



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

PRISCILLA VEIGA BERNARDELLI

**PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ APLICADO COMO PRÉ-
TRATAMENTO DO SISTEMA *BIOBED* PARA DEGRADAÇÃO DO AGROTÓXICO
TEBUCONAZOLE COM E SEM MISTURA COM CLORPIRIFÓS**

FLORIANÓPOLIS

2020

Priscilla Veiga Bernardelli

**PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ APLICADO COMO PRÉ-
TRATAMENTO DO SISTEMA *BIOBED* PARA DEGRADAÇÃO DO AGROTÓXICO
TEBUCONAZOLE COM E SEM MISTURA COM CLORPIRIFÓS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Maria Eliza Nagel Hassemer

Coorientador: Dr. Luciano Gebler

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bernardelli, Priscilla Veiga
Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ aplicado como pré
tratamento do sistema Biobed para degradação do agrotóxico
tebuconazole com e sem mistura com clorpirifós / Priscilla
Veiga Bernardelli ; orientadora, Maria Eliza Nagel
Hassemer, coorientador, Luciano Gebler, 2020.
120 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Efluente de agrotóxico. 3.
Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂. 4. Reator de
biorremediação Biobed. I. Hassemer, Maria Eliza Nagel. II.
Gebler, Luciano. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
IV. Título.

Priscilla Veiga Bernardelli

Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ aplicado como pré-tratamento do sistema *Biobed* para degradação do agrotóxico tebuconazole com e sem mistura com clorpirifós

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Maria Ángeles Lobo Recio, Dr.^a

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Luiz Antonio Palladini, Dr.

Instituição Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.^a

Orientadora

Florianópolis, 2020.

Dedico à minha filha Clarice e ao meu companheiro
de vida Daniel, com muito amor e carinho. ♥

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pelo presente da vida, e por me guiar e proteger em todos os passos. Ao meu anjo da guarda, por permanecer ao meu lado e seguir comigo nessa jornada.

Aos meus pais, Arli e Dario, por me trazerem à vida e me amarem infinito. Tudo o que sou é fruto do carinho, dedicação e incentivo de vocês. Ao meu irmão, Fabrício, por ser sempre o meu exemplo, protetor e porto seguro.

Ao meu amor, Daniel, por ser meu companheiro de vida, de paternidade, de risadas e de aprendizados. Sou mais feliz ao teu lado. Obrigada por ter acreditado em mim e no meu trabalho, por ter me incentivado, e me ajudado tanto, para que essa dissertação tivesse fim.

A minha filha amada, Clarice, por me ensinar todos os dias, desde que ela era do tamanho de um grão de gergelim em minha barriga, o significado do amor incondicional. Fizemos essa dissertação em equipe, tanto dentro da barriga quanto em meu colo. Esse trabalho é nosso. ♥

Aos meus orientadores, Prof.^a Dr.^a Maria Eliza Nagel Hassemer e Dr. Luciano Gebler, por terem me instruído tanto, com dedicação, paciência e compreensão. Agradeço por serem sempre tão solícitos e por acreditarem em nosso trabalho. Agradeço também por entenderem as mudanças de rumo que se fizeram necessárias ao longo desses três anos de caminhada.

Aos Professores com quem tive o privilégio de aprender, tanto dentro quanto fora da sala de aula.

Aos amigos e colegas do LaRA e dos demais laboratórios, por compartilharem comigo momentos de trabalho e de convivência no dia-a-dia desta pesquisa. Em especial, agradeço as amigas Beatriz Dalari, Juliana do Carmo, Ana Silvia Vielmo e Cristiane Giroletti, por me oferecerem tanta ajuda nos momentos em que mais precisei. E a amiga de longa data Ana Clara Franco, por aceitar carregar comigo reatores pesados pela UFSC, em prol desta pesquisa.

As alunas de iniciação científica, Viviane Machado, Júlia Massing, Ivana Sartorato e Maria Amorim, por todo o auxílio e apoio na etapa de laboratório e prática desta pesquisa. Em especial agradeço a Júlia e Ivana, por toda a ajuda enquanto estive em licença maternidade.

As técnicas do LIMA, Aline Freitas e Elaine Nakamura, por compartilharem comigo suas experiências na parte laboratorial e seus conhecimentos em química e biologia.

Aos membros da banca, Prof.^a Dr.^a Maria Ángeles Recio e Dr. Luiz Palladini, por aceitarem fazer parte deste trabalho, e compartilharem conosco toda a sua experiência em cada avaliação.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por me acolher desde 2009 e me proporcionar, de forma gratuita, uma bagagem de conhecimento tão rica. Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) por me proporcionar com excelência, todo o conhecimento e estrutura necessários para o desenvolvimento desse trabalho.

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), que por meio do Dr. Luciano Gebler financiou este trabalho e permitiu que ele fosse concluído.

Ao Centro de Pesquisa e Análise de Resíduos e Contaminantes (CEPARC), por realizarem as análises cromatográficas desta pesquisa. E também a Prof.^a Dr.^a Ionara Pizzuti, por toda atenção e disponibilidade, e seus colaboradores, pela competência ao realizar essas análises.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por me conceder uma bolsa de auxílio financeiro.

A todos que fizeram parte direta ou indiretamente deste trabalho, muito obrigada!

“Uma andorinha só não faz primavera.”

(Aristóteles, 384-322 a.C.)

RESUMO

Os agrotóxicos são mundialmente utilizados em larga escala para o controle de pragas na produção agrícola, e são considerados como os principais contaminantes ambientais gerados no meio rural. Devido a isso, os reatores de biorremediação *biobed* foram desenvolvidos para atuar na redução da poluição ambiental causada por fontes de contaminação pontual dessas substâncias. Esse sistema simula o processo de atenuação natural e se baseia na ação de fungos lignolíticos. O fungicida tebuconazole tem apresentado dificuldade de degradação nesses sistemas por atuar negativamente em sua microbiota. Surge então a necessidade de se desenvolverem estudos que ofereçam alternativas eficientes para a remoção desse fungicida. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo testar a aplicabilidade do processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ como pré-tratamento para a degradação do fungicida tebuconazole e do inseticida clorpirifós no reator *biobed*. Os efluentes analisados foram dois, um somente com o tebuconazole (100 mg.L⁻¹) diluído em água de torneira, e o outro nas mesmas condições com a mistura do clorpirifós (720 mg.L⁻¹). Os ensaios fotoquímicos foram realizados em um reator (escala de laboratório) com uma lâmpada de mercúrio de 125 W, em 40 minutos de radiação UV, e 1000 mg.L⁻¹ de oxidante (H₂O₂). O tratamento biológico foi realizado em reatores (escala piloto à campo) de tubos de PVC (1 m), preenchidos com uma mistura de palha, turfa e solo (2:1:1), com aplicação de 7,85 mL de efluente, e período de análise de 168 dias. Os cenários testados foram: interferência do H₂O₂ residual; interferência da mistura do clorpirifós; e interferência da inserção do pré-tratamento. Os resultados do pré-tratamento alcançaram para o tebuconazole uma remoção de 68,1% (puro) e 27,0% (mistura), e para o clorpirifós de 11,8%. Para o tratamento biológico foi observado que a presença de H₂O₂ nos reatores não inibiu a ação da microbiota. A mistura do clorpirifós deixou mais lenta a degradação do tebuconazole, no entanto, não impediu sua remoção. A inclusão do pré-tratamento possibilitou a redução da concentração inicial e da persistência dos agrotóxicos. E por fim, para as condições testadas nesta pesquisa o fungicida tebuconazole pôde ser removido dos reatores. Então, esses resultados demonstram a efetividade da tecnologia UV/H₂O₂ ao ser associada ao *biobed*, podendo atuar como uma ferramenta que facilitaria o emprego desse reator em casos de dificuldade de se estabelecer a biodegradação unicamente.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; UV/H₂O₂; Biorremediação; *Biobed*; Agrotóxicos; Clorpirifós; Tebuconazole.

ABSTRACT

Pesticides are worldwide used at large scale to control pests in agriculture production. These substances are considered the major environmental contaminant produced in rural areas. And this lead to the development of bioremediation reactors named biobed, designed to reduce the environmental pollution caused by point sources contamination. The methodology applied in these systems simulates the natural attenuation process and is based on lignolytic fungi activity. The degradation of the fungicide tebuconazole has proven to be difficult in these systems, once this pesticide negatively actuate in its microbial communities. With that, a need arises to research and develop alternatives to effectively remove these fungicides. In this context, the present work aimed to test the applicability of UV/H₂O₂ advanced oxidation process as a pre-treatment for fungicide tebuconazole and insecticide chlorpyrifos degradation in biobed reactors. Two effluents were analyzed, one with tebuconazole (100 mg.L⁻¹) diluted in tap water, and another one in the same conditions but with chlorpyrifos (720 mg.L⁻¹) mixture. The photochemical experiments were performed in a reactor (in laboratory scale) exposed to a 125 W mercury lamp, with 40 minutes of UV radiation and 1000 mg.L⁻¹ of oxidizer (H₂O₂). The biological treatment was performed in reactors (field pilot scale) built with 1 meter long PVC pipes, filled with a mixture of straw, peat, and soil (2:1:1) where 7,85 ml of effluents were applied. The analysis period went for 168 days. The tested sceneries were: residual H₂O₂ interference; chlorpyrifos mixture; and pre-treatment insertion interference. The pre-treatment results reached the remotion of 68,1% (pure) and 27,0% (mixture) for tebuconazole and 11,8% for chlorpyrifos. For biological treatment it was verified that H₂O₂ presence in reactors did not cause microbial inhibition. Mixture of chlorpyrifos slowed down the tebuconazole degradation, however it didn't prevent its removal. The inclusion of pre-treatment allowed the reduction of initial concentration and persistence of the pesticide. In conclusion, for conditions tested in this present research, the fungicide tebuconazole was removed from the reactors. These results indicate the effectiveness of UV/H₂O₂ technology when associated with biobeds, and that it could be used as a tool to facilitate the application of these type of reactors in cases presenting difficulties to reach biodegradation.

Key words: Advanced oxidation process; UV/H₂O₂; Bioremediation; Biobed; Pesticides; Chlorpyrifos; Tebuconazole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de movimentação e degradação dos agrotóxicos no meio ambiente. .	35
Figura 2 - Etapas críticas de manuseio dos agrotóxicos.	38
Figura 3 - Estrutura química do inseticida clorpirifós.	41
Figura 4 - Estrutura química do fungicida tebuconazole.	43
Figura 5 - Fluxograma dos Processos Oxidativos Avançados (POA), segregados em cinco grupos: baseados em ozônio (O ₃), baseados em radiação ultravioleta (UV), eletroquímicos, catalíticos e físicos.	45
Figura 6 - Preparo do biomix para preenchimento dos <i>biobeds</i> . a) Separação dos componentes. b) Revolvimento e homogeneização do biomix.	49
Figura 7 - Tipos de design dos <i>biobeds</i> . a) <i>Unlined biobed</i> : Rampa (A), Camada de grama (B), Suporte da rampa (C), Biomix (D), Camada de argila (E). b) <i>Lined biobed</i> : Biomix (A), Camada de grama (B), Camada de cascalho (C), Sistema de impermeabilização (D), Sistema de recirculação (E), Teto de proteção (F), Rampa (G).	49
Figura 8 - Reatores <i>biobed</i> construídos. a) Primeiro <i>biobed</i> comercial instalado na América Latina, no Chile. b) <i>Biobed</i> em escala piloto instalado na Embrapa Uva e Vinho, em Vacaria - RS.	50
Figura 9 - Esquema representando os mecanismos de ação que ocorrem no interior do substrato do <i>biobed</i> . a) Alta disponibilidade de agrotóxicos dissolvidos na solução do solo (pontos em vermelho). b) Redução na disponibilidade de agrotóxicos dissolvidos, após os processos de biodegradação e adsorção.	51
Figura 10 - Fluxograma representando a metodologia experimental utilizada. Em azul está representado o manuseio em meio líquido (pré-tratamento fotoquímico UV/H ₂ O ₂), em laranja o manuseio em meio sólido (sistema <i>biobed</i>), e em preto a análise dos resultados.	56
Figura 11 - Representação esquemática do reator de oxidação fotoquímica.	59
Figura 12 - Conformação dos reatores <i>biobed</i> . Distribuição de acordo com o efluente avaliado, o tempo de abertura, a presença ou não de pré-tratamento e a presença ou não de residual de H ₂ O ₂	65
Figura 13 - Reator de degradação fotoquímica apoiado sobre agitador magnético, e ao lado do dispositivo de refrigeração.	69
Figura 14 - Amostras coletadas após a oxidação fotoquímica. a) Coleta e armazenamento das amostras em garrafas plásticas. b) Preparação das amostras para serem enviadas à leitura cromatográfica.	70

Figura 15 - Valores de concentração do agrotóxico tebuconazole após 15 minutos de reação e lâmpada de 80W, para as diferentes concentrações iniciais de H ₂ O ₂ (400, 500, 600, 700, 800 e 1000 mg.L ⁻¹).....	70
Figura 16 - Diferença de coloração entre as amostras coletadas para o agrotóxico tebuconazole (concentração inicial de 114 mg.L ⁻¹), com concentração inicial de H ₂ O ₂ de 1000 mg.L ⁻¹ , para os tempos 0, 40 60 e 80 minutos.	72
Figura 17 - Reatores <i>biobed</i> construídos. a) Reatores sem recobrimento de grama, instalados em suporte (engradado). b) Reatores abrigados por cobertura de plástico de estufa.....	77
Figura 18 - Recobrimento de grama nos reatores. a) Grama recortada em círculos. b) Gramas instaladas nos tubos.....	77
Figura 19 - Ressecamento da grama dos reatores. a) Gramas secas em todos os <i>biobeds</i> . b) Surgimento de grama verde em alguns dos reatores.....	78
Figura 20 - Troca da grama de 13 dos 27 reatores. a) Recorte da nova grama selecionada. b) Todos os reatores contendo grama verde (15/01/2018).....	78
Figura 21 – a) e b) Reatores <i>biobed</i> saturados.	79
Figura 22 - Palitos de madeira após serem inseridos no biomix. Biomix com muita umidade na parte superior do reator (palito inferior), e com pouca umidade na parte superior do reator (palito superior).....	79
Figura 23 - Demonstração dos furos realizados na parte inferior dos reatores.....	80
Figura 24 - Umidade excessiva presente nos reatores. a) Água que escoou de um reator ao ser efetuado o furo. b) Total de água que escoou dos reatores, ao serem efetuados os furos.....	80
Figura 25 - Recobrimento dos furos com massa plástica (29/05/2018).....	81
Figura 26 - Ressecamento eventual das gramas. a) Reator coberto por grama seca (14/12/2018). b) Renascimento da grama verde (03/01/2019).	81
Figura 27 - Desenvolvimento dos reatores ao longo do tempo de maturação. a) Grama robusta e comprida (07/07/2018). b) Reatores após a primeira coleta de amostras (19/10/2018). c) Reatores após a segunda coleta de amostras (25/01/2019).....	82
Figura 28 - Alíquotas de 7,85 mL de efluente para alimentar os reatores <i>biobed</i>	83
Figura 29 - Reatores <i>biobed</i> a serem abertos no primeiro período de coleta de amostras.....	84
Figura 30 - Reator com intenso desenvolvimento de grama. a) Ramificação da raiz em todo o entorno do substrato. b) Emaranhado de raiz após o revolvimento do biomix.....	84
Figura 31 - Diferença de textura e umidade do substrato, entre os reatores abertos. Reator F com cor mais escura e aspecto mais pastoso que os demais.	85

Figura 32 - a) Ramificação em grande quantidade da raiz da grama. b) Presença de bastante umidade na parte inferior do reator B. Biomix com textura pastosa.....	85
Figura 33 - Presença de fungos brancos nas extremidades do reator (círculos pretos indicam os principais focos).....	86
Figura 34 - Presença de ovos de lagartixa no interior de um dos reatores.	86
Figura 35 - Terceira abertura dos tubos. a) Reator B, com aspecto normal de umidade. b) Reator D, com umidade em excesso e aspecto pastoso.....	87
Figura 36 - Coleta de amostras dos reatores. b) Amostras coletadas revestidas em papel alumínio. b) Amostras embaladas em saco plástico, prontas para serem congeladas.....	87
Figura 37 - Remoção de tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores A e B, com a presença de pré-tratamento, efluente puro, testando-se a interferência do residual de H ₂ O ₂ . Cor preta com Na ₂ SO ₄ e cor cinza com H ₂ O ₂ . Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linhas representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.....	90
Figura 38 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores C e D, com a presença de pré-tratamento, efluente com mistura, testando-se a interferência do residual de H ₂ O ₂ . Cor preta com Na ₂ SO ₄ e cor cinza com H ₂ O ₂ . Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.....	91
Figura 39 - Remoção do clorpirifós (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores C e D, com a presença de pré-tratamento, efluente com mistura, testando-se a interferência do residual de H ₂ O ₂ . Cor preta com Na ₂ SO ₄ e cor cinza com H ₂ O ₂ . Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.....	91
Figura 40 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores B e D, com a presença de pré-tratamento, testando-se a mistura do clorpirifós. Cor preta com adição de clorpirifós e cor cinza sem adição (puro). Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.....	94
Figura 41 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores F e G, sem pré-tratamento, testando-se a mistura do clorpirifós. Cor preta com adição de clorpirifós e cor cinza sem adição (puro). Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.....	95

Figura 42 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores F e G, com efluente puro, testando-se a interferência do pré-tratamento. Cor preta com pré-tratamento e cor cinza sem pré-tratamento. Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.	97
Figura 43 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores D e G, com efluente com mistura, testando-se a interferência do pré-tratamento. Cor preta com pré-tratamento e cor cinza sem pré-tratamento. Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.	99
Figura 44 - Remoção do clorpirifós (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores D e G, com efluente com mistura, testando-se a interferência do pré-tratamento. Cor preta com pré-tratamento e cor cinza sem pré-tratamento. Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em trélicas.	99
Figura 45 - Remoção (% em função da concentração do dia 1) dos agrotóxicos tebuconazole (TB) e clorpirifós (CP) em função do tempo (dias), dos reatores B, D, F e G. Linhas contínuas com pré-tratamento e linhas pontilhadas sem pré-tratamento. Cor preta i.a. tebuconazole puro, cor verde i.a. tebuconazole com mistura e cor laranja clorpirifós.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condicionantes do tratamento por UV/H ₂ O ₂ , adotadas pelos referidos autores para o tratamento dos agrotóxicos clorpirifós e tebuconazole.	60
Tabela 2 - Valores testados para as variáveis concentração de H ₂ O ₂ e tempo de irradiação, para as potências de lâmpada de 80 e 125 W, referentes ao agrotóxico tebuconazole.	61
Tabela 3 - Discriminação das características dos reatores, com nomenclatura de A a G, com relação à presença ou ausência de pré-tratamento, e adição ou não de Na ₂ SO ₃	65
Tabela 4 - Métodos analíticos dos parâmetros avaliados para os efluentes de agrotóxicos.....	66
Tabela 5 - Leituras cromatográficas de concentração dos agrotóxicos para os efluentes de tebuconazole e mistura de tebuconazole e clorpirifós.	73
Tabela 6 - Valores de residual de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹) determinados por titulação com KMnO ₄ para os efluentes de tebuconazole e clorpirifós com tebuconazole.	75
Tabela 7 - Valores de pH dos efluentes de tebuconazole e tebuconazole com clorpirifós, para os estados bruto (pH inicial) e pré-tratado (pH final).....	75
Tabela 8 - Características dos efluentes de tebuconazole e tebuconazole com clorpirifós. Concentração dos agrotóxicos, residual de H ₂ O ₂ e pH após o processo oxidativo.	76
Tabela 9 - Datas de instalação e alimentação dos reatores, bem como das aberturas dos tubos e coletas das amostras.....	83
Tabela 10 - Concentração remanescente (µg.Kg ⁻¹) dos agrotóxicos tebuconazole (TB) e clorpirifós (CP) nos <i>biobeds</i> (reatores de A à G), para os tempos de abertura de 1, 84 e 168 dias após a aplicação, e respectivas porcentagens (%) de remoção nos intervalos de tempo de 1-84 dias e 84-168 dias, nos cenários sem e com pré-tratamento (com ou sem Na ₂ SO ₄).	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AChE - Enzima acetilcolinesterase;
- AGAPOMI - Associação Gaúcha dos Produtores de Maçã;
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
- CEPARC - Centro de Pesquisa e Análise de Resíduos e Contaminantes;
- CETESAN - Central Educacional de Tratamento de Esgoto Sanitário;
- CO₂ - Dióxido de carbono;
- CO₃⁻² - Íon carbonato;
- CP - Agrotóxico clorpirifós (inseticida);
- CPO - Clorpirifós oxon;
- DDB - Diamante dopado com boro;
- DDT - agrotóxico diclorodifeniltricloroetano (inseticida);
- DETP - dietil-tiofosfato;
- E° - Potencial padrão;
- EFCT - Estação Experimental de Fruticultura de Clima Temperado;
- EFSA - European Food Safety Authority (Autoridade Europeia de Segurança Alimentar);
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
- EPA - United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos);
- GTM - Antibiótico Gentamicina;
- HCO₃⁻ - Íon bicarbonato;
- HO₂• - Radical hidroperóxil;
- H₂O₂ - Peróxido de hidrogênio;
- i.a. - Ingrediente ativo;
- IBAMA - Instituto Nacional Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis;
- KMnO₄ - Permanganato de potássio;
- KSG - Antibiótico Kasugamycin;
- LaRa - Laboratório de Reúso de Águas;
- LOD - Limite de detecção do método cromatográfico;
- LOQ - Limite de quantificação do método cromatográfico;
- Na₂SO₃ - Sulfito de sódio;
- Na₂SO₄ - Sulfato de sódio;

O₃ - Ozônio;

OH⁻ - Íon hidroxila;

•OH - Radical hidroxila;

OTC - Oxitetraciclina (antibiótico);

pH - Potencial hidrogeniônico;

PDS - Peroxidisulfato (S₂O₈⁻²);

