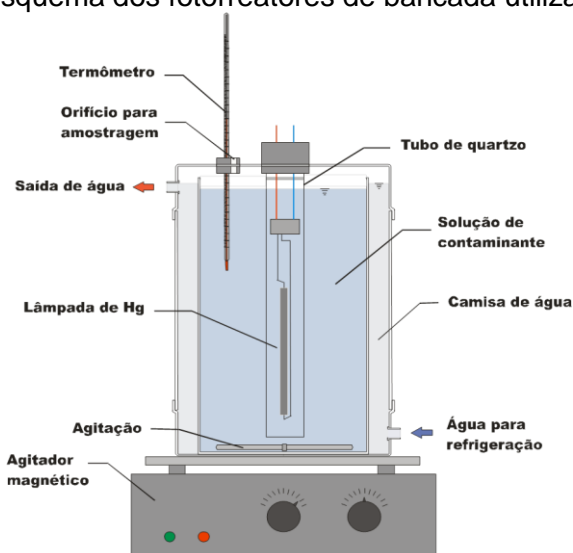
**FIGURA 4.1 – Fluxograma das etapas de trabalho da pesquisa**



#### 4.1 Etapa 1 - Ensaios de degradação do carbendazim em escala de bancada

Os ensaios preliminares de degradação do carbendazim por POA foram realizados em fotorreatores de bancada com 900mL de capacidade (Figura 4.2), utilizando dois tipos de lâmpadas de 80 W de potência: uma recoberta com vidro de alta transmitância UV (Na-K-Ba-silicato), que permite a passagem da luz emitida pela lâmpada no espectro ultravioleta (UV) a partir de 200nm e outra com recobrimento de borossilicato para o espectro ultravioleta-visível (UV-Vis) que transmite a partir de 300nm. Dessa maneira, considerando o espectro de emissão das lâmpadas, e as diferentes faixas de transmissão dos recobrimentos utilizadas, as lâmpadas foram identificadas como UV e Vis, com os respectivos comprimentos de onda característico de  $\lambda > 254\text{nm}$  e  $\lambda > 315\text{nm}$ .

**FIGURA 4.2** – Esquema dos fotorreatores de bancada utilizados na pesquisa



Fonte: BOTTREL *et al.*, 2014

Os processos selecionados para esta fase foram o Fenton homogêneo e processos irradiados pelos dois tipos de lâmpadas: fotólise, fotoperoxidação e foto-Fenton. Considerando a escassez de estudos sobre os processos Fenton e foto-Fenton com o fungicida carbendazim, esses processos foram investigados tendo como base concentrações mencionadas na literatura para degradação de agrotóxicos por POA:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 100\text{mg.L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 5\text{mg.L}^{-1}$  (DIAS, ISABELLI N *et al.*, 2014; SILVA, M. R. A.; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007; SOARES, P. A. *et al.*, 2015).

A concentração investigada inicialmente do carbendazim foi de  $5,0 \pm 0,8 \text{mg.L}^{-1}$ , definida dentro da faixa utilizada em outros estudos com o composto (KAUR *et al.*, 2016; KAUR; TOOR; WANCHOO, 2014; PANADÉS; IBARZ; ESPLUGAS, 2000). Tal concentração permite avaliar adequadamente a formação de subprodutos e a cinética das reações envolvidas, o que poderia não ser viável utilizando as concentrações encontradas nos ambientes aquáticos (DIAS, 2015).

As soluções de carbendazim foram preparadas diariamente pela solubilização direta do reagente em água ultrapura (purificador Gehaka), sendo utilizados 2L de solução para minimizar erros de medição de massa na pesagem (balança analítica Shimadzu AY 220). A solução foi colocada no ultrassom (Elmasonic E180H) por 15 minutos para promover maior solubilização, sendo o ajuste do volume pelo menisco realizado somente após esta etapa.

Os ensaios foram realizados sob agitação constante e à temperatura constante de  $25^{\circ}\text{C}$  com auxílio, respectivamente, de agitadores magnéticos e de um banho termostático (Quimis 0214M2). Para os processos Fenton e foto-Fenton o pH foi ajustado para aproximadamente 2,8 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{mol. L}^{-1}$  no início da reação, não sofrendo alteração considerável após a adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, conforme testes prévios realizados. Nos ensaios de fotólise e fotoperoxidação o pH inicial foi mantido como o valor natural da solução de carbendazim (aproximadamente 6,9).

Ao longo das reações foram coletados 11mL de amostra para monitoramento dos seguintes parâmetros: pH (pHmetro MS Tecnoyon Instrumentação mPA-210), concentração do carbendazim por espectrofotometria UV-Vis (espectrofotômetro Micronal AJX-3000), toxicidade aguda e peróxido de hidrogênio residual - método do metavanadato de amônio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Os tempos de coleta foram 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 60 minutos de reação para todas as amostras, além do tempo de 30 segundos para o foto-Fenton irradiado por lâmpada UV. Para as análises de toxicidade aguda foram selecionadas algumas amostras dos tempos de reação mais relevantes para cada processo investigado. Foram avaliadas as concentrações de Carbono Orgânico Dissolvido - COD (analisador de carbono Shimadzu TOC-L<sub>CPH</sub>) ao início e fim (tempo de 60 minutos) das reações para o acompanhamento da mineralização total (45mL amostra).

Após a coleta das amostras, o pH foi neutralizado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{mol.L}^{-1}$  e/ou NaOH  $0,1 \text{mol.L}^{-1}$ , para aqueles processos em que houve variação do pH. Para os ensaios Fenton,

foto-Fenton e fotoperoxidação houve a adição de  $\text{NaHSO}_3$   $36,7\text{g.L}^{-1}$  nas amostras enviadas para análise de COD, toxicidade aguda e espectrofotometria UV-Vis. A adição foi realizada em quantidade equimolar à concentração máxima de peróxido de hidrogênio residual ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) que as amostras poderiam conter. Todas as amostras foram previamente filtradas com membrana  $0,45\mu\text{m}$  (Unifil) de nitrato de celulose, que não reteve o carbendazim em testes realizados em água ultrapura

A Tabela 4.1 apresenta um resumo das condições experimentais testadas nesta Etapa 1 do trabalho. Na Tabela 4.2 são listadas algumas especificações dos reagentes utilizados nesta e nas demais etapas do trabalho.

**TABELA 4.1 – Resumo das condições experimentais testadas em escala de bancada**

Ensaio	Tipo de radiação	Concentração $\text{mg.L}^{-1}$			Volume (mL)	Tempo (min)
		$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}^{2+}$	CBZ		
Foto-Fenton	UV ( $\lambda > 254\text{nm}$ )	100	5			
	Vis ( $\lambda > 315\text{nm}$ )					
Fotoperoxidação	UV ( $\lambda > 254\text{nm}$ )	100	-	5	900	60
	Vis ( $\lambda > 315\text{nm}$ )					
Fotólise	UV ( $\lambda > 254\text{nm}$ )	-	-			
	Vis ( $\lambda > 315\text{nm}$ )					
Fenton	-	100	5			

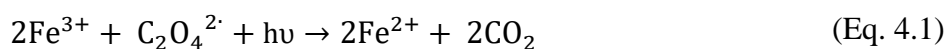
**TABELA 4.2 – Reagentes químicos utilizados para os ensaios de Processos Oxidativos Avançados**

Reagente	Marca	Fórmula química
Carbendazim 97% P.A.	Sigma-Aldrich	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$
Ácido sulfúrico 98% P.A.	Neon	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Sulfato ferroso heptahidratado	Nuclear	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Peróxido de hidrogênio 35 % P.A.	Neon	$\text{H}_2\text{O}_2$
Hidróxido de sódio	Merck	$\text{NaOH}$
Metavanadato de amônio	Nuclear	$\text{NH}_4\text{VO}_3$
Bisulfito de sódio	Synth	$\text{NaHSO}_3$

#### 4.1.1 Determinação do fluxo de fótons no fotorreator de bancada (actinometria)

Os testes de actinometria foram realizados para as lâmpadas de vapor de mercúrio (80W) UV ( $\lambda > 254\text{nm}$ ) e UV-Vis ( $\lambda > 315\text{nm}$ ) utilizando o método de Murov (1973) conforme procedimento descrito por Bottrel (2012). O reagente actinométrico utilizado no ensaio é o

ferrioxalato de potássio, gerado no momento do teste. Na presença de radiação com comprimento de onda menor que 490nm se decompõem formando dióxido de carbono e reduzindo os íons férricos a ferrosos, conforme a Equação 4.1.



Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  formados podem ser analisados através de espectrofotometria UV-vis, pois formam um complexo colorido com a 1-10-fenantrolina que absorve no comprimento de onda de 510nm. A intensidade luminosa (I) é dada em termos de Einstein. $s^{-1}$  a partir da Equação 4.2, na qual

$$I = \frac{(A \times V_1 \times V_2)}{(\epsilon \times \Phi \times d \times t \times V_3)} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde:

A = absorvância

$V_1$  = Volume da solução actinométrica irradiada (mL);

$V_2$  = Volume do balão volumétrico utilizado para diluir as alíquotas coletadas (mL);

$\epsilon$  = coeficiente de extinção do complexo ferro e 1,10-Fenantrolina para o comprimento de onda utilizado (para  $\lambda = 510\text{nm}$  é  $\sim 1,10 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

$\Phi$  = rendimento quântico da produção do ferro para o comprimento de onda utilizado (UV 1,25mol.Einstein $^{-1}$  e UV-Vis 1,24mol.Einstein $^{-1}$ );

d = largura da cubeta utilizada para a medida de absorvância (cm);

t = tempo de irradiação (segundos);

$V_3$  = Volume da alíquota para análise da solução irradiada (mL).

Uma vez obtidos os valores de intensidade luminosa para cada tipo de lâmpada, os mesmos foram convertidos de Einstein. $s^{-1}$  para kJ.  $s^{-1}$  considerando a energia relativa aos fótons de cada comprimento de onda, conforme a Equação I.1 e a Equação I.2.

$$E_\lambda = \frac{h \times c}{\lambda \times 10^{-9} \times 1000} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Onde:

$E_\lambda$  = energia relativa a emissão de um fóton de comprimento de onda  $\lambda$  (kJ);

h = constante de Planck ( $6,26 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ );



$\lambda$  = comprimento de onda (nm);

$10^{-9}$  = conversão de unidade (nm para m);

1000 = conversão de unidade (J para kJ).

$$I (\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}) = I (\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}) \times 6,022 \times 10^{23} \left( \frac{\text{Fótons}}{\text{Einstein}} \right) \times E_{\lambda} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde:

$E_{\lambda}$  = energia relativa a emissão de um fóton de comprimento de onda  $\lambda$  (kJ);

I = intensidade luminosa (em Einstein. $\text{s}^{-1}$  ou kJ.  $\text{s}^{-1}$ );

$6,022 \times 10^{23}$  = constante de Avogadro, onde 1 Einstein corresponde a 1 mol de fótons.

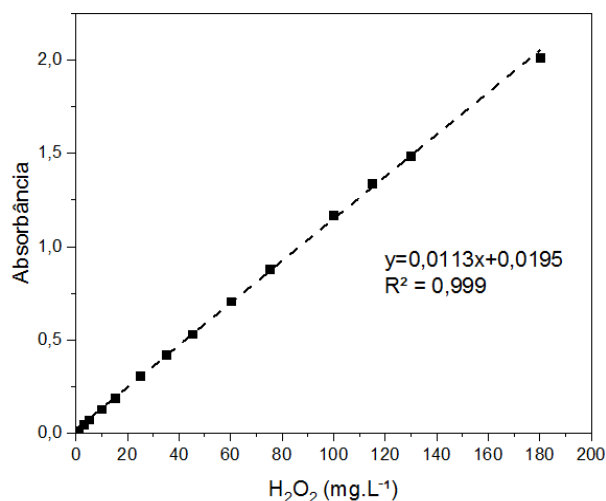
Os resultados de intensidade luminosa obtidos para as lâmpadas UV e UV-Vis foram, respectivamente, de  $2,50 \times 10^{-6} \text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $2,52 \times 10^{-6} \text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ . Esses valores equivalem a  $1,18 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $9,64 \times 10^{-4} \text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente, após a conversão de unidades.

Considerando a irradiação de 0,9L de solução durante os experimentos de bancada por um período total de 1 hora de reação a energia acumulada seria, respectivamente, de  $4,71 \text{kJ} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $3,86 \text{kJ} \cdot \text{L}^{-1}$ , para as lâmpadas UV e UV-Vis.

#### 4.1.2 Determinação de peróxido de hidrogênio residual

A quantificação do peróxido de hidrogênio residual foi realizada com metodologia do metavanadato de amônio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005), que consiste na adição de 8 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,058 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e 1mL de metavanadato de amônio  $62 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  a 1mL de amostra coletada diretamente dos ensaios, e posterior leitura da absorbância no comprimento de onda de 450nm correspondente ao complexo vermelho-acastanhado formado, em um espectrofotômetro UV-Vis (HACH DR2000). A concentração de peróxido de hidrogênio é obtida a partir de uma curva de calibração obtida a partir de soluções de concentrações de peróxido de hidrogênio conhecidas (Figura 4.3).

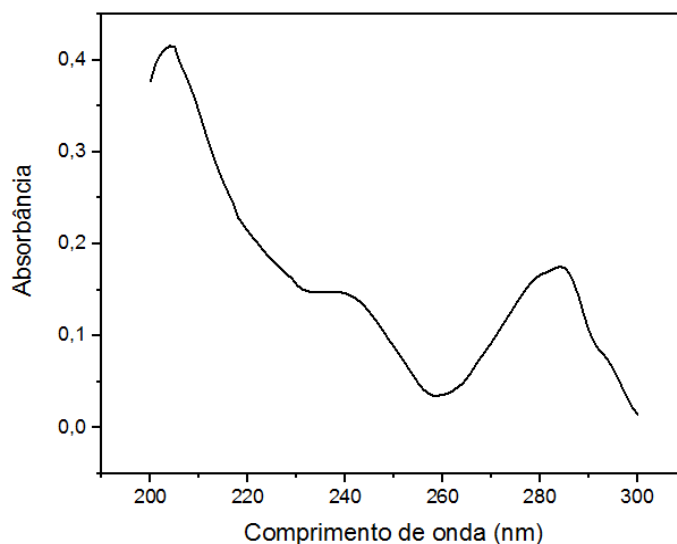
**FIGURA 4.3** – Curva de calibração de determinação de peróxido de hidrogênio residual



#### 4.1.3 Determinação espectrofotométrica UV-Vis do carbendazim

A quantificação do carbendazim foi realizada por meio de leituras do espectro de absorvância das amostras em água no espectrofotômetro UV-Vis (Micronal AJX-3000). O pesticida apresenta três picos de absorvância, detectados próximos aos comprimentos de onda de 204nm, 240nm e 285nm (Figura 4.4). Tais valores estão de acordo com os levantados por outros autores (BOUDINA *et al.*, 2003; MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002).

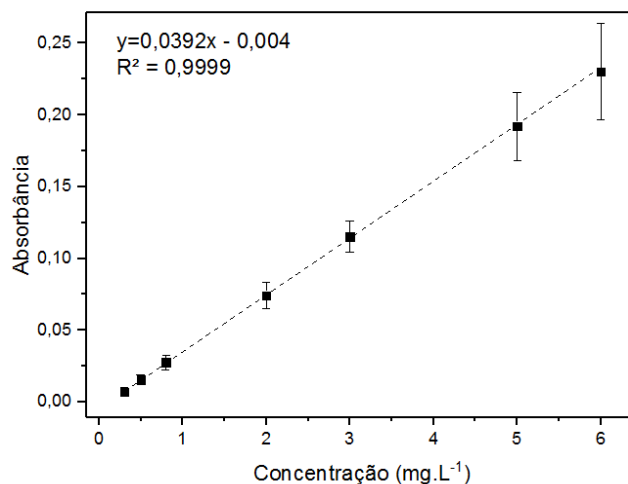
**FIGURA 4.4** – Espectro de absorvância de uma solução de 5mg.L<sup>-1</sup> de carbendazim em água ultrapura, pH 7,0



Tendo em vista que diversos compostos absorvem nas proximidades de 200 a 240nm, foi selecionado o comprimento de onda de 285nm para realizar a quantificação do carbendazim e evitar a interferência de, por exemplo, peróxido de hidrogênio e bisulfito de sódio presentes

nas amostras. Dessa maneira, foi construída uma curva de calibração com as seguintes concentrações: 0,3; 0,5; 0,8; 2; 3; 5; e 6mg.L<sup>-1</sup> (Figura 4.5). Foi adotado o limite de detecção como 0,3 mg/L, que corresponde à menor concentração que foi possível identificar o espectro de absorção da solução de carbendazim sem interferência de ruídos.

**FIGURA 4.5** – Curva de calibração para análise espectrofotométrica UV-Vis do carbendazim



As soluções da curva foram preparadas a partir da diluição da solução de 6mg.L<sup>-1</sup> de carbendazim em água ultrapura. O erro associado aos pontos da curva foi estabelecido pela média de oito curvas padrão autênticas, as quais foram realizadas leituras em duplicata para cada concentração de cada curva (n = 16). A linearidade foi avaliada através de análise de regressão linear (Tabela 4.3), utilizando ajuste dos dados pelo método dos mínimos quadrados, a análise de variância (ANOVA) com teste unilateral, e nível de significância de 5% (p < 0,05) para verificação do ajuste do modelo.

**TABELA 4.3** – Análise de variância (ANOVA) para a linearidade da curva do carbendazim

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Valores de F	
				F <sub>calculado</sub>	F <sub>crítico</sub>
Regressão	0,735056	1	0,735056	2814,82	3,936
Resíduos	0,027942	107	0,000261		
Falta de ajuste	0,000107	5	0,000021	0,0782	2,305
Erro puro	0,027867	102	0,000273		
Total	0,762998	108			

A regressão do modelo obtido foi estatisticamente significativa, com o valor de F<sub>calculado</sub> muito maior que o de F<sub>crítico</sub>. Também não foi verificada falta de ajuste do modelo, com o valor de F<sub>calculado</sub> para a falta de ajuste muito menor que o do F<sub>crítico</sub>.

#### 4.1.4 Avaliação da toxicidade aguda

A avaliação da toxicidade aguda foi realizada utilizando a bactéria luminescente marinha *Aliivibrio fischeri*. Esse teste é amplamente mencionado na literatura para avaliação dos POA (LAPERTOT *et al.*, 2008; TROVÓ *et al.*, 2009) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas apresenta uma normativa específica para esse ensaio, a ABNT:NBR 15.411-3 (BRASIL, 2012).

Os testes foram realizados conforme procedimento estabelecido de acordo com a ABNT:NBR 15.411-3 (BRASIL, 2012), além das instruções específicas do manual do equipamento utilizado MICROTOX® modelo 500 Analyzer (SDI), que foi detalhado por Reis (2014).

Para a avaliação da toxicidade das amostras não houve necessidade de ajuste de pH ou salinidade, pois as mesmas possuíam os valores adequados após a neutralização depois de coletadas. A bactéria utilizada como reagente nos ensaios foi adquirida na forma de ampola contendo os organismos na forma liofilizada (concentração  $10^8$  células por ampola), as quais eram diluídas no momento do ensaio com solução diluente fornecida pelo próprio fabricante. O controle de qualidade dos testes foi realizado através de teste com o sulfato de zinco heptahidratado, conforme a ABNT:NBR 15.411-3 (BRASIL, 2012).

