

Remoção de Carbendazim em águas de abastecimento por clarificação acoplada à adsorção em escala de bancada

Removal of Carbendazim in drinking waters by clarification coupled to adsorption at bench scale



• **Data de entrada:**
23/07/2019



• **Data de aprovação:**
03/03/2020

Andressa Rezende Pereira^{1*} | Paulo Bernardo Neves e Castro¹ |
Robson José de Cássia Franco Afonso¹ | Sérgio Francisco de Aquino¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2021.054>

ORCID ID

Pereira AR  <https://orcid.org/0000-0003-1567-4123>
Castro PBN  <https://orcid.org/0000-0003-1680-4065>

Afonso RJCF  <https://orcid.org/0000-0003-1940-3304>
Aquino SF  <https://orcid.org/0000-0001-6058-3218>

Resumo

O objetivo deste artigo é avaliar a remoção do fungicida Carbendazim da água durante a clarificação acoplada ou não à adsorção em carvão ativado em pó (CAP) em escala de bancada. Para a clarificação, utilizaram-se os coagulantes sulfato de alumínio, o cloreto de polialumínio e o cloreto férrico em dose e pH otimizados previamente para remoção de sólidos em suspensão de águas de baixa (20 NTU) ou alta (200 NTU) turbidez. A adsorção com CAP (2,5; 5 e 10 mg L⁻¹) foi testada adicionando-o com o coagulante ou após a clarificação. A etapa de clarificação resultou em remoções variadas do agrotóxico, sendo o cloreto férrico mais eficiente para águas de alta turbidez (67%) e o cloreto de polialumínio para água de baixa turbidez (86%). A adição de CAP com o coagulante resultou em uma melhoria na eficiência de remoção apenas na dose mais elevada do adsorvente, chegando a 87% de eficiência para a dose de 10 mg L⁻¹ de CAP em águas de baixa turbidez.

Palavras-chave: Tratamento de água. Remoção de agrotóxico. Carvão ativado em pó.

Abstract

The objective of this paper is to evaluate the removal of the Carbendazim fungicide from water through clarification coupled or not to adsorption on activated carbon powder (CAP) on bench scale. For the clarification, aluminum sulphate, polyaluminium chloride and ferric chloride coagulants were used at dose and pH optimized previously for the removal of suspended solids from waters with low (20 NTU) or high (200 NTU) turbidity. Adsorption with CAP (2,5; 5 and 10 mg L⁻¹) was tested by adding it together with the coagulant or after clarification. The clarification step resulted in varied removal rates of the pesticide, with ferric chloride being more efficient for high turbidity water (67%) and polyaluminium chloride for low turbidity water (86%). The addition of CAP along with the coagulant resulted in an improvement in the removal efficiency only at the higher dose of the adsorbent, reaching 87% efficiency for a 10 mg L⁻¹ dose of CAP in low turbidity waters.

Keywords: Water treatment. Pesticide removal. Powder activated carbon.

¹ Universidade Federal de Ouro Preto - Ouro Preto - Minas Gerais - Brasil.

* **Autora correspondente:** andressa.rezende@engenharia.ufjf.br.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil vem se destacando no uso de agrotóxicos, sendo considerado o maior consumidor dessas substâncias no mundo a partir do ano de 2008 (MMA, 2016). A utilização dos agrotóxicos tem como objetivo principal interromper a ação de organismos que prejudicam o desenvolvimento de culturas agrícolas, porém verifica-se também o uso destes compostos no ambiente urbano e industrial (IMA, 2016; MMA, 2016).

Após serem aplicados nas culturas, os agrotóxicos podem sofrer uma série de mecanismos, tais como sorção/dessorção, volatilização, fotólise, biodegradação, bioacumulação e biotransformação (HOLVOET; SEUNTJENS; VANROLLEGHEM, 2007). O destino de agrotóxicos no meio ambiente é influenciado pelas características do solo, clima e pelas suas propriedades físico-químicas. A molécula do agrotóxico pode ser absorvida nas partículas presentes no solo e ficar indisponível; pode se dissolver na água presente no solo, sendo absorvida em seguida pelas raízes das plantas. Além disso, pode sofrer lixiviação e atingir aquíferos subterrâneos; ou ser carregada com o escoamento superficial chegando até rios, córregos e lagos. Adicionalmente, o agrotóxico pode também ser transformado em outros compostos por meio de reações químicas, constituindo-se assim os metabólitos, ou ainda passar pelo processo de volatilização (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011).

A Portaria do Ministério da Saúde que estabelece o padrão de potabilidade para água de consumo humano sofre periodicamente modificações tanto para a inclusão e/ou exclusão de substâncias como para a atualização dos seus Valores Máximos Permitidos (VMPs). No ano de 2021, houve a substituição do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05/2017 pela Portaria nº 888/2021, que contempla 40 substâncias e seus respectivos metabólitos enquadrados na categoria “Agrotó-

xicos” (BRASIL, 2017; BRASIL, 2021). A adição ou retirada de uma substância é feita levando-se em conta evidências epidemiológicas e toxicológicas, o potencial tóxico dos compostos presentes na água, a intensidade de uso de tais substâncias no país e a comparação com normas internacionais (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009; SENS et al., 2009).

Dentre os agrotóxicos contemplados na Portaria nº 888/2021, alguns ainda não tiveram sua remoção reportada por meio de técnicas utilizadas nas Estações de Tratamento de Água (ETAs) brasileiras, como é o caso do agrotóxico Carbendazim, metabólito do Benomil. Vale destacar que o Benomil, atualmente, tem seu uso proibido no Brasil, porém o Carbendazim está entre os 10 princípios ativos mais utilizados no país (IBGE, 2016).

O Benomil e o Carbendazim são fungicidas pertencentes ao grupo químico benzimidazol. O Benomil é instável no meio ambiente e tem como principal subproduto o Carbendazim (ZAMORA et al., 2009). Por esse fato, optou-se por avaliar no presente estudo apenas o agrotóxico Carbendazim, que apresenta VMP de 120 µg L⁻¹ (Portaria nº888/2021) e cuja estrutura é apresentada na Fig. 1.

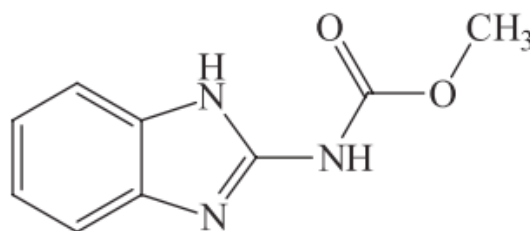


Figura 1 - Estrutura química do Carbendazim

Após serem aplicados nas lavouras, os agrotóxicos podem atingir mananciais de abastecimento público, chegando até as ETAs, onde podem não

ser removidos de forma eficiente. Na bibliografia brasileira encontrou-se apenas um estudo que avaliou o desempenho adsorptivo de nano-carbono negro para a remoção do Carbendazim em solução aquosa, no qual observou-se, em escala de bancada, remoção de 70% do pesticida (PRETE; OLIVEIRA; TARLEY, 2017).

Na bibliografia internacional não foram verificados estudos de remoção do Carbendazim nas etapas do ciclo completo (clarificação e desinfecção) tanto em escala real como em escala de bancada. A maioria dos estudos encontrados utilizam processos oxidativos avançados (POAs) e adsorção e apresentam remoções variadas, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Eficiências de remoção dos agrotóxicos benomil e carbendazim encontradas na bibliografia internacional.