PIB - Produto Interno Bruto;

PNDA - Plano Nacional de Defensivos Agrícolas;

POA - Processos Oxidativos Avançados;

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes

PTFE - Politetrafluoroetileno;

PVC - Policloreto de vinila;

rpm - Rotações por minuto, unidade de velocidade angular (ou rotacional);

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas;

TB - Agrotóxico tebuconazole (fungicida);

TCP - 3,5,6-tricloro-2-piridinol, subproduto do inseticida clorpirifós;

UPLC-MS/MS - Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada ao Espectrômetro de massas;

UV - Radiação ultravioleta;

W - Watt, unidade de potência;

ε - Coeficiente de absorção molar;

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	OBJETIVOS	29
1.1.1	Objetivo geral	29
1.1.2	Objetivos específicos	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	AGROTÓXICOS	31
2.1.1	Conceito e classificações dos agrotóxicos	33
2.1.2	Dispersão e transformação no ambiente	35
2.1.3	Impactos ambientais e sociais	36
2.1.4	Efluente de agrotóxico	38
2.2	PRODUÇÃO DE MAÇÃ E AGROTÓXICOS UTILIZADOS	39
2.2.1	Inseticida clorpirifós	40
2.2.2	Fungicida tebuconazole	42
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	43
2.3.1	UV/H ₂ O ₂	46
2.4	REATOR BIOBED	48
2.4.1	Parâmetros de influência	51
2.4.2	Ação biológica	53
2.4.3	Problemática dos fungicidas triazóis	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	ESTRATÉGIA DE TRABALHO	55
3.2	EFLUENTE	57
3.2.1	Influência da água de torneira	58
3.3	PRÉ-TRATAMENTO FOTOQUÍMICO COM UV/H ₂ O ₂	58
3.3.1	Reator fotoquímico	58
3.3.2	Condicionantes do pré-tratamento	60

3.3.3	Residual de H₂O₂.....	62
3.4	TRATAMENTO BIOLÓGICO COM REATOR BIOBED	63
3.4.1	Construção e operação dos reatores.....	63
3.4.2	Aplicação dos efluentes e abertura dos reatores	64
3.5	MÉTODOS DE ANÁLISE	66
4	RESULTADOS	69
4.1	PRÉ-TRATAMENTO FOTOQUÍMICO COM UV/H ₂ O ₂	69
4.1.1	1ª sequência de análises: fase exploratória	70
4.1.2	2ª sequência de análises: escolha da concentração inicial de H₂O₂ e do tempo de irradiação.....	71
4.1.3	Etapa de pré-tratamento	73
4.1.3.1	Oxidação dos agrotóxicos.....	73
4.1.3.2	Residual de H ₂ O ₂	74
4.1.3.3	Alteração do pH.....	75
4.1.4	Efluente de aplicação nos <i>biobeds</i>.....	76
4.2	TRATAMENTO BIOLÓGICO COM REATOR BIOBED	76
4.2.1	Construção e operação dos reatores <i>biobed</i>.....	76
4.2.2	Aplicação dos efluentes e abertura dos reatores	82
4.2.3	Etapa de tratamento	88
4.2.3.1	Leitura dos reatores brancos	88
4.2.3.2	Influência do residual de H ₂ O ₂	88
4.2.3.3	Influência da mistura do inseticida clorpirifós	93
4.2.3.4	Influência do pré-tratamento	96
4.2.3.5	Considerações Finais	101
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	107
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1 INTRODUÇÃO

A agricultura moderna na maioria dos países depende grandemente do uso de agrotóxicos (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009), e no Brasil esta situação não é diferente. O país possui uma produção agrícola elevada, o que por consequência, demanda grandes quantidades de agrotóxicos e fertilizantes químicos. E a partir de 2008, o Brasil assumiu o posto de maior mercado mundial de agrotóxicos, e vem intensificando o seu uso ao longo dos anos (CARNEIRO et al., 2015).

Pedlowski et al. (2012) abordaram que cerca de 80% dos agricultores brasileiros utilizavam agrotóxicos para combater pragas e doenças em suas culturas agrícolas. Este é um valor expressivo e demonstra a necessidade de se estabelecer um gerenciamento adequado dessas substâncias, pois o emprego incorreto e/ou excessivo de agrotóxicos pode ocasionar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, bem como, de grandes volumes de solo (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008). Por apresentarem ação tóxica, essas substâncias também podem interferir em processos básicos dos ecossistemas, e colocar em risco a atividade microbiana e a saúde dos seres vivos que habitam o meio ambiente (GILL; GARG, 2014).

Dentro deste cenário agrícola e de uso intensivo de agrotóxicos, está a fruticultura. A produção de frutas é um dos maiores destaques do agronegócio brasileiro, fato que classifica o Brasil como o terceiro maior produtor de frutas do mundo (KIST et al., 2018). Dentre as frutas mais produzidas, a maçã possui grande representatividade no cenário nacional (SEBRAE, 2015). Esta cultura é uma das que utiliza a maior diversidade de ingredientes ativos (i.a.) e os maiores volumes de calda de agrotóxico ao longo do ano (GEBLER et al., 2015). Sendo por isto escolhida como um modelo de pesquisa, focando em dois de seus ingredientes ativos mais utilizados, que foram selecionados para este trabalho.

Durante as etapas de manejo dos agrotóxicos, as contaminações pontuais provocadas por respingos acidentais durante a diluição das caldas são identificadas como as fontes de maior risco de contaminação ambiental (MÜLLER et al., 2002). Então diante desta problemática, técnicas para o controle e tratamento desse tipo de poluição se fazem necessárias, e utilizar o potencial de degradação de sistemas biológicos pode ser uma alternativa promissora. E foi com base nesse raciocínio que o sistema de biorremediação *biobed* foi desenvolvido na Suécia em 1993 (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; TORTELLA et al., 2012).

Esse reator, também denominado como cama biológica, é constituído normalmente pela mistura de palha, turfa e solo, e visa reproduzir de maneira eficiente as atividades de sorção e biodegradação que ocorrem no meio ambiente (FOGG; BOXALL; WALKER, 2003; GEBLER, 2015). Os fungos degradadores de lignina são uma das principais comunidades microbiológicas que atuam nos *biobeds*. E por conta disso, alguns estudos têm demonstrado a dificuldade desse reator de estabelecer uma biodegradação eficaz para alguns fungicidas. Isto ocorre pois, devido ao modo de ação destes i.a. poder prejudicar ou inibir o desenvolvimento destas comunidades de fungos atuantes, comprometendo a eficiência de biodegradação do reator. E dentre as famílias químicas dos fungicidas, os triazóis apresentam destaque para esta dificuldade. Então, estes estudos apontam para a necessidade de se desenvolverem abordagens biológicas ou físico-químicas para a eliminação destes fungicidas (MURILLO-ZAMORA et al., 2017).

Neste contexto, o Processo Oxidativo Avançado (POA) por UV/H₂O₂ se apresenta como uma alternativa promissora. Esta tecnologia se baseia na formação de radicais extremamente reativos e de reduzida seletividade, sendo portanto, capaz de atuar sobre uma grande diversidade de poluentes orgânicos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). O UV/H₂O₂ tem sido muito abordado em estudos recentes para o tratamento de efluentes contaminados por agrotóxicos, pois possui a capacidade de transformar substâncias persistentes em moléculas inofensivas, biologicamente degradáveis, podendo em alguns casos, levar à mineralização desses compostos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Pode ser empregado ainda em combinação com um tratamento prévio ou posterior, pois assim, a combinação de tratamentos pode aumentar a eficiência de remoção dos compostos (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Diante disto, esta pesquisa visa estudar o Processo Oxidativo Avançado - UV/H₂O₂ como pré-tratamento do reator *biobed*. Estas tecnologias serão aplicadas para a degradação do fungicida tebuconazole e do inseticida clorpirifós. Este estudo foi realizado com caráter teórico e prático, em escala laboratorial (tratamento fotoquímico) e escala piloto situada à campo (tratamento biológico). Foi assumido um rigor funcional voltado para a simplificação das tecnologias de tratamento adotadas, com o objetivo de reproduzir as ferramentas disponíveis no meio rural.

Este trabalho foi realizado em parceria com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), Unidade Uva e Vinho, Estação Experimental de Fruticultura de Clima Temperado (EFCT), situada no município de Vacaria (RS). E está inserido na linha de pesquisa em Processos Oxidativos Avançados do Laboratório de Reúso de Águas (LaRa),

pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) situado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em Florianópolis (SC). E dá sequência a estudos anteriormente realizados nesta linha de POA: com foto-fenton associado ao uso de esferas de quitosana aplicado em efluente têxtil (DALARI et al., 2020); com eletrocoagulação associada ao UV/H₂O₂ aplicados em efluente têxtil (MENON et al., 2020); com UV/H₂O₂ aplicado em lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente (CÓRDOVA et al., 2019); com foto-fenton solar mediado por ferrioxalato (FeOx/UV/H₂O₂) aplicado em efluente têxtil (JUSTINO et al., 2019); com UV/H₂O₂ aplicado em efluente da indústria de papel e celulose (GIROLETTI et al., 2018); com UV/H₂O₂ em efluente têxtil (NAGEL-HASSEMER et al., 2012).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi testar a aplicabilidade da tecnologia UV/H₂O₂ como pré-tratamento do sistema de biorremediação modelo *biobed*, utilizados para a degradação dos agrotóxicos clorpirifós e tebuconazole em efluente agrícola.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar a interferência do residual de H₂O₂ na degradação dos agrotóxicos nos reatores *biobed*;
- Avaliar a interferência na degradação do fungicida tebuconazole nos sistemas de tratamento, devido à mistura com o inseticida clorpirifós;
- Avaliar a influência do pré-tratamento oxidativo na degradação dos agrotóxicos nos reatores *biobed*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A agricultura brasileira tem apresentado um crescimento expressivo nas últimas décadas, e vem se mostrando como uma das principais bases para a economia do país (BRASIL, 2010). De acordo com o Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - Cepea da Universidade de São Paulo (USP), em 2019 a participação do setor agropecuário no Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil foi de 21,4% (CEPEA, 2020), evidenciando que aproximadamente um quarto da economia brasileira é resultante desta atividade, ficando nítida então a importância deste setor para o país. Associado a esta magnitude produtiva, está o uso intensivo de agrotóxicos e fertilizantes químicos, tornando o agronegócio brasileiro cada vez mais dependente destes produtos (CARNEIRO et al., 2015).

No início dos anos 90 o Brasil era o quinto maior consumidor de agrotóxicos do mundo, e em 1998 atingiu a terceira posição, sendo superado pelos Estados Unidos e pelo Japão (SOARES, 2010). A partir de 2008, o Brasil assumiu o posto de maior mercado mundial de agrotóxicos (CARNEIRO et al., 2015).

Os impactos ambientais e sociais provenientes do uso de agrotóxicos demandam constante preocupação por parte da sociedade (BRASIL, 2010). E os valores expressivos de consumo destas substâncias no país, atentam para a necessidade de uma implementação eficaz de Boas Práticas Agrícolas, para que se possa garantir o bem estar do meio ambiente e da população (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

2.1 AGROTÓXICOS

Embora a problemática e preocupação em torno dos agrotóxicos ainda sejam assuntos muito atuais, a utilização destes produtos foi iniciada há algumas décadas. O uso na agricultura de compostos orgânicos sintéticos com propriedades herbicidas e inseticidas teve início aproximado na década de 1930 (BOTTREL, 2012). Mas foi após a segunda guerra mundial que o controle de pragas foi revolucionado, principalmente pelo uso do DDT (diclorodifeniltricloroetano). Por se tratar de uma substância organoclorada com propriedade inseticida, de baixo custo e elevada eficiência, o DDT foi amplamente utilizado no mundo. E tamanho sucesso devido aos seus efeitos serviu de incentivo para o desenvolvimento de novos compostos organossintéticos, fortalecendo então a grande indústria de agroquímicos existente nos dias de hoje (SOARES, 2010).

Os agrotóxicos já trouxeram benefícios à saúde humana, principalmente na década de 50 e 60, quando foram utilizados em diversos países para o combate aos mosquitos transmissores de malária e dengue em situação de epidemia (SOARES, 2010). Estima-se que até 1970 cerca de 2 bilhões de casos de malária tenham sido prevenidos pelo uso de agrotóxicos em campanhas de saúde pública promovidas pela OMS, salvando cerca de 15 milhões de vidas (BULL; HATHAWAY, 1986).

No entanto, a partir de 1962 o uso destas substâncias começou a ser questionado devido à publicação da obra “Primavera Silenciosa” de Raquel Carson, principalmente quanto ao uso do DDT. Foram expostos seus efeitos de biomagnificação na cadeia alimentar, atingindo inúmeras espécies de animais, bem como seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos, alertando então o mundo a respeito da problemática envolvendo o uso aleatório e desenfreado dos agrotóxicos (BAIRD; CANN, 2011; SOARES, 2010).

Pode-se dizer que este estudo foi um marco na história de uso dessa substância, trazendo à tona a necessidade de controle e regulação dos agrotóxicos, bem como, de fabricação de substâncias menos agressivas ao homem e ao meio ambiente (SOARES, 2010). Neste cenário, o DDT foi banido de vários países na década de 70. E em 2001 na Convenção de Estocolmo, 120 países assinaram um termo alegando proibir ou restringir o uso de DDT e de outras substâncias potencialmente poluidoras, também chamadas de Poluentes Orgânicos Persistentes - POP (BAIRD; CANN, 2011). No Brasil, a fabricação e uso do DDT para fins agrícolas foram proibidos na década de 1980. No entanto, ele continuou a ser utilizado como inseticida no controle de malária e outras doenças transmitidas por mosquitos. E apenas em 2009 esta substância foi proibida de ser utilizada para qualquer finalidade no país (BOTTREL, 2012).

Após inúmeras restrições aos organoclorados, surgiu uma segunda geração de agrotóxicos, os organofosforados e os carbamatos. Estes produtos possuem menor persistência no meio ambiente e estão menos sujeitos a biomagnificação, porém, se demonstram mais tóxicos aos vertebrados devido a sua grande ação neurotóxica (BAIRD; CANN, 2011; SOARES; ALMEIDA; MORO, 2003). Os fungicidas triazóis e imidazóis se difundiram no mundo na década de 70 (BOTTREL, 2012), e entre os anos de 70 e 80 surgiu a terceira geração de agrotóxicos, os inseticidas piretróides (SOARES, 2010).

No Brasil o cenário histórico dos agrotóxicos não foi muito diferente, pois o DDT começou a se difundir no país em meados da década de 1940 (SOARES, 2010). Mas foi a partir de 1970 que seu uso se tornou mais frequente, devido à constituição do parque

industrial brasileiro de agrotóxicos (BRASIL, 2010), bem como à política oficial de incentivo ao uso destas substâncias.

Este incentivo foi reforçado em 1975 com o lançamento do Plano Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), onde os agricultores obtiveram crédito rural para a compra de agrotóxicos (SOARES, 2010). Ao disponibilizar este crédito, o Estado passou a ser o principal incentivador do pacote tecnológico, que na época representava a modernidade na agricultura. A partir de então, a indústria de agrotóxicos cresceu de forma significativa e a comercialização desses produtos tem aumentado continuamente (BRASIL, 2010).

2.1.1 Conceito e classificações dos agrotóxicos

O termo agrotóxico é definido, de acordo com a Lei 7.802/1989, como “os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, [...]” (BRASIL, 1989). Em outras palavras, os agrotóxicos podem ser definidos como substâncias que agem direta ou indiretamente em um organismo alvo, podendo matá-lo ou controlá-lo, por meio da interferência em algum processo metabólico vital deste organismo, como por exemplo, seu processo reprodutivo (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Os agrotóxicos possuem em sua composição substâncias químicas tóxicas, denominadas ingredientes ativos (i.a.), que conferem eficácia à funcionalidade destes produtos (BRASIL, 1989). Até a data de abril de 2020, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), cerca de 494 ingredientes ativos de agrotóxicos possuem avaliação toxicológica e estão autorizados a serem comercializados no Brasil (BRASIL, 2020a). Esta pluralidade de produtos disponíveis deve-se às diversas funcionalidades as quais os agrotóxicos são aplicados, e aos diferentes modos de ação utilizados para atingir os organismos alvo (BRASIL, 2010). Com isto, existem algumas classificações que dividem os agrotóxicos em grupos semelhantes, e por consequência, facilitam a sua compreensão.

Se classificados de acordo com seus organismos alvo, eles podem ser divididos em inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (controle de plantas indesejadas), desfolhantes (controle de folhas indesejadas), fumegantes (controle de bactérias do solo), rodenticidas ou raticidas (controle de roedores/ ratos), nematocidas

(controle de nematóides), moluscicidas (controle de caracóis e lesmas), larvicidas (controle de larvas de insetos), cupincidas (controle de cupins) e acaricidas (controle de ácaros) (BAIRD; CANN, 2011; RIBAS; MATSUMURA, 2009).

Com base em suas características químicas, os agrotóxicos podem ser classificados em orgânicos: carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados e clorofosforados; inorgânicos: cujas composições químicas apresentam arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco; e botânicos: compostos de nicotina, piretrina, sabadina e rotenona (BAIRD; CANN, 2011).

Quanto ao seu potencial de alteração ao meio ambiente, o IBAMA (Instituto Nacional Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) estabelece os agrotóxicos em 4 classes de periculosidade ambiental. Sendo a Classe I - produto altamente perigoso; Classe II - produto muito perigoso; Classe III - produto perigoso; e Classe IV - produto pouco perigoso (BRASIL, 1996).

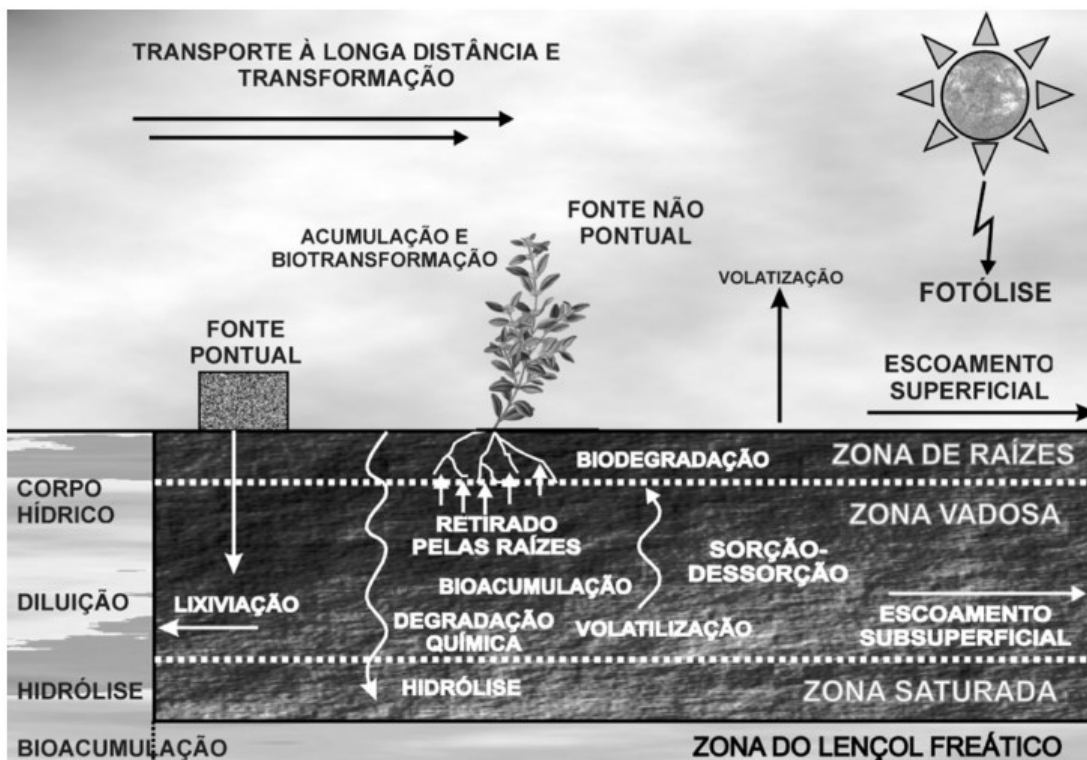
De acordo com a toxicidade aos seres vivos, até a data de 31/07/2019, durante a qual esse trabalho foi realizado e os produtos de agrotóxicos utilizados, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) enquadrava os agrotóxicos em 4 classes distintas. Sendo a Classe I - produtos extremamente tóxicos; Classe II - produtos altamente tóxicos; Classe III - produtos medianamente tóxicos; e Classe IV - produtos pouco tóxicos (BRASIL, 1992). Atualmente, houve uma reclassificação toxicológica dos agrotóxicos já registrados no Brasil, válida a partir de 01/08/2019, na qual os produtos são enquadrados em 6 classes distintas (BRASIL, 2019), sendo Classe I - produtos extremamente tóxicos; Classe II - produtos altamente tóxicos; Classe III - produtos moderadamente tóxicos; Classe IV - produtos pouco tóxicos; Classe V - produtos improváveis de causar dano agudo; e Classe VI - produtos não classificados (sem riscos ou recomendações). Essa nova classificação não será utilizada neste trabalho, visto que até o momento de execução do mesmo a classificação vigente era a versão anterior.

A classificação toxicológica e de periculosidade ambiental dos agrotóxicos é feita para os produtos formulados, e pode variar em função do laboratório fabricante. Pois apesar de se utilizar o mesmo i.a., o produto final pode apresentar variações de acordo com a fórmula de cada laboratório, o que por consequência, pode ocasionar em classificações distintas para um mesmo ingrediente ativo.

2.1.2 Dispersão e transformação no ambiente

Durante a aplicação dos agrotóxicos no meio agrícola, tanto intencionalmente quanto não intencionalmente, estas substâncias são difundidas na natureza e alcançam todos os compartimentos ambientais, como o solo, o ar, a água (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008). Os principais mecanismos que regulam a movimentação dos agrotóxicos no meio são os processos de retenção (adsorção), de transformação (decomposição química e degradação biológica) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação e escoamento superficial), bem como a interação de todos eles (OLIVEIRA-JÚNIOR; REGITANO, 2009). A Figura 1 mostra um esquema com este conjunto de mecanismos que regulam a movimentação e degradação dos agrotóxicos.