Foram realizadas diluições seriadas com as amostras utilizando solução aquosa de NaCl 2%. Em seguida, estas foram adicionadas à bactéria e, após um tempo de reação adequado (5, 15 e 30 minutos), eram submetidas à leitura de fluorescência. Os resultados de luminescência foram avaliados com o software MicroxOmni 4.1, que calcula o percentual de inibição de organismos na amostra diluída em comparação ao grupo controle (bactéria com somente solução NaCl 2%). Na Equação 4.5 o percentual de inibição é dado em função da luminescência do tempo zero (controle) –  $I_0$  – e após um determinado tempo (t) –  $I_t$ .

$$\% \text{ inibição} = (100 \times I_0 \times I_t) / I_0 \quad (4.5)$$

O resultado de inibição foi dado em CE50, que consiste na concentração efetiva da amostra que causa expressivo efeito em 50% da população avaliada, e é inversamente proporcional à toxidez da amostra (quanto menor a CE50 maior é a toxicidade). Ressalta-se que a dose máxima de exposição à bactéria no teste utilizado (Basic Test) foi de 81,9%, que resulta no limite de CE50 que pode ser avaliado no teste. A CE50 foi calculada para o tempo de

exposição de 30 minutos, que garantiu os resultados mais confiáveis para o teste. Para analisar de maneira direta os resultados foram convertidos a *Acute Toxicity Unit* (a.T.u.) ou Unidade de Toxicidade Aguda conforme a Equação 4.6. Para o limite de 81,9 % da CE50 o valor de a.T.u equivalente é de 1,22

$$a. T. u. = 100/CE50 \quad (4.6)$$

#### 4.1.5 Identificação preliminar dos subprodutos de degradação

O método de identificação preliminar dos subprodutos de degradação empregado consistiu na espectrometria de massas – *Electrospray Mass Spectrometry* (ESI/MS). O equipamento pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal de Minas Gerais.

Foi utilizada como base para desenvolvimento do método de identificação a metodologia da agência americana de proteção ambiental USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) METHOD 8321B - *Solvent-extractable nonvolatile compounds by high-performance liquid chromatography/thermospray/mass spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultraviolet (UV) detection* (USEPA, 2007).

O tipo de fase móvel utilizada, comprimento de onda de detecção do compostos, e outros detalhes do método desenvolvido também foram adaptados de metodologias para identificação do carbendazim de diferentes autores (BOUDINA *et al.*, 2003; HERNANDEZ *et al.*, 2006; MAZELLIER *et al.*, 2003; NOZAL *et al.*, 2005; XIAO; WANG; LU, 2011).

Na Tabela 4.4 são listados os parâmetros operacionais do método de injeção direta em espectrometria de massas. Foram injetadas soluções do carbendazim em água e amostras após 15 e 30 minutos de reação, respectivamente, de ensaios foto-Fenton Vis e UV, sem procedimentos de extração ou concentração da amostras.

**TABELA 4.4** – Parâmetros de operação do método de espectrometria de massas na identificação preliminar do carbendazim e subprodutos

MS Bruker micrOTOF – QII, ESI	
Modo ESI	positivo
Fluxo de injeção	180 µL/hora
Tensão capilar, energia colisão	4500V, 8,0eV
Fluxo de N <sub>2</sub> , temperatura e pressão	5,0L.min <sup>-1</sup> , 180°C, 0,4bar (5,8psi)

## 4.2 Etapa 2 - Otimização da degradação do carbendazim por foto-Fenton solar no fotorreator semipiloto RPR

### 4.2.1 Projeto do fotorreator RPR (*Raceway Pond Reactor*)

Os ensaios foram realizados no fotorreator solar semipiloto do tipo RPR construído pelo grupo de pesquisa GruPOA – Grupo de Pesquisa em Processos Oxidativos Avançados da UFMG, localizado no terraço da Escola de Engenharia/UFMG.

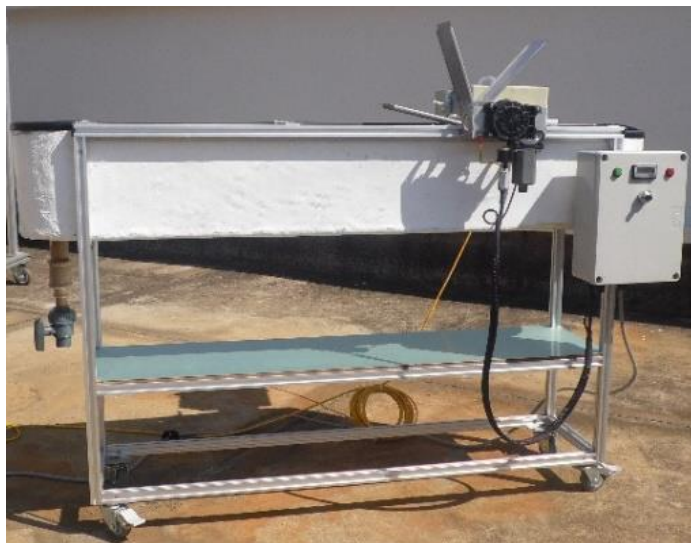
O fotorreator RPR foi construído conforme os trabalhos existentes que também utilizaram esse reator para degradação de micropoluentes emergentes por foto-Fenton (CARRA *et al.*, 2014, 2015; RIVAS *et al.*, 2015). A estrutura é de alumínio e as pás em aço inoxidável, enquanto o tanque foi construído por laminação em fibra de vidro e resina isoftálica (Figura 4.6), que são materiais acessíveis, de baixo custo e resistentes quimicamente (TONIN; YOUNG, 2007).

**FIGURA 4.6** – Tanque em fibra de vidro e resina antes do acabamento final



O fotorreator foi construído (Figura 4.7) com uma relação comprimento/largura de aproximadamente 0,16, mantendo o valor aproximado utilizado por Carra *et al.* (2014). Enquanto o reator de Carra *et al.* (2014) apresenta 3,85m de comprimento, 0,64m de largura, com capacidade máxima de 360L na altura de 15cm de lâmina d'água. O fotorreator construído tem capacidade de tratamento de até 28L em sua lâmina máxima de 12cm, e possui as seguintes dimensões: 1,22m de comprimento; 1,02m de parede central; 0,20m de largura e 0,19m de altura máxima do tanque (do fundo até a borda).

**FIGURA 4.7** – Vista lateral do fotorreator do tipo RPR construído, com detalhes do sistema de agitação mecânica e controle de rotação



O fotorreator possui sistema de controle da velocidade das pás (Figura 4.7), através do qual a rotação pode ser controlada em número de rotações por minuto (RPM). Através do acoplamento de um radiômetro na mesma inclinação do reator (horizontal) é realizada a medição da radiação incidente ao mesmo (Figura 4.8).

**FIGURA 4.8** – Fotorreator do tipo RPR construído, com detalhes da parede central, pás de agitação mecânica e radiômetro acoplado



#### 4.2.1.1 Parâmetros hidráulicos do fotorreator RPR

Os parâmetros hidráulicos de funcionamento (velocidade superficial, número de Reynolds, tempo de mistura) foram determinados para cada uma das três lâminas d'água que utilizadas ao longo do estudo (5cm, 8,5cm e 12cm), sendo a lâmina de 5cm interessante para fins de comparação com caminho óptico idêntico ao do reator CPC (CARRA *et al.*, 2014; RIVAS *et al.*, 2015). Para determinar a velocidade superficial da água no fotorreator foi utilizado um medidor de velocidade do tipo molinete (Global Water). O número de Reynolds foi calculado de acordo com a Equação 4.7, onde D é o diâmetro hidráulico (m), U é a velocidade média ( $m.s^{-1}$ ) e  $\nu$  é a viscosidade cinemática da água ( $1 \times 10^{-5} m^2.s^{-1}$ ).

$$Re = \frac{D \cdot U}{\nu} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

O diâmetro hidráulico (D) corresponde a 4 vezes o valor do raio hidráulico ( $R_h$ ), ou seja, a relação área molhada ( $A_m$ ) e perímetro molhado ( $P_m$ ). Tal relação, para uma seção de canal retangular como um dos canais do RPR pode ser expressa conforme a Equação 4.8 onde B equivale à largura do canal (0,09 m – largura de um dos canais do RPR) e h equivale à altura de lâmina d'água avaliada.

$$D = R_h = \frac{A_m}{P_m} = \frac{(B \cdot h)}{(2 \cdot h + B)} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

Todas as três alturas de lâmina d'água apresentaram o mesmo valor de velocidade (Tabela 4.5), equivalente ao limite mínimo de velocidade detectado pelo equipamento ( $0,20 m.s^{-1}$ ), devido ao porte reduzido da estrutura. O valor de Reynolds foi mantido próximo a 2000, um valor usual mínimo para fluxo turbulento para escoamento em canais abertos (BAPTISTA; LARA, 2010). Manter o escoamento turbulento no fotorreator é adequado para permitir uma mistura dos reagentes de forma homogênea.

**TABELA 4.5 – Parâmetros hidráulicos para cada altura de lâmina d'água no RPR**

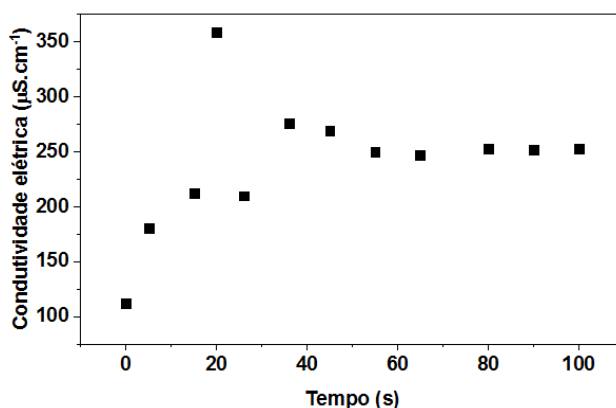
Altura do líquido (m)	Volume (L)	U (m/s)	Reynolds
0,05	12	0,20	1,98E+03
0,085	20	0,20	2,49E+03
0,12	28	0,20	2,78E+03

Com relação ao tempo de mistura no reator, um traçador salino foi empregado, aplicando uma solução de NaCl  $1 mol.L^{-1}$  na curva antes do sistema de pás no fotorreator e observando a variação da condutividade elétrica (ION DDS-120W) antes do ponto de aplicação do traçador



(HREIZ *et al.*, 2014). O tempo de mistura foi determinado como o tempo no qual foi identificado um pico na condutividade elétrica monitorada, representando uma mistura completa da solução pelo reator (Figura 4.9). O tempo de mistura determinado foi de aproximadamente 20 segundos para a altura de lâmina d'água de 5 cm. Considerando que a altura de lâmina d'água de 5 cm apresentou o menor valor de turbulência ( $Re = 1,98 \times 10^3$ ) e as demais alturas apresentaram valores maiores mais elevados, essas alturas apresentariam, portanto, um tempo ainda menor de mistura, ou seja, mais rápido. Dessa maneira, o tempo de mistura utilizado para o RPR foi de 20 segundos.

**FIGURA 4.9** – Gráfico de condutividade elétrica ao longo do tempo para determinação do tempo de mistura do fotorreator RPR na altura de lâmina d'água de 5 cm



#### 4.2.1.2 Cálculo de energia acumulada no fotorreator RPR

Para o cálculo da energia UV acumulada foram obtidas as intensidades de radiação por meio de um radiômetro (CUV 5 Kipp & Zonen) e um datalogger (METEON Kipp & Zonen), com intervalo de leitura da radiação incidente a cada minuto. A Equação 4.9 permite obter a quantidade de energia UV acumulada ( $Q_{UV}$ ) recebida na superfície de reação por intervalo do volume de água no interior do reator, no intervalo de tempo  $t$ , segundo (VILAR *et al.*, 2011), onde:  $\Delta t_n$  - intervalo de tempo,  $V_t$  - total do volume do reator (L),  $A_r$  - área da superfície do coletor iluminado ( $m^2$ ) e  $\overline{UV}_{G,n}$  - radiação média UV ( $W.m^{-2}$ ).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

#### 4.2.2 Ensaios preliminares de degradação do carbendazim no fotorreator solar RPR

Os ensaios preliminares foram realizados considerando os resultados obtidos em escala de bancada. Dessa maneira, foram definidos os seguintes ensaios (Tabela 4.6) em escala semipiloto no RPR, para degradação de carbendazim  $5mg.L^{-1}$ : somente a luz solar (fotólise);

luz solar com adição de peróxido de hidrogênio; e foto-Fenton em duas diferentes lâminas de água e dois níveis de reagentes.

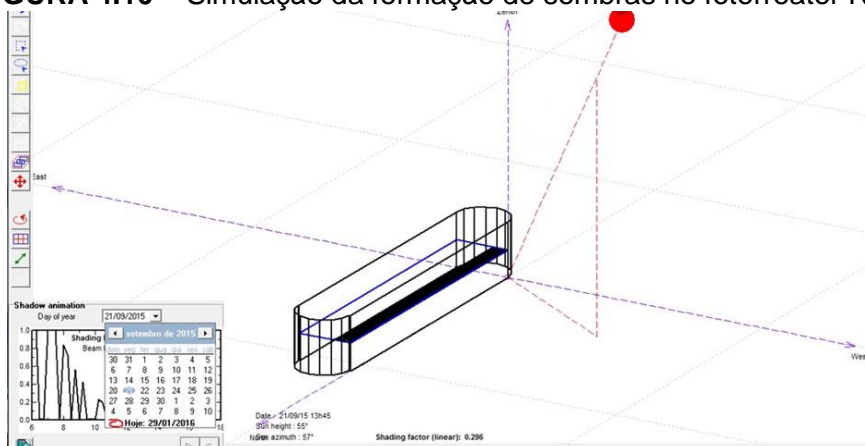
**TABELA 4.6** – Resumo das condições experimentais testadas nos ensaios preliminares no fotorreator RPR

Ensaio	Altura (cm)	Volume (L)	Concentração mg.L <sup>-1</sup>			Tempo (min)
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	CBZ	
Foto-Fenton	5	12	100	5		
	5	12	25	1		
	12	28	25	1	5	60
Fotoperoxidação	5	12	100	-		
	5	12	25	-		
Fotólise	5	12	-	-		130

Os ensaios foram realizados entre 11h – 14h, para completa irradiação do reator, minimizando a formação de sombras ao longo do experimento e aumentando as chances de uma distribuição mais homogênea da radiação nos experimentos realizados. Essa faixa de horário foi definida em função da formação de sombras simulada para os dias de extremas condições de radiação solar, os dias de equinócio e solstício (verão, outono, inverno e primavera).

A simulação foi realizada através do Software PVsyst 5.74 (PVsyst Website <http://www.pvsyst.com/en/>), que é direcionado ao projeto de instalação de painéis fotovoltaicos e permite a construção de unidades de forma livre, bem como a simulação da trajetória dos raios solares em função da localidade e data. A simulação foi realizada para as alturas de lâmina d'água mínima (5cm) e máxima (12cm) do reator, considerando a localização de Belo Horizonte (20°S, 43°O) (Figura 4.10). A maior formação de sombras ocorreu no inverno e a menor no verão, sendo notado que para o horário entre 11h – 14h, independentemente da época do ano, a formação de sombras era mínima.

**FIGURA 4.10** – Simulação da formação de sombras no fotorreator RPR



Os ensaios de fotoperoxidação e fotólise foram realizados sem ajuste de pH, que foi mantido o natural da solução de carbendazim. Já para nos ensaios de foto-Fenton solar o pH foi ajustado para aproximadamente 2,8 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1\text{mol.L}^{-1}$  no início da reação. A solução sintética de carbendazim foi preparada diariamente em água ultrapura, com a solubilização inicialmente em 4L de água que eram levados ao ultrassom, e com posterior diluição para o volume final desejado em cada ensaio.

De maneira similar aos ensaios de bancada, as amostras dos ensaios de foto-Fenton e fotoperoxidação foram neutralizadas, o peróxido de hidrogênio reagido com a adição de  $\text{NaHSO}_3$   $36,7\text{g.L}^{-1}$  e, em seguida, filtradas com membrana  $0,45\mu\text{m}$  de nitrato de celulose. Os tempos de coleta foram: 1, 3, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 60 minutos de reação. Foram coletados 60mL de solução com seringas descartáveis para monitoramento dos seguintes parâmetros: pH, temperatura concentração do carbendazim por espectrofotometria UV e COD. Além disso, foram coletados 1mL de amostra sem ajuste de pH para análise de peróxido de hidrogênio residual.

#### **4.2.3 Planejamento fatorial dos experimentos no fotorreator solar RPR**

A partir dos resultados preliminares em escala semipiloto foram definidos os ensaios de foto-Fenton solar conforme a metodologia de design de experimentos de Planejamento Fatorial. O número de ensaios (N) do planejamento foi definido conforme a Equação 4.10, em função do número de fatores (3) e dos níveis (2) definidos na Tabela 4.7, em triplicata, totalizando 27 ensaios. A variável resposta avaliada foi o percentual de remoção do carbendazim em 30 minutos de reação.

$$N = (\text{número de replicatas}) \times [(\text{níveis})^{(\text{fatores})} + \text{ponto central}] \quad (\text{Eq. 4.10})$$

**TABELA 4.7** – Definição dos níveis dos parâmetros do planejamento fatorial no fotorreator RPR

Parâmetro	Nível baixo	Ponto central	Nível alto
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	12,5	25	37,5
Fe <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,5	1,0	1,5
h (cm)	5	8,5	12

Foram coletados 120mL de amostra com seringas descartáveis ao início e fim do tempo de reação (30 minutos). As amostras foram neutralizadas, o peróxido de hidrogênio remanescente reagido com a adição de NaHSO<sub>3</sub> 36,7g.L<sup>-1</sup> e, em seguida, filtradas com membrana 0,45µm de nitrato de celulose. Os parâmetros monitorados foram: pH, temperatura, concentração do carbendazim por espectrofotometria UV-Vis e COD. Além disso, foram coletados 1mL de amostra sem ajustes para análise de peróxido de hidrogênio residual. Para os ensaios que apresentaram a maior e a menor eficiência de remoção de carbendazim, respectivamente, foram enviadas amostras para análise de toxicidade aguda.

Além dos ensaios preliminares, que abrangeram um controle com somente a luz solar (fotólise) e luz e peróxido de hidrogênio, foi realizado um ensaio controle com somente a adição de ferro em pH ácido ao reator RPR coberto (sem radiação solar) seguida da neutralização (elevação a pH = 7,0) para avaliar a possibilidade de coagulação no sistema.

Os resultados foram avaliados com os *softwares* Statistica 10.0 ® e Minitab 17 ®, sendo realizados gráficos de superfície resposta, análise de efeitos padronizados, dentre outros. Para avaliação da radiação incidente foram realizadas análises estatísticas de *Kruskal-Wallis* e teste de comparações múltiplas, tendo em vista uma amostra com n = 30 medições por experimento da radiação média do intervalo de 1 minuto de amostragem do radiômetro.