Composto	Condições de Tratamento	Concentração inicial	Remoção (%)	Referências
Benomil	Fotocatálise: UV + TiO ₂ (2 g L ⁻¹) + H ₂ O ₂ (51 mg L ⁻¹) TC=90 min P/V=16 W L ⁻¹	3,20 mg L ⁻¹	100	Park (2009)
	Pó de Ferro de valência zero (20 g L ⁻¹) pH=6,6 TC=25 min	1,00 mg L ⁻¹	100	Ghauch (2001)
Carbendazim	Adsorção em nanotubos de carbono de múltiplas paredes pH=7 TC=100 min	1,00 mg L ⁻¹	65	Wang et al. (2016)
	Fotodegradação (UV e natural) TC=2 semanas P/V=50 W L ⁻¹	2,00 mg L ⁻¹	0	Minelgaite et al. (2015)
	Fotocatálise: UV + TiO ₂ (1 g L ⁻¹) TC=120 min P/V=5 kW L ⁻¹	35,0 mg L ⁻¹	100	Muhamad, Shareef e Esmail (2011)
	Ozonização: O ₃ (15 mg L ⁻¹) pH=7 TC=6 min	4,00 mg L ⁻¹	40	Xiao, Wang e Lu (2011)
	Adsorção em carvão ativado TC=3 min	3,00 µg L ⁻¹	99	Kegel, Rietman e Verliefe (2010)
	Radiação-γ (0,3 kGy) pH=7	19,0 mg L ⁻¹	100	Bojanowska-Czajka et al. (2010)
	Ozonólise: UV + O ₃ (0,48 g h ⁻¹) pH=9 TC=180 min P/V=250 W L ⁻¹	40,0 mg L ⁻¹	85	Rajeswari e Kanmani (2010)
	Fotólise: UV + TiO ₂ (1 g L ⁻¹) pH=4 TC=180 min P/V=250 W L ⁻¹	40,0 mg L ⁻¹	62	Rajeswari e Kanmani (2010)
	Fotocatálise heterogênea: TiO ₂ (1 g L ⁻¹) + O ₃ (0,48 g h ⁻¹) pH=6 TC=180 min P/V=30 W L ⁻¹	40,0 mg L ⁻¹	100	Rajeswari e Kanmani (2009)
	Fotocatálise: UV + TiO ₂ (70 mg L ⁻¹) pH=6,7 TC=90 min	10,0 mg L ⁻¹	90	Saien e Khezrianjoo (2008)
	Fotólise: UV + H ₂ O ₂ (1,7 mg L ⁻¹) TC=250 s	190 µg L ⁻¹	95	Mazellier et al. (2003)
	Radiação UV TC=150 min	8,00 mg L ⁻¹	85	Boudina et al. (2003)
	Fotólise: UV + H ₂ O ₂ (18 mg L ⁻¹) TC=35 min	0,19 mg L ⁻¹	83	Mazellier et al. (2002)
	Adsorção em carvão ativado (CAP=5 mg L ⁻¹) TC=480 min	2,00 mg L ⁻¹	55	Giry, Ayele e Gauthier (2001)
	Radiação UV pH=11 TC=100 min	5,00 mg L ⁻¹	100	Panadés, Ibarz e Esplugas (2000)

TC – Tempo de Contato

Vale destacar que grande parte dos estudos que apresentaram remoções próximas ou iguais a 100%, utilizaram tempos de contato acima de 35 min, o que pode tornar sua aplicação inviável em ETAs. Os processos eficientes, mesmo com tempos de contato inferiores, foram adsorção em carvão ativado (3 min, 99% de remoção) e o uso da radiação UV acoplada a H₂O₂ (250 s, 95%).

Assim sendo, dada a possibilidade de interação entre o Carbendazim e os sólidos que conferem turbidez à água, o presente estudo objetivou avaliar as eficiências de remoção deste fungicida de águas com baixa (~20 NTU) e elevada turbidez (~200 NTU) no processo clássico de clarificação usando três coagulantes de amplo uso no nosso país. Além disso, avaliou-se a remoção complementar de Carbendazim pelo emprego de carvão ativado em pó (CAP) como adsorvente.

2 METODOLOGIA

2.1 Água de estudo

As águas utilizadas para o presente estudo foram coletadas em um manancial preservado do município de Ouro Preto - MG, de acordo com a demanda dos experimentos. Para obter águas de alta turbidez (~200 NTU) e de baixa turbidez (~20 NTU), foram feitas misturas entre as águas para atingir os valores esperados, simulando assim a variação que ocorre durante os períodos seco e chuvoso. A realização dos experimentos após a coleta das águas se dava com prazo máximo de uma semana, de modo a evitar alterações dos parâmetros físico-químicos das mesmas. Anteriormente aos ensaios, era feita caracterização dos dois tipos de água, analisando-se os parâmetros turbidez, cor aparente, cor verdadeira, pH, alcalinidade total (todos em triplicata) e temperatura (APHA, 2005).

Etapa 1: Otimização de pH e dose de coagulante para clarificação

Após a caracterização das águas, uma série de ensaios em Jarreste (Nova Ética) foi feita a fim

de se obter o melhor par “pH de coagulação e dose” de três coagulantes – sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, Caldas Química), cloreto de polialumínio ($Al_n(OH)_mCl_3$, Bauminas) e cloreto férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Bauminas) – para a remoção de partículas suspensas em termos de turbidez de águas de alta e baixa turbidez. O ajuste de pH foi feito adicionando-se hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$, Miika). Nesses ensaios em Jarreste, foram utilizados os seguintes parâmetros, previamente otimizados por Silva (2017) para a remoção de turbidez de água similar: mistura rápida ($Tmr = 10$ s e $Gmr = 800$ s⁻¹); floculação ($Tf = 20$ min e $Gf = 35$ s⁻¹); sedimentação (Vel. de sedimentação = 1,74 cm min⁻¹). Destaca-se que as faixas de pH e doses de coagulantes testadas, mostradas na Tabela 2, referem-se à região de predomínio do mecanismo de varredura, já que este oferece maior remoção de turbidez e é frequentemente empregado em ETAs brasileiras (LIBÂNIO, 2010). No item “Anexos” também são apresentados os diagramas de coagulação das condições descritas na Tabela 2, contendo os melhores resultados obtidos.

Tabela 2 - Faixas de variação de dose de coagulante e pH adotadas

Coagulante	Dose de coagulante (mg L ⁻¹)	Variação de pH	
		Alta turbidez	Baixa turbidez
Sulfato de alumínio (SA)	5 a 60	6,8 a 7,4	7,7 a 8,6
Cloreto de polialumínio (PAC)	5 a 60	7,5 a 7,9	7,5 a 8,7
Cloreto férrico (CF)	5 a 40	6,1 a 6,9	6,6 a 7,0

Etapa 2: Clarificação para remoção de Carbendazim

Após a determinação das condições ótimas (pH e dose) para os três coagulantes, estas foram aplicadas para avaliar a remoção do agrotóxico Carbendazim pelo tratamento por clarificação para as duas águas de estudo. Os jarros de acrílico do Jarreste foram substituídos por jarros de vidro para evitar a remoção do agrotóxico por adsorção nas paredes do recipiente.

Para facilitar a dispersão do Carbendazim (99,2%, PESTANAL®, Sigma-Aldrich), foi feita uma solução de trabalho do composto em acetoneitrila (grau HPLC, J. T. Backer®) a uma concentração de 1 g L⁻¹. Aos jarros de 2 L foram adicionados 0,5 mL desta solução de trabalho e completou-se o volume com água de estudo de forma que a concentração inicial do fungicida fosse de ~250 µg L⁻¹. Foi mantida uma agitação com gradiente de velocidade de 100 s⁻¹ durante

10 minutos, antes do início do experimento, para promover a dispersão/dissolução do Carbendazim na água.

O experimento foi feito em triplicata (3 jarros), além de um jarro representando o branco, no qual não foi adicionado o fungicida. Coletou-se uma amostra inicial de todos os jarros e uma amostra final, ambas de 4 mL, após o tratamento por clarificação na condição otimizada. Em seguida, foram devidamente preparadas para a análise.

Etapa 3: Clarificação acoplada à adsorção com CAP para remoção de Carbendazim

Nesta etapa optou-se por avaliar a clarificação acoplada à adsorção com CAP utilizando o coagulante mais eficiente na remoção de partículas suspensas da água (Etapa 1). Os ensaios foram feitos para os dois tipos de água utilizados no estudo (alta e baixa turbidez). O CAP utilizado nesta etapa foi obtido a partir de carvão mineral (Carbosolution®) e apresenta as seguintes características principais (TONUCCI, 2014): Densidade = $1,629 \text{ g cm}^{-3}$; Superfície Específica BET = $781,361 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; Ponto de Carga Zero – PCZ = 10,5. Para a adição do carvão nos jarros foi feita uma suspensão contendo 1 g L^{-1} de CAP.

Primeiramente, testou-se a adição do CAP junto com o cloreto férrico na etapa de clarificação utilizando as condições otimizadas para este coagulante, na Etapa 1. Foram utilizados três jarros, nos quais aplicaram-se a dose de 2,5; 5 e 10 mg L^{-1} de CAP mantendo-se a concentração inicial de Carbendazim em $250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; além de um jarro representando o branco, no qual não se adicionou o agrotóxico. Nos jarros contendo o Carbendazim, foram coletadas duas amostras de cada jarro, antes (tempo zero) e após o tratamento (após a sedimentação), além de uma amostra do branco após o tratamento, procedendo-se, em seguida, o preparo das amostras.

Em sequência, avaliou-se também a utilização do CAP como pós-tratamento do processo de clarificação. Os dois tipos de água foram submetidos a ensaios de clarificação, assim como na etapa anterior, porém, ao fim do tempo de sedimentação, essas águas foram transferidas para outros jarros passando cuidadosamente por uma peneira com abertura de 2,97 mm, que é capaz de reter boa parte dos flocos que ainda permaneceram suspensos após o tempo de sedimentação. Dessa forma, seria possível avaliar se a ausência de flocos junto com o CAP poderia melhorar a eficiência de remoção do Carbendazim. Nesses novos jarros, adicionou-se o CAP nas concentrações de 2,5; 5 e 10 mg L^{-1} e estes foram submetidos à agitação no equipamento de Jarteste por 30 minutos à velocidade de 100 rpm. Após esse tempo de contato, foram recolhidas duas amostras finais, além de duas amostras iniciais, anteriores ao tratamento por clarificação seguido de adsorção em CAP.