Figura 1 - Mecanismos de movimentação e degradação dos agrotóxicos no meio ambiente.



Fonte: Adaptado por Jardim; Andrade; Queiros (2009) de Gebler (2004).

A interação dos agrotóxicos com o meio ambiente, além de estar sujeita a estes processos citados, ocorre conjuntamente com diversos outros fatores. Dentre eles, as características bióticas e abióticas do meio, bem como, as condições meteorológicas do local, e as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos, como grupo químico pertencente,

afinidades químicas, solubilidade em água, bioacumulação, entre outros, também regulam o comportamento destas substâncias na natureza (RIBAS; MATSUMURA, 2009).

2.1.3 Impactos ambientais e sociais

Com o passar dos anos, o meio agrícola passou por intensas transformações em seu processo produtivo, devido à inclusão de inovações tecnológicas. Máquinas e equipamentos substituíram parte da mão de obra humana e animal, sementes selecionadas para obter maior produtividade ou então sementes transgênicas foram adotadas, e ainda, adubos químicos e agrotóxicos foram desenvolvidos e cada vez mais utilizados. Esse conjunto de inovações tem proporcionado as condições de produtividade agrícola necessárias para que se possa suprir a atual demanda mundial (CUNHA et al., 2003). Entretanto, grande parte da preocupação é com o aumento da produtividade e com o uso dos agrotóxicos, sem que seja dada a devida atenção às técnicas de aplicação destas substâncias, bem como, aos respectivos impactos ocasionados ao meio ambiente e à saúde dos agricultores e da população (BORSOI et al., 2014; CUNHA, 2008).

Cerca de 80% dos agricultores brasileiros utilizam os agrotóxicos para combater pragas e doenças em suas culturas agrícolas (PEDLOWSKI et al., 2012), e este valor expressivo contribui para os riscos alarmantes de vulnerabilidades sanitárias, ambientais e sociais acarretadas por esse uso. Visto isso, é de grande importância o adequado gerenciamento dessas substâncias, pois tanto nas contaminações difusas quanto nas pontuais, o meio ambiente, os consumidores e os trabalhadores serão o alvo de ação destes produtos (CARNEIRO et al., 2015).

Muitos estudos abordam os efeitos nocivos, de curto e longo prazo, que estas substâncias trazem à saúde ocupacional dos agricultores. E eles indicam que a exposição aos agrotóxicos está associada a dificuldades respiratórias, problemas de memória e de pele, câncer, depressão, entre outros (CALDAS et al., 2004; CARNEIRO et al., 2015). A população que ingere alimentos com resíduos destas substâncias também pode sofrer com interferências negativas em sua saúde, pois, muitos agrotóxicos possuem comprovada atividade hormonal, sendo então denominados como interferentes ou disruptores endócrinos (FONTENELE et al., 2010).

Além disso, muitos ingredientes ativos de agrotóxicos podem ser excretados pelo leite materno, o que por consequência, se torna uma fonte de contaminação para os recém-nascidos e os coloca em condições de risco em seus primeiros meses de vida (MENCK; COSSELLA;

OLIVEIRA, 2015; SOARES, 2010). Alguns outros efeitos ocasionados ao homem que podem ser citados, são problemas como intoxicação, más-formações congênitas, distúrbios neurológicos ou mentais, entre outros (CARNEIRO et al., 2015).

Os agrotóxicos e seus sub-produtos quando presentes na natureza podem permanecer em seus compartimentos por longos períodos (BOTTREL, 2012), causando a degradação de seus recursos naturais, e impactos nocivos aos diferentes ecossistemas. Estes impactos são capazes de ocasionar desequilíbrios biológicos e ecológicos, o que pode em alguns casos, ocorrer de forma irreversível (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Uma vez na atmosfera, estas substâncias podem ser transportadas a longas distâncias, e se depositarem novamente na superfície por meio do vento (deposição seca) e/ou pela chuva, orvalho, neve ou neblina (deposição úmida). E com isto, interferir e impactar em organismos não alvo e em localidades muito distantes da fonte de contaminação (GAVRILESCU, 2005).

No solo, uma das preocupações com os agrotóxicos é devido a interferência de seus ingredientes ativos nos processos biológicos responsáveis pela ciclagem de nutrientes. Pois, a inativação e morte de microrganismos e invertebrados que se desenvolvem no solo, inibem a ação destes seres e suas respectivas funções na ciclagem da matéria nos ecossistemas (CARLOS et al., 2013). E ainda, dependendo de sua persistência e toxicidade, os agrotóxicos podem interferir em processos básicos do solo, como a sua respiração, decomposição da matéria orgânica, interferência em suas características físicas e químicas, e até mesmo levar à sua desertificação (BARETTA et al., 2003; BRASIL, 2010; JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Estas substâncias podem também ser carregadas com o escoamento superficial de água nos solos, e atingirem compartimentos aquáticos como rios, córregos e lagos. Estes compartimentos são muito afetados por estas contaminações, pois muitos de seus organismos podem sofrer diversos efeitos tóxicos. Como é o exemplo dos anfíbios, que podem vir a óbito com concentrações de agrotóxicos na ordem de microgramas por litro (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). Além disso, estes produtos podem infiltrar no solo e atingir as águas subterrâneas, podendo então contaminar poços utilizados para o abastecimento público de água ou para a dessedentação de animais (FLORES et al., 2004).

De forma geral, se aplicados conforme as Boas Práticas Agrícolas, os limites máximos de resíduos de agrotóxicos no ambiente não são excedidos. Porém, a má utilização destes produtos é que se torna preocupante (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). O excesso de aplicação dos agrotóxicos tem ocasionado o desaparecimento de algumas espécies de insetos, consideradas importantes para o equilíbrio dos ecossistemas (BORSOI et al., 2014).

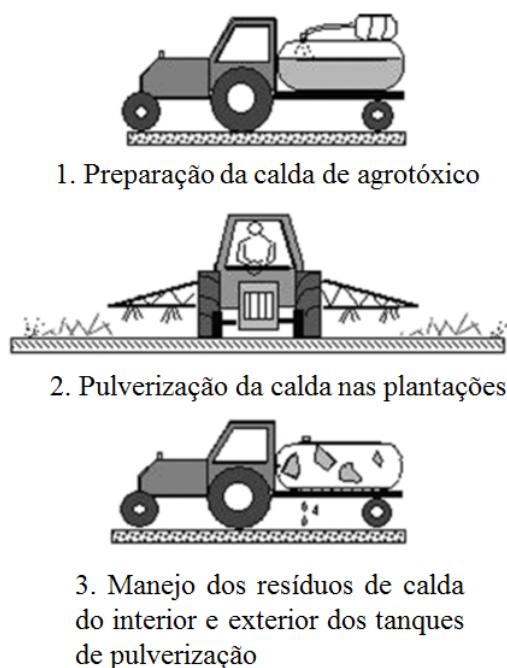
E ainda, com o passar dos anos, o uso inadequado destas substâncias tem ocasionado a resistência e ressurgência de pragas antigas, bem como, no surgimento de novas pragas. Com isto, o homem se vê na necessidade de estar sempre desenvolvendo novos produtos, o que se torna um ciclo negativo, tanto para o homem quanto para o meio ambiente. Pode-se dizer que a resiliência e adaptabilidade da natureza são as causas básicas do insucesso de muitos agrotóxicos (ODUM; BARRETT, 2011).

2.1.4 Efluente de agrotóxico

A calda de agrotóxico pode ser entendida como a diluição de um ingrediente ativo em água, com uma proporção de diluição conforme consta nas bulas dos produtos comerciais, e que se ajusta de acordo com o tipo de cultura em que se deseja aplicar.

Os agrotóxicos são os principais contaminantes ambientais provenientes dos processos agrícolas (GEBLER et al., 2015). E por isso, faz-se necessário identificar e mitigar as práticas de manejo destas substâncias, que possam acarretar em maiores riscos ao meio ambiente. Neste contexto, três etapas críticas no manuseio dos agrotóxicos podem ser destacadas (Figura 2): (1) preparação da calda de agrotóxicos nos tanques de pulverização, (2) pulverização das caldas nas plantações, e (3) manejo dos resíduos de calda do interior e exterior dos tanques de pulverização (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).

Figura 2 - Etapas críticas de manuseio dos agrotóxicos.



Fonte: Castillo; Torstensson; Stenström (2008).

Na etapa 2 da Figura 2, se as caldas de agrotóxico forem formuladas com as doses indicadas nas bulas dos produtos, e ainda, aplicadas usando técnicas adequadas e em conformidade com as recomendações legais, o risco de contaminação ambiental ocasionado pela pulverização é diminuído. Esta é uma contaminação categorizada como difusa, e se aplicada nestas condições citadas, pode ser capaz de ser absorvida pelo ambiente. Entretanto, as etapas 1 e 3 representam fontes de contaminação pontual. Elas são assim categorizadas porque geralmente ambas as etapas acontecem no mesmo local do ambiente rural, e podem ser entendidas como fontes de possíveis respingos e derrames dos agrotóxicos, em forma concentrada ou diluída (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; FOGG; BOXALL; WALKER, 2003).

Apesar de estas contaminações pontuais apresentarem volumes pequenos de agrotóxico, se comparados aos volumes pulverizados nas plantações, elas representam grandes concentrações de ingrediente ativo sendo derramadas em áreas muito pequenas. Algumas gotas de agrotóxico podem representar 1 g de ingrediente ativo, e se esse volume for derramado em uma área de 1 dm², por exemplo, tem-se uma concentração de i.a. de 1 g/dm², ou seja, 1 ton/ha. Porém, a dosagem recomendada para estas substâncias é na ordem de g/ha a Kg/ha. Isto demonstra então, que a contaminação pontual é extremamente problemática, pois possui concentração de agrotóxico 1000 vezes superior àquela indicada nas bulas (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).

Diante disto, e a fim de que sejam evitadas as contaminações pontuais, algumas medidas de Boas Práticas Agrícolas devem ser adotadas. O manuseio dos agrotóxicos pode ser executado sempre no mesmo local, para que se possa garantir que apenas uma localidade da propriedade rural seja uma fonte de contaminação pontual. E ainda, neste local de manuseio pode ser instalado um piso impermeável, que possibilite a sua lavagem e por fim a coleta desta água contaminada (GEBLER, 2011).

Então, o efluente de agrotóxico gerado no meio agrícola pode ser entendido como a combinação entre: a sobra de calda de agrotóxico remanescente no maquinário agrícola, a água de lavagem dos pulverizadores e a água de lavagem dos pisos impermeáveis que contenham respingos e derrames dos agrotóxicos.

2.2 PRODUÇÃO DE MAÇÃ E AGROTÓXICOS UTILIZADOS

A fruticultura (produção de frutas) é um dos maiores destaques do agronegócio brasileiro, fato que classifica o país como o 3º maior produtor de frutas do mundo. Estima-se

que em 2017 tenham sido produzidos 43,5 milhões de toneladas de frutas, destinados para consumo interno bem como para a exportação (KIST et al., 2018). Dentre as principais frutas cultivadas, a maçã possui uma grande representatividade no cenário da fruticultura nacional, sendo em 2016 a oitava fruta mais produzida no país (KIST et al., 2018; SEBRAE, 2015). De acordo com a Associação Gaúcha dos Produtores de Maçã - AGAPOMI (2016), neste mesmo ano o Brasil foi o décimo segundo maior produtor de maçãs do mundo. E em 2017, estima-se que tenha sido produzido 1,25 milhão de toneladas da fruta, sendo a quinta mais exportada do país (KIST et al., 2018). Estes números salientam a importância desta fruta para a economia nacional.

A maçã comparada com outras frutas, é uma das que utilizam maior diversidade de ingredientes ativos e maiores volumes de calda de agrotóxico ao longo do ano (GEBLER et al., 2015). E os principais agrotóxicos aplicados nesta cultura são os fungicidas, inseticidas, acaricidas, feromônios e reguladores de crescimento; e alguns agroquímicos como os sanitizantes e desinfetantes (AGAPOMI, 2017). Então, diante deste cenário, a cultura da maçã é muitas vezes utilizada como um modelo de pesquisa (GEBLER et al., 2015), e dois de seus i.a. de agrotóxicos podem ser destacados: o inseticida clorpirifós e o fungicida tebuconazole.

De acordo com o relatório de comercialização de agrotóxicos do ano de 2016 (BRASIL, 2016), os fungicidas e os inseticidas ocuparam respectivamente a segunda e terceira posição dentre as classes de agrotóxicos com maior venda e consumo no Brasil. Aproximadamente 76 mil toneladas (14%) de i.a. de fungicidas e 47 mil toneladas (8,5%) de i.a. de inseticidas foram comercializadas internamente no país, sendo superados apenas pelos herbicidas (aproximadamente 323 mil toneladas - 59%).

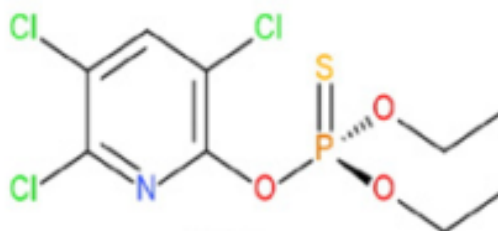
2.2.1 Inseticida clorpirifós

O clorpirifós (CP), com nome químico de O,O-dietil O-3,5,6-tricloropiridin-2-ol fosforotioato, é um dos inseticidas mais utilizados do grupo dos organofosforados. E os inseticidas organofosforados são considerados como um dos maiores grupos de inseticidas utilizados atualmente (BRASIL, 1996; FLASKOS, 2012; JOSEPH; ZARATE, 2015). Eles foram sintetizados com o objetivo de substituir os agrotóxicos organoclorados, devido a sua menor persistência no meio ambiente. Mas apesar disso, apresentam toxicidade a humanos e mamíferos, assim como os organoclorados (BAIRD; CANN, 2011).

Os organofosforados são compostos sintéticos derivados do ácido fosfórico, e caracterizados pela presença de uma ligação P=O ou P=S (UTZIG, 2016). O CP possui

estrutura química constituída por um anel aromático com um átomo de nitrogênio, e por uma ligação P=S, conforme representado na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura química do inseticida clorpirifós.



Fonte: Papadopoulou et al. (2016).

Atualmente existem 25 produtos comerciais regularmente registrados no Brasil com o ingrediente ativo CP, e em 2016 mais de 7 mil toneladas desta substância foram comercializadas. Ele pode ser utilizado por meio de aplicação foliar nas culturas de: algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagem, soja, sorgo, tomate (para fim industrial) e trigo. Na cultura de banana pode ser aplicado localmente (saco para proteção do cacho), nas culturas de batata e milho pode ser aplicado no solo, e ainda, pode ser utilizado no controle de formigas na forma de isca granulada (BRASIL, 2016, 2020b).

O CP tem seu modo de ação nos seres vivos por contato e ingestão (BRASIL, 2020b), e atua no sistema nervoso como inibidor da enzima acetilcolinesterase (AChE). A acetilcolina é um neurotransmissor que estimula as células motoras, sendo regulada pela ação da acetilcolinesterase. O CP inibe a ação da AChE, o que gera um excesso de acetilcolina, podendo então provocar a paralisia dos músculos necessários à respiração e a parada dos batimentos cardíacos em mamíferos, por exemplo (SAVOLAINEN, 2001).

Quanto ao seu comportamento no meio ambiente, o CP possui baixa solubilidade em água (FEMIA et al., 2013), e maior persistência nos solos do que em meio líquido. Tem alto potencial de se ligar aos colóides do solo, o que lhe confere baixo potencial de mobilidade e alta retenção (RODRIGUES, 2016; UTZIG, 2016). Tiwari e Guha (2014) avaliaram a degradação do CP tanto na água quanto no solo, e propuseram que o tempo de meia vida desta substância varie de 6,1 a 38,1 dias em água e 17,9 a 128 dias em solo.

Os principais mecanismos de transformação do CP no ambiente são a oxidação, a hidrólise e a biodegradação, e seus subprodutos gerados podem ser mais tóxicos do que a molécula original (FLASKOS, 2012; ROBLES-MOLINA et al., 2012). O clorpirifós oxon (CPO) é um dos subprodutos da degradação do CP, sendo resultado da oxidação da ligação

P=S. Outro subproduto é o 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), sendo formado pela hidrólise direta do CP, ou então, pela hidrólise do CPO. O TCP não é neurotóxico, porém é considerado mais persistente e mais solúvel em água que o CP, podendo ocasionar então uma contaminação generalizada do solo e da água, devido à sua fácil dissolução (ANWAR et al., 2009; CHISHTI et al., 2013). E ainda, essa substância pode exercer um efeito inibitório na atividade microbiana do solo, e por consequência, interferir nas atividades naturais dessas populações nos ecossistemas (DUTTA et al., 2008; WANG et al., 2009).

Em condições físico-químicas de degradação, estima-se que o clorpirifós seja convertido principalmente a CPO e TCP (BAVCON KRALJ; FRANKO; TREBŠE, 2007). E em condições aeróbias de biodegradação, o clorpirifós pode gerar os subprodutos TCP e dietil-tiofosfato (DETP) ou CPO, e por meio do metabolismo microbiológico podem gerar outros produtos (TIWARI; GUHA, 2014).

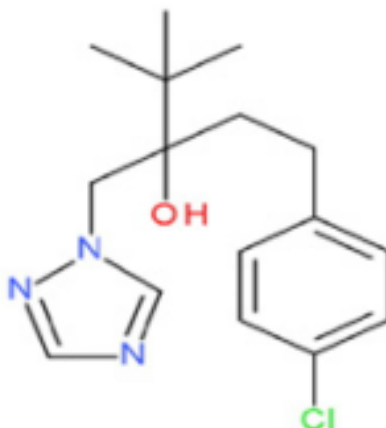
2.2.2 Fungicida tebuconazole

O tebuconazole (TB), com nome químico de (RS)-1-p-clorofenil-4,4-dimetil-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil) pentano-3-ol, é um fungicida pertencente ao grupo triazol (BRASIL, 2020b). Os grupos triazol e imidazol compõem os fungicidas azóis, cujo mecanismo de ação se baseia na perturbação da síntese de ergosterol, um componente essencial da membrana plasmática dos fungos. Estes fungicidas atuam especificamente na inibição de atividade da enzima lanosterol 14- α -desmetilase, a qual participa na conversão de lanosterol em ergosterol (BOWYER; DENNING, 2013; GEORGOPAPADAKOU, 1998). Esta inibição altera a conformação e as propriedades físicas da membrana plasmática dos fungos, acarretando em um aumento na permeabilidade celular e consequente inibição de crescimento do fungo (MENEGOLA et al., 2006)

O TB possui uma estrutura química composta por um anel heterocíclico com três átomos de nitrogênio (anel triazólico), e por um clorofenil, conforme representado na Figura 4.

Atualmente existem 65 produtos comerciais regularmente registrados no Brasil com o ingrediente ativo tebuconazole, e em 2016 aproximadamente 41 toneladas desta substância foram comercializadas. O TB pode ser utilizado por meio de aplicação foliar nas culturas de: abacaxi, abóbora, arroz, banana, batata, café, cebola, feijão, goiaba, maçã, maracujá, milho, morango, soja, tomate, trigo, entre outras (BRASIL, 2016, 2020b).

Figura 4 - Estrutura química do fungicida tebuconazole.



Fonte: Papadopoulou et al. (2016).

O TB é reportado na bibliografia como sendo uma substância de persistência moderada a alta em diferentes tipos de solo, com um tempo de meia vida variando entre 49 e 610 dias (EFSA, 2014; STRICKLAND; POTTER; JOO, 2004). Apesar de já ser comercializado há algumas décadas (STORCK et al., 2016), ainda existem algumas lacunas a respeito de seu comportamento no meio ambiente, de suas reações de transformação e dos impactos ecotoxicológicos de seus sub-produtos (EFSA, 2014).