### **4.3 Etapa 3 – Avaliação da toxicidade e dos subprodutos de degradação do carbendazim na condição otimizada do foto-Fenton solar no RPR**

#### **4.3.1 Ensaio cinético de foto-Fenton solar na condição otimizada no RPR**

Utilizando a melhor condição de tratamento por foto-Fenton solar no fotorreator RPR obtida no planejamento fatorial foi realizado um ensaio para estudo da cinética da reação, com o acompanhamento da toxicidade e da degradação do carbendazim em água. Foram coletados

180mL de amostra com o auxílio de seringas descartáveis nos tempos de reação de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 30, 60 e 90 minutos. As amostras foram neutralizadas, o peróxido de hidrogênio remanescente reagido com a adição de  $\text{NaHSO}_3$   $36,7\text{g.L}^{-1}$  e, em seguida, filtradas com membrana  $0,45\ \mu\text{m}$  de nitrato de celulose. Os parâmetros monitorados foram: pH, temperatura, concentração do carbendazim por espectrofotometria UV-Vis, toxicidade aguda e COD. Para a identificação dos subprodutos do carbendazim por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas foram concentrados 100mL de amostra conforme metodologia descrita a seguir no item 4.3.2. Além disso, foram coletados 1mL de amostra sem ajustes para análise de peróxido de hidrogênio residual.

Foi realizado também um experimento controle utilizando o tratamento de coagulação férrica com  $\text{Fe}^{3+}$  e pH ácido na ausência de radiação no fotorreator RPR. Foi utilizada a mesma concentração de ferro da condição ótima do planejamento fatorial. Foram coletados 60mL de amostra com o auxílio de seringa descartável nos tempos de reação de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 30, 60 e 90 minutos. As amostras foram neutralizadas e, em seguida, filtradas com membrana  $0,45\mu\text{m}$  de nitrato de celulose. Os parâmetros monitorados foram: pH, concentração do carbendazim por espectrofotometria UV-Vis, e COD.

#### 4.3.2 Identificação preliminar dos subprodutos de degradação

O método de cromatografia empregado consistiu na cromatografia líquida ultra rápida associada a espectrometria de massas - *Ultra Fast Liquid Chromatography Mass Spectrometry* (UFLC/MS), conforme a metodologia descrita no item 4.1.5 além dos parâmetros para a cromatografia líquida descritos na Tabela 4.8

**TABELA 4.8** – Parâmetros de operação do método de cromatografia líquida na identificação preliminar do carbendazim e subprodutos

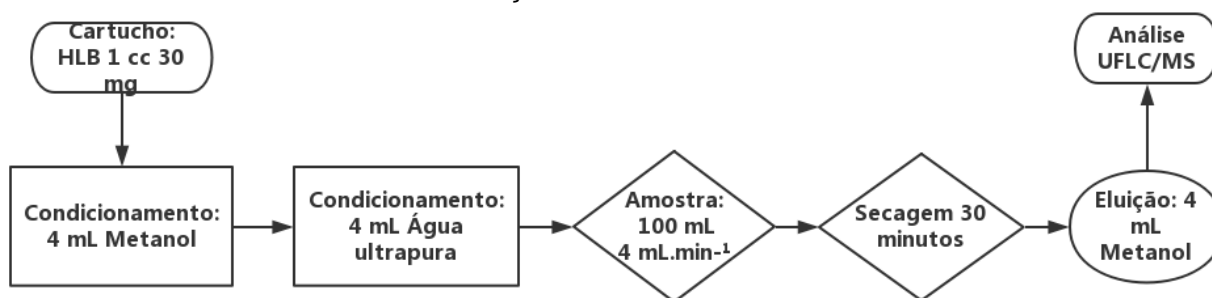
UFLC Shimadzu Serie Prominencie	
Detector UV SPD-20A	$\lambda = 285\text{nm}$
Coluna	Zorbax Eclipse XDB-C8 150cm de comprimento, 4,6mm de diâmetro e $5\mu\text{m}$ tamanho das partículas
Fase móvel	Acetonitrila – 0,1% ácido fórmico / água grau HPLC – 0,1% ácido fórmico (50/50, % v/v)
Fluxo	Isocrático $0,20\text{mL}/\text{min}$
Volume de injeção	$20\mu\text{L}$

Tendo em vista que os subprodutos são formados usualmente em baixas concentrações, foi empregado um método de extração e concentração de amostras em fase sólida (*Solid Phase Extraction* – SPE) para o preparo das amostras antes da análise cromatográfica, de forma a

permitir a possibilidade de identificação adequada dos compostos. Para tal foi utilizado o cartucho Oasis HLB® Waters 1cc 30mg (*part number* WAT094225) cuja fase reversa é o copolímero poly(divinilbenzene-co-N-vinylpyrrolidone), que permite uma interação hidrofílica e lipofílica ao mesmo tempo e é capaz de interagir com compostos polares também (NOZAL et al., 2005; HERNANDEZ et al., 2006). Todas as etapas da extração ocorreram em um *manifold* à vácuo de 20 posições da Waters®. O condicionamento e a eluição do cartucho foram realizados de forma adaptada a partir das instruções do fabricante (WATERS, 2012), conforme a Figura 4.11.

As etapas da extração incluíram o condicionamento do cartucho, realizado com água ultrapura e o solvente metanol, que tem como objetivo ativar os grupos funcionais que são responsáveis pela retenção dos compostos de interesse (WATERS, 2012). Em seguida, 100mL das amostras foram eluídas pelo cartucho a uma taxa constante ( $4\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ), de forma a evitar caminhos preferenciais e garantir uma recuperação adequada dos compostos. Os cartuchos passaram então por um processo de secagem a vácuo no *manifold* por 30 minutos. Após esse período, foi realizada a última etapa, de eluição das amostras com 4mL do mesmo solvente do condicionamento do cartucho (metanol). As amostras foram acondicionadas em *vials* (1,5mL) e enviadas para análise no UFLC/MS.

**FIGURA 4.11** – Procedimento da extração em fase sólida das amostras de foto-Fenton solar



#### **4.4 Etapa 4 – Comparação simplificada de custos dos tratamentos por diferentes Processos Oxidativos Avançados na degradação do carbendazim**

Com o objetivo de realizar uma comparação simplificada em termos de custos dos tratamentos por POA estudados ao longo da pesquisa tanto na escala de bancada, quanto o foto-Fenton solar em escala semipiloto foi realizado um levantamento de custos dos reagentes empregados nos processo conforme realizado por (STARLING, 2016), além do custo energético com lâmpadas nos processos irradiados artificialmente.

O levantamento de custos realizado foi do tipo simples, sem considerar gastos com implantação dos sistemas, manutenção, gasto energético para bombeamento e movimentação de pás para agitação. Os preços dos reagentes (Tabela 4.9) foram os mesmo utilizados por Starling (2016), contemplando valores praticados no mercado. O preço do kWh considerado no presente estudo foi de R\$0,396, um valor médio dentre as tarifas aplicadas no Brasil.

Foram considerados nos cálculos de custo as concentrações utilizadas nos ensaios, os valores de pH inicial da solução e o valor de pH ajustado para as reações em que fosse necessário, além do tempo de cada reação para alcançar a remoção do composto.

**TABELA 4.9 – Custos de reagentes químicos**

<b>Reagente</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Preço (R\$.kg<sup>-1</sup>)</b>
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	3,4
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	1,2
Hidróxido de sódio	NaOH	2,6
Ácido sulfúrico concentrado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (P.A.)	1,8

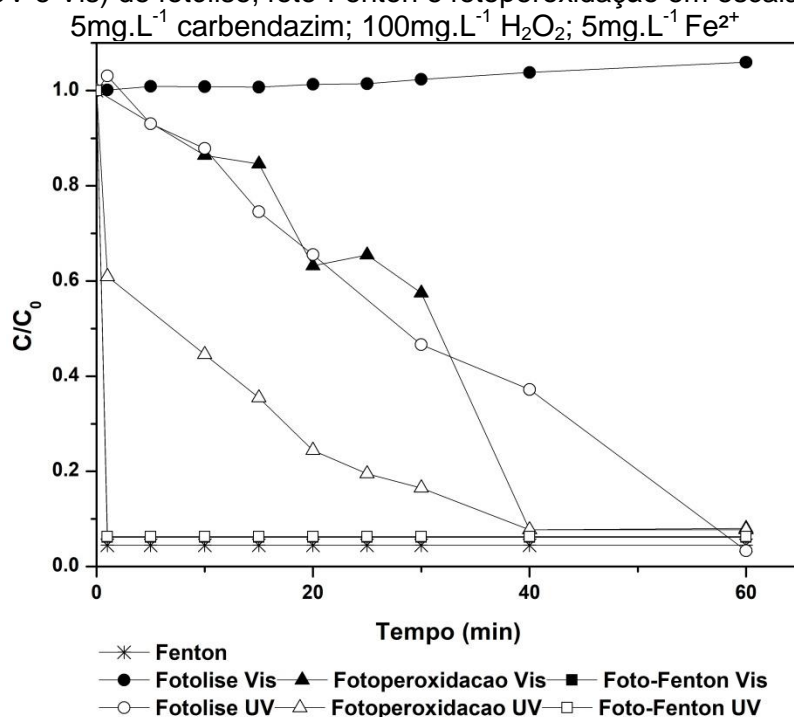
Foram avaliados os seguintes tratamentos: Foto-Fenton UV, Foto-Fenton Vis, Fenton, Fotoperoxidação UV, Fotoperoxidação Vis, Fotólise UV e foto-Fenton solar em três diferentes concentrações de reagentes (níveis alto e baixo dos ensaios preliminares, para menor lâmina d'água – 5cm – e condição ótima do planejamento fatorial). Os preços foram calculados em termos dos volumes utilizados no fotorreator de bancada (0,9L) e no fotorreator semipiloto (12L), sendo convertidos posteriormente para o custo relativo ao tratamento de 1m<sup>3</sup> de solução contaminada com 5mg/L de carbendazim.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Etapa 1 - Ensaios de degradação do carbendazim em escala de bancada

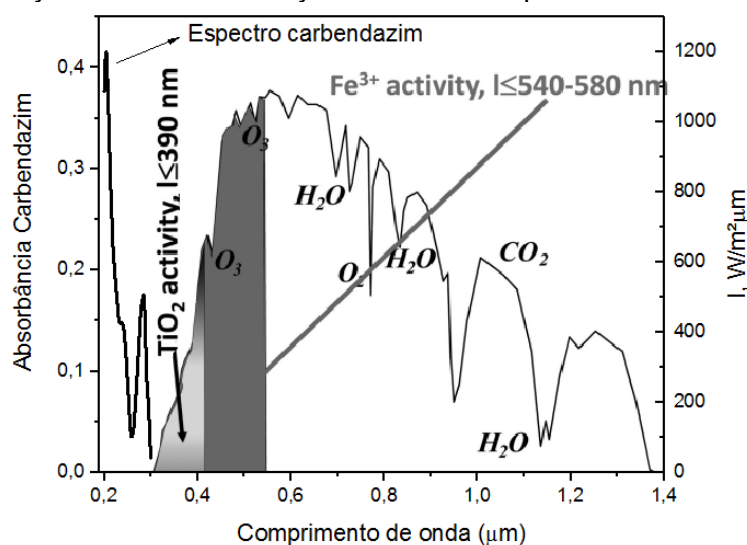
O experimento somente na presença da irradiação da solução de carbendazim  $5\text{mg.L}^{-1}$  utilizando a lâmpada de espectro ultravioleta-visível ( $\lambda > 315\text{nm}$ ) – Fotólise Vis – não foi capaz de remover o pesticida durante o tempo de reação monitorado, de 60 minutos (Figura 5.1). O carbendazim é considerado estável frente a processos de fotólise natural (IUPAC, 2016). Pode-se observar que esse composto de fato não apresenta um espectro de absorção ( $\lambda = 260\text{nm}$  a  $300\text{nm}$ ) que se sobreponha ao espectro de emissão da radiação solar que chega à superfície terrestre (Figura 5.2). De fato, o espectro de absorção do carbendazim está inserido nas frações UVC ( $\lambda = 200 - 280\text{nm}$ ) e UVB ( $\lambda = 280 - 315\text{nm}$ ) do espectro solar. Contudo, a fração UVC não chega a superfície terrestre e a fração de emissão restante, soma das faixas UVA e UVB, é muito pequena (menos de 5%) e pouco intensa em comparação ao restante do espectro de luz solar. Dessa maneira, verifica-se a estabilidade do carbendazim sob luz solar, com uma eficiência quântica de fotólise solar muito baixa em pH próximo a 7 ( $1 \times 10^4$  molécula CBZ degradado/fóton absorvido) (BOUDINA *et al.*, 2003).

**FIGURA 5.1** – Resultados de degradação do CBZ mediante reações Fenton e processos irradiados (UV e Vis) de fotólise, foto-Fenton e fotoperoxidação em escala de bancada.





**FIGURA 5.2** – Espectro de absorção de uma solução 5mg.L<sup>-1</sup> do CBZ em pH 7,0 em comparação com a irradiação normal solar (I) na superfície da Terra, os principais gases de absorção de luz e a absorção de luz das espécies de Fe<sup>3+</sup> e TiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Litter; Candal; Meichtry (2013).

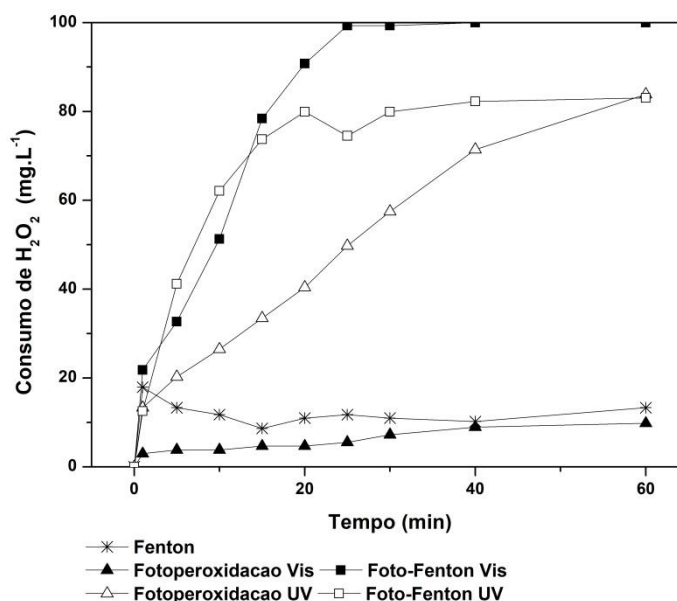
O processo de Fotólise UV, por sua vez, alcançou mais de 92% de remoção do carbendazim, com um tempo de 60 minutos da reação (Figura 5.1). Utilizando somente a luz UV para o tratamento de soluções de carbendazim outros autores obtiveram menor degradação, chegando a considerar a molécula estável sob radiação UV (MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002; PANADÉS; IBARZ; ESPLUGAS, 2000). Contudo, ao avaliar as diferenças entre os parâmetros experimentais utilizados, como a configuração do reator e os valores de pH da reação, podem ser notadas diferenças que possam explicar os resultados obtidos.

Apesar de trabalharem com uma concentração menor do carbendazim (1,9mg.L<sup>-1</sup>), Mazellier; Leroy e Legube (2002) tiveram uma lenta degradação do composto (entre 120 e 180 minutos de reação). Essa reação mais lenta pode ser justificada pelo pH ácido utilizado pelos autores, uma vez que a forma protonada do carbendazim é mais difícil de ser degradada, conforme levantado por diferentes autores (BOUDINA *et al.*, 2003; RAJESWARI; KANMANI, 2009; XIAO; WANG; LU, 2011). Por sua vez, Panadés; Ibarz; Esplugas (2000) trabalharam com pH neutro e a mesma concentração de carbendazim que nesta pesquisa (5mg.L<sup>-1</sup>), contudo também reportaram estabilidade do carbendazim frente ao processo de fotólise UV, com tempo de reação de aproximadamente 300 minutos em pH 7,0. O reator utilizado pelos autores consistia em uma caixa de formato retangular, a qual era irradiada com a lâmpada posicionada a 22,3cm de distância da superfície da solução. Não é mencionado se a lâmpada

estava contida um tubo de quartzo, conforme esta pesquisa e também a de Mazellier; Leroy e Legube (2002). Dessa maneira, pode-se inferir que a distribuição da radiação na solução de pesticida possa ter sido menos eficiente, levando a um tempo de degradação do composto maior.

No sistema formado por peróxido de hidrogênio e irradiação UV-Vis, denominado por fotoperoxidação Vis, observa-se um aumento na eficiência de remoção do carbendazim (>92% em 40 minutos de reação). Contudo, o consumo de peróxido de hidrogênio (~10%) ao longo da reação foi baixo (Figura 5.3). É importante considerar que a geração de radicais hidroxila em pequena quantidade pela absorção de energia luminosa em comprimentos de onda inferiores a 380nm (LUNAK; SEDLAK, 1992) também são capazes de clivar a molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mesmo que com menor eficiência quântica. Dessa maneira, a pequena quantidade de radicais hidroxila em reação pode ter dado início a um efeito em cadeia, reagindo com as moléculas do carbendazim e dando origem a outras moléculas menos complexas e radicais orgânicos que eventualmente levaram à degradação do composto. Da mesma forma, a reação pode ter sido favorecida pela fotólise direta dos compostos formados, uma vez que a fotoperoxidação Vis pode ter degradado a molécula do CBZ formando compostos intermediários mais instáveis fotoquimicamente.

**FIGURA 5.3** – Resultados de consumo de peróxido de hidrogênio (mg.L<sup>-1</sup>) ao longo de 60 minutos das reações de degradação do carbendazim, Fenton e processos irradiados (UV e Vis) de foto-Fenton e fotoperoxidação em escala de bancada. 5mg.L<sup>-1</sup> carbendazim; 100mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>



O sistema fotoperoxidação UV apresentou elevada remoção do carbendazim com uma velocidade de reação maior que os sistemas avaliados anteriormente, porém não mais rápido que os sistemas do tipo foto-Fenton (Figura 5.1). O consumo de peróxido de hidrogênio também foi elevado, porém mais lento que o das reações de foto-Fenton e maior que da reação Fenton (FIGURA 5.3). Mazellier; Leroy e Legube (2002) também obtiveram uma elevada eficiência para o sistema fotoperoxidação com luz UV, ressaltando a formação e transformação de intermediários durante a irradiação da solução ao observar a redução da absorvância ao longo do tempo no  $\lambda = 285\text{nm}$  enquanto ocorreu um aumento inicial na absorvância do  $\lambda = 254\text{nm}$ , com redução ao final da reação. Considerando que muitas substâncias com cadeias aromáticas absorvem no comprimento de onda de 254nm, é levantada a possível formação de intermediários que são rapidamente degradados antes do final da reação.

Por fim, os três processos que apresentaram uma degradação do carbendazim em menos de 1 minuto de reação, foram Fenton, foto-Fenton Vis e foto-Fenton UV (Figura 5.1). Apesar da elevada quantidade de peróxido de hidrogênio residual na reação Fenton, o excesso desse reagente não afetou a eficiência final da reação (Figura 5.3). Tal fato é interessante ao se pensar no escalonamento dessa tecnologia para tratamento de efluentes reais, uma vez que na operação de fotorreatores solares de maneira contínua pode-se intercalar o funcionamento da reação de foto-Fenton solar com a reação Fenton nos momentos com baixa radiação (tempo nublado) ou na ausência da radiação solar (a noite), conforme sugerido por Carra *et al.* (2015), apesar da necessidade de otimização do peróxido de hidrogênio que está em excesso, e dos inconvenientes desse processo como a formação de lodo químico.

Com 20 minutos de reação ambos os processos de foto-Fenton atingiram uma estabilização no consumo de peróxido de hidrogênio (em torno de 80%), sendo no caso do sistema foto-Fenton UV um consumo praticamente completo do reagente ao final da reação. Pode-se concluir que os reagentes estavam em uma quantidade acima do suficiente para degradar a quantidade de pesticida em reação, ou seja, as condições podem ser otimizadas buscando a minimização de custo dos sistemas.