2.2 Preparo de amostras

Primeiramente as amostras foram submetidas à filtração em membrana de fibra de vidro de 1,2 μm para remoção das partículas suspensas que permaneceram ao fim do experimento, evitando a obstrução do equipamento de análise. Em seguida, foi utilizada a técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura para a concentração da substância de interesse. Inicialmente as amostras foram adicionadas a frascos âmbar (12 mL) e em seguida, foram adicionados 4 mL de acetonitrila como solvente extrator em cada um dos frascos. Estes foram levados para agitação em equipamento Vórtex (VELP Científica) durante 30 segundos, a 1600 rpm. Posteriormente, transferiram-se estes para o freezer (aproximadamente -20°C), mantendo-os por 24 horas para a separação das fases, sendo observado o congelamento da fase contendo água. Após esse tempo, foi feita a retirada

da do solvente orgânico (fase líquida) de 500 em 500 µL em cada um dos frascos, e essas alíquotas foram adicionadas em novos frascos âmbar. Este processo foi repetido por mais 2 vezes a fim de se obter boas recuperações do analito.

Por fim, um volume de 1,5 mL de cada extrato orgânico foi transferido para vials de 2 mL. Esses vials foram submetidos à secagem por fluxo de nitrogênio e ao fim do processo o extrato seco foi ressuspendido em 1 mL de água ultrapura. Considerando este procedimento, o fator de concentração era de 1,5. Para a preservação de todas as amostras geradas no trabalho, estas foram armazenadas no freezer (-20 °C) até o momento da sua análise.

2.3 Condições de análise

Para a análise do agrotóxico, foi utilizado um equipamento de cromatografia líquida de ultra alta eficiência (sigla UHPLC do inglês *Ultra High-Performace Liquid Chromatography*) acoplado à espectrometria de massas em série: uma armadilha de íons (ion trap, IT) seguido por um tempo de voo (*time of flight*, TOF) da Shimadzu, equipado com um sistema binário de bombas (modelo LC-30AD) e um amostrador automático (modelo SIL 30AC). Utilizou-se a injeção direta (sem coluna cromatográfica) dos padrões e amostras, sendo usada apenas uma pré-coluna C18 (Allcrom) de dimensões 4 x 3,0 mm. Como fase móvel, utilizou-se água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente B), ambos com 0,1% de ácido fórmico (J. T. Backer®, 88%) como modificador de fase. O volume de injeção utilizado foi de 5 µL, fluxo de 0,2 mL min⁻¹ e tempo de corrida igual a 3 minutos.

O método analítico desenvolvido foi validado conforme Pereira (2018). A curva de calibração foi construída com sete pontos na faixa de concentração do analito de 25 a 500 µg L⁻¹, obtendo-se R² igual a 0,99. Os limites de detecção

e quantificação do método foram de, respectivamente, 1,05 µg L⁻¹ e 3,49 µg L⁻¹. A precisão do método foi testada a partir de três injeções de três padrões nas concentrações de 25, 167 e 500 µg L⁻¹, obtendo-se coeficientes de variação inferiores a 15%. A exatidão do método foi estimada por meio de ensaios de recuperação, no qual amostras da água utilizada nos ensaios de clarificação/adsorção foram contaminadas com Carbendazim em três níveis de concentração distintos (60, 150 e 300 µg L⁻¹). Estas foram submetidas a todo o procedimento de extração e preparo para análise, sendo observadas recuperações médias entre 70,41 e 110,76%, valores considerados satisfatórios.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Etapa 1: Otimização de pH e dose de coagulante para clarificação

Inicialmente, foi feita a caracterização dos dois tipos de água conforme a Tabela 3. Em seguida as águas foram submetidas a ensaios em Jarreste, obtendo-se a menor dose de coagulante que oferecesse a menor turbidez remanescente. Os resultados obtidos para as águas de alta e baixa turbidez utilizando os três coagulantes são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3 - Caracterização das águas de alta e baixa turbidez

	Água de Alta Turbidez	Água de Baixa Turbidez
Turbidez (NTU)	214 ± 2	22,1 ± 0,1
Cor aparente (uH)	372,6 ± 50	33,1 ± 12
Cor verdadeira (uH)	13,8 ± 2,3	1,0 ± 0,8
pH	7,5 ± 0,1	7,5 ± 0,1
Temperatura (°C)	18	18
Alcalinidade Total (mg L ⁻¹ de CaCO ₃)	13 ± 1	13 ± 1

A partir dos resultados de turbidez remanescente obtidos na otimização das condições de tratamento (Tabela 4 e diagramas de coagulação

apresentados no item “Anexos”), pode-se dizer que estes se apresentam dentro do esperado para as etapas de coagulação/floculação e decantação, visto que essas águas, com turbidez média de 1,7 a 5,5 NTU, ainda seriam submetidas

à etapa de filtração, o que possibilitaria o atendimento ao padrão de potabilidade que estabelece turbidez pós-filtração de no máximo 0,5 NTU para filtração rápida e 1,0 NTU para filtração lenta em 95% das amostras.

Tabela 4 - Condição otimizada para remoção de turbidez de águas de alta e baixa turbidez

	Água de Alta Turbidez			Água de Baixa Turbidez		
	SA	PAC	CF	SA	PAC	CF
Dose de coagulante (mg L ⁻¹)	50	35	30	45	25	20
pH de coagulação	7,1 ± 0,1	7,9 ± 0,1	6,7 ± 0,2	8,2 ± 0,1	8,1 ± 0,1	6,7 ± 0,1
Turbidez remanescente da água decantada (NTU)	5,5 ± 0,5	3,7 ± 0,4	2,9 ± 0,3	2,5 ± 0,1	3,6 ± 0,4	1,6 ± 0,2
Eficiência de remoção de turbidez (%)	97	98	98	93	90	94

SA – Sulfato de Alumínio; PAC – Cloreto de Polialumínio; CF – Cloreto Férrico

A Portaria nº888/2021 não estabelece um VMP para turbidez após a etapa de clarificação/decantação, porém Libânio (2010) recomenda que esse valor não seja superior a 5,0 NTU para águas brutas com turbidez acima de 100 NTU. Para águas de baixa turbidez, nos Estados Unidos existe a recomendação de que a turbidez seja de, no máximo, 2,0 NTU (LIBÂNIO, 2010). Com base nessas recomendações e na turbidez remanescente oferecida por cada coagulante em cada tipo de água, é possível observar que o cloreto férrico se mostrou mais eficiente tanto para águas de alta turbidez como para águas de baixa turbidez, utilizando doses menores do que os demais coagulantes e menor quantidade de alcalinizante para ajuste do pH de coagulação.

Apesar do cloreto férrico possuir maior custo e menor disponibilidade do que o sulfato de alu-

mínio, que é o coagulante mais utilizado nas ETAs brasileiras, o floco formado a partir do uso deste sal de ferro apresenta-se mais denso e com maior sedimentabilidade, verificando-se assim maior eficiência na remoção das partículas suspensas da água (LIBÂNIO, 2010).

3.2 Etapa 2: Clarificação para remoção de Carbendazim

Utilizando as condições otimizadas para os três coagulantes na Etapa 1, realizaram-se ensaios para avaliar a eficiência da clarificação na remoção de Carbendazim. As concentrações iniciais (Ci) e finais (Cf) do analito obtidas para cada ensaio com os coagulantes sulfato de alumínio, cloreto de alumínio e cloreto férrico (SA, PAC e CF), nas águas de alta e baixa turbidez são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultado dos ensaios de clarificação para águas de alta e baixa turbidez