Storck et al. (2016) avaliaram o comportamento do fungicida TB em campo, e realizaram uma busca aprofundada de seus sub-produtos formados. Como resultado, obtiveram a detecção de 34 sub-produtos do TB, sendo 22 moléculas empíricas e 12 moléculas ainda não conhecidas. Esta grande variedade de moléculas formadas atenta para a problemática da geração de sub-produtos, pois muitos sub-produtos dos fungicidas triazóis são recalcitrantes à biodegradação e interagem com organismos não alvo (RIEKE et al., 2014; SHALINI et al., 2011).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os agrotóxicos, em conjunto com muitos produtos farmacêuticos (ex. antibióticos, contraceptivos, antidepressivos) e com produtos de cuidado pessoal (ex. protetores solares, repelentes, perfumes) fazem parte do grupo denominado Poluentes Emergentes. Essa nomenclatura é utilizada para substâncias naturais ou sintéticas de origem antropogênica que não são comumente monitoradas, mas que nas últimas décadas diversos estudos têm chamado atenção para a sua presença no meio ambiente. Por isso são chamados de “emergentes”. São categorizados em substância preocupante, com probabilidade de risco ou presença de risco

para a saúde humana e para o meio ambiente (EPA, 2009), podendo causar efeitos adversos em seus sistemas endócrinos, sendo conhecidas também como Disruptores Endócrinos (GOGOI et al., 2018; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

A atenuação natural e os processos convencionais de tratamento de águas e de águas residuárias não são capazes de remover de forma eficiente estas substâncias, e por consequência, ocorre a inserção e a bioacumulação destes poluentes no meio ambiente. Diante disso, muitas tecnologias têm sido estudadas e implementadas para o tratamento dos Poluentes Emergentes, podendo-se destacar os processos adsortivos (ex. carvão ativado, nano tubos de carbono), a filtração por membranas, alguns processos biológicos (ex. lodos ativados, filtração biológica), bem como, os Processos Oxidativos Avançados - POA (GOGOI et al., 2018; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

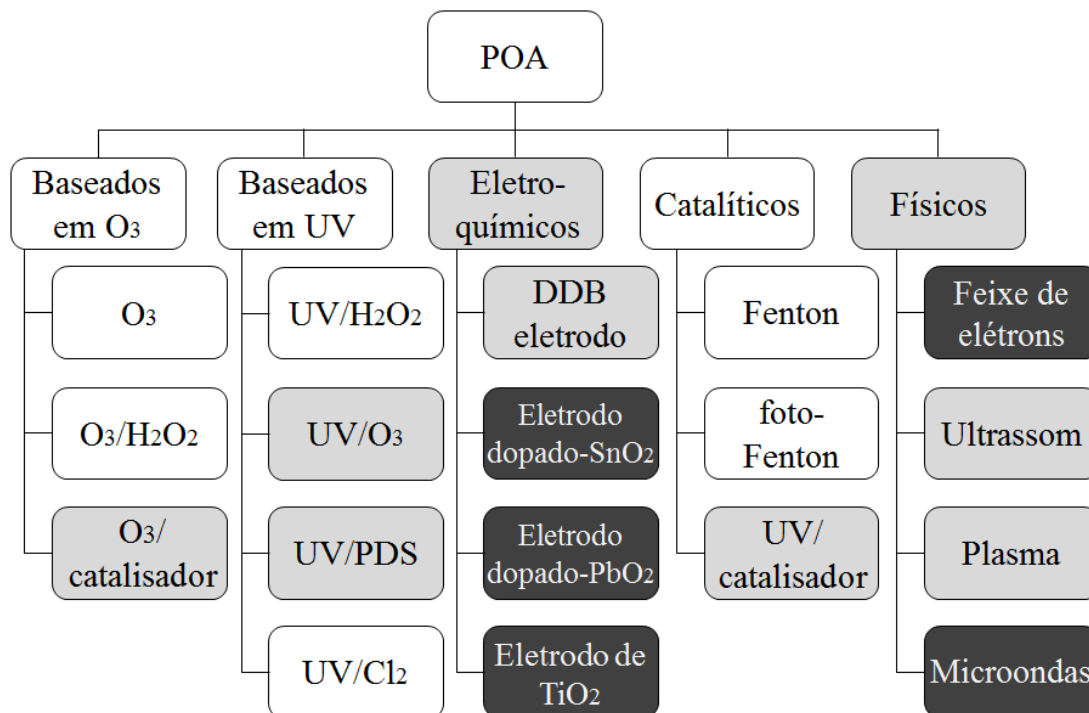
As tecnologias de POA se apresentam como alternativas promissoras para serem empregadas nos poluentes emergentes (PARKER et al., 2017), pois podem transformar substâncias persistentes e de difícil eliminação, em substâncias inofensivas, biologicamente degradáveis, e em muitos casos levar à mineralização dos compostos, resultando em CO₂, H₂O e íons inorgânicos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Os POA são baseados na formação de espécies transitórias, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$ - $E^\circ = 2,3 \text{ V}$), com alto poder oxidativo, grande reatividade e de reduzida seletividade, sendo capazes de atuar sobre uma diversa gama de poluentes orgânicos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Existem inúmeros tipos de tratamento que são classificados como POA, e cada um deles têm a sua maneira particular de formação destes radicais (MIKLOS et al., 2018).

Diante disto, alguns autores já estabeleceram diferentes classificações para os POA, no entanto, elas não são fixas e engessadas, pois muitos processos misturam mecanismos de grupos distintos. Miklos et al. (2018) sugerem uma classificação para os diferentes POA já estabelecidos e emergentes, conforme a Figura 5.

Os principais grupos representados na Figura 5 são os processos baseados em ozônio (O₃), baseados em radiação ultravioleta (UV), eletroquímicos, catalíticos e físicos. Estes estão representados em três categorias, das quais, os já estabelecidos em grande escala (branco), os investigados em escala piloto e laboratorial (cinza) e os testados em escala laboratorial (preto).

Figura 5 - Fluxograma dos Processos Oxidativos Avançados (POA), segregados em cinco grupos: baseados em ozônio (O_3), baseados em radiação ultravioleta (UV), eletroquímicos, catalíticos e físicos.



*PDS: Peroxidisulfato ($S_2O_8^{2-}$). DDB: Diamante dopado com boro.

Fonte: Rodriguez-Narvaez et al. (2017).

Além da versatilidade dos POA devido aos diferentes mecanismos de formação de radicais, este conjunto de tratamentos estabelece a eliminação dos contaminantes, ou seja, eles não são simplesmente transferidos de fase, mas sim, degradados por meio de uma série de reações químicas. Isto faz com que sejam evitados os investimentos financeiros e os impactos ambientais ocasionados devido ao gerenciamento de lodos e resíduos, o que se demonstra como uma grande vantagem dos POA (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Esta tecnologia pode ser empregada isoladamente ou em combinação com um tratamento prévio ou posterior, sendo estas opções variadas de acordo com as características do efluente a se tratar, bem como com os parâmetros requisitados de qualidade final do efluente. Os POA são empregados como tratamentos prévios principalmente para a oxidação de substâncias de águas contaminadas, como é o caso de efluentes poluídos com agrotóxicos. Dessa forma, os POA auxiliam na transformação destas moléculas recalcitrantes, podendo aumentar a biodegradabilidade do sistema, e por consequência, possibilitar o emprego de um posterior tratamento biológico (NAGEL-HASSEMER, 2006; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

2.3.1 UV/H₂O₂

Dentre as diversas tecnologias de POA, aquelas auxiliadas por radiação ultravioleta (UV) já possuem modalidades bem estabelecidas, sendo capazes de compor tratamentos de água de grande escala, bem como em demandas de seu reuso. Os processos baseados em UV ocorrem pela combinação entre esta radiação e diferentes formadores de radicais, sendo mais comum o uso do oxidante peróxido de hidrogênio - H₂O₂ (MIKLOS et al., 2018).

O espectro da radiação UV varia entre os comprimentos de onda de 100 à 400 nm, e pode ser dividido em três bandas: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm), sendo que quanto menor o comprimento de onda, maior a energia associada à emissão. As fontes de radiação UV são geralmente lâmpadas de mercúrio, com espectro de emissão mono ou policromático. Normalmente o comprimento de onda de 254 nm é o mais requisitado, pois é considerado como a emissão ótima para a inativação de microrganismos (efeito bactericida), estando então compreendido na banda UV-C (GONÇALVES, 2003). Há também a possibilidade de empregar uma fonte alternativa às lâmpadas, que é fazer uso da luz solar. Essa é uma opção de energia renovável, e ainda, elimina os gastos com a aquisição de lâmpadas e com energia elétrica (MIKLOS et al., 2018; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

O H₂O₂ é uma substância incolor muito presente no dia-a-dia das pessoas, e quando em solução aquosa é popularmente conhecido como água oxigenada. Ele possui ação antimicrobiana, sendo utilizado em antissépticos, e ainda, ação oxidante, sendo muito utilizado na área têxtil e de celulose, e em produtos como sabões e clareadores de cabelos e roupas. Devido ao seu poder oxidante, o H₂O₂ é muito utilizado no tratamento de poluentes inorgânicos e orgânicos, tanto de forma isolada quanto associada a outros sistemas (FLORES et al., 2012; MATTOS et al., 2003; SIMONENKO et al., 2015; WANG; XU, 2012).

Nesta modalidade de POA, conhecida como UV/H₂O₂, a radiação UV atua como agente ativador do oxidante H₂O₂, acarretando na fotólise desta substância, com rendimento quântico de dois radicais hidroxila (\bullet OH) por quanta de radiação absorvida (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017), conforme demonstrado na equação (1). Este processo por UV/H₂O₂ tem sido abordado recentemente em diferentes estudos aplicados para o tratamento de efluentes contaminados por agrotóxicos, dentre eles: Celeiro et al., 2017; Chen et al., 2018; Djelal et al., 2016; Parker et al., 2017; Semitsoglou-Tsiapou et al., 2016; Utzig et al., 2019.



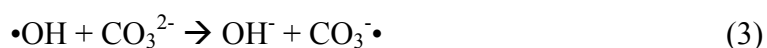
Além da oxidação dos poluentes orgânicos ocasionada pelos radicais gerados, a irradiação UV pode provocar a conversão direta de alguns compostos por meio da fotólise, fazendo com que ambos os processos (fotólise pelo UV e oxidação pelo $\bullet\text{OH}$) ocorram simultaneamente, apesar de que nem todos os poluentes são susceptíveis à fotólise (KANG; KIM; ZOH, 2018).

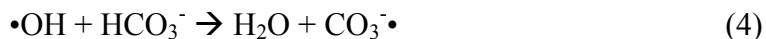
A velocidade de oxidação dos poluentes é limitada pela velocidade de formação dos radicais hidroxila, logo, a eficiência deste processo de oxidação depende da velocidade de fotólise do H_2O_2 , que é responsável pela geração destes radicais. Assim, a concentração do oxidante e o pH são parâmetros críticos que interferem na cinética e na eficiência da degradação (NAGEL-HASSEMER, 2006).

A quantidade de H_2O_2 aplicada no processo tem seu papel importante pois, em doses adequadas ele é a fonte de radicais hidroxila. Porém, se dosado em excesso, ele age como um sequestrador deste radical, formando então o radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\bullet$), que possui menor potencial de oxidação. Então por consequência, a captura do radical hidroxila resulta em uma menor eficiência de degradação dos poluentes (DE BRITO; SILVA, 2012; MIKLOS et al., 2018). Esta interferência pode ser visualizada na equação (2). Diante disso, a quantidade de H_2O_2 ideal a ser dosada para um sistema deve ser estabelecida experimentalmente para cada poluente testado, ou então, devem ser utilizados valores disponibilizados na literatura atualizada, sob condições similares de tratamento (FEMIA et al., 2013).



O pH também é um parâmetro que interfere neste processo, e pode ser controlado a fim de que se obtenha a melhor eficiência do sistema. Condições ácidas (2,5 - 3,5) são preferíveis para que seja evitada a presença de capturadores de radicais hidroxila, especialmente os íons carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-), encontrados em condições alcalinas (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; MIKLOS et al., 2018; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). As reações destes capturadores estão apresentadas nas equações (3) e (4).





Dentre as variáveis de influência no funcionamento deste sistema por UV/H₂O₂, além do pH do efluente e da concentração do agente oxidante, destacam-se também a estrutura química e a concentração inicial do contaminante, bem como o comprimento de onda e a intensidade da fonte de radiação (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

2.4 REATOR BIOBED

O manuseio dos agrotóxicos para a produção de caldas de pulverização possibilita a ocorrência de derrames e respingos, bem como gera efluente contaminado com estes ingredientes ativos tóxicos. E com o intuito de solucionar este problema, bastante comum nas áreas com atividades agrícolas, muitos países têm optado por aplicar Boas Práticas Agrícolas. Dentre estas práticas, ressaltam-se algumas medidas com ação mitigadora baseadas em atenuação natural (FOGG; BOXALL; WALKER, 2003; GRENNI; FALCONI; CARACCILO, 2012).

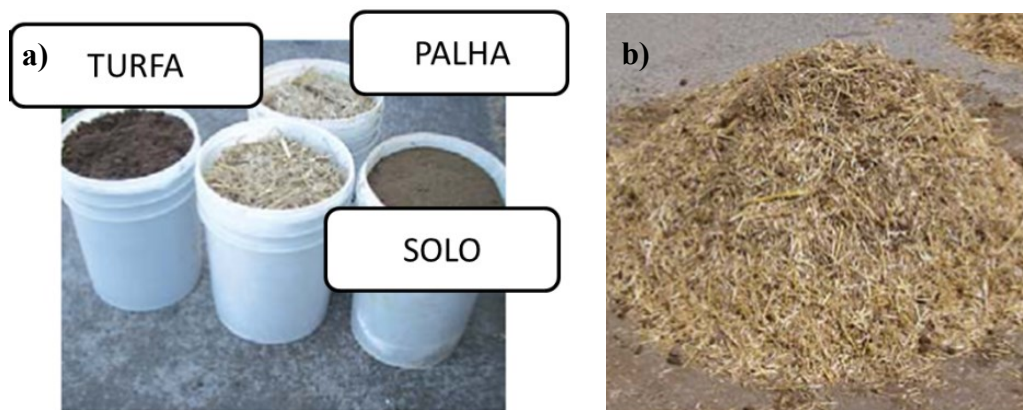
Neste cenário, o reator de biorremediação modelo *biobed* apresenta destaque, pois é uma tecnologia relativamente simples, realizada técnica e economicamente com moldes acessíveis às regiões rurais, de baixo custo e operacional simplificado (COPPOLA; CASTILLO; VISCHETTI, 2011). O primeiro *biobed* foi construído inicialmente em 1993 na Suécia, e possui um design que permite que o trator de pulverização possa passar por cima do reator, possibilitando então que o manuseio dos agrotóxicos seja realizado in loco (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; TORSTENSSON, 2000).

Esta técnica se baseia em uma estrutura instalada no solo, composta por uma camada de fundo de argila (ou impermeabilização sintética), preenchida com uma mistura chamada de biomix, sendo esta composta por solo, palha e turfa, e por fim, coberta por uma camada de grama. A Figura 6 apresenta os componentes do *biobed* ao serem separados para o preparo do biomix (a), e o biomix após o revolvimento e homogeneização de seus componentes (b).

Os *biobeds* podem ser construídos em dois designs distintos, um deles com a camada impermeabilizante constituída por argila (*unlined biobed*), e o outro com uma camada sintética de impermeabilização (*lined biobed*). Esta camada sintética pode ser composta por geomembrana ou concreto, e tem como objetivo isolar o reator do solo. Este design permite que o acúmulo de água no sistema seja evitado, por meio da coleta e armazenamento da

umidade excessiva em um tanque construído ao lado do reator (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).

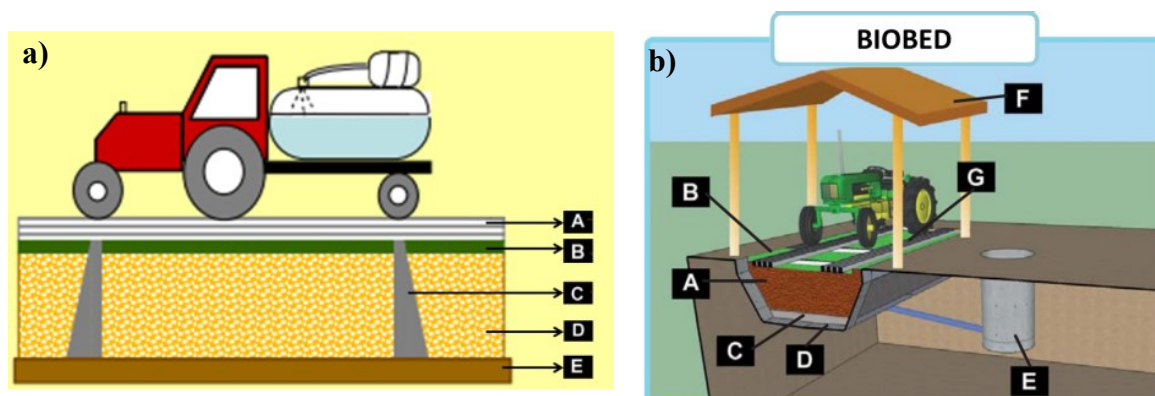
Figura 6 - Preparo do biomix para preenchimento dos *biobeds*. a) Separação dos componentes. b) Revolvimento e homogeneização do biomix.



Fonte: Diez et al. (2013).

A Figura 7 apresenta os principais componentes dos *biobeds*, para os designs *unlined* e *lined*. E depois de esquematizado, o reator recebe o efluente gerado pelo manuseio dos agrotóxicos, e com base nos processos de sorção e biodegradação, estas substâncias são remediadas (FOGG; BOXALL; WALKER, 2003).

Figura 7 - Tipos de design dos *biobeds*. a) *Unlined biobed*: Rampa (A), Camada de grama (B), Suporte da rampa (C), Biomix (D), Camada de argila (E). b) *Lined biobed*: Biomix (A), Camada de grama (B), Camada de cascalho (C), Sistema de impermeabilização (D), Sistema de recirculação (E), Teto de proteção (F), Rampa (G).



Fonte: a) Castillo; Torstenson; Stenström (2008). b) Diez et al. (2013).

Muitos outros sistemas foram desenvolvidos com base no princípio dos *biobeds* e implantados em algumas regiões do mundo. Esses sistemas apresentam modificações da

versão original, e são nomeadas como *Biofilter*, *Biomassbed*, *Phytobac*, entre outras (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008). Países da Europa como Suécia, França, Inglaterra e Holanda utilizam o *biobed* como tecnologia reconhecida de Boas Práticas Agrícolas, e outros países como Espanha, Portugal, Alemanha, Itália e Grécia possuem estudos experimentais em torno desta temática (COOPER et al., 2016; KARANASIOS; TSIROPOULOS; KARPOUZAS, 2013; PAPADOPOULOU et al., 2016).

Na América do Sul e América Central, países como Chile, Colômbia, Equador, Argentina, Costa Rica e Guatemala também têm desenvolvido pesquisas sobre os *biobeds* (CASTRO-GUTIÉRREZ et al., 2017; CHIN-PAMPILLO et al., 2016; DIEZ et al., 2013). No Brasil, os primeiros estudos têm sido realizados em Vacaria - RS, mais especificamente na Embrapa Uva e Vinho, a qual estabelece também uma parceria de pesquisa com este trabalho. A Figura 8 ilustra alguns reatores *biobed* construídos, em escala comercial no Chile e em escala piloto no Brasil.

Figura 8 - Reatores *biobed* construídos. a) Primeiro *biobed* comercial instalado na América Latina, no Chile. b) *Biobed* em escala piloto instalado na Embrapa Uva e Vinho, em Vacaria - RS.



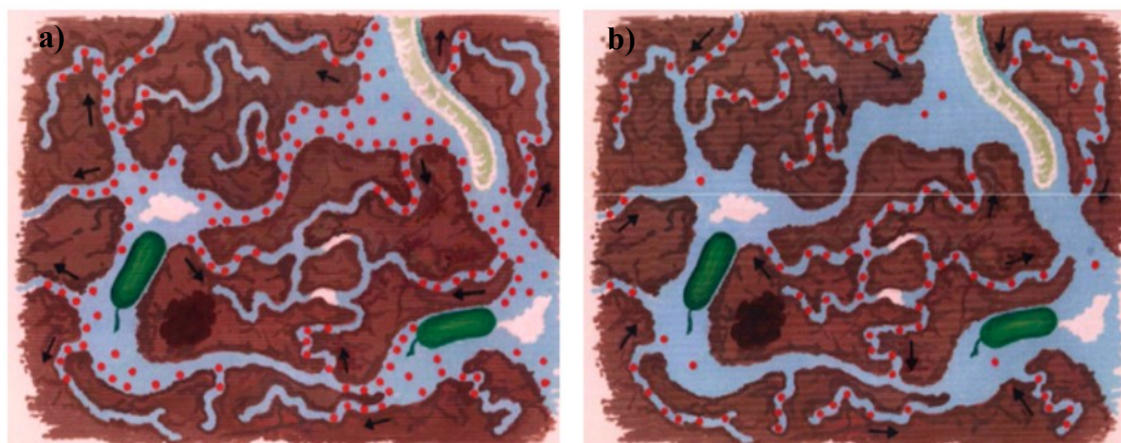
Fonte: a) Diez et al. (2013). b) Gebler (2015).

O principal objetivo desta técnica é reproduzir de forma eficiente a atenuação natural que ocorre no meio ambiente. E para isto, os mecanismos de ação dos *biobeds* visam criar um substrato com máxima sorção dos agrotóxicos, enquanto mantém a viabilidade biológica e as condições ótimas para a degradação realizada pelos microrganismos (FOGG; BOXALL; WALKER, 2003; GEBLER et al., 2015).

A Figura 9 apresenta um desenho esquemático com os mecanismos de ação que ocorrem no interior do substrato do *biobed*. Os agrotóxicos dissolvidos na solução do solo são biodegradados pelos microrganismos e/ou adsorvidos pelos espaços vazios do meio,

resultando em substrato com uma disponibilidade reduzida de contaminantes dissolvidos em sua solução.

Figura 9 - Esquema representando os mecanismos de ação que ocorrem no interior do substrato do *biobed*. a) Alta disponibilidade de agrotóxicos dissolvidos na solução do solo (pontos em vermelho). b) Redução na disponibilidade de agrotóxicos dissolvidos, após os processos de biodegradação e adsorção.



Fonte: Gebler (2015).

2.4.1 Parâmetros de influência

As partes constituintes do reator desempenham um papel de grande importância, e quando em boas condições, permitem que o *biobed* apresente elevada eficiência de remoção de agrotóxicos (KARANASIOS; TSIROPOULOS; KARPOUZAS, 2013). A camada de impermeabilização é responsável pelo aumento do tempo de detenção dos agrotóxicos, e por consequência, pelo aumento da adsorção destas substâncias no sistema (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).

A camada de grama que recobre o reator auxilia no controle da temperatura, mantendo-a em níveis ótimos para a atividade microbológica. Os estômatos das folhas da grama regulam o seu processo de transpiração, que por consequência, auxilia no controle da umidade do sistema. A zona de raízes da grama, que se desenvolve na camada superior do reator, desempenha também algumas funções importantes. Ela auxilia na biodegradação dos agrotóxicos devido a presença de microbiota nas raízes, e ainda, auxilia na regulação da umidade devido ao incentivo ao fluxo ascendente (capilaridade) do líquido presente no *biobed* (DIEZ et al., 2013; GEBLER, 2015).