Os resultados de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) obtidos tanto na Etapa 1 deste trabalho, bem como nas etapas que serão apresentadas em seguida, não foram satisfatórios, apresentando problemas que impediram o cálculo do percentual de mineralização da solução

ao final das reações de bancada, ou ao longo do tempo, no caso das próximas etapas. Possivelmente, houve contaminação apesar dos cuidados na preparação e armazenamento das amostras nos *vials* para análise de carbono orgânico.

### **5.1.1 Avaliação da toxicidade aguda e identificação preliminar de subprodutos de degradação**

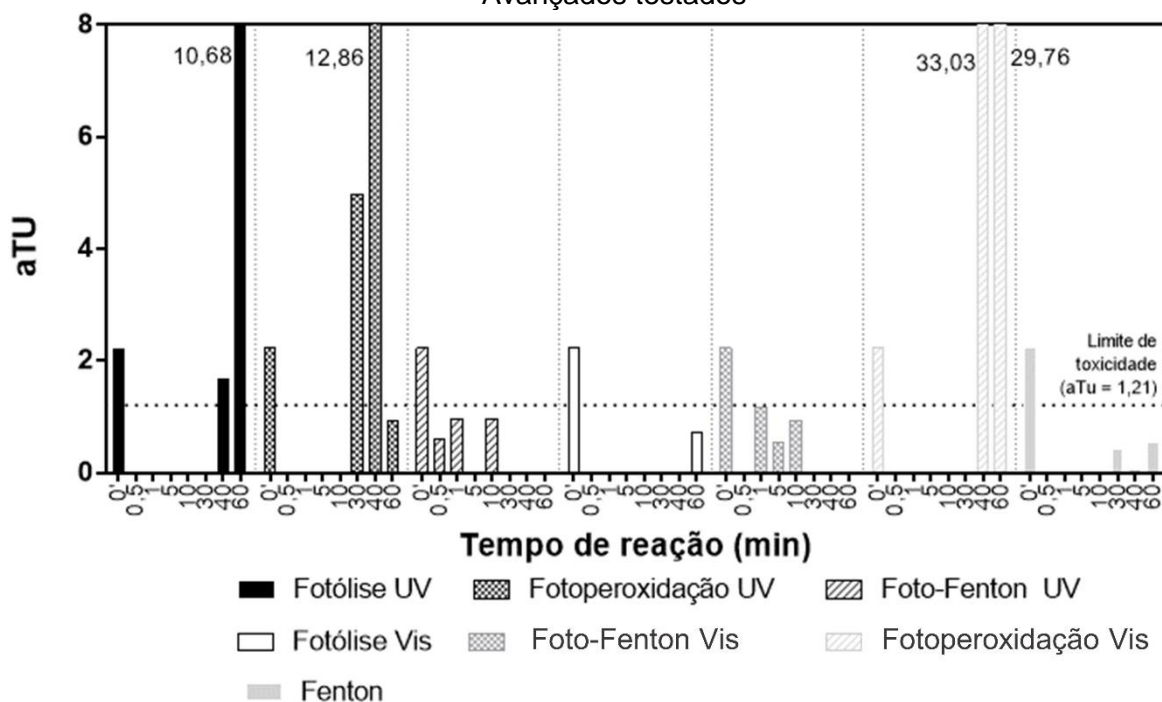
Com relação à avaliação da toxicidade aguda para os ensaios de bancada, foram selecionadas amostras dos tempos nos quais houve a maior remoção do carbendazim para cada ensaio. Dessa maneira, nos ensaios de foto-Fenton foram selecionadas amostras até 10 minutos de reação e, nos demais, 60 minutos de reação (Figura 5.4).

Todos os tratamentos apresentaram redução da toxicidade aguda ao longo do tempo, com exceção dos ensaios de fotólise UV e fotoperoxidação Vis. Nesses processos, em especial na fotoperoxidação Vis, na qual houve pequeno consumo de peróxido de hidrogênio, pode ocorrer um mecanismo de degradação completa do carbendazim com a formação de algum subproduto complexo e que ainda confere toxicidade à amostra. Devido aos problemas com os resultados de COD não é possível inferir acerca da eficiência de mineralização nos ensaios, o que poderia corroborar tal resultado de degradação completa do carbendazim e formação de subprodutos.

Ao longo do tempo de reação de fotoperoxidação UV houve um aumento inicial na toxicidade aguda até 40 minutos de reação, mas ao final ocorreu a redução da toxicidade aguda até a completa remoção do caráter tóxico da solução (Figura 5.4), indicando a formação de intermediários mais tóxicos e menos estáveis.

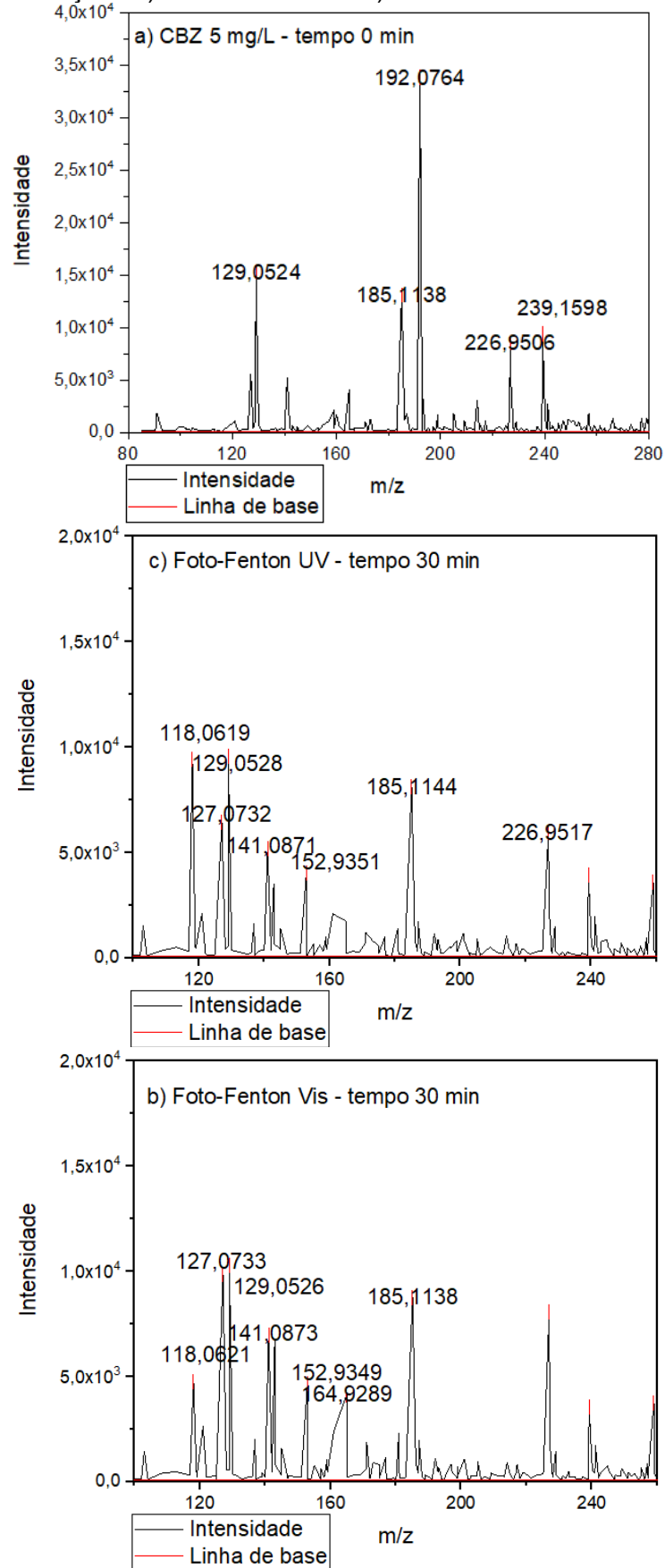
Nos ensaios de foto-Fenton UV e Vis houve a redução da toxicidade aguda da solução de carbendazim com menos de 1 minuto de reação. Os níveis de toxicidade se mantiveram baixos após 10 minutos de reação, não indicando a formação de intermediários tóxicos para aplicação de curtos tempos de reação.

**FIGURA 5.4 – Toxicidade aguda ao longo do tempo dos diferentes Processos Oxidativos Avançados testados**



Testes iniciais durante o desenvolvimento da metodologia de identificação de subprodutos por espectrometria de massas, foi observada a presença de um subproduto monocarbometoxyguanidina ( $[M+H]^+ = 118$ ) no modo positivo (Figura 5.5) após 30 minutos dos ensaios foto-Fenton visível e foto-Fenton UV, que também foi apontado por alguns autores, após ensaios de fotólise UV e UV-Vis (BOUDINA *et al.*, 2003; MAZELLIER; LEROY; LEGUBE, 2002). Um possível caminho de formação desse subproduto, segundo esses autores, seria o ataque radicalar ou biradicalar ao grupo benzimidazole da molécula, gerado uma molécula de benzeno concomitantemente. Destaca-se também através dos espectros de massa que, após as reações de foto-Fenton Vis e foto-Fenton UV houve de fato a degradação do carbendazim, com desaparecimento do sinal do íon observado ( $m/z$ ) do composto ( $[M+H]^+ = 192$ ). Ressalta-se que nessas amostras a intensidade do sinal desse subproduto em água estava baixa, e que para as demais etapas da pesquisa foram concentradas as amostras para melhor avaliar a presença desse produto.

**FIGURA 5.5** – Espectros de massas para a) solução 5mg.L<sup>-1</sup> de carbendazim, amostra após 30 minutos das reações b)foto-Fenton UV e c) foto-Fenton visível. ESI modo positivo



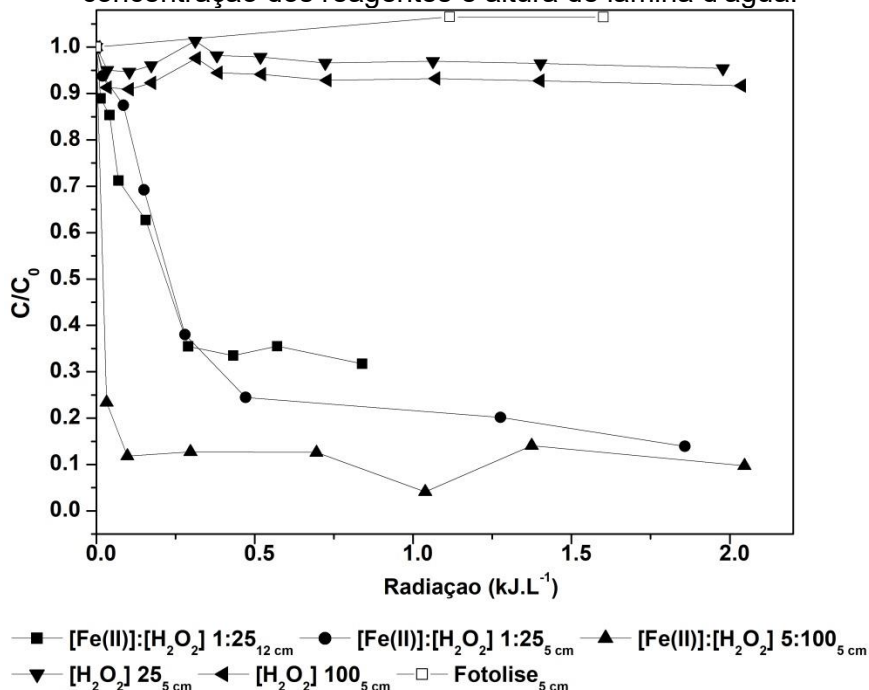
## 5.2 Etapa 2 - Otimização da degradação do carbendazim por foto-Fenton solar no fotorreator semipiloto RPR

### 5.2.1 Ensaios preliminares de degradação do carbendazim no fotorreator solar RPR

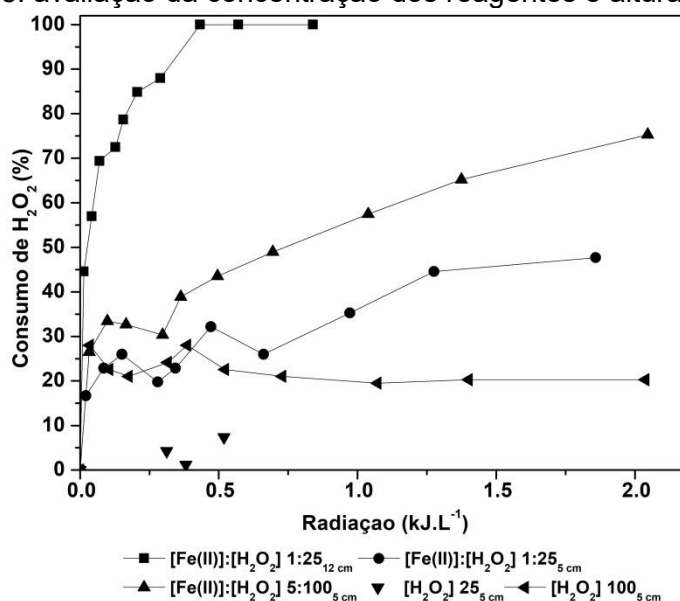
Tendo em vista a rápida degradação do carbendazim pelos sistemas de bancada nas condições testadas, os ensaios preliminares no fotorreator RPR tiveram como ponto de partida o nível máximo das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio dos ensaios anteriores, respectivamente, 5 e 100mg.L<sup>-1</sup>, e concentrações mais reduzidas desses reagentes como nível mínimo, 1 e 25mg.L<sup>-1</sup>.

Na FIGURA 5.6 são ilustrados os resultados dos ensaios de degradação do carbendazim no RPR considerando a remoção da concentração ( $C/C_0$ ) em função da radiação acumulada no reator ao longo do tempo. Observa-se que, com as maiores concentrações iniciais de Fe(II) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [5:100] a remoção do carbendazim foi mais rápida, atingindo o maior valor percentual de remoção do composto de 95,2% (Tabela 5.1). Nota-se que ainda ao final da reação havia peróxido de hidrogênio remanescente no sistema (Figura 5.7) .

**FIGURA 5.6** – Resultados dos testes preliminares de degradação do CBZ no RPR em função da radiação solar acumulada, ao longo de 60 minutos de reação: avaliação da concentração dos reagentes e altura de lâmina d'água.



**FIGURA 5.7** – Resultados de consumo de peróxido de hidrogênio nos testes preliminares de degradação do CBZ no RPR em função da radiação solar acumulada, ao longo de 60 minutos de reação: avaliação da concentração dos reagentes e altura de lâmina d’água.



**TABELA 5.1** – Resultados dos ensaios preliminares: radiação solar e eficiência de remoção de carbendazim e consumo de peróxido de hidrogênio ao final de 60 minutos

Ensaio	Radiação solar mediana (W.m <sup>-2</sup> )	Radiação acumulada kJ.L <sup>-1</sup>	Temperatura mediana (°C)	% Remoção CBZ	% Consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
[Fe(II)]: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 5:100 <sub>5cm</sub>	29,0	2,05	25,0	95,2%	75%
[Fe(II)]: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1:25 <sub>5cm</sub>	26,5	1,86	25,9	86,1%	48%
[Fe(II)]: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1:25 <sub>12cm</sub>	27,8	0,84	25,2	68,3%	>99%
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1:100 <sub>5cm</sub>	29,2	2,04	22,5	8,3%	20%
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] 1:25 <sub>5cm</sub>	29,3	1,98	26,0	4,6%	<1%
Fotólise <sub>5cm</sub>	12,1	1,60	25,1	< 1%	-

Com relação à profundidade, comparando as diferentes alturas de lâminas d’água testadas (5 e 12cm), nas mesmas concentrações dos reagentes (níveis mais baixos de Fe(II) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1:25]), a degradação do carbendazim apresentou velocidade de reação semelhante (Figura 5.6). Contudo, houve um completo consumo de peróxido de hidrogênio na maior altura de lâmina d’água (12cm), o que pode ter limitado a eficiência da reação (Figura 5.7).

Apesar do acúmulo de energia solar irradiada ter sido distinto entre as duas alturas de lâmina d’água para um mesmo tempo de reação (12cm - 0,84kJ.L<sup>-1</sup> e 5cm - 1,86kJ.L<sup>-1</sup>), o fator



limitante da reação nesse caso foi o peróxido de hidrogênio. Dessa forma, as eficiências de remoção atingidas ao final de 1 hora de reação foram distintas, 86% (5cm) e 68% (12cm), para o nível mais baixo de reagentes.

Conforme discutido previamente, de acordo com os recentes trabalhos sobre o RPR na literatura, para baixas concentrações de ferro ( $1 - 5\text{mg.L}^{-1}$ ) há pequena variação nas taxas de consumo de peróxido de hidrogênio e na eficiência de remoção de micropoluentes (CARRA *et al.*, 2014). Já com maiores concentrações de ferro ( $10\text{mg.L}^{-1}$ ) é possível observar uma variação com a profundidade da camada líquida.

Em geral, a eficiência de degradação do carbendazim manteve-se praticamente a mesma após aproximadamente 30 minutos das reações, tempo equivalente a uma radiação solar acumulada, em média, de  $0,5\text{kJ.L}^{-1}$  (Figura 5.6). Ou seja, a partir desse valor de radiação solar os sistemas não apresentaram aumento de eficiência com o aumento da radiação solar. Entretanto, observa-se que o consumo de peróxido de hidrogênio teve incremento ao longo da reação (Figura 5.7), indicando que o sistema ainda não havia se saturado em termos fotoquímicos (absorção de fótons, geração de radicais hidroxila e ciclagem do ferro). Para a verificação dessa hipótese seria necessário acompanhar a especiação dos íons de ferro ao longo da reação, pois uma redução ou estabilização na concentração de determinado íon ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) poderia indicar o término do processo fotoquímico e a saturação da ativação de íons de ferro em solução, conforme levantado por Rivas *et al.* (2015).

Com somente a aplicação de peróxido de hidrogênio no reator RPR e exposição à luz solar não houve remoção considerável do carbendazim, tanto para a baixa concentração de peróxido de hidrogênio ( $25\text{mg.L}^{-1}$ ), quanto para a concentração mais elevada ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) (Figura 5.6). O consumo de peróxido de hidrogênio foi praticamente nulo no ensaio com  $25\text{mg.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, e não ultrapassou 30% no ensaio da concentração de  $100\text{mg.L}^{-1}$ . É necessário destacar que no caso da concentração de  $25\text{mg.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio, o consumo praticamente nulo do reagente impossibilitou a plotagem de todos os pontos do ensaio no respectivo gráfico (Figura 5.7).

Considerando um baixo percentual de radiação UV no espectro solar, de menos de 5% (LITTER; CANDAL; MEICHTRY, 2013), a probabilidade de clivagem das moléculas de peróxido de hidrogênio diretamente pela radiação solar é baixa, sendo maior à medida que se aumenta a concentração de reagente aplicada.

Observa-se ainda que, somente com a irradiação solar não houve degradação do carbendazim (Figura 5.6) após mais de 2 horas de reação, necessárias para atingir um nível de radiação acumulada ( $1,6\text{kJ.L}^{-1}$ ) próximo ao dos demais experimentos, devido a uma menor mediana na intensidade da radiação que chegou ao fotorreator em um dia menos ensolarado (Tabela 5.1). Conforme levantando anteriormente, não era de se esperar uma remoção do carbendazim pelo processo de fotólise natural (IUPAC, 2016).