Alta Turbidez						
Coagulante	Replicatas	Recuperação ^a (%)	Ci ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cf ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Remoção média \pm desvio padrão (%)
Sulfato de Alumínio (SA)	1	12	30,78	19,28	37,4	33 \pm 17
	2	13	32,32	17,02	47,3	
	3	8	20,81	17,88	14,1	
Cloreto de Polialumínio (PAC)	1	11	26,91	16,30	39,4	39
	2	5	13,51 ^b	16,32 ^b	-	
	3	8	18,80 ^b	21,03 ^b	-	
Cloreto Férrico (CF)	1	54	135,95	52,44	61,4	67 \pm 8
	2	40	100,04	26,81	73,2	
	3	14	35,68 ^b	38,19 ^b	-	
Baixa Turbidez						
Coagulante	Replicatas	Recuperação ^a (%)	Ci ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cf ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Remoção média \pm desvio padrão (%)
Sulfato de Alumínio (SA)	1	36	90,40	60,68	32,9	68 \pm 30
	2	155	386,96	50,08	87,1	
	3	134	335,51	56,42	83,2	
Cloreto de Polialumínio (PAC)	1	72	178,98	38,42	78,5	86 \pm 6
	2	115	287,56	31,47	89,1	
	3	161	401,47	43,38	89,2	
Cloreto Férrico (CF)	1	59	147,64	63,97	56,7	68 \pm 12
	2	118	295,93	100,02	66,2	
	3	107	268,67	49,65	81,5	

a Razão entre a concentração inicial de Carbendazim na amostra e a concentração teórica ($250 \mu\text{g L}^{-1}$), em porcentagem

b Resultados excluídos do cálculo da média por apresentarem concentração inicial inferior à concentração final

Observando-se as concentrações iniciais do Carbendazim nos ensaios de alta e baixa turbidez, esperava-se que estas apresentassem valores próximos à dose teórica de Carbendazim ($250 \mu\text{g L}^{-1}$), porém isso não foi verificado. Constatou-se assim que as recuperações encontradas foram inferiores, no caso de águas de elevada turbidez, e às vezes superiores, no caso de águas de baixa turbidez, aos valores estimados na etapa de validação do método (PEREIRA, 2018) utilizado para determinação do agrotóxico. Esse fato pode ser atribuído, possivelmente, à adsorção do agrotóxico nas partículas suspensas das águas, principalmente quando a turbidez é elevada, já que foram verificados maiores valores de desvio-padrão das eficiências de remoção nos ensaios de alta turbidez. Por sua vez, as eficiências de recuperação superiores a 100% observadas em alguns ensaios para águas de baixa turbidez não têm explicação clara e podem estar associadas a erros de análise das replicatas 2 e 3.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 5, foram construídos gráficos de eficiência de re-

moção para os dois tipos de água, para os três coagulantes, conforme a Fig. 2.

Na Fig. 2 percebe-se que para os ensaios com águas de alta turbidez, as remoções médias de Carbendazim variaram entre 33 e 67%, sendo o cloreto férrico o coagulante mais eficiente assim como verificado para a remoção de turbidez (Etapa 1). Nesse caso, vale destacar que o precipitado de ferro apresenta a possibilidade interagir com o Carbendazim tanto por interações eletrostáticas como por ligações covalentes, já que possui orbitais “d” incompletos, que podem receber elétrons de grupos doadores (ex. amina e amida) do Carbendazim para fazer ligação covalente coordenada. Isso não ocorre com o alumínio porque esse elemento só tem orbitais s e p. No caso do alumínio, apenas interações eletrostáticas – entre o Carbendazim carregado negativamente e espécies de Al carregadas positivamente – irão ocorrer, fazendo com que a eficiência de remoção de Carbendazim com cloreto férrico seja maior.

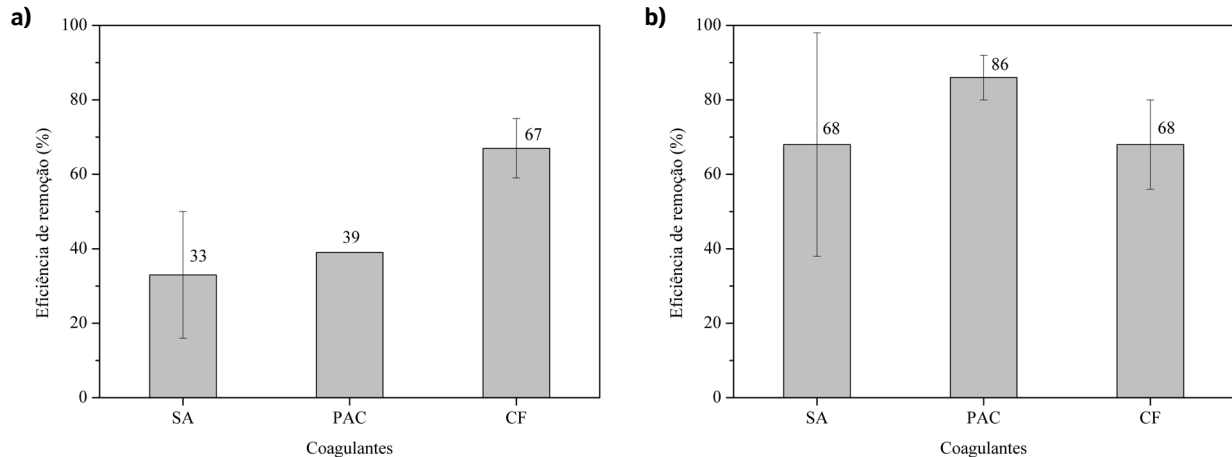


Figura 2 - Eficiência de remoção de Carbendazim nos ensaios de clarificação utilizando SA, PAC e CF em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez

Sabe-se que, no equilíbrio, o Carbendazim encontra-se na forma aniônica, já que seu pKa é de 4,2, valor inferior ao pH do meio após coagulação. Dempsey e O'Melia (1984) destacaram que o precipitado formado durante a coagulação pelo mecanismo de varredura apresenta carga positiva, seja este formado a partir de um sal de alumínio ou ferro. De acordo com os mesmos autores, os precipitados formados, $Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_3$, apresentam PCZ de 8,5, ou seja, em pH inferior estes irão apresentar carga positiva, possibilitando a atração eletrostática de compostos de carga negativa, tais como o Carbendazim. Vale destacar que nos ensaios de águas de alta turbidez houve uma variação do número de replicatas analisadas devido à exclusão de resultados inconsistentes.

Para os ensaios com águas de baixa turbidez, verificaram-se eficiências médias de remoção entre 68 e 86%, na qual o cloreto de polialumínio apresentou maior remoção de Carbendazim. A partir dessa observação, pode-se inferir que no caso de uma menor quantidade de partículas suspensas e coloidais presentes na água, o cloreto de polialumínio se sobressai em relação aos demais coagulantes. De acordo com Lima et al. (2014), a maior eficiência de remoção de microcontaminantes associada à utilização do PAC é justificada principalmente pelas melhores con-

dições para a coagulação/floculação. Isso ocorre devido à formação de espécies de alumínio altamente carregadas positivamente durante a hidrólise do PAC (ZOUBOULIS; TRASKAS; SAMARAS, 2008) que irão interagir com o Carbendazim, apresentando melhor remoção. Vale destacar que a quantidade de partículas suspensas nesse caso é menor, e logo não irá ocorrer recobrimento do hidróxido de alumínio.

Comparando as Fig. 2a e 2b, foi possível constatar que uma maior quantidade de partículas interfere negativamente na remoção de Carbendazim quando se utiliza o cloreto de polialumínio. Para os demais coagulantes, analisando a faixa de variação das eficiências de remoção, não foi verificada diferença na eficiência de remoção entre águas de alta e baixa turbidez. Nesse caso, uma maior quantidade de partículas suspensas parece prejudicar apenas o desempenho do cloreto de polialumínio, podendo ocorrer o recobrimento do hidróxido de alumínio que impede interações com o Carbendazim, como mostrado na Fig. 3 a seguir.

Diante do exposto, é possível inferir que, em ETAs, a variação do parâmetro turbidez ao longo das estações do ano irá influenciar na remoção de Carbendazim, visto que na época chuvosa a quantidade de partículas suspensas na água é maior do que na estação seca.

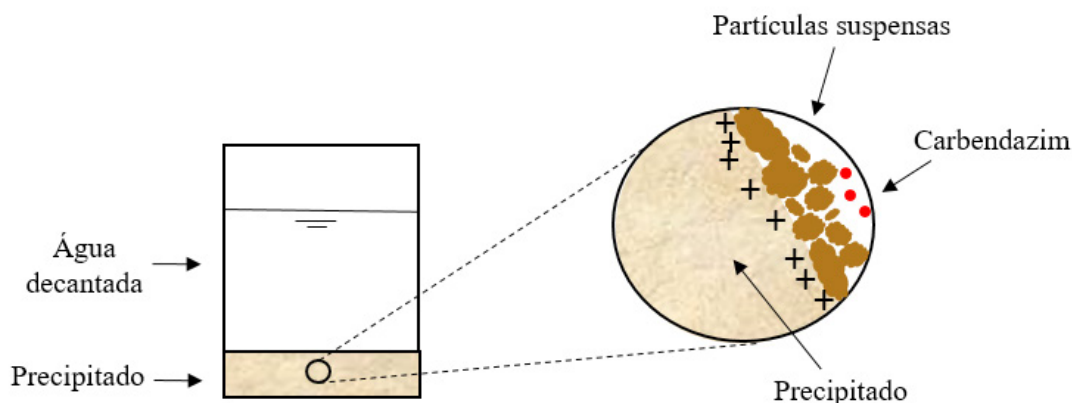


Figura 3 - Recobrimento do precipitado de alumínio pelo excesso de partículas suspensas para os ensaios com águas de alta turbidez

3.3 Etapa 3: Clarificação acoplada à adsorção com CAP para remoção de Carbendazim

3.3.1 CAP adicionado juntamente com o coagulante

Nesta etapa, foi avaliada a eficiência de remoção de Carbendazim por meio do acoplamento da adsorção por carvão ativado em pó (CAP) à etapa de clarificação utilizando o cloreto férrico como

coagulante para os dois tipos de água. Foram testadas as doses de 2,5; 5 e 10 mg L⁻¹ de CAP, sendo este adicionado com o coagulante durante a mistura rápida na etapa de clarificação. A Tabela 6 destaca os resultados obtidos a partir desses ensaios, podendo ser observada novamente baixa recuperação de Carbendazim, ou seja, a concentração inicial não correspondeu à dose teórica de 250 µg L⁻¹, assim como verificado na Etapa 2.