O biomix, por sua vez, é responsável pela retenção e degradação dos agrotóxicos. Ele é constituído, de forma genérica, por um substrato lignocelulósico, solo e por um componente

húmico, e empregado comumente nas proporções de 2:1:1 (CHIN-PAMPILLO et al., 2016). É geralmente utilizada a palha como fonte de lignina, mas podem ser utilizados talos de uva, casca de aveia ou fibra de coco, entre outros materiais (CHIN-PAMPILLO et al., 2016; KARANASIOS; TSIROPOULOS; KARPOUZAS, 2013; URRUTIA et al., 2013). Já a turfa é normalmente utilizada como componente húmico, mas pode haver dificuldade de aquisição deste material em algumas localidades. Diante disto, alguns autores têm estudado a sua substituição por compostos derivados de restos de sementes de algodão ou folhas de oliveira, por lodo de estação de tratamento de esgoto, entre outros materiais (KARANASIOS; TSIROPOULOS; KARPOUZAS, 2013; MUKHERJEE et al., 2016). E ainda, a proporção entre os componentes pode ser alterada, em função do tipo de material utilizado e de suas características individuais (CASTILLO DIAZ et al., 2016; MURILLO-ZAMORA et al., 2017).

Cada um destes constituintes desempenha uma função específica no sistema. A turfa possui em sua estrutura diversos grupos funcionais, os quais a proporcionam alta capacidade adsorptiva (LEIVISKÄ et al., 2018). Devido a isto, a turfa auxilia na capacidade de sorção do *biobed*, no controle da umidade, na regulação das condições aeróbias do meio, e ainda, na degradação abiótica dos agrotóxicos. O solo também auxilia na capacidade sortiva do biomix, e ainda, atua como inoculador dos microrganismos responsáveis pela degradação das substâncias. E por fim, a palha atua como fonte de nutrientes para os microrganismos, o que por consequência, possibilita a atividade microbiológica no reator (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; KARANASIOS; TSIROPOULOS; KARPOUZAS, 2013).

Para que o *biobed* possua então boa capacidade de adsorção e boa atividade microbiológica, além da importância dos parâmetros constituintes do reator, deve-se atentar aos parâmetros de funcionamento do sistema. A maturação do biomix antes da aplicação do efluente no reator permite um melhor desenvolvimento da biota inoculada pelo solo. A umidade, se em escassez ou saturação, prejudica o desenvolvimento dos microrganismos e a aeração do reator. A temperatura varia de acordo com o clima de cada localidade, e ainda com a sazonalidade anual, podendo resultar em diferentes eficiências ao longo do ano (CASTILLO; TORSTENSSON, 2007; CASTRO-GUTIÉRREZ et al., 2017; TORTELLA et al., 2012).

Com o passar do tempo os *biobeds* sofrem uma compactação natural devido ao seu próprio peso, e também, a degradação da palha auxilia nesse processo. Para as condições ambientais do sul da Suécia, consta na literatura que os reatores sofrem compactação de 10

cm ao ano. Então essa perda de volume é resolvida pela adição anual de novas levas de biomix, com o intuito de estabilizar a quantidade de substrato existente nos reatores. No entanto, ao longo dos anos a quantidade de carbono dos *biobeds* diminui e se equipara àquela encontrada nos solos, e então todo o substrato deve ser trocado por um novo biomix - de 6 a 8 anos em condições suecas. Essa frequência de reposição de biomix e troca do substrato dos reatores varia de acordo com a região em que os *biobeds* são instalados, bem como, em função da intensidade de uso como depósito de efluentes (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).

Após o término de vida útil do *biobed*, a recomendação é que o substrato remanescente seja compostado por um período de pelo menos seis meses, pois assim se reforça o processo de biodegradação com outras espécies microbianas. E por fim, esse material poderá ser disperso de forma segura e retornar ao meio ambiente, concluindo o processo de destinação final dos resíduos de agrotóxicos (DIEZ, 2010; GEBLER, 2015).

2.4.2 Ação biológica

Os microrganismos possuem a habilidade de interagir, tanto química quanto fisicamente, com substâncias presentes em seu meio. E esta interação possibilita a mudança estrutural ou até mesmo a degradação completa destas moléculas alvo. Dentre as comunidades microbiológicas, as bactérias, os fungos e os actinomicetos são os principais transformadores e degradadores dos agrotóxicos. Os fungos realizam a biotransformação destas substâncias por meio de pequenas modificações em algumas das estruturas das moléculas, tornando-as não tóxicas para o meio em que se encontram. E com isto, algumas bactérias conseguem perpetuar a atividade de biotransformação e degradação destes compostos (DIEZ, 2010; GIANFREDA; RAO, 2004).

Os fungos degradadores de lignina, como é o exemplo do fungo filamentososo branco, são uma das principais comunidades microbiológicas que atuam nos *biobeds*. A lignina (presente na palha do *biobed*) é essencial para o metabolismo destes microrganismos, e por isso, eles produzem enzimas lignolíticas (fenoloxidasas: peroxidases e lacases) capazes de degradá-la. Estas enzimas, por sua vez, possuem a capacidade de catalisar a degradação de uma vasta quantidade de substâncias químicas. E isto é o que torna os reatores *biobed* capazes de realizar a biodegradação dos agrotóxicos. Por isto, a proporção de palha do biomix é de extrema importância para a eficiência do reator, devendo haver no sistema uma razão C/N acima de 30 para que existam as condições ideais para o desenvolvimento dos fungos

lignolíticos (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; DIEZ, 2010; MURILLO-ZAMORA et al., 2017).

2.4.3 Problemática dos fungicidas triazóis

Alguns estudos tem demonstrado a dificuldade do *biobed* de estabelecer uma biodegradação eficaz para determinados fungicidas. Marinozzi et al. (2013) expõem que dentre os agrotóxicos, são os fungicidas aqueles que tendem a exercer maiores impactos negativos nas comunidades microbiológicas. E ainda, ao se considerar o modo de ação destas substâncias, as comunidades de fungos do *biobed* podem ter seu desenvolvimento prejudicado ou inibido pelos fungicidas, o que por consequência, reduz a eficiência do reator (MURILLO-ZAMORA et al., 2017).

Dentre as diversas famílias químicas dos fungicidas, os triazóis representam o maior grupo delas, e possuem destaque nesta problemática de ineficiência de degradação nos *biobeds* (CASTILLO-GONZÁLEZ et al., 2017; HUETE-SOTO et al., 2017a; MURILLO-ZAMORA et al., 2017). E o fungicida tebuconazole, por sua vez, também está incluso neste cenário.

No entanto, existem alguns tipos de fungicidas que estão descritos na literatura como passíveis de serem degradados pelo *biobed*, dos quais podem ser citados o metalaxil, carbendazim, azoxystrobim, fludioxonil, entre outros (CASTILLO-GONZÁLEZ et al., 2017; COPPOLA et al., 2011; MURILLO-ZAMORA et al., 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os procedimentos e métodos analíticos utilizados para o tratamento de efluentes de agrotóxicos, com a degradação fotoquímica baseada no Processo Oxidativo Avançado (UV/H₂O₂) seguida pela biorremediação no reator modelo *biobed*. Este estudo foi realizado com caráter teórico e prático, em escala laboratorial (tratamento fotoquímico) e escala piloto situada à campo (tratamento biológico). Foi assumido um rigor funcional voltado para a simplificação das tecnologias de tratamento adotadas, com o objetivo de reproduzir as ferramentas disponíveis no meio rural.

Os experimentos fotoquímicos, bem como as análises químicas pertinentes, foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA). Já os reatores de biorremediação foram acomodados na Central Educacional de Tratamento de Esgoto Sanitário (CETESAN). Ambas as instalações estão situadas em Florianópolis (SC) e são pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Este trabalho foi executado em parceria com a Embrapa Uva e Vinho, situada no município de Vacaria (RS). E as leituras cromatográficas dos agrotóxicos analisados foram realizadas pela Embrapa Uva e Vinho, em parceria com o Centro de Pesquisa e Análise de Resíduos e Contaminantes (CEPARC) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), no Rio Grande do Sul.

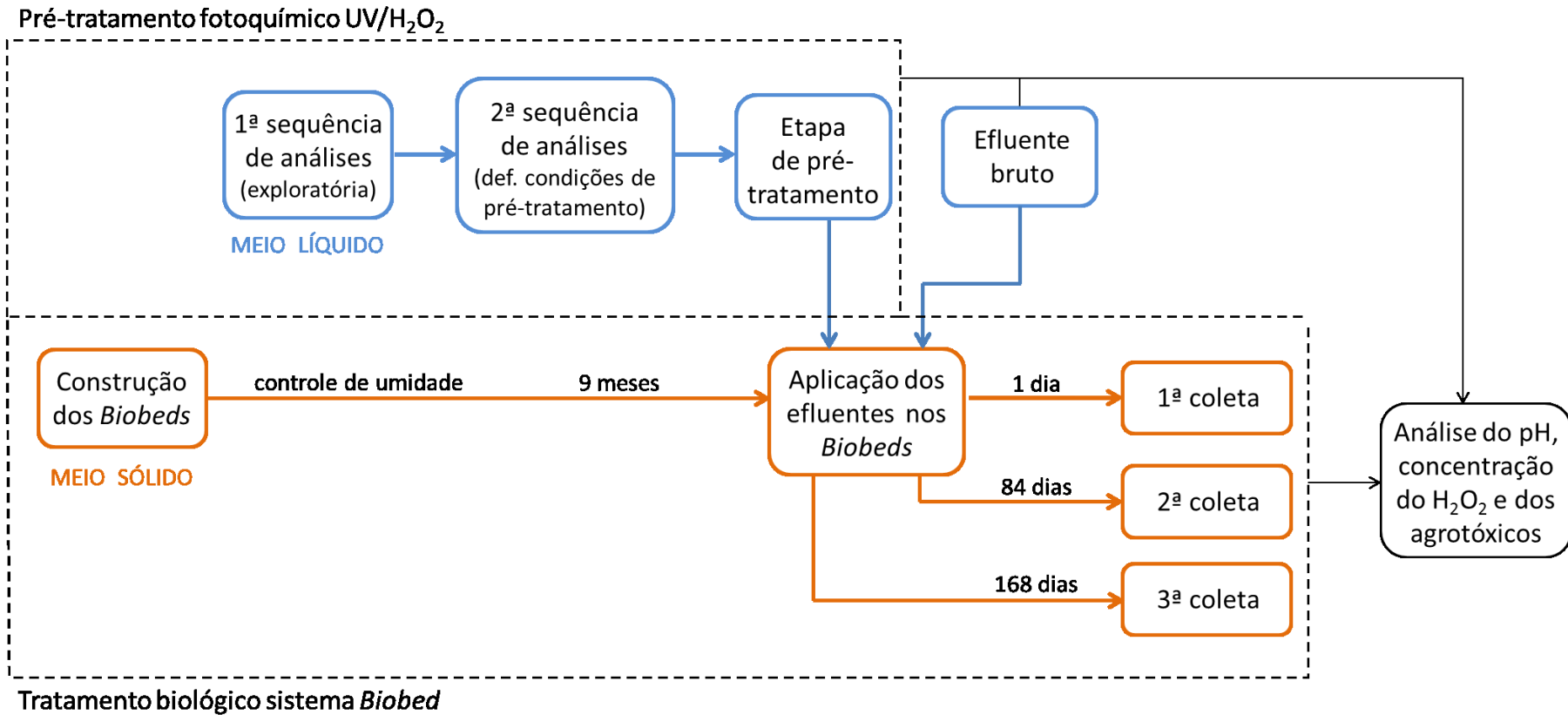
Os agrotóxicos clorpirifós (inseticida) e tebuconazole (fungicida) são então os objetos de análise deste estudo. E os efluentes foram estudados em dois cenários de tratamento: a) com pré-tratamento por UV/H₂O₂ seguido pelo reator *biobed*, e b) sem pré-tratamento por UV/H₂O₂, apenas o reator *biobed*.

3.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

A Figura 10 representa um esquema resumido da metodologia de tratamento aplicada neste estudo. O fluxograma está dividido em três etapas: manuseio em meio líquido (em azul), manuseio em meio sólido (em laranja) e análise dos resultados (em preto).

A etapa em meio líquido representa o pré-tratamento fotoquímico por UV/H₂O₂, e nela estão inclusas as fases exploratória, de definição das condicionantes de tratamento, e de aplicação do pré-tratamento. O efluente bruto está representado em azul por fazer parte da etapa em meio líquido, mas não está incluso no pré-tratamento fotoquímico.

Figura 10 - Fluxograma representando a metodologia experimental utilizada. Em azul está representado o manuseio em meio líquido (pré-tratamento fotoquímico UV/H₂O₂), em laranja o manuseio em meio sólido (sistema *biobed*), e em preto a análise dos resultados.



A etapa em meio sólido representa o tratamento biológico do sistema *biobed*. Nela estão inclusas as fases de construção dos reatores, controle de maturação e de umidade, aplicação dos efluentes nos reatores, e abertura e coleta de amostras em três tempos diferentes. Por fim, as amostras coletadas foram analisadas e os resultados interpretados.

3.2 EFLUENTE

O efluente de agrotóxico gerado na área rural normalmente possui concentração de ingrediente ativo menor do que aquela encontrada nas caldas preparadas para a pulverização. Isto se deve ao fato de que o volume das águas de lavagem (do maquinário agrícola e dos pisos impermeáveis), ao ser misturado à calda remanescente resulta em um efluente diluído. Diante disto, e com vistas a testar a pior condição possível para este cenário agrícola, optou-se por simular nesta pesquisa a calda de agrotóxico elaborada pelo produtor rural. Portanto, trata-se de um efluente sintético, preparado pela dissolução dos agrotóxicos em água.

Os produtos comerciais utilizados para a formulação das caldas de agrotóxico foram: Klorpan 480 EC do laboratório Nufarm para a avaliação do ingrediente ativo clorpirifós (480g i.a.L⁻¹), e o Tebufort BR do laboratório UPL para a avaliação do ingrediente ativo tebuconazole (200g i.a.L⁻¹). Ambos os produtos possuem classificação toxicológica I, extremamente tóxicos, e classificação ambiental II, muito perigosos ao meio ambiente (BRASIL, 2020b).

O volume de ingrediente ativo utilizado para o preparo das caldas foi adotado com base nas recomendações para o cultivo de maçã, contidas nas bulas dos agrotóxicos. Para o clorpirifós foi utilizada a proporção de 150 mL de i.a. em 100 L de calda (720 mg.L⁻¹), e para o tebuconazole a proporção adotada foi de 50 mL de i.a. em 100 L de calda (100 mg.L⁻¹). O volume total de efluente gerado para cada calda testada foi de 0,7 L (volume do reator). E ainda, a água utilizada para estas formulações foi a água de torneira, pois o intuito desta pesquisa é conseguir simular um cenário o mais simples possível e próximo da realidade do produtor rural.

No cenário agrícola, normalmente diferentes i.a. são misturados na preparação de uma mesma calda. Então se optou pela mistura dos agrotóxicos e assim, duas caldas distintas foram elaboradas. A primeira somente com a diluição do fungicida tebuconazole, e a segunda com a diluição do tebuconazole juntamente com o inseticida clorpirifós. Dessa forma, além de se aproximar da realidade agrícola, com essa mistura pode-se também avaliar se a adição do clorpirifós interfere no tratamento do tebuconazole.

3.2.1 Influência da água de torneira

A qualidade da água do efluente exerce influência no processo por UV/H₂O₂. Os componentes nela dissolvidos podem interferir na etapa de formação dos radicais hidroxila, ou então atuar como competidores destes radicais (CASTRO et al., 2016).

Castro et al. (2016) avaliaram duas matrizes para o processo por UV/H₂O₂, a água ultrapura e efluente pós tratamento biológico. O analito em questão é o fluconazol (500 µg.L⁻¹), um fármaco antifúngico da família dos triazóis, e foi avaliado o tratamento em termos de tempo de meia vida. O tempo de meia vida constatado foi de 0,21 e 0,74 minutos, para a água ultrapura e o efluente doméstico, respectivamente. Esta diferença confirma então a influência que o tipo de matriz pode exercer na eficiência do tratamento, pois devido à competição que os componentes orgânicos estabeleceram ao fluconazol, o tempo de meia vida do analito no efluente foi maior que na água ultrapura.

O uso de matrizes com água ultrapura visa minimizar esse tipo de interferência. No entanto, neste estudo optou-se por utilizar a água de torneira como matriz, com o intuito de simplificar a replicação deste tratamento avaliado. Celeiro et al. (2017) avaliaram as matrizes água ultrapura e água da torneira ao aplicar o processo por UV/H₂O₂ em efluente contendo 9 fungicidas, inclusive o TB (10 µg.L⁻¹). Em 6 min de reação, a remoção do TB em água ultrapura atingiu os 100%, enquanto que para a água de torneira este valor ficou em torno de 50%. Esses dados afirmam que a água de torneira utilizada exerceu influência no tratamento realizado.

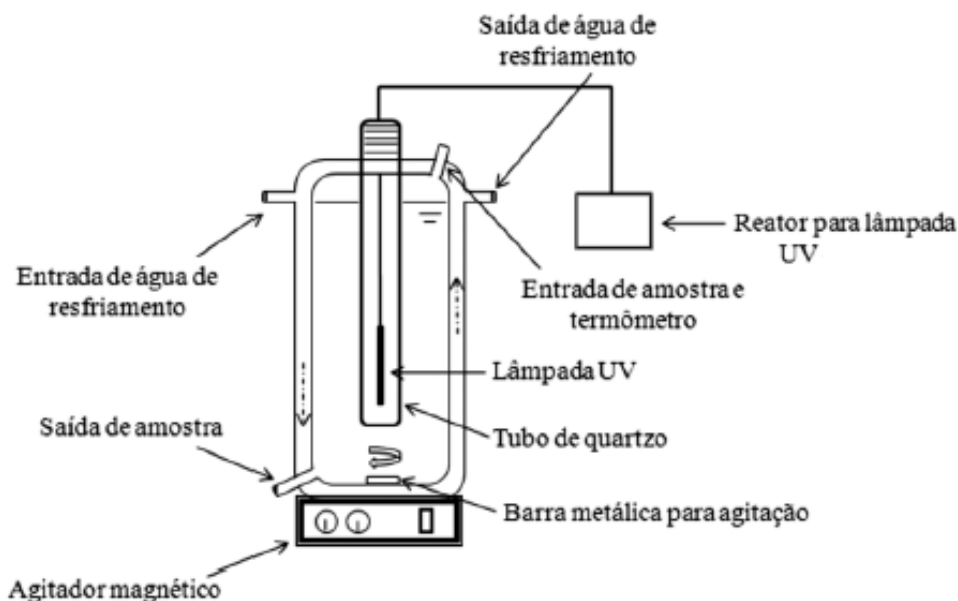
Os autores não descreveram as características de qualidade da água de torneira utilizada, assim como não faz parte do escopo desta pesquisa avaliar a qualidade da água de torneira utilizada para o tratamento dos agrotóxicos TB e CP. No entanto, com base nesses trabalhos (CASTRO et al., 2016; CELEIRO et al., 2017), pode-se presumir que a água de torneira utilizada reduziu a eficiência do sistema UV/H₂O₂ avaliado. E apesar disso, os resultados obtidos de remoção dos i.a. se demonstram satisfatórios para um pré-tratamento de um efluente com altas concentrações iniciais de agrotóxicos.

3.3 PRÉ-TRATAMENTO FOTOQUÍMICO COM UV/H₂O₂

3.3.1 Reator fotoquímico

O ensaio de degradação fotoquímica foi realizado em um reator laboratorial, conforme demonstrado na Figura 11. Este reator possui um volume de 1,2 L (volume útil de 0,7 L), e é formado por uma parede dupla de vidro que permite a passagem de água em seu interior. Com isto, é estabelecido um mecanismo que evita o superaquecimento do sistema. A temperatura do efluente foi mantida a 22 °C.

Figura 11 - Representação esquemática do reator de oxidação fotoquímica.



Fonte: Nagel-Hassemer et al. (2012).

A fonte de radiação UV selecionada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio em alta pressão, com potências testadas de 80 e 125 W (OSRAM). Antes de ser acoplada ao reator, ela é revestida por um tubo de quartzo, para favorecer a irradiação do efluente. E ainda, é inserida no interior do sistema, para que se possa garantir uma intensidade uniforme de radiação UV em todo o volume do efluente.

O sistema possui duas aberturas laterais, uma superior e a outra inferior, o que permite a adição de reagentes e a coleta de amostras, respectivamente. O reator foi colocado em operação sobre um agitador magnético, permanecendo em constante agitação durante o experimento, o que ocasiona a mistura e homogeneização do efluente.

Primeiramente os agrotóxicos foram diluídos em água (preparo dos efluentes) e então o volume foi transferido para o reator. Em seguida foi adicionado o peróxido de hidrogênio, e a lâmpada foi ligada juntamente com o cronômetro. O H₂O₂ utilizado era do laboratório Dinâmica, e possuía um teor de 35% (m/m). E após os tempos de irradiação selecionados, foram coletadas alíquotas para a determinação do pH e do residual de H₂O₂. E ainda, amostras

de aproximadamente 150 mL foram armazenadas em garrafas plásticas, as quais foram seladas e recobertas em alumínio, para por fim serem encaminhadas para o laboratório de análises cromatográficas. As metodologias de análise utilizadas nesta pesquisa estão descritas de forma mais detalhada no item 3.5.

3.3.2 Condicionantes do pré-tratamento

As variáveis adotadas no pré-tratamento foram definidas com base na bibliografia e por meio de testes experimentais. A Tabela 1 apresenta os principais trabalhos que foram utilizados como embasamento bibliográfico, e nela estão descritas as condicionantes adotadas pelos respectivos autores. Estes trabalhos fizeram uso da tecnologia UV/H₂O₂ para o tratamento de agrotóxicos, inclusive do TB e CP.

Tabela 1 - Condicionantes do tratamento por UV/H₂O₂, adotadas pelos referidos autores para o tratamento dos agrotóxicos clorpirifós e tebuconazole.

Autores	Efluente	Conc. agrotóxico	Radiação UV	Conc. H₂O₂	Tempo
Celeiro et al. (2017)	Solução com 9 fungicidas	TB 10 µg.L ⁻¹	Lâmpada 6 W (254 nm)	20 mg.L ⁻¹	10 min.
Moreira et al. (2012)	Pós-biológico com 19 agrotóxicos	TB 4,64 mg.L ⁻¹	Radiação solar	200 - 500 mg.L ⁻¹	1800 min.
De Oliveira et al. (2013)	Solução de CP	CP 100 mg.L ⁻¹	Lâmpada 8 W (254 nm)	1500 mg.L ⁻¹	240 min.
Femia et al. (2013)	Solução de CP	CP 15 mg.L ⁻¹	Lâmpada 20 W (254 nm)	450 mg.L ⁻¹	120 min.