Não houve variação considerável na temperatura ao longo dos ensaios preliminares, o que é um resultado coerente devido ao tipo de fotorreator empregado, do tipo não concentrador (Tabela 5.1). Os valores de pH também não apresentaram variação aparente ao longo das reações, em especial nos sistemas de foto-Fenton, que se mantiveram próximo ao valor ajustado no início da reação (2,8).

### 5.2.2 Planejamento fatorial dos experimentos no fotorreator solar RPR

Os ensaios do planejamento fatorial foram definidos com níveis mais baixos de concentrações dos reagentes e com tempo de reação de 30 minutos, tendo em vista uma rápida degradação do carbendazim nos ensaios preliminares no fotorreator RPR. Dessa maneira, são apresentadas as condições experimentais e os principais resultados dos ensaios do planejamento fatorial de dois níveis e três fatores em triplicata, com um ponto central na Tabela 5.2 .

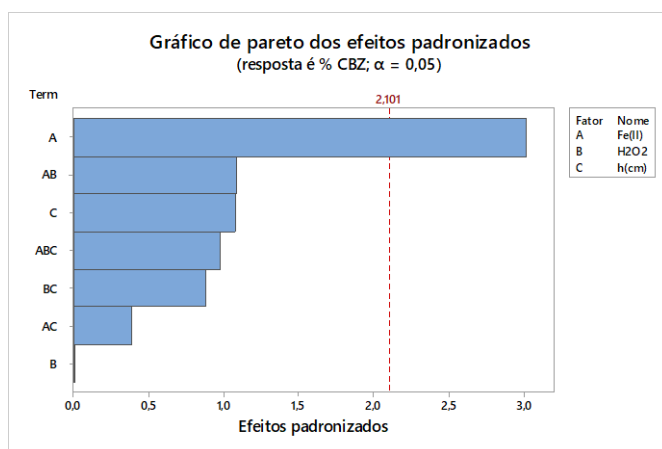
**TABELA 5.2** – Condições experimentais e médias dos resultados do planejamento fatorial  $2^3$  em triplicata

Fatores			Temperatura		Radiação solar		% Remoção	% Consumo
$[\text{Fe}^{2+}]_0$ $\text{mg.L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ $\text{mg.L}^{-1}$	Altura cm	Inicial $^{\circ}\text{C}$	Final $^{\circ}\text{C}$	Mediana $\text{W.m}^{-2}$	Acumulada $\text{kJ.L}^{-1}$	CBZ	$\text{H}_2\text{O}_2$
0,5	12,5	5	25,9	27,2	42,6	1,44	42	57
0,5	37,5	5	28,3	29,6	40,3	1,35	53	67
0,5	12,5	12	28,9	29,9	40,2	0,60	29	72
0,5	37,5	12	29,6	30,9	42,0	0,57	38	69
1	25	8,5	26,8	27,6	43,6	0,86	64	68
1,5	12,5	5	27,4	28,6	39,1	1,28	85	24
1,5	37,5	5	27,2	27,7	28,9	1,03	63	58
1,5	12,5	12	29,0	30,4	32,7	0,51	62	45
1,5	37,5	12	27,0	27,7	40,2	0,60	69	53

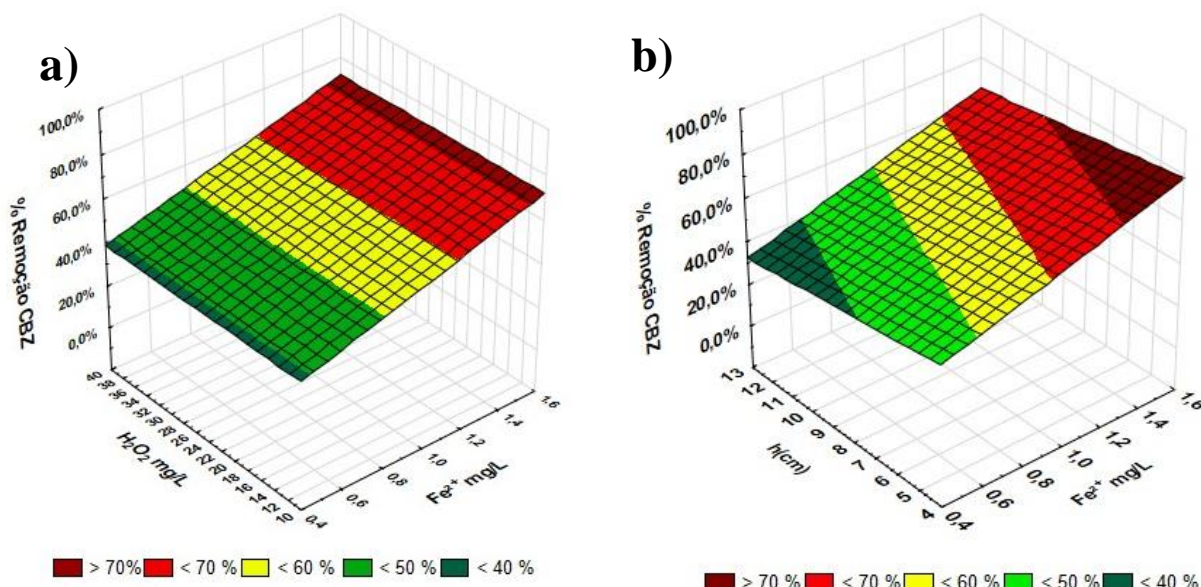
Utilizando os dados experimentais da Tabela 5.2 foram obtidos o gráfico de pareto dos efeitos padronizados (Figura 5.8) e os gráficos de superfície resposta do percentual de remoção do CBZ em função dos fatores avaliados agregados em pares (Figura 5.9).

Dessa maneira, pode ser observado que o único fator de efeito significativo a um nível de significância  $\alpha = 5\%$  na eficiência de remoção de carbendazim no reator RPR foi a concentração inicial de ferro ferroso, enquanto a concentração de peróxido de hidrogênio apresentou o menor valor de efeito padronizado (Figura 5.8).

**FIGURA 5.8** – Gráfico de pareto dos efeitos padronizados dos fatores investigados (concentração de reagentes e altura de lâmina d'água) na remoção de carbendazim



**FIGURA 5.9** – Percentual de remoção de carbendazim após 30 minutos em função das concentrações de (a)  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e altura da lâmina d'água

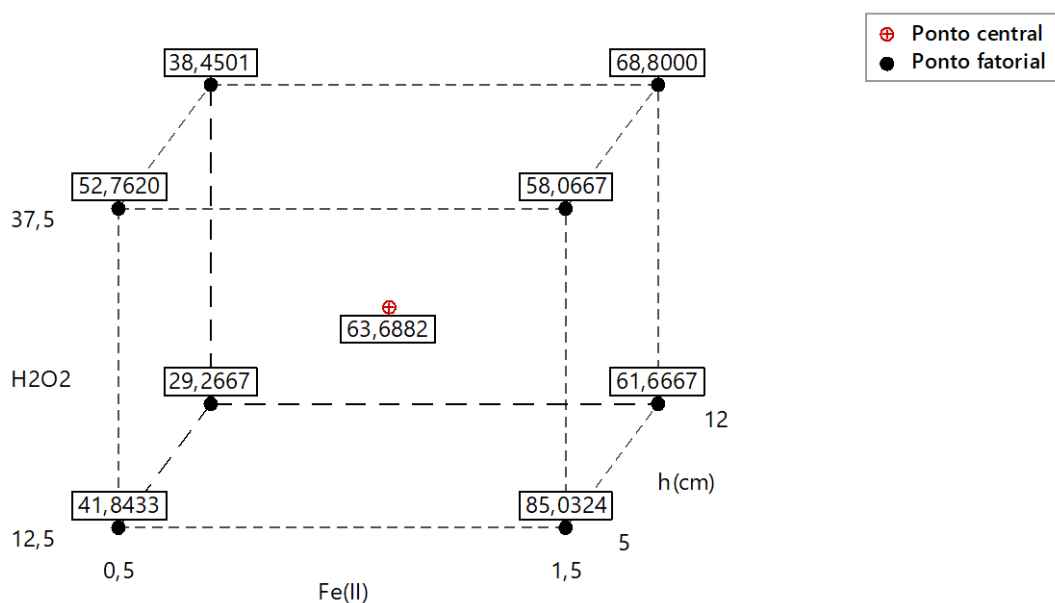


A forte relação linearmente dependente do percentual de remoção do carbendazim em função da concentração de ferro é ainda mais visível através dos gráficos de superfície resposta (Figura 5.9), os quais foram obtidos com o ajuste do tipo linear e não quadrático.

Desconsiderando a altura da lâmina d'água, o percentual de remoção varia muito pouco com a variação da concentração de peróxido de hidrogênio, enquanto uma relação crescente e linear com a concentração de ferro é claramente observada (Figura 5.9.a). Por sua vez, desconsiderando a concentração de peróxido de hidrogênio e avaliando a influência conjunta dos fatores de altura de lâmina d'água e concentração de ferro, observa-se um padrão um pouco distinto, com uma pequena contribuição da profundidade da lâmina d'água (Figura 5.9.b). O grande destaque é, novamente, para a inclinação mais acentuada da superfície resposta em função do eixo da concentração de ferro inicial.

O gráfico da mediana dos percentuais de remoção do carbendazim em função dos três fatores analisados (Figura 5.10) apresenta de maneira completa as eficiências de remoção em todas as condições testadas. Observa-se que a condição experimental que gerou a maior eficiência de remoção do carbendazim em 30 minutos de reação foi de: 1,5mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 12,5mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5cm de altura de lâmina d'água, apresentado 85% de remoção do pesticida (Figura 5.10). Já a configuração menos eficiente do sistema foi aquela com 0,5mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 12,5mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 12cm de altura de lâmina d'água.

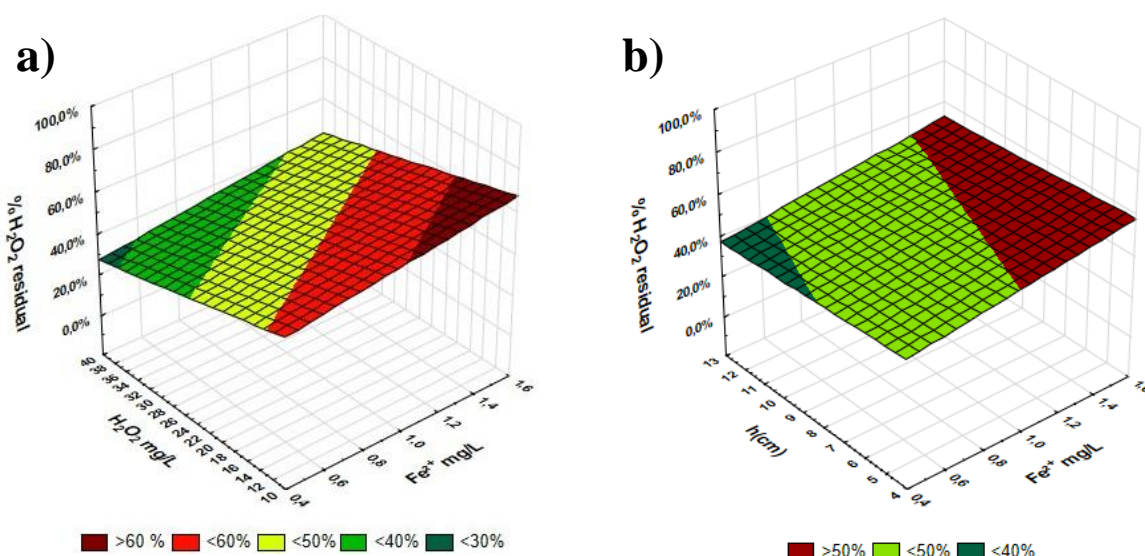
**FIGURA 5.10** – Percentual de remoção (medianas) de carbendazim após 30 minutos em função de Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e altura de lâmina d'água



Essa forte influência da concentração de ferro na eficiência da reação de foto-Fenton pode ser justificada não só em termos da disponibilidade similar de fótons para o mesmo volume de solução no reator (considerando uma mesma altura), mas também associada à uma disponibilidade imediata maior de íons ferro para serem foto ativados nas maiores concentrações de ferro testadas. Consequentemente, nas maiores concentrações de ferro a velocidade inicial da reação será maior, permitindo uma maior eficiência de remoção do carbendazim em um intervalo de tempo menor. Contudo, ressalta-se que, mesmo as condições que apresentam um percentual mais baixo de remoção do CBZ com 30 minutos de reação, eficiências mais elevadas podem ser atingidas se for mantido por um tempo maior de reação. Esse fato ocorre pois, conforme discutido ao longo dos resultados da Etapa 2, ainda não ocorreu uma saturação da foto ativação dos íons ferrosos em solução desses sistemas.

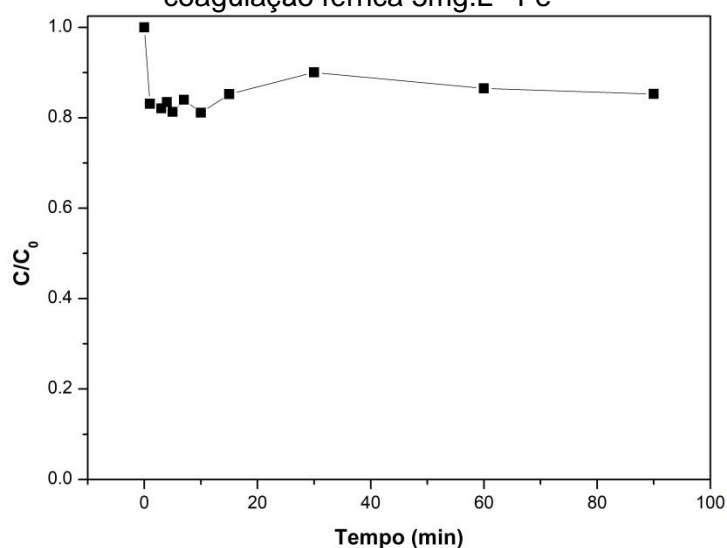
Outra variável que nos ajuda a elucidar essa questão é o consumo do peróxido de hidrogênio nos ensaios do planejamento fatorial, que variou muito pouco em função da altura da lâmina d'água (Figura 5.11b), mas apresentou um pouco mais de variação em termos das concentrações iniciais dos reagentes ferro e peróxido de hidrogênio (Figura 5.11a e Figura 5.11b). Novamente, a concentração inicial de ferro foi o fator responsável por uma maior modificação na variável resposta, neste caso o consumo de peróxido de hidrogênio. Como os percentuais médios de consumo do peróxido de hidrogênio não ultrapassaram muito acima de 60%, pode-se inferir e reforçar a hipótese de que com um maior tempo de reação as demais condições experimentais poderiam atingir maiores eficiências de remoção de carbendazim.

**FIGURA 5.11** – Percentual de consumo de  $H_2O_2$  após 30 minutos em função das concentrações de (a)  $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  e (b) concentração de  $Fe^{2+}$  e altura da lâmina d'água



Tendo em vista o resultado de forte influência da concentração de ferro na eficiência de remoção do carbendazim, conforme levantado na etapa anterior, foi realizado um experimento controle a fim de avaliar a influência da coagulação férrica utilizando  $5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$  e  $\text{pH} = 2,8$  (com posterior neutralização do pH conforme metodologia) na ausência de radiação no fotorreator RPR (Figura 5.12). Os resultados obtidos demonstram que não houve remoção relevante do carbendazim através do processo de coagulação com 90 minutos de reação, mas somente uma possível coagulação do carbendazim com  $\text{Fe}^{2+}$  formado no sistema (15%).

**FIGURA 5.12** – Resultados de remoção de CBZ ao longo de 90 minutos do teste de coagulação férrica  $5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$



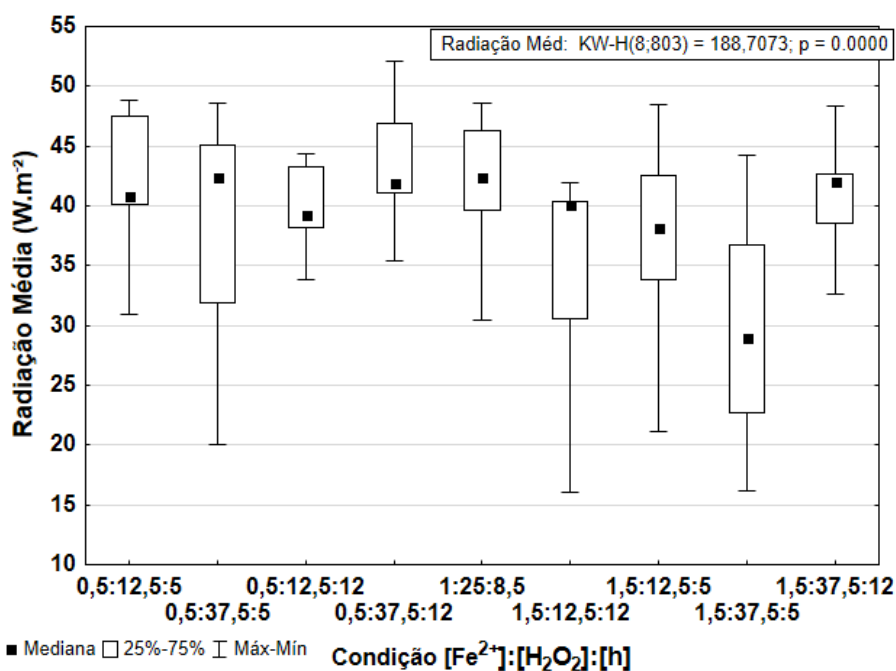
Foram realizadas análises de *Kruskal-Wallis* (Figura 5.13) e teste de comparações múltiplas (Figura 5.14) a um nível de significância ( $\alpha = 5\%$ ) para comparar a radiação solar incidente nas triplicatas das 9 condições experimentais avaliadas no planejamento fatorial, com o objetivo de verificar possíveis diferenças entre as condições testadas.

Os valores das medianas dos dados de radiação solar média incidente dos experimentos (Figura 5.13) se mantiveram, em geral, acima dos  $30\text{W.m}^{-2}$ , valor este indicado como ideal para a promoção das reações fotocatalíticas (MALATO *et al.*, 2009).

Na condição de  $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+} : 37,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 : 5\text{cm}$ , o valor da mediana dos dados de radiação solar média incidente ficou um pouco abaixo de  $30\text{W.m}^{-2}$ . Tal fato pode ter contribuído para uma menor eficiência mediana de remoção de carbendazim nessa condição (58%). Com uma menor radiação incidente há uma redução na eficiência de geração de radicais hidroxila e, associada a uma maior concentração inicial de peróxido de hidrogênio,

que contribui para o efeito sequestrante de radicais formados, pode ter ocasionado um menor consumo de peróxido de hidrogênio nos ensaios dessa condição. Dessa maneira, essa condição apresentou uma eficiência de remoção de carbendazim (58%) bastante distinta do melhor resultado do planejamento fatorial (85%), da qual difere somente na concentração inicial de peróxido de hidrogênio, além da radiação incidente.

**FIGURA 5.13** – Gráficos *Box-Whisker* e resultados do teste de *Kruskal-Wallis* ( $\alpha = 5\%$ ) da radiação média incidente nas condições experimentais do planejamento fatorial



O teste de *Kruskal-Wallis* indicou diferença significativa entre as medianas dos dados de radiação solar incidente. Dessa maneira, foi efetuado um teste de comparações múltiplas para avaliação em detalhes da diferença detectada pelo teste anterior (Figura 5.14).