Tabela 6 - Resultado dos ensaios de clarificação + adsorção com CAP (adicionado com o coagulante) para águas de alta e baixa turbidez

Alta Turbidez						
Dose de CAP (mg L ⁻¹)	Replicatas	Recuperação ^a (%)	Ci (µg L ⁻¹)	CF (µg L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média ± desvio padrão (%)
2,5	1	31	78,31	35,25	55,0	76 ± 30
	2	35	87,70	2,37	97,3	
5	1	36	91,32	20,36	77,7	67 ± 16
	2	28	71,15	31,53	55,7	
10	1	33	81,58	19,32	76,3	59 ± 25
	2	30	76,34	44,76	41,4	
Baixa Turbidez						
Dose de CAP (mg L ⁻¹)	Replicatas	Recuperação ^a (%)	Ci (µg L ⁻¹)	CF (µg L ⁻¹)	Remoção (%)	Remoção média ± desvio padrão (%)
2,5	1	39	98,04	27,46	72,0	72
	2	59	148,26 ^b	265,83 ^b	-	
5	1	25	62,68	20,20	67,8	73 ± 7
	2	36	90,24	20,08	77,8	
10	1	43	108,29	7,59	93,0	87 ± 8
	2	42	104,22	19,17	81,6	

^a Razão entre a concentração inicial do composto na amostra e a concentração teórica (250 µg L⁻¹), em porcentagem

^b Resultados excluídos do cálculo da média por apresentarem concentração inicial inferior à concentração final

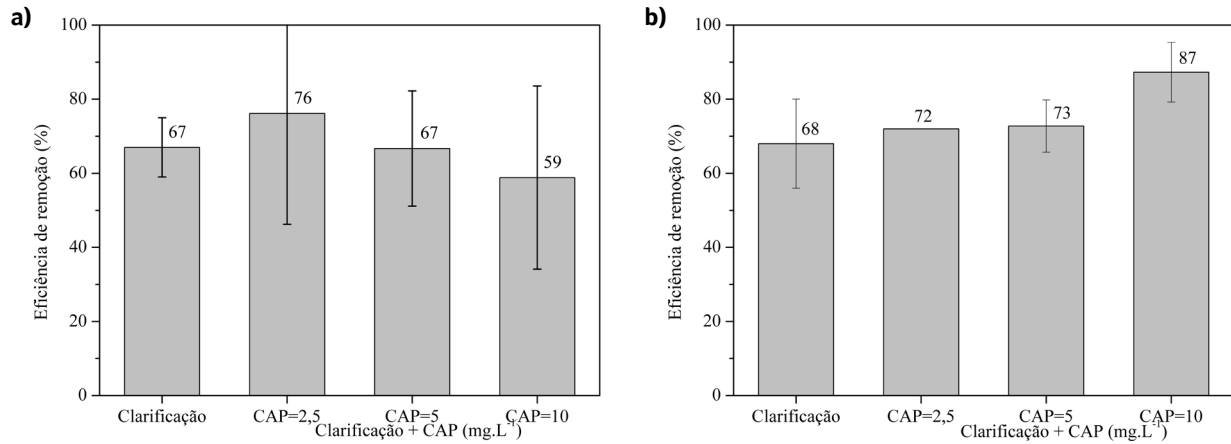


Figura 4 - Eficiência de remoção de Carbendazim nos ensaios de clarificação + CAP (junto com o coagulante) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg L⁻¹, em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez

Conforme a Fig. 4, quando foram utilizadas águas de alta turbidez, observa-se que à medida em que se aumentou a dose de CAP, verificou-se uma redução da eficiência de remoção de Carbendazim, apresentando valores médios entre 59 e 76%. Comparando as faixas de variação das eficiências de remoção, não foi observada diferença entre as doses de CAP. Levando em consideração as remoções obtidas na Etapa 2 do trabalho para o coagulante cloreto férrico (67%), pode-se dizer que a utilização de CAP não apresentou vantagem comparada à utilização apenas da clarificação. Esse fato pode ser justificado por um possível recobrimento da superfície do carvão pela existência de uma maior quantidade de partículas suspensas, como mostrado na Fig. 5, não sendo observada elevação da eficiência de Carbendazim neste caso.

Nos ensaios com águas de baixa turbidez, comparando o resultado alcançado apenas na clarificação usando cloreto férrico (68% de remoção de Carbendazim) com a associação desta à adsorção com CAP, houve um aumento na remoção

do agrotóxico, indicando uma melhoria na eficiência do acoplamento do CAP à clarificação na dose de 10 mg L⁻¹.

Os resultados obtidos para as três doses de CAP nas águas de alta turbidez e para as doses de 2,5 e 5 mg L⁻¹ de CAP nas águas de baixa turbidez indicam que as partículas suspensas recobrem os sítios de adsorção do CAP, diminuindo sua eficiência. Caso o cloreto férrico fosse adsorvido pelo carvão, à medida que a dose de CAP aumentasse, para água de baixa turbidez, deveria haver piora na eficiência de remoção das partículas suspensas e do Carbendazim pela etapa de clarificação. Isso tenderia a anular ou diminuir o aumento de remoção que seria observado pela adsorção do agrotóxico ao carvão. Este fato não é verificado devido ao elevado PCZ deste carvão, que é de 10,5 (TONUCCI, 2014). Assim, em pH inferior a este valor (pH de coagulação), a superfície do carvão apresenta-se positivamente carregada, indicando que não ocorre adsorção de íons de Fe³⁺ de carga positiva e de seus hidróxidos.

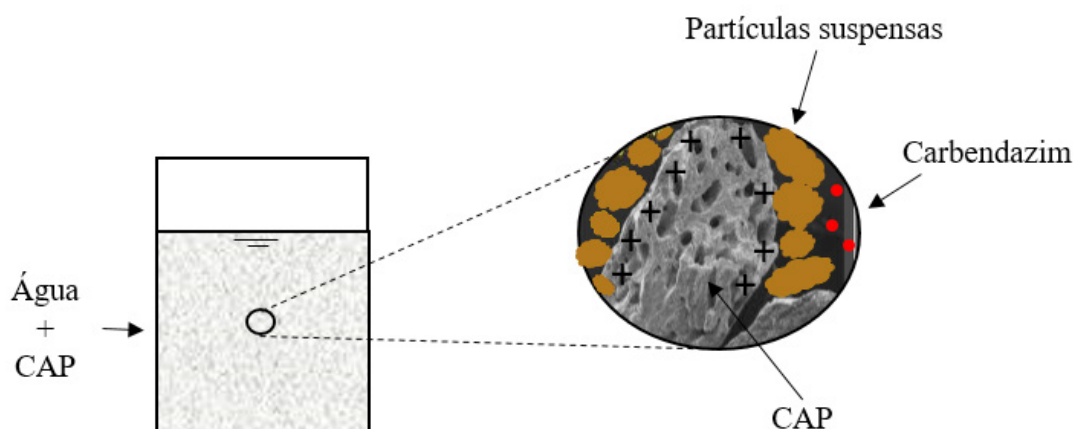


Figura 5 - Recobrimento do CAP pelo excesso de partículas suspensas para os ensaios com águas de alta turbidez

Comparando os resultados obtidos utilizando os dois tipos de água, foi possível concluir que apenas na maior dose de CAP, para águas de baixa turbidez, alcançou-se melhoria na eficiência de remoção de Carbendazim. Constatou-se que uma maior quantidade de partículas suspensas e coloidais, presentes na água de alta turbidez, prejudica a eficiência do tratamento de clarificação associado à adsorção por CAP. Isso provavelmente ocorre porque o excesso de partículas suspensas pode bloquear fisicamente os sítios de adsorção do CAP, impedindo as interações com Carbendazim (Fig. 5). Assim, verificam-se eficiências de remoção mais próximas dos valores alcançados apenas com a clarificação.