Para o agrotóxico CP, ambos os trabalhos estudaram soluções preparadas deste i.a. No caso do TB, esta substância estava misturada a outros i.a. nos efluentes. No caso desse agrotóxico houve dificuldade de encontrar trabalhos na bibliografia que avaliassem unicamente o TB. E ainda, são poucos os trabalhos disponíveis que apliquem a tecnologia de tratamento UV/H₂O₂ para este fungicida, fato que limita o embasamento bibliográfico.

Com relação às concentrações iniciais de agrotóxicos adotadas, pode-se perceber que seus valores são bem distintos, tanto dentre uma mesma unidade (ex. 15 e 100 mg.L⁻¹), quanto dentre as diferentes unidades de medida (ex. mg.L⁻¹ e µg.L⁻¹). Por isso, as condicionantes de

tratamento (radiação UV, concentração de H_2O_2 e tempo de irradiação) utilizadas pelos respectivos autores são variáveis, se adequando a cada caso.

E ainda, pode-se perceber que as concentrações iniciais adotadas neste trabalho para ambos os agrotóxicos avaliados (CP 720 mg.L^{-1} e TB 100 mg.L^{-1}) são bastantes superiores àquelas utilizadas nestes artigos citados. Por isso, esses autores serviram apenas como embasamento para as definições dessa pesquisa. E na sequência, os testes experimentais executados serviram de guia para a escolha das condições de pré-tratamento adotadas.

O intuito principal foi de avaliar a resposta que o fungicida TB apresenta perante as etapas de tratamento (pré e pós). Então por isso, os testes experimentais para o sistema fotoquímico foram realizados apenas com o efluente de TB diluído. Assim, após definidas as condições de pré-tratamento, ambos efluentes (TB e TB+CP) foram submetidos ao mesmo processo de pré-tratamento fotoquímico. A Tabela 2 apresenta de forma detalhada os valores definidos para os testes experimentais.

Tabela 2 - Valores testados para as variáveis concentração de H_2O_2 e tempo de irradiação, para as potências de lâmpada de 80 e 125 W, referentes ao agrotóxico tebuconazole.

	Potência 80 W			Potência 125 W		
Concentração de H_2O_2 (mg.L^{-1})	400	500	600	1000	1250	1500
	700	800	1000	1750	2000	
Tempo (min)	15			40, 60 e 80		

A 1ª sequência de análises (exploratória) utilizou uma lâmpada de mercúrio com potência de 80 W, com concentrações iniciais de H_2O_2 variando de 400 a 1000 mg.L^{-1} , e coletas efetuadas com 15 minutos de reação. Estas análises tiveram caráter exploratório, com o intuito de compreender o comportamento do efluente e do reator.

Em seguida, foi realizada a 2ª sequência de análises, com o intuito de definir as condicionantes de tratamento do reator fotoquímico. Nesta etapa as variáveis foram intensificadas, então a potência da lâmpada foi alterada para 125 W, as concentrações iniciais de H_2O_2 variaram entre 1000 e 2000 mg.L^{-1} , e as amostras foram coletadas nos tempos 40, 60 e 80 minutos. E por fim, a potência de lâmpada de 125 W, concentração inicial de H_2O_2 de 1000 mg.L^{-1} e tempo de irradiação de 40 min. foram selecionados para o pré-tratamento, conforme será melhor discutido na seção de resultados, no item 4.1.2.

O pH é um parâmetro de grande importância nos processos de oxidação fotoquímica (NAVARRO et al., 2011). E com vistas para alcançar melhores eficiências de tratamento,

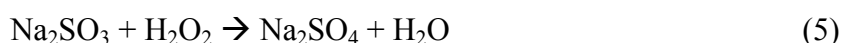
pode-se manipular esta variável até atingir seu valor ótimo para as condicionantes de reação testadas. Entretanto, as reações de pré-tratamento deste estudo ocorreram inicialmente no pH da solução (faixa 7), pois o tratamento foi delineado para ser o mais simplificado possível.

Para o cenário com a presença de pré-tratamento, ambos efluentes, tanto a dissolução de TB quanto a mistura de TB e CP em água, foram submetidos às mesmas condicionantes de tratamento. Assim, possibilita-se a comparação entre os resultados dos dois tipos de efluente.

E por fim, depois de realizados os experimentos e definidas as condicionantes de pré-oxidação, foi possível dar sequência ao tratamento biológico. Tanto os efluentes brutos e pré-tratados foram manipulados, para então serem aplicados nos reatores *biobed*.

3.3.3 Residual de H₂O₂

O H₂O₂ devido ao seu poder oxidante, pode apresentar uma ação biocida em meios biológicos (FLORES et al., 2012), como é o caso dos reatores *biobeds*. Então, devido à solução pré-tratada conter residual de peróxido de hidrogênio, optou-se por testar outro cenário no contexto desta pesquisa, no qual é adicionado sulfito de sódio (Na₂SO₃) para reagir com o residual desse oxidante (WANG; LI; IRINI, 2013). O Na₂SO₃ em solução com o H₂O₂ reage com esta molécula, formando então sulfato de sódio (Na₂SO₄) e água, conforme demonstrado na equação (5).



Foi preparada uma solução de Na₂SO₃ em água com concentração de 50 g.L⁻¹, e os volumes dessa solução adicionados aos efluentes foram calculados de acordo com as respectivas concentrações de residual de H₂O₂ (determinadas por titulação com KMnO₄ - item 3.5). Para o efluente com o tebuconazole puro foi adicionado em um balão de 200 mL um volume de 7,4 mL de solução de Na₂SO₃, e para o efluente com a mistura de tebuconazole e clorpitifós o volume adicionado foi de 6,2 mL.

A adição deste inibidor faz com que o residual de H₂O₂ seja consumido, e não mais faça parte do processo de tratamento subsequente no interior do *biobed*. Então parte do efluente pré-tratado foi submetido à adição de inibidor, e parte não. Assim, ambos os cenários e influências de suas respectivas substâncias (H₂O₂ ou Na₂SO₄) foram testados.

3.4 TRATAMENTO BIOLÓGICO COM REATOR BIOBED

3.4.1 Construção e operação dos reatores

Para a etapa de degradação biológica dos agrotóxicos foram construídos reatores *biobed* em escala piloto. Eles são compostos por tubos de PVC apoiados na vertical, com altura de 1 m e diâmetro de 100 mm. As aberturas inferiores foram fechadas com uma tampa de mesmo material, para garantir que os reatores fossem um sistema estanque. Essa conformação foi baseada no estudo de Fogg et al. (2004), cujas conclusões expõem que a profundidade mínima dos *biobeds* deve compreender entre 1,0 e 1,5 m.

Os tubos foram preenchidos com o biomix, sendo este elaborado a partir da mistura entre palha de trigo, turfa e solo nas proporções 2:1:1 (TORTELLA et al., 2012). A palha foi picada em pedaços pequenos (< 1 cm) e o biomix foi intensamente misturado. Realizar uma mistura efetiva entre os componentes do biomix é importante, pois proporciona um substrato homogêneo capaz de promover o crescimento e a atividade dos microrganismos degradadores de agrotóxicos, e ainda, possibilita uma boa capacidade de sorção sem a criação de caminhos preferenciais (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008).

O solo utilizado foi coletado no município de Vacaria, no estado do Rio Grande do Sul, na Estação Experimental Embrapa Uva e Vinho, local onde há cultivo experimental de maçã. Foi utilizado este solo, pois como há o cultivo de maçã e o uso de agrotóxicos no local, a microbiota presente estará mais seleta e adaptada à presença destas substâncias (SNIEGOWSKI et al., 2011). E ainda, salienta-se que este solo coletado é constituinte de camadas rasas (até 10 cm de profundidade), onde a microbiota aeróbia é preponderante. Após o preenchimento dos reatores com o biomix, os tubos foram cobertos com uma camada de grama para auxiliar no controle de umidade (CASTILLO; TORSTENSSON, 2007; CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008; GEBLER, 2015).

Os reatores depois de construídos foram instalados ao ar livre, estando sujeitos às mudanças climáticas como alteração de temperatura, estação do ano, umidade relativa do ar, entre outros. No entanto, no local foi montada uma estrutura de cobertura, constituída por plástico de estufa, com o intuito de evitar que as precipitações atingissem os reatores. Assim, evita-se que aconteçam possíveis inundações com a ocorrência de chuvas intensas. E o plástico é transparente para que não impeça a ação da irradiação solar. Com isto, o desenvolvimento da grama não é prejudicado, o que por consequência, não interfere

negativamente na evapotranspiração e no controle de umidade do sistema (CASTILLO; TORSTENSSON, 2007; GEBLER et al., 2015).

O controle de umidade dos *biobeds* é uma das etapas mais importantes para o bom funcionamento deste sistema, pois interfere na disponibilidade de oxigênio do meio, no metabolismo dos microrganismos e na solubilização dos agrotóxicos. Portanto a umidade deve ser regulada para evitar que haja a saturação ou a secagem do sistema (CASTILLO; TORSTENSSON, 2007; CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008). Então foi realizado um acompanhamento semanal dos *biobeds*, nas segundas, quartas e sextas, e quando os reatores apresentavam aspecto ressecado, adicionava-se água de torneira. A quantidade de água inserida era variável, pois a evapotranspiração dos sistemas dependia de fatores como a época do ano, a temperatura e umidade relativa do ar, entre outros.

3.4.2 Aplicação dos efluentes e abertura dos reatores

Após o período de 9 meses de maturação, os reatores *biobed* receberam os efluentes. As caldas de agrotóxico submetidas ao pré-tratamento (potência de lâmpada de 125 W, concentração inicial de H_2O_2 de 1000 mg.L^{-1} e tempo de irradiação de 40 min.) foram aplicadas uma única vez, com um volume de 7,85 mL por tubo, referente a uma proporção de 1 L de calda em 1 m^2 de área de aplicação. Esse valor foi selecionado para simular um derrame acidental de efluente.

Os reatores foram construídos e organizados de forma que fossem avaliados em três condições distintas, sendo elas: a) reatores alimentados com os efluentes brutos; b) reatores alimentados com os efluentes pré-tratados e c) reatores com ausência de efluente (brancos). Dentre os reatores com efluente pré-tratado, foram testadas duas situações, uma com a presença de Na_2SO_3 (inibidor de residual de H_2O_2) e a outra sem a adição dessa substância. Esta conformação de reatores construídos está esquematizada na Figura 12.

Em suma, o número de reatores construídos totaliza 27 tubos, sendo 21 avaliados e 6 extras (para suprir quaisquer imprevistos). Os 21 analisados foram segregados em sete cenários distintos e divididos em três tempos de coleta. Para facilitar a compreensão, os *biobeds* foram nomeados com as letras de A a G, conforme discriminado na Tabela 3.

Após a aplicação dos efluentes foi feito o acompanhamento da degradação dos agrotóxicos nos reatores, e o tempo de reação avaliado foi até 168 dias. As análises laboratoriais foram realizadas em três períodos distintos, sendo então a abertura dos *biobeds* executada nos tempos 1, 84 e 168 dias.

Figura 12 - Conformação dos reatores *biobed*. Distribuição de acordo com o efluente avaliado, o tempo de abertura, a presença ou não de pré-tratamento e a presença ou não de residual de H_2O_2 .

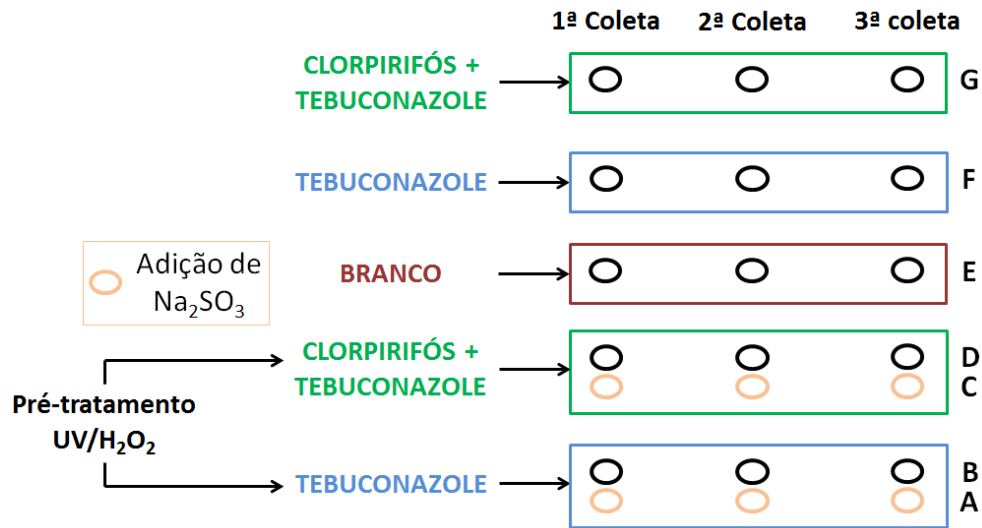


Tabela 3 - Discriminação das características dos reatores, com nomenclatura de A a G, com relação à presença ou ausência de pré-tratamento, e adição ou não de Na_2SO_3 .

Reator	Efluente	Presença de pré-tratamento	Adição de Na_2SO_3
A	TB	sim	sim
B	TB	sim	não
C	TB + CP	sim	sim
D	TB + CP	sim	não
E	-	não	não
F	TB	não	não
G	TB + CP	não	não

A coleta de amostras consistiu na retirada do biomix do interior dos tubos, seguida de armazenamento em sacos plásticos grandes, onde o material foi revolvido. Para isto, o saco foi agitado, fazendo com que os torrões se desmanchassem e os emaranhados de raiz de grama se desfizessem, com o intuito de se obter um material o mais homogêneo possível. Após a etapa de homogeneização, coletou-se aproximadamente um quilo de biomix de cada reator aberto, e este volume foi envolvido por folhas de papel alumínio e em seguida por sacos plásticos, para então ser encaminhado para as leituras em laboratório.

3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE

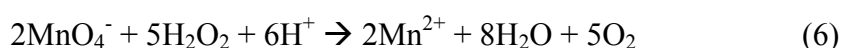
As amostras contaminadas com os agrotóxicos foram coletadas ao longo dos tratamentos, e então preparadas e analisadas. No pré-tratamento com UV/H₂O₂ (matriz líquida) foram monitorados o pH, o residual de H₂O₂ e a concentração dos agrotóxicos. Já nos reatores *biobed* (matriz sólida) foi monitorada a concentração dos agrotóxicos. Estes parâmetros e seus respectivos métodos de análise estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Métodos analíticos dos parâmetros avaliados para os efluentes de agrotóxicos.

	Parâmetros	Métodos
Matriz Líquida	pH	Método potenciométrico.
	H ₂ O ₂ residual	Titulação com KMnO ₄ (KLASSEN; MARCHINGTON; MCGOWAN, 1994).
	Concentração de agrotóxico	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada ao Espectrômetro de massas (UPLC-MS/MS) (DIAS et al., 2017).
Matriz Sólida	Concentração de agrotóxico	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada ao Espectrômetro de massas (UPLC-MS/MS) (DIAS et al., 2017).

O pH foi medido utilizando o aparelho pHmetro da marca Quimis, modelo Q-400M2, e precisão de ± 0,01 pH.

O cálculo do residual de H₂O₂ foi realizado em réplicas, com o auxílio da titulação com permanganato de potássio (KMnO₄) (DE OLIVEIRA et al., 2013; KLASSEN; MARCHINGTON; MCGOWAN, 1994). Neste método, o permanganato de potássio em meio ácido atua como um forte agente oxidante, o que por sua vez, oxida o residual de peróxido de hidrogênio em solução. O íon permanganato possui coloração violeta, e quando em excesso na amostra percebe-se coloração rosada, o que indica o ponto final da titulação. Esta reação de oxidação do H₂O₂ está demonstrada na equação (6).



O volume de permanganato de potássio consumido até a viragem da amostra analisada para a coloração rosa, indica a quantidade residual de H_2O_2 contida em solução. E quanto maior for o consumo dessa substância, maior será a concentração residual de H_2O_2 .

A determinação da concentração dos agrotóxicos foi realizada em réplicas, por meio de leitura em cromatógrafo, cujas condições cromatográficas foram estabelecidas a partir do estudo otimizado e validado para determinação multirresidual de agrotóxicos em frutas e vegetais, desenvolvido por Dias et al. (2017). A Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência (volume de injeção 2 μL ; eluente A - água/formiato de amônio 3 g.L^{-1} ; eluente B - metanol; vazão da fase móvel 0,45 mL.min^{-1} ; temperatura do forno da coluna 60 $^\circ\text{C}$; tempo total de análise 10 min.) foi acoplada à Espectrometria de Massa (ionização a pressão atmosférica por ESI modo positivo; voltagem do capilar 3,0 kV; temperatura gás de dessolvatação 400 $^\circ\text{C}$; vazão do gás de colisão (argônio) 0,15 mL.min^{-1}), com sigla UPLC-MS/MS. O cromatógrafo a líquido é o sistema Acquity UPLC-MS/MS (Waters, EUA), e o espectrômetro de massas é o triplo quadrupolo Xevo TQS (Waters, EUA).

Para a realização das leituras das amostras, foi confeccionada uma curva analítica de trabalho, com concentrações conhecidas e diluídas em metanol. As amostras da matriz líquida foram diluídas previamente à leitura, e as amostras da matriz sólida passaram por procedimento de extração de substrato.

Essa extração foi executada com base na metodologia desenvolvida por Vareli (2018) para a determinação individual e multirresidual de agrotóxicos em camas biológicas (*biobeds*). Assim, após homogeneização manual as amostras foram pesadas (10 g \pm 0,1 g), em seguida foi adicionado acetona (20 mL), e a mistura foi submetida à agitação com ultra-turrax (20s a 3800 rpm) e a centrifugação em temperatura de 20 $^\circ\text{C}$ (5 min. a 3800 rpm). Após a centrifugação, foi retirada uma alíquota de 2 mL da camada superior (orgânica) para ser filtrada em membrana de PTFE (0,45 μm). E por último, foi adicionado 500 μL de metanol em 500 μL do extrato filtrado, e este seguiu diretamente para análise por UPLC-MS/MS.

Para as leituras por UPLC-MS/MS das amostras da matriz líquida, o limite de detecção (LOD) do método é de 0,4 mg.L^{-1} e o limite de quantificação (LOQ) é de 2 mg.L^{-1} . Para as amostras da matriz sólida, o limite de detecção do método é de 10 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ e o limite de quantificação é de 20 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$.

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do pré-tratamento fotoquímico com UV/H₂O₂ e do tratamento biológico nos reatores *biobed*, para os efluentes dos agrotóxicos tebuconazole e clorpirifós.

4.1 PRÉ-TRATAMENTO FOTOQUÍMICO COM UV/H₂O₂

A Figura 13 ilustra o reator de degradação fotoquímica UV/H₂O₂. Ele se encontra apoiado sobre o agitador magnético, e ao seu lado direito está o dispositivo de recirculação de água e refrigeração do efluente. Nesta ilustração, ele contém a solução do agrotóxico tebuconazole, e em sua parte interna está inserida a lâmpada de mercúrio (desligada).

Após executadas as reações, as amostras coletadas foram armazenadas em garrafas plásticas (Figura 14a), seladas e revestidas em papel alumínio (Figura 14b), para então serem enviadas para as leituras cromatográficas.

Figura 13 - Reator de degradação fotoquímica apoiado sobre agitador magnético, e ao lado do dispositivo de refrigeração.



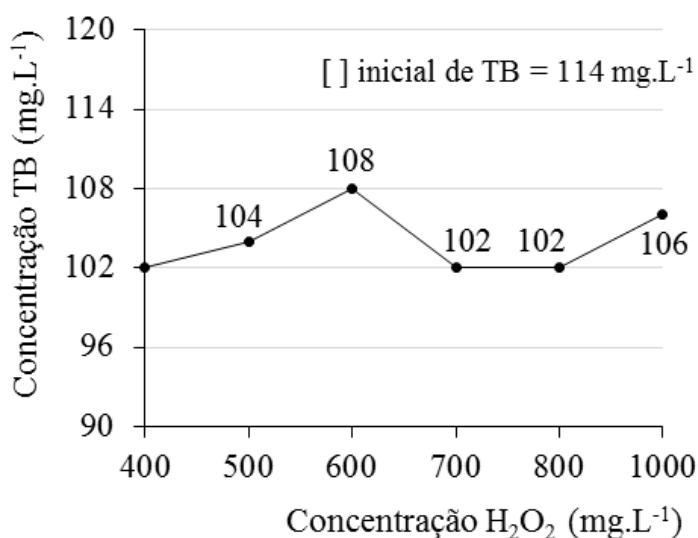
Figura 14 - Amostras coletadas após a oxidação fotoquímica. a) Coleta e armazenamento das amostras em garrafas plásticas. b) Preparação das amostras para serem enviadas à leitura cromatográfica.



4.1.1 1ª sequência de análises: fase exploratória

A primeira sequência de análises foi realizada com a lâmpada de menor potência (80W), com coletas após 15 minutos de reação, testando-se 6 concentrações diferentes de H_2O_2 (400, 500, 600, 700, 800 e 1000 $mg.L^{-1}$). O gráfico da Figura 15 apresenta os valores de concentração do tebuconazole em função das concentrações de H_2O_2 testadas.

Figura 15 - Valores de concentração do agrotóxico tebuconazole após 15 minutos de reação e lâmpada de 80W, para as diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (400, 500, 600, 700, 800 e 1000 $mg.L^{-1}$).