De maneira geral, as condições experimentais que apresentaram os menores valores medianos de eficiência de remoção do carbendazim (Figura 5.10) - 0,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> : 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5cm = **41%**; 0,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> : 37,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5cm = **52%** e 0,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> : 37,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 12cm = **38%** - apresentaram valores medianos de radiação solar média incidente significativamente superior ( $\alpha = 5\%$ ) aos valores de outras condições com melhor eficiência de remoção (Figura 5.13 e Figura 5.14), indicando que não necessariamente uma menor radiação incidente afeta negativamente a remoção do carbendazim.

De maneira semelhante, a condição que apresentou o pior resultado do planejamento fatorial em termos de remoção de CBZ ( $0,5\text{mg.L}^{-1}\text{ Fe}^{2+} : 12,5\text{mg.L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2 : 12\text{cm} = 29\%$ ), apresentou uma mediana de radiação solar incidente significativamente distinta a somente duas outras condições. Essa condição apresentou mediana de radiação solar incidente significativamente superior à condição de menor radiação incidente dentre todas as testadas ( $1,5\text{mg.L}^{-1}\text{ Fe}^{2+} : 37,5\text{mg.L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2 : 5\text{cm} = 58\%$ ), enquanto em comparação à condição  $0,5\text{mg.L}^{-1}\text{ Fe}^{2+} : 37,5\text{mg.L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2 : 12\text{cm}$ , que apresentou 50% de remoção de CBZ, e mediana de radiação solar incidente significativamente inferior. Portanto, não se pode afirmar que necessariamente uma elevada ou baixa intensidade de radiação solar, na pior condição do planejamento fatorial, foi a causa da baixa eficiência de remoção de CBZ (29%).

**FIGURA 5.14** – Resultados do teste de comparações múltiplas ( $\alpha = 5\%$ ) da radiação solar média incidente nas condições experimentais do planejamento fatorial

<b>0,5:12,5:5</b>	<b>0,5:37,5:5</b>	<b>0,5:12,5:12</b>	<b>0,5:37,5:12</b>	<b>1:25:8,5</b>	<b>1,5:12,5:12</b>	<b>1,5:12,5:5</b>	<b>1,5:37,5:5</b>	<b>1,5:37,5:12</b>	[Fe <sup>2+</sup> ]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:h
	=	=	=	=	↓	↓	↓	=	<i>0,5:12,5:5</i>
=		=	=	=	↓	↓	↓	=	<i>0,5:37,5:5</i>
=	=		↑	=	=	=	↓	=	<i>0,5:12,5:12</i>
=	=	↓		=	↓	↓	↓	=	<i>0,5:37,5:12</i>
=	=	=	=		↓	↓	↓	=	<i>1:25:8,5</i>
↑	↑	=	↑	↑		=	↓	↑	<i>1,5:12,5:12</i>
↑	↑	=	↑	↑	=		↓	↑	<i>1,5:12,5:5</i>
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑		↑	<i>1,5:37,5:5</i>
=	=	=	=	=	↓	↓	↓		<i>1,5:37,5:12</i>

= Grupo em negrito (acima) não se difere significativamente do grupo em itálico (à direita)

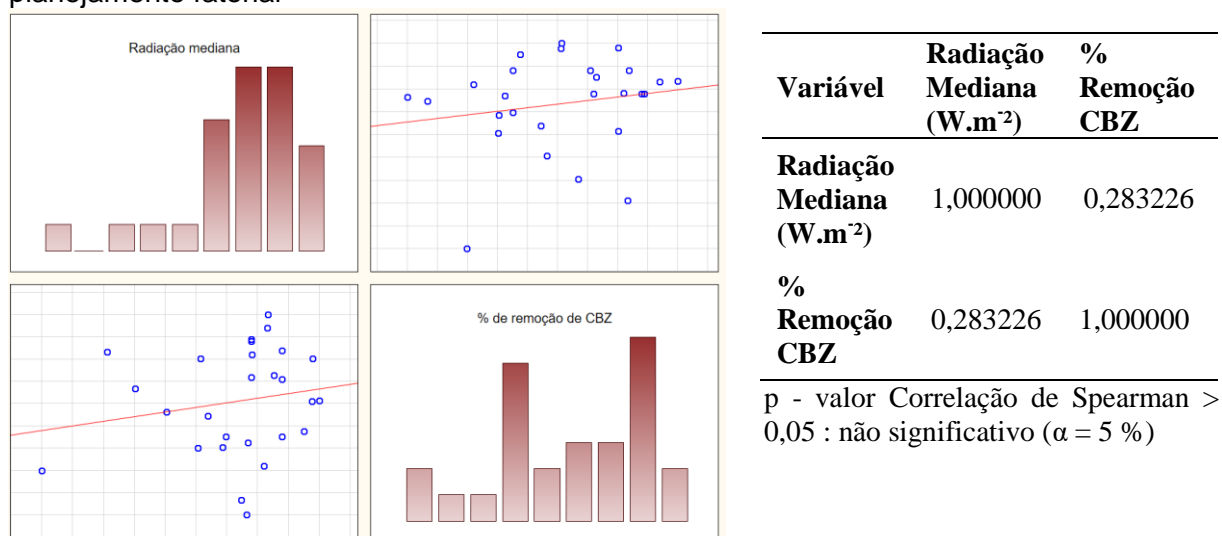
↑ Grupo em negrito (acima) significativamente maior que o grupo em itálico (coluna à direita)

↓ Grupo em negrito (acima) significativamente menor que o grupo em itálico (coluna à direita)

Aplicando um teste não-paramétrico de correlação de *Spearman* entre os resultados de eficiência de remoção de carbendazim e os respectivos valores de radiação mediana dos ensaios realizados é possível observar que não há uma correlação linear entre a remoção de carbendazim e a radiação mediana incidida no reator durante a reação (Figura 5.15) a um nível de significância  $\alpha$  de 5%. Pode-se concluir, portanto, que apesar de ocorrerem diferenças na radiação incidente entre os experimentos do planejamento fatorial, não é possível estabelecer uma relação direta ou indireta entre a eficiência da remoção do agrotóxico e a radiação incidida ao longo da reação.

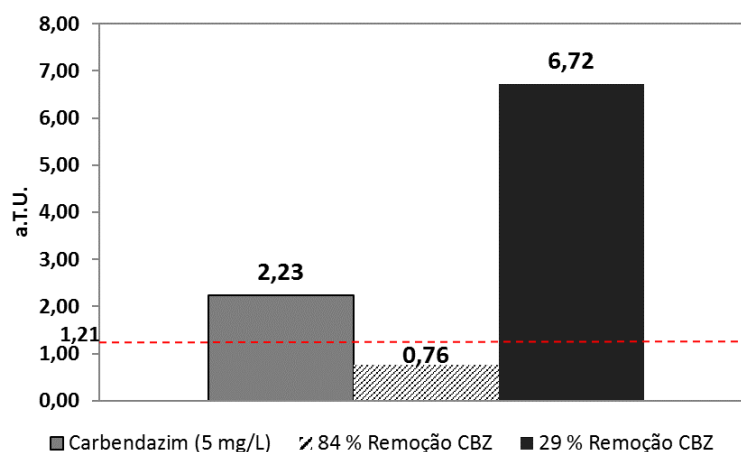


**FIGURA 5.15** – Resultados do teste de correlação de Serman ( $\alpha = 5\%$ ) entre a eficiência de remoção de carbendazim e da radiação solar mediana incidente nos experimentos do planejamento fatorial



Para os ensaios na melhor condição (1,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> : 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5cm) e na pior condição (0,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> : 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 12cm) do planejamento fatorial, que apresentaram médias de eficiências de remoção de carbendazim de, respectivamente, 85% e 29%, foi avaliada a toxicidade aguda em duplicata (Figura 5.16). Houve redução da toxicidade aguda do carbendazim na melhor condição do planejamento, em contrapartida houve grande aumento na toxicidade após o tratamento na pior condição, indicando uma possível formação de subprodutos mais tóxicos com a degradação parcial do composto em 30 minutos de reação, além de um possível efeito sinérgico do agrotóxico remanescente em solução com os subprodutos formados, acarretando em uma maior toxicidade à solução.

**FIGURA 5.16** – Resultados de toxicidade aguda com a *Aliivibrio fischeri* para os ensaios de maior (85%) e menor (29%) eficiência de remoção de carbendazim no planejamento fatorial

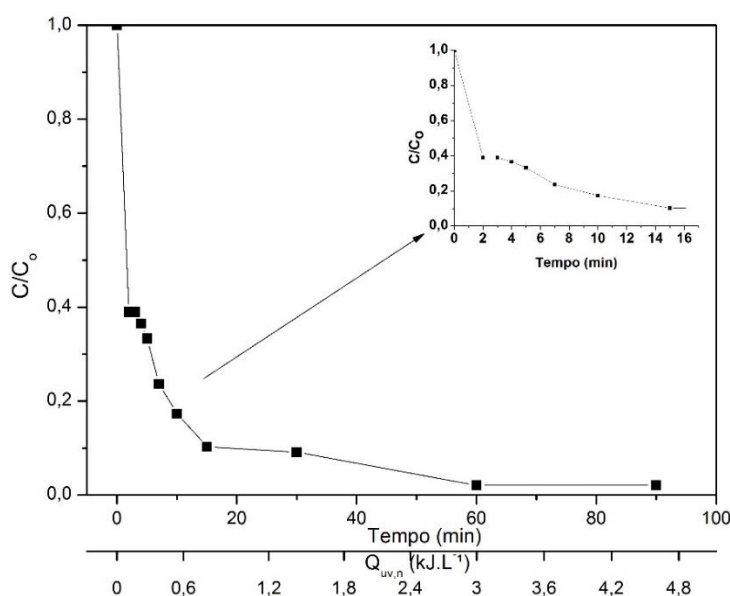


### 5.3 Etapa 3 - Avaliação da toxicidade e dos subprodutos de degradação do carbendazim na condição otimizada do foto-Fenton solar no RPR

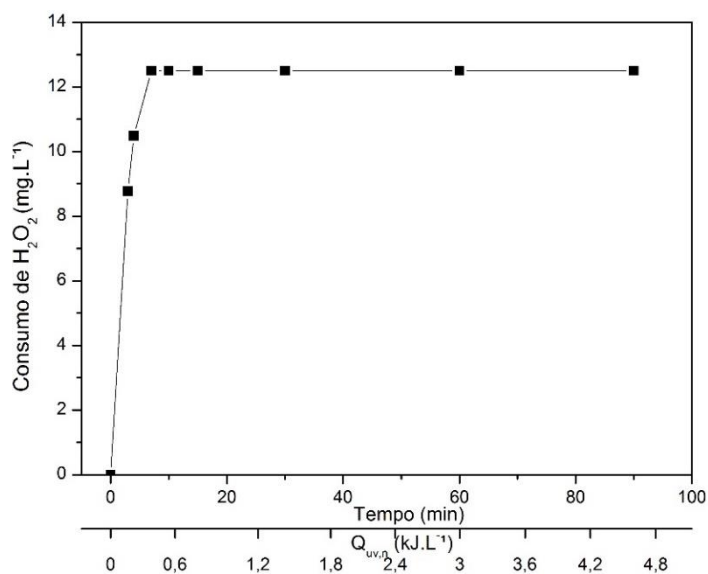
Para a condição mais eficiente ( $1,5\text{mg.L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$  :  $12,5\text{mg.L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$  :  $5\text{cm}$ ) obtida nos ensaios do planejamento fatorial foi realizado um ensaio cinético com coleta de amostras ao longo de 90 minutos de reação. Nos dois primeiros minutos de reação (Figura 5.17) ocorreu a remoção de aproximadamente 60% da concentração inicial do carbendazim. Entre 2 a 15 minutos o processo de remoção ocorre mais lentamente, atingindo mais de 90% de remoção do carbendazim.

Uma divisão em duas etapas da reação de foto-Fenton está de acordo com o proposto por Rivas *et al.* (2015): uma etapa inicial predominantemente de reação Fenton, com rápida oxidação do composto alvo devido à elevada geração de radicais hidroxila, com consequente consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 5.18) e oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  seguida por uma etapa de foto-Fenton, com redução fotoquímica do  $\text{Fe}^{3+}$  (em sua forma fotoativa predominante,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ) a  $\text{Fe}^{2+}$ , gerando novos radicais hidroxila e dando continuidade à reação de forma mais lenta. Praticamente toda a concentração inicial de peróxido de hidrogênio é consumida nos primeiros 7 minutos de reação (Figura 5.18), não sendo possível detectar avaliar as velocidades de consumo desse reagente nas duas distintas etapas de degradação do carbendazim discutidas anteriormente.

**FIGURA 5.17** – Resultados de remoção de carbendazim ao longo do teste de foto-Fenton solar na condição otimizada ( $1,5\text{mg.L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$  :  $12,5\text{mg.L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$  :  $5\text{cm}$ ) no fotorreator RPR, em função da radiação solar acumulada

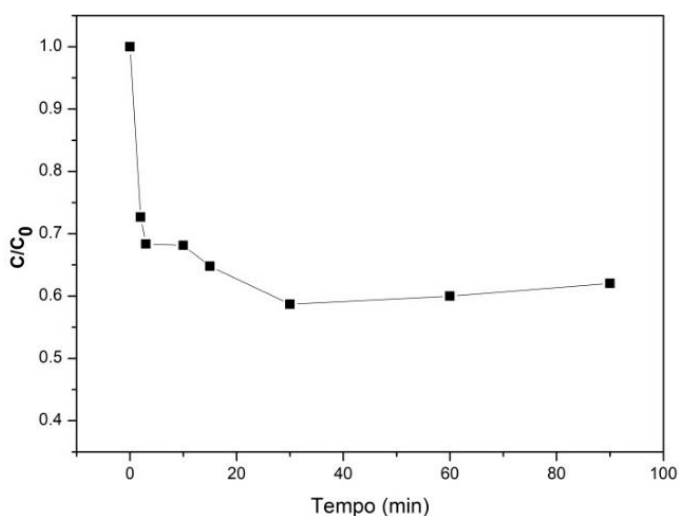


**FIGURA 5.18** – Resultados de consumo de peróxido de hidrogênio ao longo do teste de foto-Fenton solar na condição otimizada ( $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$  :  $12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  :  $5\text{cm}$ ) no fotorreator RPR, em função da radiação solar acumulada



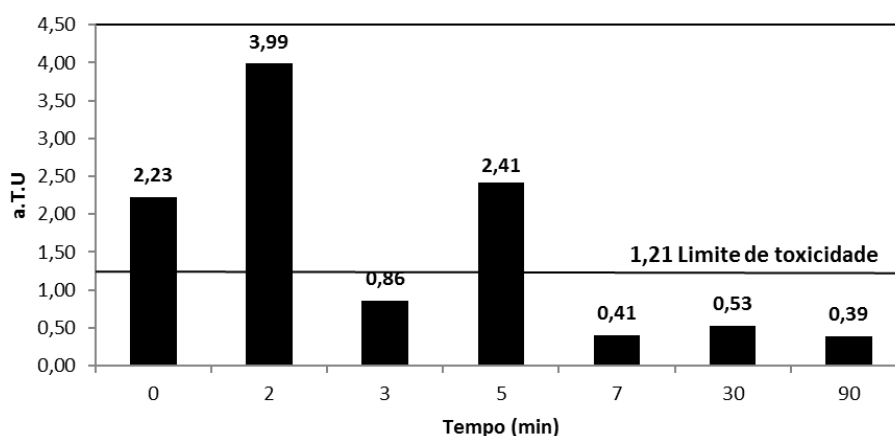
O ensaio controle da reação de Fenton no escuro (Figura 5.19) reforça a hipótese de duas etapas na reação de foto-Fenton, com a reação de Fenton sendo responsável por 30 a 35% da eficiência de degradação do carbendazim nos primeiros 10 minutos de reação. Ressalta-se que somente a reação de Fenton, mesmo após 90 minutos de reação, não atingiu a completa remoção do carbendazim.

**FIGURA 5.19** – Resultados de remoção de carbendazim ao longo do teste controle de Fenton (sem irradiação) na condição otimizada ( $1,5\text{mg.L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$  :  $12,5\text{mg.L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$  :  $5\text{cm}$ ) no fotorreator RPR, em função do tempo



Ao longo da reação foi analisada a toxicidade aguda de amostras em diferentes tempos de reação (Figura 5.20), sendo possível observar uma elevação temporária da toxicidade em dois momentos, no segundo e quinto minutos de reação, em comparação à toxicidade da solução inicial de carbendazim (tempo 0 minutos). A partir de 7 minutos de reação a toxicidade aguda atinge baixos valores e se mantém baixa em 30 minutos e também até os 90 minutos de monitoramento da reação.

**FIGURA 5.20** – Toxicidade aguda com a *Allivibrio fischeri* ao longo do tempo de reação de foto-Fenton ( $1,5\text{mg.L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$  :  $12,5\text{mg.L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$  : 5cm) solar no fotorreator RPR



Com relação à remoção da toxicidade de carbendazim, foram encontrados dois trabalhos que utilizaram bioensaios com *Daphnia magna* (BOJANOWSKA-CZAJKA *et al.*, 2011; JORNET *et al.*, 2013) e um trabalho com o organismo *Fusarium oxysporum* (SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008).

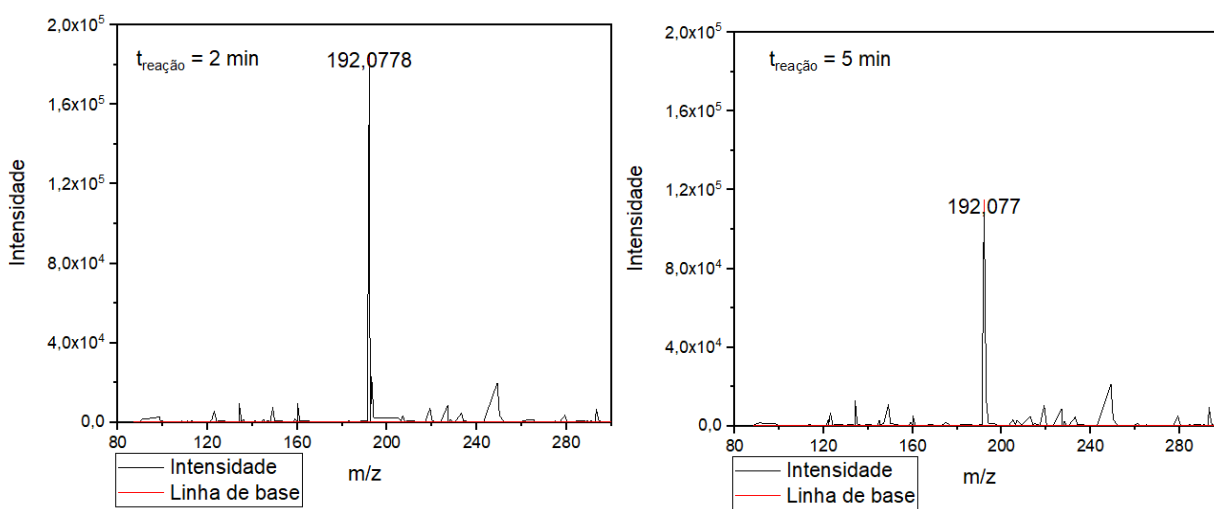
A toxicidade após 48 horas de tratamento com fotosensibilização de cetonas utilizando fotólise por *laser flash* foi reduzida de 100% de imobilização dos organismos para 60% de imobilização no trabalho de Jorget *et al.* (2013). Por sua vez, utilizando a radiação gama para tratamento de soluções de  $100\mu\text{mol.L}^{-1}$  de carbendazim houve um comportamento similar ao identificado neste estudo, com o aumento inicial e temporário da toxicidade com pequenas doses de radiação, devido à formação de subprodutos transientes e mais tóxicos, que são degradados posteriormente com maiores dose de radiação (BOJANOWSKA-CZAJKA *et al.*, 2011).