3.3.2 CAP como pós-tratamento da clarificação

Além da avaliação da eficiência da adição do CAP com o coagulante, também foi verificada a eficiência da adição do CAP como pós-tratamento da clarificação, utilizando tempo de contato de 30 minutos também nas doses de 2,5; 5 e 10 mg L⁻¹ nos dois tipos de água. Na Tabela 7 são mostrados os resultados obtidos nesses ensaios e, a partir destes, foram elaborados os gráficos

de concentração inicial e final média para cada dose de CAP.

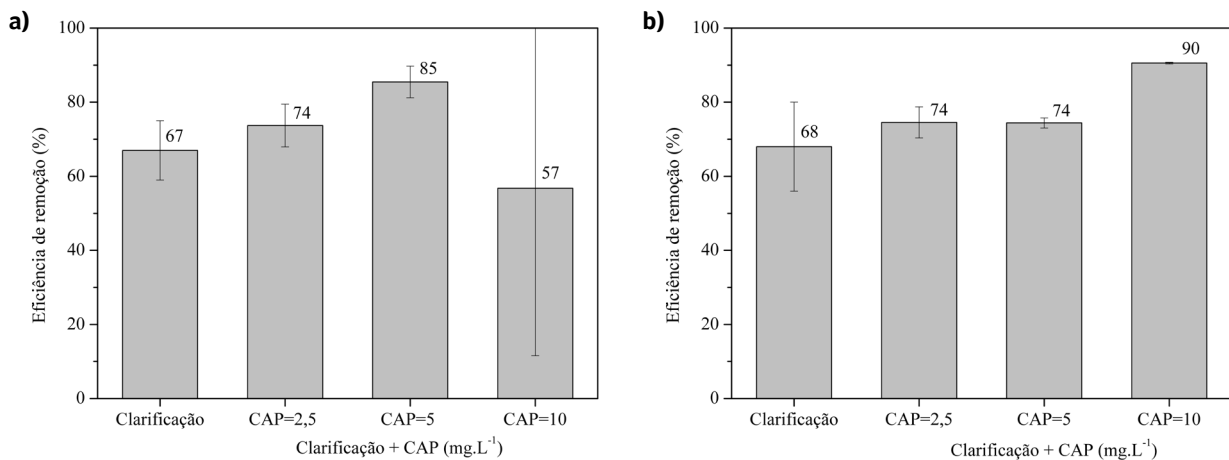
Nesta etapa também foi verificada recuperação de Carbendazim das amostras iniciais inferior às recuperações estimadas na etapa de validação. Observando as recuperações médias das Etapas 2 e 3, têm-se os valores médios de 73% para a clarificação, 34% para clarificação com adição de CAP junto ao coagulante e 36% para CAP após clarificação, sendo a Etapa 2 destoante das demais.

A Fig. 6 mostra as eficiências de remoção encontradas para os dois tipos de água nas três doses de CAP utilizadas. De acordo com a Fig. 6a, pode-se perceber que a dose de 5 mg L⁻¹ de CAP foi a que alcançou maior eficiência média (85%), porém levando em conta a variação dos resultados obtidos, tem-se que a eficiência alcançada na dose de 10 mg L⁻¹ foi próxima à eficiência obtida com 5 mg L⁻¹ de CAP. No caso da utilização apenas da etapa de clarificação, alcançou-se eficiência de remoção de 67% do agrotóxico para o coagulante cloreto férrico, sendo assim a adsorção com CAP como pós-tratamento também não se apresentou vantajosa.

Tabela 7 - Resultado dos ensaios de clarificação + adsorção com CAP (pós-tratamento) para águas de alta e baixa turbidez ($3,0 \pm 0,3$ NTU e $1,7 \pm 0,2$ NTU)

Alta Turbidez						
Dose de CAP (mg L^{-1})	Replicatas	Recuperação ^a (%)	Ci ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cf ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Remoção média \pm desvio padrão (%)
2,5	1	47	117,28	26,08	77,8	74 \pm 6
	2	26	66,14	20,09	69,6	
5	1	42	105,65	18,54	82,5	85 \pm 4
	2	39	98,44	11,33	88,5	
10	1	41	102,76	11,57	88,7	57 \pm 45
	2	54	134,16	100,88	24,8	
Baixa Turbidez						
Dose de CAP (mg L^{-1})	Replicatas	Recuperação ^a (%)	Ci ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cf ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Remoção (%)	Remoção média \pm desvio padrão (%)
2,5	1	36	89,84	25,53	71,6	74 \pm 4
	2	37	91,72	20,63	77,5	
5	1	25	62,26	16,53	73,5	74 \pm 1
	2	28	70,84	17,46	75,4	
10	1	23	57,29	5,50	90,4	90 \pm 0
	2	32	80,64	7,49	90,7	

a Razão entre a concentração inicial do composto na amostra e a concentração teórica ($250 \mu\text{g L}^{-1}$), em porcentagem

**Figura 6** - Eficiência de remoção de Carbendazim nos ensaios de clarificação + CAP (pós-tratamento) nas doses de 2,5; 5 e 10 mg L^{-1} , em águas de: a) alta turbidez; b) baixa turbidez

Para os ensaios com águas de baixa turbidez (Fig. 6b), observou-se uma eficiência de remoção de Carbendazim mais acentuada na dose de 10 mg L^{-1} (90%), enquanto nas demais doses os resultados foram semelhantes. Em comparação apenas com os resultados obtidos na clarificação com cloreto férrico, observou-se que o uso do CAP como pós-tratamento também foi favorável na dose de 10 mg L^{-1} .

Com relação aos resultados referentes às faixas de variação das águas de alta e baixa turbidez

para cada dose, as eficiências de remoção não apresentaram diferenças consideráveis (74 ± 6 e 74 ± 4 %; 85 ± 4 e 74 ± 1 %; 57 ± 45 e 90 ± 0 %). Esse fato já era esperado, visto que nesses ensaios houve primeiramente a remoção dos flocos formados para os dois tipos de água e só em seguida a água foi submetida à adsorção. A turbidez remanescente utilizando apenas a clarificação para os ensaios de alta turbidez foi de $3,0 \pm 0,3$ NTU e para os ensaios de baixa turbidez, esse valor foi de $1,7 \pm 0,2$ NTU. Assim, não houve dife-

rença entre a quantidade de partículas suspensas no início da adsorção para os dois ensaios.

Ao se analisar as faixas de variação das eficiências de remoção para a adição do CAP juntamente com o coagulante (Fig. 4) e como pós-tratamento (Fig. 6), é possível observar que ambos os testes apresentaram eficiência semelhante, sendo a dose de 10 mg L^{-1} ligeiramente superior às demais.

Na literatura, o único estudo que testa a adsorção com CAP para a remoção de Carbendazim alcançou remoção máxima de 55% do agrotóxico, numa dose de 5 mg.L^{-1} e tempo de contato de 480 min. Vale destacar que neste caso utilizou-se apenas a adsorção como tratamento e tempo de contato bem superior ao adotado no presente estudo (20 min para CAP adicionado junto com cloreto férrico e 30 min para CAP como pós-tratamento), o que inviabilizaria a implantação em ETAs. Com relação à eficiência de remoção, alcançaram-se maiores valores no presente trabalho do que no estudo citado, destacando a importância da utilização do processo de clarificação como primeira etapa da remoção da substância em estudo.

A molécula de Carbendazim pode apresentar um momento dipolar que pode levar à formação de ligações de hidrogênio com grupos mais polares (Ex. fenol, amina, amida) presentes na superfície do CAP (GIRY; AYELE; GAUTHIER, 2001). Adicionalmente, o CAP apresenta alta capacidade de estabelecer interações de van der Waals com a molécula do Carbendazim. Esse fato parece justificar a eficiência da utilização da adsorção com CAP na remoção do Carbendazim, que possui um anel aromático e pode fazer ligações de natureza hidrofóbica com grupos apolares do carvão.

4 CONCLUSÕES

Com relação à remoção do Carbendazim na etapa de clarificação utilizando condições otimizadas para a remoção de partículas suspensas, foi

possível observar que em águas de alta turbidez o cloreto férrico foi o coagulante mais eficiente, enquanto em águas de baixa turbidez o cloreto de polialumínio se destacou em relação aos demais. Assim, a turbidez é um parâmetro que influencia na remoção do agrotóxico, visto que a clarificação apresentou eficiências de remoção inferiores nos ensaios utilizando águas de maior turbidez.