De acordo com as informações apontadas no gráfico, a concentração inicial de tebuconazole obtida pela leitura cromatográfica foi de 114 mg.L⁻¹. Após o pré-tratamento, a concentração do agrotóxico TB oscilou, variando de 102 a 108 mg.L⁻¹, conforme foi aumentada a concentração inicial de H₂O₂. Apesar de haver uma diferença entre as concentrações de oxidante testadas, as concentrações do i.a. se mantiveram na mesma faixa, sem grandes alterações. A máxima degradação obtida está representada pela concentração de 102 mg.L⁻¹ de TB, e foi alcançada pelas concentrações de H₂O₂ iguais a 400, 700 e 800 mg.L⁻¹.

Sabe-se que com o aumento da dosagem de H₂O₂ há um aumento da produção de radicais hidroxila (\bullet OH), o que por consequência espera-se que mais moléculas de agrotóxico sejam oxidadas, e por fim, que haja um aumento da eficiência do processo de degradação. No entanto, sabe-se também que com o excesso de dosagem de H₂O₂ há uma interferência negativa nessa dinâmica, pois este oxidante pode atuar como sequestrador destes radicais (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DE OLIVEIRA et al., 2013; MIKLOS et al., 2018). Visto isso, o comportamento esperado para a degradação do TB seria um aumento da eficiência de remoção conforme aumentada a concentração de H₂O₂, até que se atingisse um valor máximo, no qual essa eficiência passaria a reduzir. Porém, a resposta obtida foi diferente deste cenário, pois os valores de TB oscilaram com o aumento da concentração do oxidante.

E ainda, com relação ao tempo de irradiação, pode-se perceber que os 15 minutos de oxidação fotoquímica não foram suficientes para que a concentração do agrotóxico fosse reduzida de forma mais expressiva. Pois, ao se comparar as concentrações obtidas com a sua concentração inicial, percebe-se que a redução de TB atingiu uma máxima de 10,5%.

Diante destes resultados, optou-se por alterar as condicionantes do tratamento na 2ª sequência de análises, a fim de obter valores mais elevados de oxidação do agrotóxico.

4.1.2 2ª sequência de análises: escolha da concentração inicial de H₂O₂ e do tempo de irradiação

Os ensaios da 2ª sequência de análises foram realizados com tempos de irradiação mais prolongados (40, 60 e 80 minutos), a potência da lâmpada foi intensificada para 125W, e 5 valores de concentração inicial de H₂O₂ foram testados (1000, 1250, 1500, 1750 e 2000 mg.L⁻¹), para o efluente com leitura cromatográfica de concentração inicial de TB igual a 114 mg.L⁻¹.

A Figura 16 apresenta as amostras coletadas do agrotóxico TB após o tratamento, com uma concentração inicial de H_2O_2 de 1000 mg.L^{-1} , para os tempos 0, 40, 60 e 80 minutos. Pode-se perceber que há uma diferença de coloração das amostras com o passar do tempo, mudando de um aspecto branco e levemente leitoso para uma coloração amarelada e mais transparente. Esta alteração demonstra que o agrotóxico, quem dá a coloração esbranquiçada, foi sendo oxidado pelo processo desde a primeira amostra coletada.

Figura 16 - Diferença de coloração entre as amostras coletadas para o agrotóxico tebuconazole (concentração inicial de 114 mg.L^{-1}), com concentração inicial de H_2O_2 de 1000 mg.L^{-1} , para os tempos 0, 40 60 e 80 minutos.



Com a leitura das amostras esperava-se obter valores cujo resultado global fosse uma tendência de comportamento do TB ao longo das alterações de H_2O_2 . No entanto, nestas condições testadas, todas as concentrações de TB lidas demonstraram valor inferior ao limite de detecção do método cromatográfico utilizado. Ou seja, todas as amostras apresentaram concentração do i.a. menor do que $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Com estes resultados pode-se concluir que o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ nas condicionantes selecionadas foi efetivo ao oxidar o agrotóxico TB, cumprindo seu principal objetivo. E ainda, a porcentagem de remoção atingida superou as expectativas para essa etapa de pré-tratamento. Isso indica que as condicionantes de tempo de irradiação, potência de lâmpada e concentração de H_2O_2 poderiam ser modificadas, com o intuito de reduzir o tempo de análise e os custos (gastos com energia e oxidante). E visto que o processo oxidativo cumpre papel de pré-tratamento e é seguido por uma etapa de tratamento biológico, então porcentagens menores de remoção do agrotóxico ainda indicariam bons resultados de tratamento.

No entanto, por questões financeiras, técnicas e laboratoriais, optou-se por não manter a procura pelas condicionantes ótimas de tratamento para a concentração de TB avaliada. Então para dar prosseguimento ao tratamento analisado neste estudo, as condicionantes de pré-

tratamento selecionadas para serem aplicadas nos efluentes foram: concentração inicial de H_2O_2 de 1000 mg.L^{-1} , potência de 125W e tempo de irradiação de 40 minutos.

4.1.3 Etapa de pré-tratamento

Depois de selecionadas as condicionantes do processo UV/ H_2O_2 , os efluentes contaminados pelos agrotóxicos foram pré-oxidados nestes termos de tempo de irradiação, potência de lâmpada e concentração inicial de H_2O_2 .

4.1.3.1 Oxidação dos agrotóxicos

As leituras cromatográficas das amostras pré-oxidadas, tanto do efluente de TB quanto de TB + CP, podem ser visualizadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Leituras cromatográficas de concentração dos agrotóxicos para os efluentes de tebuconazole e mistura de tebuconazole e clorpirifós.

Efluente	Concentração (mg.L^{-1})		Porcentagem de remoção (%)
	Bruto	Pré-oxidado	
TB (puro)	149,0 ± 0,4	47,5 ± 0,8	68,1
TB (mistura)	115,2 ± 1,5	84,2 ± 0,5	27,0
CP (mistura)	710,8 ± 12,0	626,7 ± 8,5	11,8

De acordo com a Tabela 5, o efluente com TB puro apresentou uma remoção de 68,1% após o processo fotoquímico. Para o efluente com mistura, a remoção de TB atingida foi de 27,0%. Comparando-se os dois cenários desse agrotóxico (puro e com mistura), percebe-se uma diferença considerável de remoção deste i.a, confirmando então que a adição do CP ao meio interfere na degradação do TB. E isso ocorre pois, o CP além de possuir aspecto esbranquiçado (redução da incidência da radiação UV) e estar dosado em concentração elevada, também disputa pelos radicais $\bullet\text{OH}$ disponíveis (CELEIRO et al., 2017), diminuindo assim a eficiência de remoção do TB nestas condições de tratamento.

Apesar desta interferência ocasionada pela adição de outro i.a., alguns estudos têm comprovado a eficácia do método por UV/ H_2O_2 para a degradação de efluentes com agrotóxicos misturados. Celeiro et al. (2017) obtiveram 100% de remoção dos $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de concentração inicial para o TB, em um efluente composto por mais 8 fungicidas. Moreira et

al. (2012) aplicaram o UV/H₂O₂ com o uso de radiação solar como pós-tratamento de um efluente biológico contendo 19 agrotóxicos, entre eles o TB (4,64 mg.L⁻¹). E como resultado, para a contribuição carbonácea dos agrotóxicos em questão (em termos de carbono orgânico dissolvido) atingiram uma redução de 23% para 0,5%, após o tratamento fotoquímico.

E ainda com base na Tabela 5, para o CP foi possível atingir 11,8% de remoção nas condições de tratamento avaliadas. Apesar de o valor percentual não ser elevado, esses 11,8% representam uma remoção de 84,1 mg.L⁻¹ de CP, valor considerável mesmo em condição de mistura de agrotóxicos e de concentrações iniciais elevadas.

Comparando-se com outros trabalhos, De Oliveira et al. (2013) aplicaram o processo por UV/H₂O₂ em um efluente contaminado apenas com CP (100 mg.L⁻¹). E com uma lâmpada de baixa potência (8W), atingiram 73,9% de degradação em 240 minutos. Femia et al. (2013) aplicaram o mesmo processo de tratamento em um efluente contaminado com 15 mg.L⁻¹ de CP. Com o uso de uma lâmpada de 20W, obtiveram 93% de degradação em 20 minutos de reação. Nota-se que apesar de as porcentagens de remoção de CP dos respectivos efluentes serem mais elevadas que os 12% obtidos, a quantidade de CP oxidada é superior àquelas alcançadas pelos autores supracitados.

A maioria das pesquisas realizadas recentemente que aplicam o processo por UV/H₂O₂ para os agrotóxicos TB e CP, ou até mesmo para os fungicidas da família dos triazóis e os inseticidas da família dos organofosforados, avalia efluentes com concentrações iniciais de i.a. muito inferiores àquelas avaliadas neste trabalho. Eles são geralmente estudados na ordem de µg.L⁻¹ ou mg.L⁻¹, o que dificulta a realização de uma comparação direta entre esses trabalhos. No entanto, com as comparações indiretas realizadas, consegue-se observar que o processo por UV/H₂O₂ tem apresentado bons resultados quando aplicado em efluentes contaminados com agrotóxicos.

4.1.3.2 Residual de H₂O₂

Ao longo do processo oxidativo, o H₂O₂ foi parcialmente consumido para possibilitar a formação dos radicais hidroxila (•OH). Uma parcela desse oxidante permaneceu como residual, e a sua medição foi realizada com o auxílio da titulação com permanganato de potássio (KMnO₄). A Tabela 6 apresenta os valores determinados de residual de H₂O₂ para os respectivos efluentes.

Tabela 6 - Valores de residual de H₂O₂ (mg.L⁻¹) determinados por titulação com KMnO₄ para os efluentes de tebuconazole e clorpirifós com tebuconazole.

Efluente TB (mg.L⁻¹)	Efluente TB + CP (mg.L⁻¹)
498,7 ± 46,2	417,1 ± 12,8

Para o efluente contendo apenas o TB, o valor residual de H₂O₂ foi de 498,7 mg.L⁻¹, e para a mistura entre o TB e CP, o valor residual foi de 417,1 mg.L⁻¹. Pode-se perceber que nos 40 minutos de reação, foi consumida a metade do H₂O₂ adicionado, aproximadamente.

Femia et al. (2013) utilizaram o método UV/H₂O₂ como tratamento para o agrotóxico CP (15 mg.L⁻¹), no qual testaram 7 concentrações distintas de H₂O₂ inicial, variando entre 0 e 910 mg/L. Em todos os casos em que houve aplicação desse oxidante, notou-se a presença de concentrações notáveis de residual de H₂O₂. Resultado semelhante ao encontrado neste estudo.

Levando-se em consideração que o coeficiente de absorção molar do H₂O₂ é relativamente baixo ($\epsilon=18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para radiação com comprimento de onda de 254 nm, entende-se então que esta substância deve ser dosada inicialmente em excesso, para que a conversão aos radicais não seja escassa. E por isso, ao fim do processo, há a presença de concentrações significativas de residual de H₂O₂ (FEMIA et al., 2013; MIKLOS et al., 2018).

4.1.3.3 Alteração do pH

O pH das amostras foi medido, tanto nas etapas de efluente bruto e pré-oxidado. A Tabela 7 apresenta estes valores medidos. Pode-se perceber que para ambos os efluentes testados, o pH inicia na faixa neutra e após 40 minutos de reação, reduz para meio ácido.

Tabela 7 - Valores de pH dos efluentes de tebuconazole e tebuconazole com clorpirifós, para os estados bruto (pH inicial) e pré-tratado (pH final).

Efluente	pH inicial	pH final
TB	7,41	5,70
TB + CP	7,30	4,62

O pH exerce influência na eficiência do POA por UV/H₂O₂. Com a sua diminuição, pode-se citar algumas vantagens, como: o potencial padrão (E°) do H₂O₂ aumenta; evita-se

que os carbonatos e bicarbonatos atuam como sequestradores de radicais hidroxila; e ainda, evita-se que as moléculas de H_2O_2 reajam com o íon hidroxila (OH^-) e formem outros radicais no lugar dos radicais hidroxila (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

4.1.4 Efluente de aplicação nos *biobeds*

A Tabela 8 apresenta de forma resumida as características dos efluentes após 40 minutos de processo oxidativo. Com estas condições de concentração de agrotóxico, residual de H_2O_2 e pH os *biobeds* foram alimentados.

Tabela 8 - Características dos efluentes de tebuconazole e tebuconazole com clorpirifós. Concentração dos agrotóxicos, residual de H_2O_2 e pH após o processo oxidativo.

Efluente		Concentração inicial ($mg.L^{-1}$)	Concentração final ($mg.L^{-1}$)	Residual de H_2O_2 ($mg.L^{-1}$)	pH inicial	pH final
TB	TB	149,0 ± 0,4	47,5 ± 0,8	498,7 ± 46,2	7,41	5,70
	TB+CP	115,2 ± 1,5	84,2 ± 0,5	417,1 ± 12,8	7,30	4,62
	CP	710,8 ± 12,0	626,7 ± 8,5			

Para os cenários dos reatores *biobed* em que o efluente aplicado não continha H_2O_2 residual, a solução de sulfito de sódio ($50 mg.L^{-1}$) foi adicionada como inibidora desse oxidante. O volume adicionado foi proporcional à quantidade de H_2O_2 residual determinada. Para o efluente com o tebuconazole puro foi adicionado em um balão de 200 mL um volume de 7,4 mL de solução de Na_2SO_3 , e para o efluente com a mistura de tebuconazole e clorpirifós, o volume adicionado foi de 6,2 mL.

4.2 TRATAMENTO BIOLÓGICO COM REATOR BIOBED

4.2.1 Construção e operação dos reatores *biobed*

Os 27 reatores *biobed* foram construídos no início de novembro de 2017, instalados em um suporte tipo engradado (3 tubos x 9 tubos - Figura 17a), e abrigados em uma estrutura coberta (Figura 17b) desde o dia 25 de novembro de 2017. A grama foi cortada em formato de círculos (Figura 18a) e inserida no topo dos reatores (Figura 18b).

Figura 17 - Reatores *biobed* construídos. a) Reatores sem recobrimento de grama, instalados em suporte (engradado). b) Reatores abrigados por cobertura de plástico de estufa.

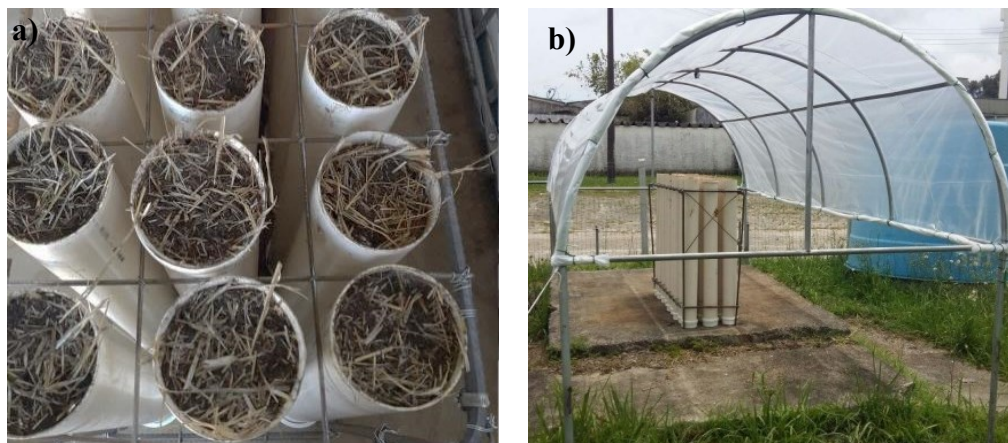
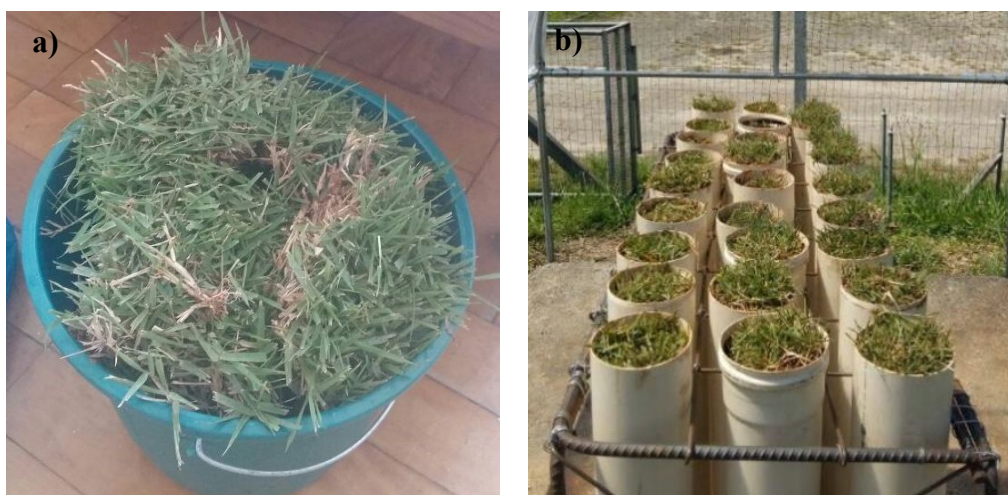


Figura 18 - Recobrimento de grama nos reatores. a) Grama recortada em círculos. b) Gramas instaladas nos tubos.



No início houve dificuldade de adaptação da grama aos reatores, resultando no ressecamento dessa grama (Figura 19a). Isto ocorreu principalmente devido à falta de umidade, pois como a grama ainda estava se desenvolvendo, suas raízes não haviam alcançado o biomix para possibilitar a captação de água. E ainda, as elevadas temperaturas dos meses de novembro e dezembro em Florianópolis, juntamente com a retenção de irradiação devido ao plástico de estufa, contribuíram para tal fato.

Entretanto, as gramas secas permaneceram em monitoramento, para observar se haveria mudanças no desenvolvimento das mesmas. Dos 27 tubos, 14 demonstraram o surgimento de grama verde nova (Figura 19b). Já as gramas dos 13 reatores restantes não conseguiram se adaptar, e por isso elas tiveram que ser trocadas. Para isto foram coletadas amostras nos

canteiros da UFSC (Figura 20a). E após esta troca, todas as gramas conseguiram se adaptar aos sistemas (Figura 20b).

Figura 19 - Ressecamento da grama dos reatores. a) Gramas secas em todos os *biobeds*. b) Surgimento de grama verde em alguns dos reatores.

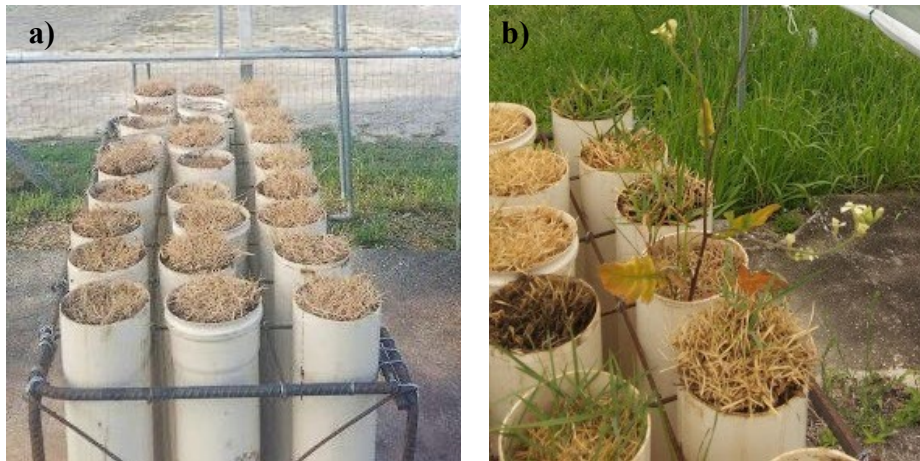


Figura 20 - Troca da grama de 13 dos 27 reatores. a) Recorte da nova grama selecionada. b) Todos os reatores contendo grama verde (15/01/2018).



O volume de rega dos reatores foi muito elevado no início do monitoramento, o que ocasionou na saturação de muitos tubos (Figura 21 a e b). Então este volume de água adicionado foi ajustado, contando ainda com a adoção de uma nova técnica de rega, que fez o uso de palitos de madeira. Eles foram utilizados para verificar a umidade do biomix antes de o sistema ser regado (Figura 22). Após o palito de madeira ser inserido no reator, observava-se a umidade retida no mesmo. Caso ele apresentasse aspecto molhado e com biomix úmido

aderido, o reator não era regado. Mas caso ele permanecesse com o aspecto seco, mesmo após ter sido inserido no reator, o sistema era regado.

Figura 21 – a) e b) Reatores *biobed* saturados.

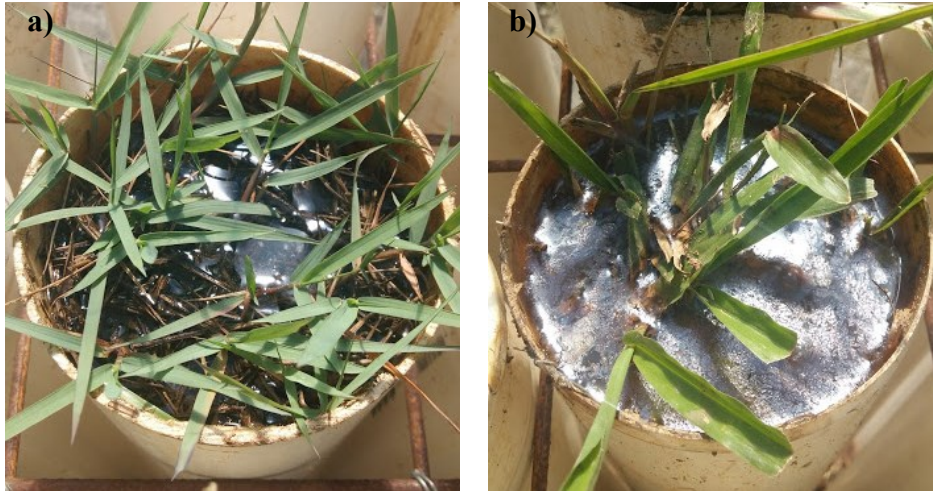


Figura 22 - Palitos de madeira após serem inseridos no biomix. Biomix com muita umidade na parte superior do reator (palito inferior), e com pouca umidade na parte superior do reator (palito superior).