A remoção da toxicidade indicada pelo crescimento de micélios do fungo *Fusarium oxysporum* no tratamento por fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  seguiu um comportamento paralelo ao da

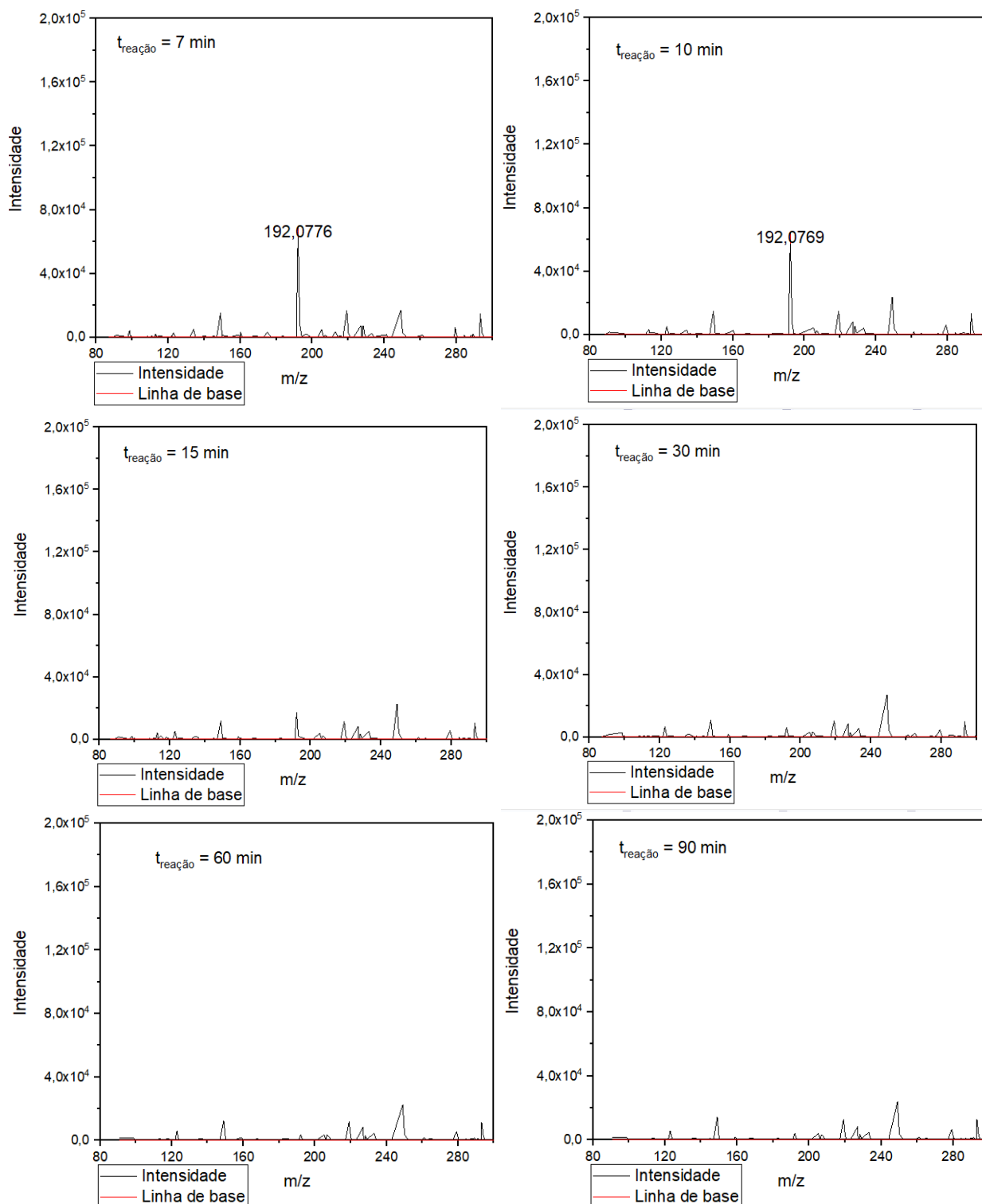
degradação do carbendazim, sendo ambos removidos quase completamente aos 75 minutos de reação (SAIEN; KHEZRIANJOO, 2008). Contudo, a redução da toxicidade foi mais lenta nos primeiros minutos da reação, o que é apontado pelos autores como uma evidência de formação de intermediários mais tóxicos inicialmente, que são degradados posteriormente.

Os espectros de massas (Figura 5.21) médios obtidos para os cromatogramas dos íons totais ao longo da reação de foto-Fenton solar indicam que o carbendazim foi removido completamente entre 10 e 15 minutos de reação, confirmando os resultados obtidos anteriormente. Não foi possível a identificação de intermediários após a concentração das amostras por extração em fase sólida, sendo levantada duas hipóteses. A primeira seria que a reação de foto-Fenton ocorreu de forma muito intensa, rapidamente degradando a molécula do carbendazim e, sem seguida, dos intermediários formados, dificultado a identificação dos mesmos. A segunda hipótese se relaciona à eficiência de recuperação dos intermediários no processo de extração utilizado.

**FIGURA 5.21** – Espectros de massa ao longo do tempo de reação de foto-Fenton ( $1,5\text{mg.L}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$  :  $12,5\text{mg.L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $5\text{cm}$ ) solar no fotorreator RPR. Espectros médios dos cromatogramas de íons totais, ESI modo positivo



**FIGURA 5.21**– Espectros de massa ao longo do tempo de reação de foto-Fenton ( $1,5\text{mg.L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$  :  $12,5\text{mg.L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$  :  $5\text{cm}$ ) solar no fotorreator RPR. Espectros médio dos cromatogramas de íons totais, ESI modo positivo (CONT.)



#### 5.4 Etapa 4 - Comparação simplificada de custos dos tratamentos por diferentes Processos Oxidativos Avançados na degradação do carbendazim

Na Tabela 5.3 são apresentadas as concentrações de reagentes, valores de pH ajustado e o tempo para máxima remoção do carbendazim em cada processo avaliado. Nos processos de foto-Fenton e Fenton foi considerado para cálculo da quantidade de ácido sulfúrico um ajuste do pH inicial de 6,9 para 2,8. Já no cálculo da quantidade de hidróxido de sódio, foi considerado o acréscimo de uma quantidade equivalente ao necessário para neutralizar o ácido adicionado e retornar o valor de pH final para próximo ao inicial (6,9).

**TABELA 5.3** – Condições experimentais utilizadas no cálculo de custo simplificado de diferentes POA

Processo	[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> mg.L <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> mg.L <sup>-1</sup>	pH inicial/final	pH ajuste	de	Tempo de reação (h) <sup>2</sup>
Foto-Fenton UV	5	100	6,9	2,8		0,08
Foto-Fenton Vis	5	100	6,9	2,8		0,08
Fenton	5	100	6,9	2,8		0,08
Fotoperoxidação UV		100	6,9	-		0,67
Fotoperoxidação Vis		100	6,9	-		1,00
Fotólise UV			6,9	-		1,00
Foto-Fenton solar [5]:[100] <sup>1</sup>	5	100	6,9	2,8		0,08
Foto-Fenton solar [1]: [25]	1	25	6,9	2,8		0,17
Foto-Fenton solar [1,5]:[12,5]	1,5	12,5	6,9	2,8		0,17

<sup>1</sup> [mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>]:[ mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] . <sup>2</sup> Tempo para atingir máxima remoção do carbendazim.

Dessa maneira, são apresentados os resultados de quantidades e custos de reagentes, normalizados para 1 m<sup>3</sup> de solução contaminada, para todos os POA avaliados (Tabela 5.4). Os processos irradiados artificialmente e que apresentaram maior eficiência de remoção do carbendazim em um tempo mais longo de reação (fotoperoxidação UV, fotoperoxidação Vis e fotólise UV) resultaram nos maiores custos de operação. Contudo, no caso dos sistemas fotólise UV e fotoperoxidação Vis, a toxicidade aguda ao final de 60 minutos de reação ainda apresentava valores considerados tóxicos (a.T.u > 1,21). Esses sistemas, portanto, apesar de apresentaram uma reduzida demanda de reagentes (não há ajuste de pH ou adição de sulfato ferroso), apresentam grande consumo de energia elétrica por parte de longos períodos de irradiação artificial e produziram intermediários tóxicos ao final das reações conforme levantado na Etapa 1 (Figura 5.4).

**TABELA 5.4 – Aspectos preliminares de custo (R\$/m<sup>3</sup>) em função da quantidade de reagentes (Kg.m<sup>-3</sup>) e energia elétrica (kWh) utilizados em diferentes POA**

Processo		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Energia elétrica	Custo Total (R\$/m <sup>3</sup> )
Foto-Fenton UV	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,286	0,025	0,160	0,060	0,007	4,09
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,970	0,030	0,290	0,160	2,640	
Foto-Fenton Vis	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,286	0,025	0,160	0,060	0,007	4,09
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,972	0,031	0,288	0,156	2,640	
Fenton	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,286	0,025	0,160	0,060	-	1,45
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,972	0,031	0,288	0,156	-	
Fotoperoxidação UV	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,286	-	-	-	0,053	22,11
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,972	-	-	-	21,142	
Fotoperoxidação Vis	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,286	-	-	-	0,053	32,69
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,972	-	-	-	31,714	
Fotólise UV	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	-	-	-	-	0,080	31,71
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	-	-	-	-	31,714	
Foto-Fenton solar [5]:[100] <sup>1</sup>	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,286	0,025	0,160	0,060	-	1,45
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,972	0,031	0,288	0,156	-	
Foto-Fenton solar [1]: [25]	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,071	0,005	0,160	0,060	-	0,69
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,243	0,006	0,288	0,156	-	
Foto-Fenton solar [1,5]:[12,5]	Kg.m <sup>-3</sup> / kWh	0,036	0,007	0,160	0,060	-	0,57
	Custo (R\$.m <sup>-3</sup> )	0,121	0,009	0,288	0,156	-	

<sup>1</sup> [mg.L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>]:[ mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] .

Os sistemas de foto-Fenton irradiados artificialmente por lâmpadas UV e UV-Vis apresentaram custos relativamente baixos, pois a demanda por energia elétrica foi reduzida ao utilizar menores tempos de reação, uma vez que os sistemas foram capazes de degradar o carbendazim com menos de 1 minuto de reação.

Com a eficiente remoção do composto em pouco tempo, bem como a redução da toxicidade aguda a níveis não-tóxicos, esses sistemas seriam adequados para o tratamento em escala real. Contudo, ao compará-los aos sistemas Fenton e foto-Fenton solar, verifica-se uma otimização considerável dos custos praticados, atingindo um valor mínimo de 0,57R\$.m<sup>-3</sup> obtido para o foto-Fenton solar da condição mais eficiente do planejamento fatorial (1,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> : 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5cm).



## 6 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho é avaliar a degradação do fungicida carbendazim em água pelo processo oxidativo avançado de foto-Fenton em um fotorreator solar do tipo *Raceway Pond Reactor*, um reator de menor custo e simplicidade operacional.

Com os resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que a degradação do fungicida carbendazim em água, pelo processo foto-Fenton solar no fotorreator RPR foi rápida (> 86% em menos de 10 minutos de reação). Tal resultado foi alcançado com concentrações distintas de ferro (1 e 5mg.L<sup>-1</sup>) e de peróxido de hidrogênio (25 e 100mg.L<sup>-1</sup>). Para a baixa concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio a velocidade inicial da reação de foto-Fenton solar foi similar para as duas diferentes alturas de lâmina d'água do reator RPR (5cm e 12cm), confirmando que para baixas concentrações de ferro a velocidade é pouco afetada pela radiação acumulada. O maior consumo de peróxido de hidrogênio na altura de 12cm fez com que a reação finalizasse antecipadamente, atingindo uma eficiência (86%) um pouco distinta daquela referente à altura de 5 cm (> 93%).

Com os resultados obtidos nos ensaios do planejamento fatorial, é possível concluir que a concentração de ferro inicial foi o único fator de efeito significativo a um nível de significância  $\alpha = 5\%$  na eficiência de remoção de carbendazim no reator RPR, sendo a eficiência diretamente proporcional à concentração inicial de ferro. A condição ótima de operação do reator obtida através do planejamento fatorial foi de 1,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>, 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5cm de altura de lâmina d'água, a qual reduziu a toxicidade aguda a níveis não tóxicos em 30 minutos de reação. Por sua vez, a condição 0,5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> : 12,5mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 12cm, que proporcionou a menor eficiência média de remoção do carbendazim (29%) elevou a toxicidade aguda para um nível acima da solução inicial do carbendazim, indicando que possíveis intermediários aos 30 minutos de reação possam ter sido formados. Os resultados do planejamento fatorial indicam que, mesmo nas condições experimentais nas quais a eficiência de degradação do carbendazim foi baixa, a concentração remanescente de peróxido de hidrogênio em 30 minutos de reação foi considerável e a eficiência pode ser melhorada permitindo maiores tempos de reação.

O ensaio de coagulação em pH ácido não apresentou remoção considerável do carbendazim, confirmando que o efeito da concentração de ferro na remoção do composto não está

relacionada a esse processo. O ensaio de Fenton confirma o mecanismo da reação de foto-Fenton em duas etapas, com degradação do carbendazim inicialmente pelos radicais formados na reação de Fenton, e após esse momento pelos radicais gerados no processo de foto-Fenton.

O ensaio cinético de degradação do carbendazim na condição ótima do planejamento fatorial apresentou eficiência de 60% de remoção do carbendazim com apenas 2 minutos de reação, sendo essa eficiência elevada para > 93% com 15 minutos de reação. Os resultados de toxicidade ao longo do ensaio cinético, por sua vez, aumentaram em dois momentos, indicando a possível formação de intermediários mais tóxicos ao 2 e 5 minutos de reação. Já aos 7 minutos a toxicidade foi reduzida a níveis não tóxicos e manteve-se baixa até 90 minutos de monitoramento.

Os resultados dos processos avaliados em escala de bancada Fenton e foto-Fenton (com irradiação artificial UV e UV-Vis) também foram muito eficientes na degradação do carbendazim (> 93%) e na remoção da toxicidade aguda, com menos de 1 minuto de reação e apresentaram custos aproximados de, respectivamente, 1,45 e 4,09R\$.m<sup>-3</sup>. Foi possível identificar um intermediário da degradação do carbendazim pelos processos de foto-Fenton UV e UV-Vis, também identificado em outros estudos, a monocarbometoxyguanidina ([M+H]<sup>+</sup> = 118). Esse subproduto demonstra o ataque dos radicais hidroxila ao grupo benzimidazole da molécula do carbendazim.

Os processos irradiados de fotólise UV e fotoperoxidação (UV e UV-Vis) também atingiram elevada eficiência (>92%) de degradação do carbendazim em maiores tempos de reação (40 – 60 minutos), o que elevou em muito o custo aproximado desses processos (acima de 22R\$.m<sup>-3</sup>). Além disso, os processos de fotólise UV e fotoperoxidação UV-Vis aumentaram a toxicidade aguda ao final das reações para níveis mais tóxicos que da solução inicial de carbendazim. A elevada eficiência do processo Fenton, bem como seu custo não-elevado (1,45R\$.m<sup>-3</sup>) e eficiente redução da toxicidade do carbendazim indicam que esse processo pode ser utilizado alternativamente ao foto-Fenton solar nos momentos de ausência de radiação disponível (tempo nublado e período noturno) para garantir um funcionamento contínuo. Enfim, o processo foto-Fenton solar no fotorreator RPR em sua condição otimizada do planejamento fatorial apresentou o mais baixo custo dentre os processos avaliados, ressaltando a avaliação somente de custos simples (energia e reagente empregados) de 0,57R\$.m<sup>-3</sup>.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Diante do exposto com esta pesquisa, sugerem-se os seguintes pontos para o desenvolvimento de novos estudos com o fotorreator RPR, bem como o aprofundamento da investigação da degradação do carbendazim por Processos Oxidativos Avançados:

- Tendo em vista a modelagem realizada por Rivas *et al.* (2015) da absorção de fótons em função da radiação incidente e da profundidade do líquido no fotorreator RPR, sugere-se a realização de estudo semelhante para determinação das condições operacionais do reator em diferentes capacidades;
- Considerando o importante efeito da matriz no desempenho das reações Fenton e foto-Fenton ressalta-se a possibilidade da realização de estudos para a avaliação desse fator utilizando uma água superficial coletada em locais com contribuição de agrotóxicos em cursos d'água, ou mesmo uma água superficial dopada com os compostos;
- Sugere-se a comparação dos resultados deste estudo em termos de degradação do carbendazim, custo e remoção de toxicidade com outras variantes do processo foto-Fenton em valores de pH neutro, por exemplo, como o processo com adição parcial de ferro (II) ou processos com sais complexos de ferro, como ferro-citrato e ferrioxalato.
- De maneira semelhante sugere-se o estudo da degradação do carbendazim por fotocatalisadores heterogêneos ativados por luz solar no fotorreator RPR, considerando que esse processo pode ter uma operação ainda mais simples, sem ajuste de pH e com a possibilidade de reutilização do fotocatalisador;
- Os experimentos solares foram realizados em dias ensolarados, com radiação mediana acima de 30 W.m<sup>2</sup>. Contudo, um estudo sobre o desempenho do reator RPR em condições com radiação menos intensa pode ser realizado, complementando assim as informações necessárias para avaliar a projeção de um sistema desse em escala real e com operação contínua.

## REFERÊNCIAS

- ABDOU, W. M. *et al.* Photolysis of methyl 2-benzimidazolecarbamate (carbendazim) in the presence of singlet oxygen. *Chemosphere*, v. 14, n. 9, p. 1343–1353, 1985.
- AMORIM, C. C. *et al.* Removal of ethylthiourea and 1,2,4-triazole pesticide metabolites from water by adsorption in commercial activated carbons. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, v. 48, n. 3, p. 183–90, 2013. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84873319219&partnerID=tZOtx3y1>>.
- ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199001029>>.
- ANVISA. *Monografia carbendazim*. . Brasília: Resolução RE nº 635 de 27/02/09 (DOU de 02/03/09). Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/b17ca88047458b58951fd53fbc4c6735/c24.pdf?MOD=AJPERES>>, 2009
- ARYA, R. *et al.* Biodegradation Aspects of Carbendazim and Sulfosulfuron : Trends , Scope and Relevance. *Current Medicinal Chemistry*, v. 22, n. 9, p. 1147–1155, 2015.
- BAPTISTA, M.; LARA, M. *Fundamentos de Engenharia Hidráulica*. 3rd. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2010.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.
- BOJANOWSKA-CZAJKA, A. *et al.* Radiolytic decomposition of pesticide carbendazim in waters and wastes for environmental protection. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 289, n. 2, p. 303–314, 2011.
- BOTTREL, S. E. C. *et al.* Degradation of ethylenethiourea pesticide metabolite from water by photocatalytic processes. *Journal of environmental science and health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, v. 49, n. 4, p. 263–70, 2014. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84893710134&partnerID=tZOtx3y1>>.
- BOUDINA, A. *et al.* Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. *Chemosphere*, v. 50, n. 5, p. 649–655, 2003.