O acoplamento da etapa de adsorção com CAP à etapa de clarificação, sendo este adicionado com o coagulante ou utilizado como pós-tratamento, não apresentou melhoria considerável à etapa de clarificação como um todo. Apenas na dose de 10 mg L^{-1} para águas de baixa turbidez foi verificado incremento na eficiência de remoção do Carbendazim em ambos os casos. Sendo assim, não se justifica o emprego do CAP mineral testado em ETAs para a remoção do agrotóxico, visto que a implantação deste acarretaria num custo mais elevado de operação, além da necessidade de modificação estrutural das unidades.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES (código de financiamento nº 001) e o apoio dos seguintes órgãos/instituições: Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico - CNPq; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG; Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP.

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

7 REFERÊNCIAS

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington: American Public Health Association, Water Environmental Federation, 2005.

- BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; TROJANOWICZ, M.; GAŁĘŻOWSKA, A.; NICHIPOR, H.; ZIMEK, Z.; MARTY, J.-L.; NAŁĘCZ-JAWECKI, G. Radiolytic Removal of Selected Pesticides From Waters and Waste Using Ionizing Radiation. **Separation Science And Technology**, v. 45, n. 11, p.1651-1657, 9 jul. 2010. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487740>
- BOUDINA, A.; EMMELIN, C.; BAALIOUAMER, A.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F.; CHOVELON, J. M. Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 649-655, fev. 2003. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00620-3](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00620-3)
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 888 de 4 de maio de 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 – ANEXO XX. **Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde**.
- DEMPSEY, B. A.; O'MELIA, C. R. Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation. **Critical Reviews In Environmental Control**, v. 14, n. 4, p. 311-331, set. 1984. <https://doi.org/10.1080/10643388409381722>
- FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p.69-78, mar. 2009. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000100008>
- GHAUCH, A. Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. **Chemosphere**, v. 43, n. 8, p.1109-1117, jun. 2001. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00184-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00184-3)
- GIRY, G.; AYELE, J.; GAUTHIER, C. Removal of carbendazim from fruit conditioning waters by adsorption on different materials. **Environmental Technology**, v. 22, n. 7, p. 803-811, jul. 2001. <https://doi.org/10.1080/095933322086180319>
- HOLVOET, K. M.; SEUNTJENS, P.; VANROLLEGHEM, P. A. Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. **Ecological Modelling**, v. 209, n. 1, p. 53-64, nov. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2007.07.030>
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: < <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=1&i=P&e=l&c=774>>. Acesso em: 01 jul. 2016.
- IMA. Instituto Mineiro de Agropecuária. Disponível em: <<http://www.ima.mg.gov.br/agrotoxicos>>. Acesso em: 01 jul. 2016.
- KEGEL, F. S.; RIETMAN, B. M.; VERLIEFDE, A. R. D. Reverse osmosis followed by activated carbon filtration for efficient removal of organic micropollutants from river bank filtrate. **Water Science & Technology**, v. 61, n. 10, p. 2603-2610, jan. 2010. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.166>
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2. ed. Campinas: Editora Átomo, 2010. 444 p.
- LIMA, D. R. S.; AFONSO, R. J. C. F.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p.783-788, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140126>
- MAZELLIER, P.; Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical. **New Journal of Chemistry**, v. 26, n. 12, p.1784-1790, 29 out. 2002. <https://doi.org/10.1039/B204332G>
- MAZELLIER, P.; LEROY, É.; LAAT, J.; LEGUBE, B. Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modelling. **Environ. Chem. Lett.**, v. 1, n. 1, p. 68-72, mar. 2003. <https://doi.org/10.1007/s10311-002-0010-7>
- MINELGAITE, G. et al. Photodegradation of three stormwater biocides. **Urban Water Journal**, v. 14, n. 1, p.53-60, set. 2015. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2015.1076489>
- MMA. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 01 jul. 2016.
- MUHAMAD, S. G.; SHAREEF, K. M.; SMAIL, H. A. Thermal adsorption and catalytic photodegradation studies of carbendazim fungicide in natural soil and water. **International Journal of Chemistry**, v. 3, n. 2, p.218-226, 13 jun. 2011. <https://doi.org/10.5539/ijc.v3n2p218>
- PANADÉS, R.; IBARZ, A.; ESPLUGAS, S. Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. **Water Research**, v. 34, n. 11, p.2951-2954, 1 ago. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00058-0)
- PARK, J. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl 1-[(butylamino) carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural wastewater: Comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 480-485, out. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.018>
- PEREIRA, A. R. **Remoção de carbendazim de água por processo de clarificação acoplado à adsorção ou cloração**. 2018. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.
- PRETE, M. C.; OLIVEIRA, F. M.; TARLEY, C. R. T. Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinone, diuron and ametryn. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p.93-102, fev. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.022>
- RAJESWARI, R.; KANMANI, S. TiO₂-based heterogeneous photocatalytic treatment combined with ozonation for carbendazim degradation. **Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.**, v. 6, n. 2, p. 61-66, 2009.

RAJESWARI, R.; KANMANI, S. Comparative study on photocatalytic oxidation and photolytic ozonation for the degradation of pesticide wastewaters. **Desalination and Water Treatment**, v. 19, n. 1-3, p.301-306, jul. 2010. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1495>

SAIEN, J.; KHEZRANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 269-276, set. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.094>

SENS, M. L.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; COELHO, E. R. C.; DALSASSO, R. L.; SANTOS, D. C. G.; DANTAS, A. DI B.; MARTINEZ, M. S.; CASA-GRANDE, J.; DI BERNARDO, L. Remoção e transformação de agrotóxicos. In: PÁDUA, V. L. **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2009, p. 196-250.

SILVA, R. P. **Avaliação da remoção de antibióticos em águas naturais utilizando os processos de clarificação e adsorção**. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **TECNO-LÓGICA**, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan./jun. 2011. <http://dx.doi.org/10.17058/tecnolog.v15i1.2016>

TONUCCI, M. C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos**

cinéticos e termodinâmicos. 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

XIAO, Z.; WANG, M.; LU, J. R. Degradation of fungicide carbendazim in aqueous solution by sonolytic ozonation. 2011 In: International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, RSETE 2011 -. **Anais...** <https://doi.org/10.1109/RSE-TE.2011.5964051>

WANG, Y. MA, J.; ZHU, J.; YE, N.; ZHANG, X.; HUANG, H. Multi-walled carbon nanotubes with selected properties for dynamic filtration of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 92, p. 104-112, jan. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.038>

ZAMORA, O.; PANIAGUA, E. E.; CACHO, C.; VERA-AVILA, L. E.; PEREZ-CONDE, C. Determination of benzimidazole fungicides in water samples by on-line MISPE-HPLC. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, n. 6-7, p. 1745-1753, fev. 2009. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2631-1>

ZOUBOULIS, A.; TRASKAS, G.; SAMARAS, P. Comparison of efficiency between poly-aluminium chloride and aluminium sulphate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 1507-1519, 2008. <https://doi.org/10.1080/01496390801940903>

ANEXOS

Diagramas de coagulação

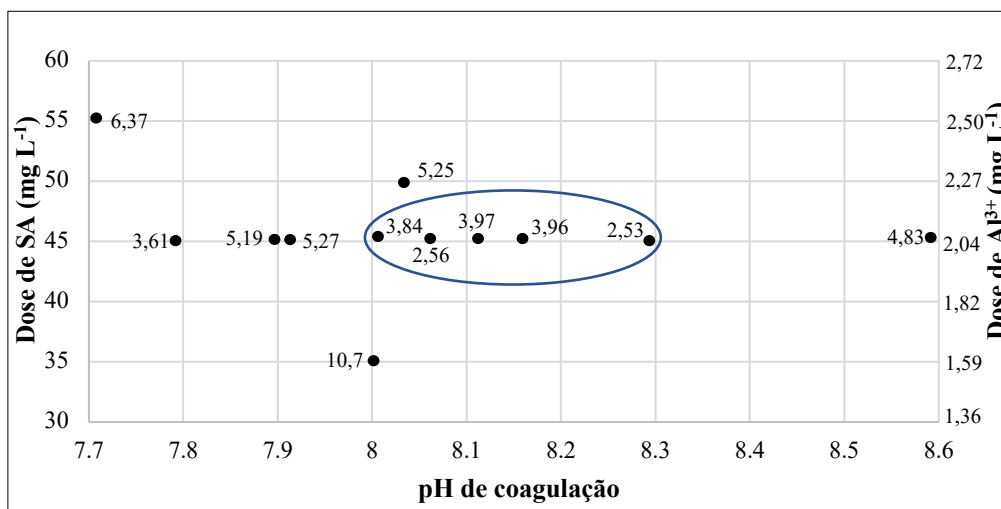


Figura 7 - Diagrama de coagulação de sulfato de alumínio para águas de baixa turbidez

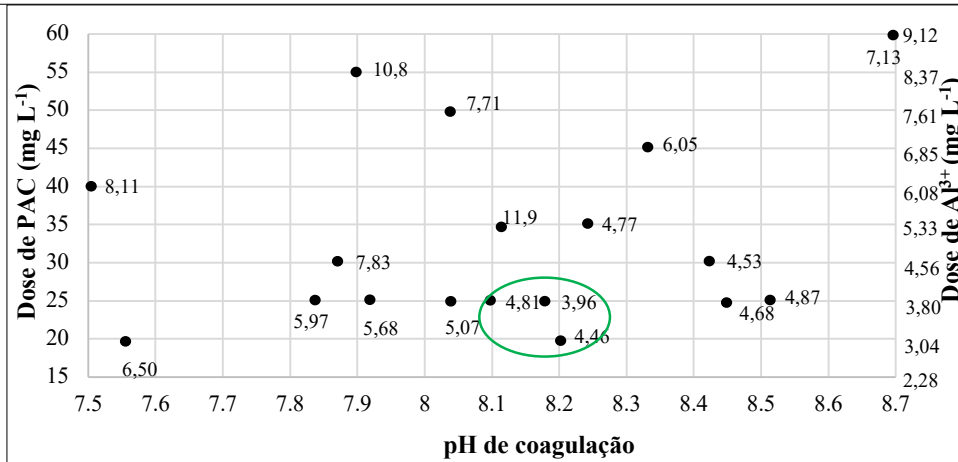


Figura 8 - Diagrama de coagulação de cloreto de polialumínio para águas de baixa turbidez

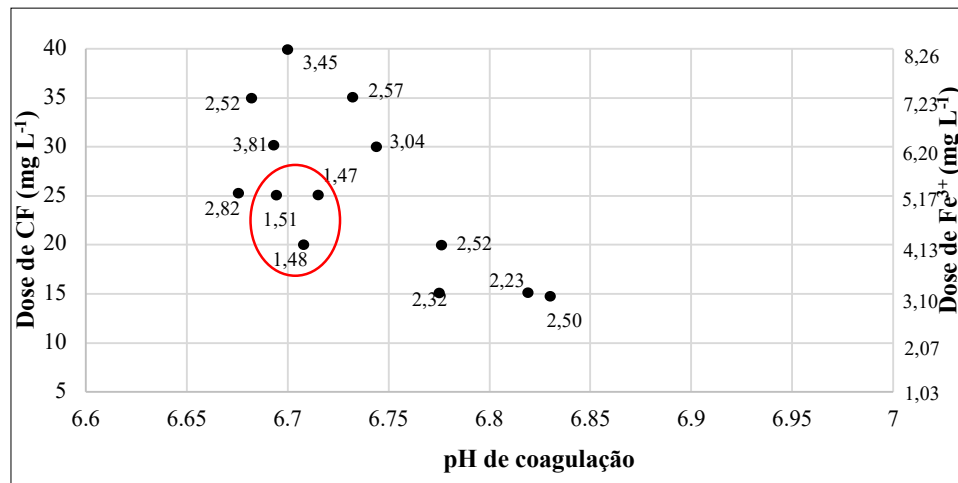


Figura 9 - Diagrama de coagulação de cloreto férrico para águas de baixa turbidez

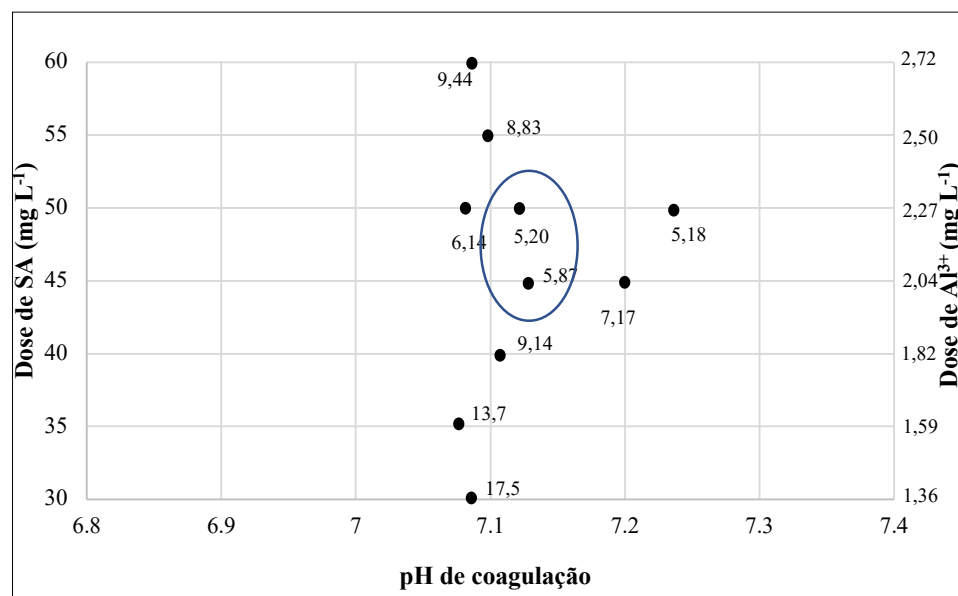


Figura 10 - Diagrama de coagulação de sulfato de alumínio para águas de alta turbidez

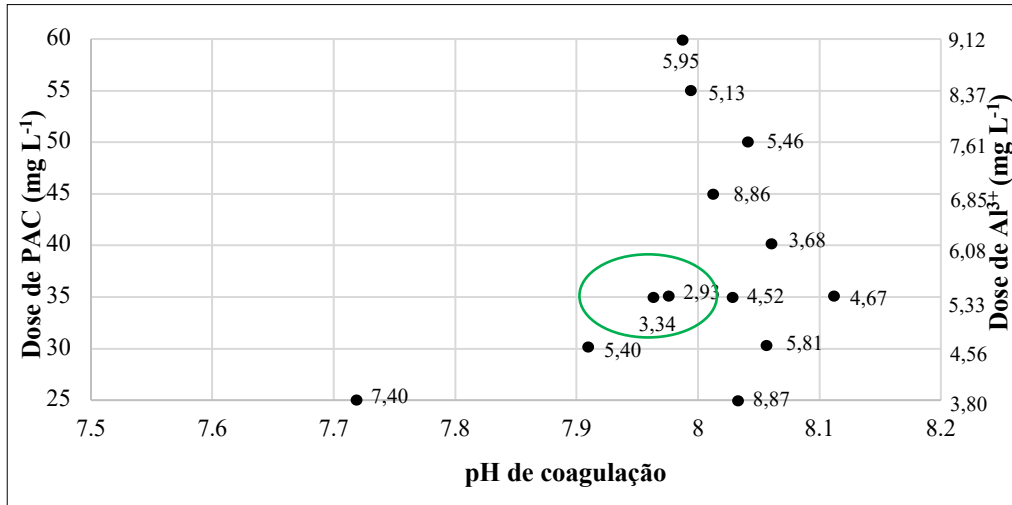


Figura 11 - Diagrama de coagulação de cloreto de polialumínio para águas de alta turbidez

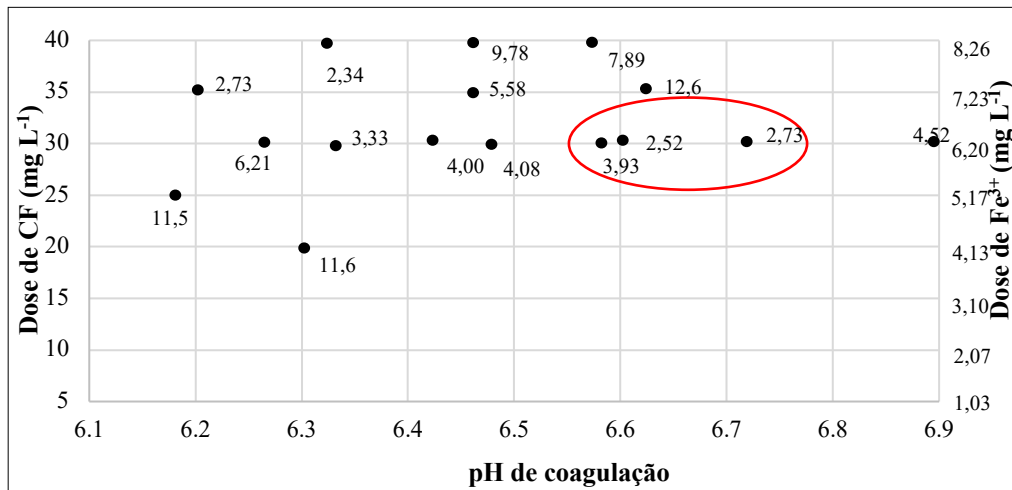


Figura 12 - Diagrama de coagulação de cloreto férrico para águas de alta turbidez