BRASIL. ABNT NBR 15411-3:2012 *Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão de luz de Vibrio fischeri (ensaio de bactéria luminescente) Parte 1: Método utilizando bactérias recém-cultivadas*, 2012

BURKHARDT, M. *et al.* Release of biocides from urban areas into aquatic systems. *6th International Conference NOVATECH*, p. 1483–1489, 2007.

CALDAS, S. S. *et al.* Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: Method development and survey. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 8, p. 5855–5863, 2013.

CARRA, I. *et al.* Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. *Chemosphere*, v. 130, p. 73–81, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.001>>.

CARRA, I. *et al.* New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 279, p. 322–329, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.010>>.

DEZOTTI, M. *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. [S.l.]: Editora E-papers, 2008.

DIAS, I. N. *Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e trimetoprima por fotocátalise, foto-fenton e foto-fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial*. 2015. 139 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

DIAS, I. N. *et al.* Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 247, p. 302–313, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.020>>.

DUJAKOVIĆ, N. *et al.* Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 678, n. 1, p. 63–72, 2010.

ESCALADA, J. P. *et al.* Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles. *Chemosphere*, v. 65, n. 2, p. 237–244, 2006.

EUROPEAN COMMISSION. *Review report for the active substance carbendazim finalised in*

*the Standing Committee on the Food Chain and Animal Health at its meeting on 3 March 2006 in view of the inclusion of carbendazim in Annex I of Directive 91/414/EEC. Regulation.*, 2007.

EUROPEAN UNION. *REGULATION (EC) No 1272/2008, de 16 Dezembro 2008*. European Union: Official Journal of the European Union, 31 de dezembro de 2008. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:en:PDF>>. , 2008

GROSHART, C.; OKKERMAN, P. C. *Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption*. . Delft: 2000. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/environment/archives/docum/pdf/bkh\\_main.pdf](http://ec.europa.eu/environment/archives/docum/pdf/bkh_main.pdf)>.

HERNANDEZ, F. *et al.* Multiresidue liquid chromatography tandem mass spectrometry determination of 52 non gas chromatography-amenable pesticides and metabolites in different food commodities. *Journal of Chromatography A*, v. 1109, n. 2, p. 242–252, 2006.

HERNÁNDEZ, F. *et al.* Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia. *Science of the Total Environment*, v. 439, p. 249–259, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.036>>.

HERRERO-HERNÁNDEZ, E. *et al.* Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology*, v. 486, p. 234–245, 2013.

HREIZ, R. *et al.* Experimental and numerical investigation of hydrodynamics in raceway reactors used for algaculture. *Chemical Engineering Journal*, v. 250, n. January, p. 230–239, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714003027>>.

HWANG, J.-H. *et al.* Use of Microalgae for Advanced Wastewater Treatment and Sustainable Bioenergy Generation. v. 33, n. 11, 2016.

IBAMA. *Relatórios de comercialização de agrotóxicos*. Disponível em: <[http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=594&Itemid=515](http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=515)>. Acesso em: 15 jan. 2017.

INCA. *Posicionamento do instituto nacional de câncer josé alencar gomes da silva acerca dos agrotóxicos*. Brasília: INCA, 2015. Disponível em: <[http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento\\_do\\_inca\\_sobre\\_os\\_ag](http://www1.inca.gov.br/inca/Arquivos/comunicacao/posicionamento_do_inca_sobre_os_ag)

rotoxicos\_06\_abr\_15.pdf>.

IUPAC. *Carbendazim*. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/116.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

JORNET, D. *et al.* Photodegradation of carbendazim sensitized by aromatic ketones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 256, p. 36–41, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.02.004>>.

KAUR, T. *et al.* Utilization of solar energy for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy*, v. 125, p. 65–76, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2015.12.001>>.

KAUR, T.; TOOR, A. P.; WANCHOO, R. K. Parametric study on degradation of fungicide carbendazim in dilute aqueous solutions using nano TiO<sub>2</sub>. *Desalination and Water Treatment*, v. 3994, n. January 2014, p. 1–10, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.879081>>.

KUMAR, K. *et al.* Recent trends in the mass cultivation of algae in raceway ponds. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 875–885, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.033>>.

KUPPER, T. *et al.* Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Research*, v. 40, n. 14, p. 2603–2612, 2006.

LAPERTOT, M. *et al.* Evaluating Microtox?? as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar photo-assisted processes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 69, n. 3, p. 546–555, 2008.

LITTER, M. I.; CANDAL, R. J.; MEICHTRY, J. M. (Org.). *Advanced Oxidation Technologies - Sustainable solutions for environmental treatments*. Leiden: CRC Press, 2013.

LOEWY, M. *et al.* Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina). *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 3, p. 211–218, 1999.

LOOS, R. *et al.* Analysis of polar organic contaminants in surface water of the northern Adriatic Sea by solid-phase extraction followed by ultrahigh-pressure liquid chromatography-QTRAP® MS using a hybrid triple-quadrupole linear ion trap instrument. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 405, n. 18, p. 5875–5885, 2013.

LUNAK, S.; SEDLAK, P. Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 68, p. 1–33, 1992.

- LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473–474, p. 619–641, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>>.
- MACHULEK, A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F. Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. *Organic pollutants. Intech Publisher Inc., Rijeka*, p. 271–292, 2012.
- MALATO, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.
- MAZELLIER, P. *et al.* Degradation of carbendazim by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> investigated by kinetic modelling. *Environmental Chemistry Letters*, v. 1, n. 1, p. 68–72, 2003.
- MAZELLIER, P. *et al.* Transformation of carbendazim induced by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions : involvement of the carbonate radical. *New Journal of Chemistry*, v. 26, n. 12, p. 1784–1790, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B204332G>>.
- MAZELLIER, P.; LEROY, E.; LEGUBE, B. Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous-solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 153, n. 1–3, p. 221–227, 2002.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011 - procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 12 de Dezembro de 2011.* Brasil. Disponível em: <[http://bvsm.sau.gov.br/bvs/sau/legis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsm.sau.gov.br/bvs/sau/legis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>.
- MONTAGNER, C. C. *et al.* Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). *Analytical Methods*, v. 6, n. 17, p. 6668, 2014. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/ay/c4ay00782d%5Cnhttp://xlink.rsc.org/?DOI=C4AY00782D>>.
- MONTEAGUDO, J. M. *et al.* Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 210–219, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.013>>.
- MUROV, S. L. *Handbook of Photochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1973.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. Simple and fast



spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy*, v. 79, n. 4, p. 384–392, 2005.

NOZAL, M. J. *et al.* Determination of azolic fungicides in wine by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1076, n. 1–2, p. 90–96, 2005.

ORMAD, M. P. *et al.* Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, v. 71, n. 1, p. 97–106, 2008.

OUBINA, A. *et al.* Monitoring of insecticides and fungicides in water and sediment samples in the Brazilian environment. *International Journal Of Environmental Analytical Chemistry*, v. 70, n. 1–4, p. 75–91, 1998.

PALMA, G. *et al.* Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere*, v. 57, n. 8, p. 763–770, 2004.

PANADÉS, R.; IBARZ, A.; ESPLUGAS, S. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. *Water research*, v. 34, n. 11, p. 2951–2954, 2000.

PAREJA, L. *et al.* Trace analysis of pesticides in paddy field water by direct injection using liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 30, p. 4790–4798, 2011.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 53–69, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>>.

RABIET, M. *et al.* Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 3, p. 737–748, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.014>>.

RAJESWARI, R.; KANMANI, S. TiO<sub>2</sub>-Based Heterogeneous Photocatalytic Water Treatment Combined with Ozonation. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, v. 6, n. 2, p. 61–66, 2009. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510490885406>>.

RIBEIRO, A. C. A. *et al.* Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do

rio São Lourenço - MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. *Química Nova*, v. 36, n. 2, p. 284–290, 2013.

RIVAS, G. *et al.* Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 178, n. April 2016, p. 210–217, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314005426>>.

ROCHA, M. P. *et al.* The influence of industrial and agricultural waste on water quality in the Água Boa stream (Dourados, Mato Grosso do Sul, Brazil). *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, n. 7, p. 442, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10661-015-4475-9>>.

SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO<sub>2</sub> process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, n. 2–3, p. 269–276, 2008.

SCHWARZENBACH, R. P. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science*, v. 313, n. 5790, p. 1072–1077, 25 ago. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1127291>>.

SILVA, M. *et al.* Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates. *Water Research*, v. 44, n. 12, p. 3745–3753, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.04.025>>.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, n. 2–3, p. 187–192, 2007.

SOARES, A. F. S. Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo na região de Manhuaçu - MG. p. 294, 2011.

SOARES, P. A. *et al.* Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 152, p. 120–131, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>>.

SPASIANO, D. *et al.* Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 170–171, p. 90–123, 2015.

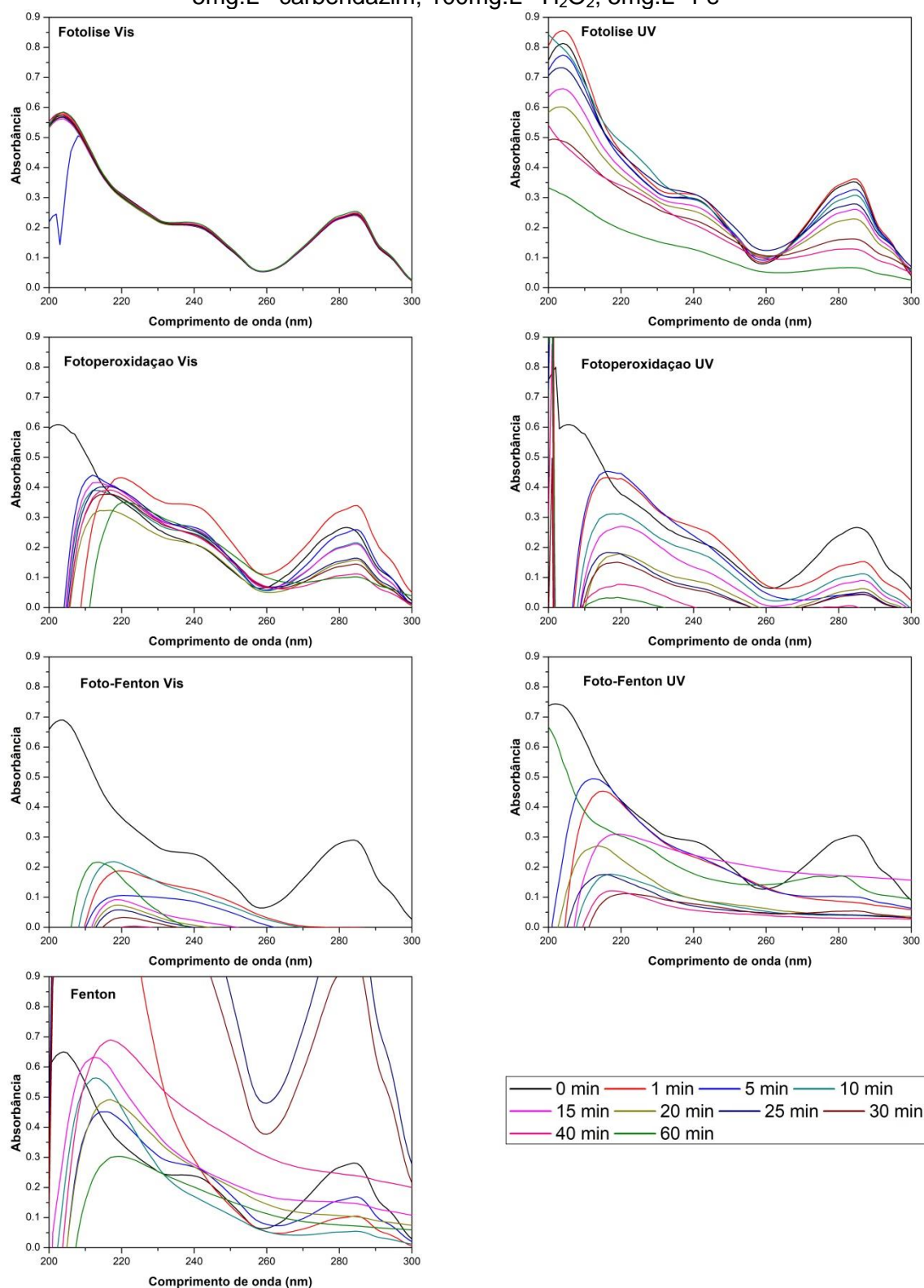
- STARLING, M. C. V. M. *Aplicação de foto-fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso*. 2016. 120 f. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.
- TONIN, D.; YOUNG, G. P. *Projeto, simulação e construção de flutuadores hidrodinâmicos de baixo custo para a prática de remo adaptável*. 2007. 119 f. Monografia (Graduação). Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007.
- TROVÓ, A. G. *et al.* Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water research*, v. 43, n. 16, p. 3922–31, set. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409002383>>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- USEPA. *8321 B: Solvent-Extractable Nonvolatile Compounds by High-Performance Liquid Chromatography/Thermospray/Mass Spectrometry (HPLC/TS/MS) or Ultraviolet (UV) Detection.*, 2007
- USEPA. *Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products*. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 15 jan. 2017.
- VEGA, A. B.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. V. Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 538, n. 1–2, p. 117–127, 2005.
- VILAR, V. J. P. *et al.* Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, v. 85, n. 9, p. 1927–1934, 2011.
- WANG, Y. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes with selected properties for dynamic filtration of pharmaceuticals and personal care products. *Water Research*, v. 92, p. 104–112, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.038>>.
- WATERS. Oasis Sample Extraction Product - Agrochemical & Environmental Applications Notebook. 2002. Disponível em: < [http://www.waters.com/waters/en\\_US/Waters-Oasis-Sample-Extraction-Products-%28SPE%29-Products/nav.htm?locale=en\\_US&cid=513209](http://www.waters.com/waters/en_US/Waters-Oasis-Sample-Extraction-Products-%28SPE%29-Products/nav.htm?locale=en_US&cid=513209) >. Acesso em 15 jan. 2017.
- XIAO, Z.; WANG, M.; LU, J. R. *Degradation of fungicide carbendazim in aqueous solution by sonolytic ozonation. 2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, RSETE 2011 - Proceedings*, 2011

ZHANG, X. *et al.* Isolation and Characterization of Carbendazim-degrading *Rhodococcus erythropolis* djl-11. *PLoS ONE*, v. 8, n. 10, p. 1–6, 2013.

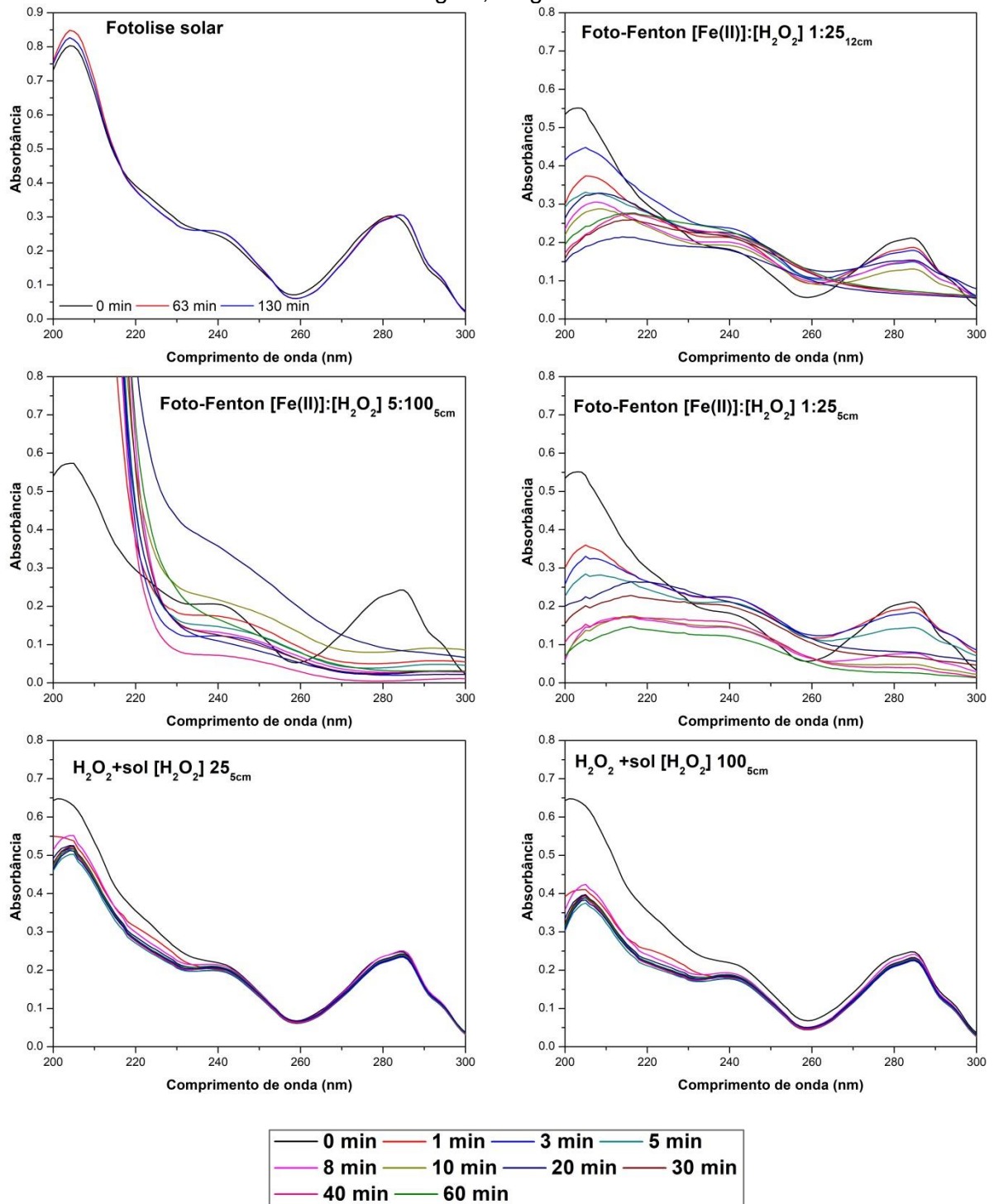
# APÊNDICES

## APÊNDICE I – ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS

**FIGURA I.1** – Resultados de degradação do CBZ mediante reações Fenton e processos irradiados (UV e Vis) de fotólise, foto-Fenton e fotoperoxidação em escala de bancada. 5mg.L<sup>-1</sup> carbendazim; 100mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>



**FIGURA I.2** – Resultados dos testes preliminares de degradação do CBZ no RPR em função da radiação solar acumulada, ao longo de 60 minutos de reação: avaliação da concentração dos reagentes e altura de lâmina d'água. 5mg.L<sup>-1</sup> carbendazim; 100mg.L<sup>-1</sup> e 25mg.L<sup>-1</sup>; 5mg.L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>



**FIGURA I.3** – Resultados dos testes controle escuro e Fenton, bem como da cinética de condição otimizada de degradação do CBZ no RPR, ao longo de 90 minutos de reação:  $5\text{mg.L}^{-1}$  carbendazim;  $12,5\text{mg.L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $1,5\text{mg.L}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$