Como o palito de madeira não possui grande comprimento, esta técnica apenas auxiliou na compreensão da umidade superior do reator. Ou seja, se a parte inferior dos reatores ainda estivesse saturada, os palitos de madeira não iriam apontar para esta problemática. Por isso, optou-se por fazer um pequeno furo na parte inferior dos tubos (Figura 23), para que se houvesse excesso de umidade, ela pudesse ser liberada (Figura 24a).

Estes furos foram feitos com o auxílio de uma furadeira no dia 27 de maio de 2018, e cada tubo foi furado em dois pontos opostos. Pôde-se perceber que havia bastante umidade em alguns reatores (Figura 24b), chegando até a jorrar água por alguns segundos, devido à pressão da coluna de água presente no interior do tubo.

Figura 23 - Demonstração dos furos realizados na parte inferior dos reatores.



Figura 24 - Umidade excessiva presente nos reatores. a) Água que escoou de um reator ao ser efetuado o furo. b) Total de água que escoou dos reatores, ao serem efetuados os furos.



Estes *biobeds* que apresentaram mais umidade que o restante dos reatores estavam todos situados na parte central do engradado, ou seja, eram os tubos que possuíam outros tubos em todo o seu redor. Com isto, pôde-se concluir que a incidência de radiação e as trocas de calor ocorreram de forma mais intensa nos reatores das extremidades. Fato que acarretou em uma maior dificuldade de evaporação dos reatores centrais, e gerou por consequência maior acúmulo de água e saturação de parte do sistema. Então as regas subsequentes a este controle de umidade, foram reduzidas em volume nos reatores centrais do engradado.

Os furos foram mantidos abertos por 48 horas, para que a água excedente pudesse escoar, e assim, o equilíbrio do sistema fosse alcançado. Em sequência os furos foram tampados com massa plástica (Figura 25). Com isto, retirou-se o excesso de umidade e se

manteve o padrão inicial de reatores vedados na parte inferior. Após esse controle de umidade, os reatores se desenvolveram bem e não mais apresentaram saturação como na situação aqui exposta (Figura 21).

Figura 25 - Recobrimento dos furos com massa plástica (29/05/2018).



Desde a instalação dos *biobeds* até a data de aplicação dos efluentes, os reatores permaneceram 9 meses em processo de maturação e adaptação. Em alguns momentos as gramas que por ventura ressecaram (Figura 26a) deram lugar às gramas verdes e vivas (Figura 26b), e aquelas que atingiram grandes comprimentos (Figura 27a) foram aparadas. Portanto, neste período os *biobeds* apresentaram, de modo geral, um bom desenvolvimento (Figura 27 b e c), estando aptos para a aplicação dos efluentes.

Figura 26 - Ressecamento eventual das gramas. a) Reator coberto por grama seca (14/12/2018). b) Renascimento da grama verde (03/01/2019).



Figura 27 - Desenvolvimento dos reatores ao longo do tempo de maturação. a) Grama robusta e comprida (07/07/2018). b) Reatores após a primeira coleta de amostras (19/10/2018). c) Reatores após a segunda coleta de amostras (25/01/2019).



4.2.2 Aplicação dos efluentes e abertura dos reatores

Após o período de maturação dos reatores, efetuou-se a alimentação dos *biobeds* no dia 29 de agosto de 2018. A Figura 28 apresenta as amostras de efluente (volume de 7,85 mL para cada cenário), separadas para serem aplicadas em cada tipo de reator. Optou-se por alimentar os tubos em sua parte central, por meio do afastamento das folhas de grama. Em sequência, a

primeira abertura e coleta de material foi realizada 24 horas após a aplicação, e estas amostras são referentes ao tempo zero de análise dos agrotóxicos. A Tabela 9 apresenta as datas de operação, aplicação e abertura dos reatores.

Figura 28 - Aliquotas de 7,85 mL de efluente para alimentar os reatores *biobed*.



Tabela 9 - Datas de instalação e alimentação dos reatores, bem como das aberturas dos tubos e coletas das amostras.

Instalação dos reatores	25/11/2017
Aplicação	29/08/2018
1ª coleta	30/08/2018
2ª coleta	21 e 22/11/2018
3ª coleta	13/02/2019

No primeiro período de abertura dos reatores (Figura 29), pôde-se notar que alguns dos *biobeds* tinham se desenvolvido muito bem, chegando a possuir toda a extensão do tubo recoberta com a ramificação de raízes da grama (Figura 30a). Fato que demonstra que o tempo de maturação possibilitou o intenso crescimento da zona de raízes (Figura 30b), e por consequência, o desenvolvimento de uma densa população de microrganismos. Visto que a zona de raízes é um local que conduz a um aumento populacional e diversificação dos microrganismos (CORDEIRO; CORÁ; NAHAS, 2012).

A Figura 31 apresenta as amostras dos sete *biobeds* abertos. O biomix possui textura arenosa e solta, e possui retalhos de palha em sua composição. A umidade do biomix entre os reatores se apresentou variável, alguns mais úmidos que outros - nota-se pela diferença de coloração entre as amostras. O reator F foi o que apresentou maior umidade, com coloração mais escura e aspecto pastoso, se demonstrando em excesso ao longo de todo o tubo. Neste

caso como se tratava da primeira etapa de coleta (primeira de três), este reator foi descartado e substituído por um reator reserva, que foi novamente alimentado e coletado seu substrato.

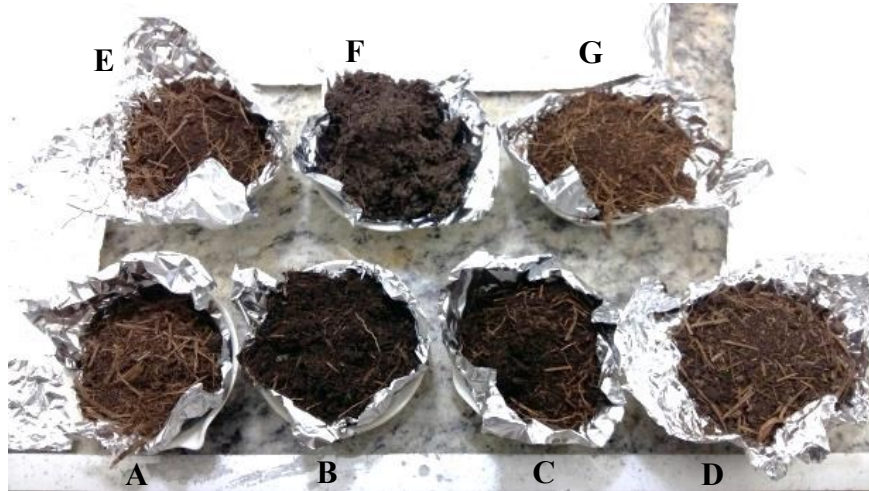
Figura 29 - Reatores *biobed* a serem abertos no primeiro período de coleta de amostras.



Figura 30 - Reator com intenso desenvolvimento de grama. a) Ramificação da raiz em todo o entorno do substrato. b) Emarranhado de raiz após o revolvimento do biomix.



Figura 31 - Diferença de textura e umidade do substrato, entre os reatores abertos. Reator F com cor mais escura e aspecto mais pastoso que os demais.



Na segunda coleta foram observadas algumas condições semelhantes à primeira, como a ramificação da raiz da grama ao longo do tubo (Figura 32a), e a diferença de umidade entre os reatores. Dentre os sete sistemas, o reator B apresentou mais umidade que os demais, com aspecto bastante úmido e textura um pouco pastosa na parte inferior do tubo (Figura 32b). Neste caso, como a aplicação do efluente no reator já havia sido efetuada, e no tratamento aplicado neste estudo foi realizada apenas uma aplicação de efluente, este sistema não foi substituído.

Figura 32 - a) Ramificação em grande quantidade da raiz da grama. b) Presença de bastante umidade na parte inferior do reator B. Biomix com textura pastosa.



No reator E pôde-se notar a presença de fungos brancos em alguns pontos nas extremidades do tubo (Figura 33). Isto demonstra o desenvolvimento de microbiota, e assegura que o biomix fornece o necessário para o seu desenvolvimento (CASTRO-GUTIÉRREZ et al., 2017). Neste caso, pelo reator E ser o branco, não há interferência dos agrotóxicos neste sistema.

Ao realizar a abertura do reator F, foi encontrada uma lagartixa no momento em que depositava seus ovos (Figura 34). Em outras aberturas foram encontrados também formigas e alguns outros pequenos insetos. A presença de populações de insetos e répteis nos reatores pode ser um indicativo de que suas condições de meio ainda são propícias para o desenvolvimento de algumas espécies.

Figura 33 - Presença de fungos brancos nas extremidades do reator (círculos pretos indicam os principais focos).



Figura 34 - Presença de ovos de lagartixa no interior de um dos reatores.



Na terceira e última abertura dos tubos, os reatores estavam em sua maioria com bastante umidade. Com exceção do reator B (Figura 35a), todos eles apresentaram aspecto úmido na parte inferior do tubo, e em particular os reatores A e D (Figura 35b) estavam com umidade excessiva e com aspecto pastoso em quase todo o comprimento do tubo.

Este problema com a umidade, encontrado em todas as aberturas dos reatores, evidencia a dificuldade em manter a correta irrigação dos sistemas. Pois principalmente em estações mais quentes, a parte superior dos reatores fica com aspecto seco e até ressecado, enquanto que na parte inferior dos tubos a umidade está ideal ou então em excesso. Este quadro dificulta na definição dos volumes de rega. Visto que são reatores vivos, este volume deve variar de acordo com a estação do ano e com cada sistema em individual.

Por fim, as amostras coletadas nas três aberturas dos reatores foram revestidas em alumínio (Figura 36a) e devidamente embaladas (Figura 36b), para então serem congeladas e posteriormente analisadas.

Figura 35 - Terceira abertura dos tubos. a) Reator B, com aspecto normal de umidade. b) Reator D, com umidade em excesso e aspecto pastoso.



Figura 36 - Coleta de amostras dos reatores. a) Amostras coletadas revestidas em papel alumínio. b) Amostras embaladas em saco plástico, prontas para serem congeladas.



4.2.3 Etapa de tratamento

A Tabela 10 apresenta os resultados das leituras cromatográficas das amostras dos *biobeds*, para os agrotóxicos tebuconazole e clorpirifós, nos três tempos de abertura (1, 84 e 168 dias), bem como as porcentagens de remoção desses agrotóxicos em função do primeiro (1-84 dias) e segundo (84-168 dias) períodos de degradação. Os resultados estão organizados dentre os diferentes cenários testados (com/sem Na₂SO₄, com/sem mistura do clorpirifós, com/sem pré-tratamento). Esses valores serão discutidos de forma detalhada nos itens a seguir.

Sabe-se que os *biobeds* atuam com base nos processos de sorção e biodegradação para a remoção dos agrotóxicos do sistema. Então o termo remoção faz referência ao efeito combinado de ações abióticas como possíveis mecanismos de hidrólise, fotólise e adsorção, bem como ações biológicas como a degradação devido às comunidades microbianas presentes nos *biobeds* (LIZANO-FALLAS et al., 2017).

4.2.3.1 Leitura dos reatores brancos

Os resultados das amostras de *biobed* dos reatores brancos, os tubos de nomenclatura E, foram todos representados como abaixo do limite de detecção do método de leitura (LOD < 10 µg.Kg⁻¹). Ou seja, pode-se considerar que o biomix utilizado para preencher todos os reatores não possuía contaminação prévia dos agrotóxicos TB e CP.

4.2.3.2 Influência do residual de H₂O₂

Com o intuito de testar se o residual de H₂O₂ interferiria no funcionamento dos reatores *biobed* para a degradação do agrotóxico tebuconazole, no cenário com a presença de pré-tratamento foi realizada a adição de Na₂SO₃ como inibidor do residual de H₂O₂. Com isso, puderam-se testar reatores com a presença desse oxidante, bem como reatores sem o H₂O₂ residual (presença de Na₂SO₄).

A Figura 37 representa o gráfico com os valores de concentração de tebuconazole (representados em porcentagem em função da concentração do dia 1) ao longo do tempo, para os *biobeds* que receberam o efluente apenas com esse i.a., testando-se a interferência do residual de H₂O₂ (reatores A e B).

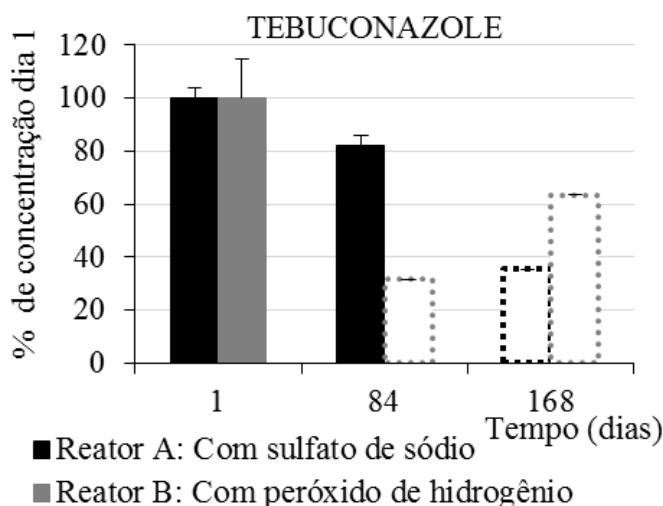
Tabela 10 - Concentração remanescente ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$) dos agrotóxicos tebuconazole (TB) e clorpirifós (CP) nos *biobeds* (reatores de A à G), para os tempos de abertura de 1, 84 e 168 dias após a aplicação, e respectivas porcentagens (%) de remoção nos intervalos de tempo de 1-84 dias e 84-168 dias, nos cenários sem e com pré-tratamento (com ou sem Na_2SO_4).

CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DOS AGROTÓXICOS - COM PRÉ-TRATAMENTO $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$												
Dias	Reator A Com Na_2SO_4 ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)		Reator B Sem Na_2SO_4 ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)		Reator C Com Na_2SO_4 ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)		Reator D Sem Na_2SO_4 ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)					
	TB	%	TB	%	CP	%	TB	%	CP	%	TB	%
1	28,1 \pm 1,0	\geq 18,0	31,5 \pm 4,6	\geq 68,2	652,8 \pm 52,3	\geq 73,1	86,8 \pm 6,1	\geq 59,0	1386,1 \pm 21,6	\geq 90,2	164,0 \pm 0,3	\geq 84,2
84	23,1 \pm 1,0		<LOD*		175,7 \pm 14,5		35,6 \pm 2,0		135,5 \pm 12,7		25,9 \pm 4,0	
168	<LOD*	\geq 46,5	<LOQ*	-	119,5 \pm 4,0	\geq 8,6	32,4 \pm 3,6	\geq 3,7	47,1 \pm 4,0	\geq 6,4	<LOQ*	\geq 3,6

CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DOS AGROTÓXICOS - SEM PRÉ-TRATAMENTO $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$								
Dias	Reator E Branco ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)		Reator F Efluente bruto ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)		Reator G Efluente bruto ($\mu\text{g.Kg}^{-1}$)			
	CP	TB	TB	%	CP	%	TB	%
1	<LOD*	<LOD*	94,5 \pm 0,5	\geq 60,5	804,0 \pm 51,0	\geq 13,1	97,3 \pm 8,1	\geq 20,9
84	<LOD*	<LOD*	37,3 \pm 0,4		698,9 \pm 16,6		77,0 \pm 6,4	
168	<LOD*	<LOD*	<LOQ*	\geq 18,3	<LOD*	\geq 85,7	<LOQ*	\geq 58,6

*Limites do método cromatográfico utilizado: LOD representa o limite de detecção, e corresponde a $10 \mu\text{g.Kg}^{-1}$. LOQ representa o limite de quantificação e corresponde a $20 \mu\text{g.Kg}^{-1}$.

Figura 37 - Remoção de tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores A e B, com a presença de pré-tratamento, efluente puro, testando-se a interferência do residual de H_2O_2 . Cor preta com Na_2SO_4 e cor cinza com H_2O_2 . Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linhas representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em réplicas.



Em ambos os *biobeds* foi aplicado efluente com concentração de $47,5 \text{ mg.L}^{-1}$, e nos reatores os valores de concentração do i.a para o dia 1 são similares entre si, sendo $28,1 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ para o reator A e $31,5 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ para o reator B (Tabela 10). No entanto, na leitura de 84 dias o reator B (cor cinza - com H_2O_2) já havia atingido o LOD para a degradação do tebuconazole, enquanto que o reator A (cor preta - com Na_2SO_4) teve uma degradação mais lenta.

Com base nas porcentagens de remoção de tebuconazole em função do tempo, nos primeiros 84 dias de reação o reator B teve 68,2% de remoção, e já atingiu o limite do método cromatográfico - por isso a porcentagem de remoção para o período 84-168 está representado por um hífen na Tabela 10. No reator A para esse mesmo período a remoção foi inferior, com valor de 18,0%, mas na segunda metade do tempo de reação houve um aumento, onde 46,5% do i.a. foi removido. E assim, o reator A atingiu o LOD do cromatógrafo.

A Figura 38 e Figura 39 representam os gráficos com os valores de concentração (representados em porcentagem em função da concentração do dia 1) do tebuconazole e clorpirifós, respectivamente, em função do tempo, para os *biobeds* que receberam o efluente com adição do inseticida clorpirifós, testando-se a interferência do residual de H_2O_2 (reatores C e D).

Figura 38 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores C e D, com a presença de pré-tratamento, efluente com mistura, testando-se a interferência do residual de H_2O_2 . Cor preta com Na_2SO_4 e cor cinza com H_2O_2 . Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em réplicas.

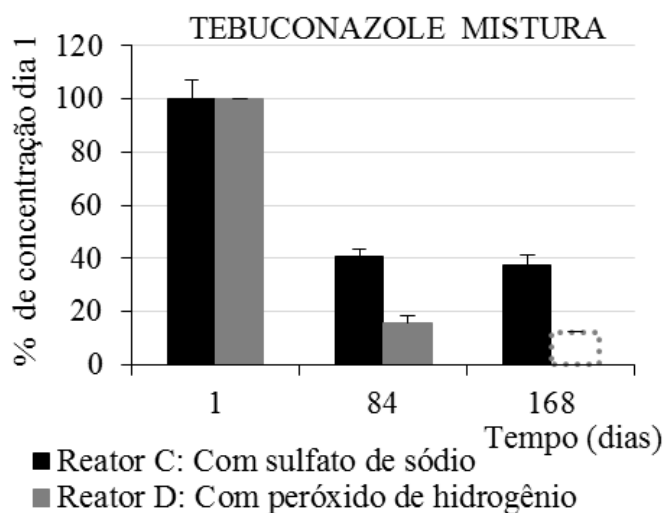
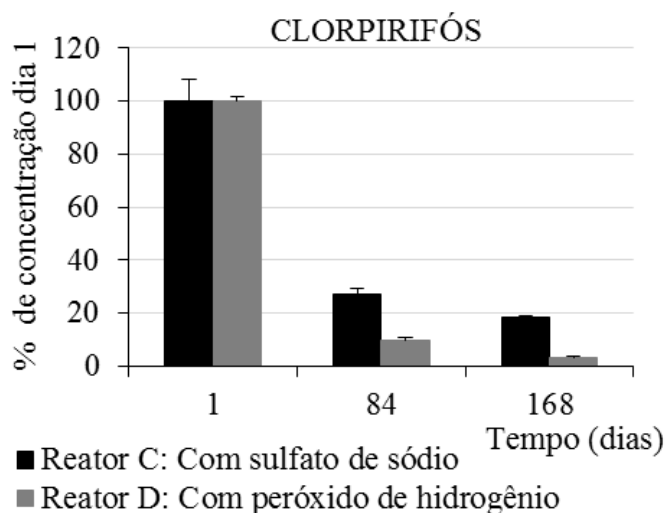


Figura 39 - Remoção do clorpirifós (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores C e D, com a presença de pré-tratamento, efluente com mistura, testando-se a interferência do residual de H_2O_2 . Cor preta com Na_2SO_4 e cor cinza com H_2O_2 . Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em réplicas.



O efluente de aplicação nos *biobeds* possuía concentração de 626,7 e 84,2 $mg.L^{-1}$ para o clorpirifós e tebuconazole, respectivamente. Embora os reatores (C e D) tenham sido aplicados com o mesmo efluente, pode-se perceber que para ambos os i.a. apresentados nos gráficos (Figura 38 e Figura 39), a concentração do dia 1 no reator D (com H_2O_2) é superior à do reator C (com Na_2SO_4). Para o tebuconazole, o reator C possuía concentração no dia 1 de

86,8 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ e o reator D possuía 164,0 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$. E para o clorpirifós, o reator C possuía concentração no dia 1 de 652,8 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ e o reator D possuía 1386,1 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$.

Apesar de o reator D apresentar concentração superior no 1, em ambos os gráficos pode-se perceber que nas leituras de 84 e 168 dias, o reator D (com H_2O_2) apresentou valores menores de concentração para os agrotóxicos analisados. Isso indica que a remoção dos i.a. nesse reator se desenvolveu de forma mais ágil que no reator C (com Na_2SO_4).

Analisando-se apenas o agrotóxico tebuconazole (Figura 38), pode-se perceber que mesmo com a adição de outra substância ao meio (mistura do clorpirifós), o reator D conseguiu degradar o tebuconazole nos 168 dias de reação. Já no reator C, apesar de ter ocorrido degradação de grande parte desse i.a., os 168 dias não foram suficientes para remover esse agrotóxico. E a concentração final atingida foi de 32,4 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$, um resultado próximo ao limite de quantificação do método cromatográfico utilizado ($\text{LOQ} < 20 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), indicando ser um valor reduzido de concentração.

Com base nas porcentagens de remoção de tebuconazole em função do tempo, para o reator D nos primeiros 84 dias houve 84,2% de degradação, nos 84 dias seguintes esse valor foi de 3,6% e assim atingiu o LOQ do método cromatográfico. Isso indica que grande parte do consumo desse i.a. ocorreu já na primeira etapa de reação do sistema.

E para o reator C houve remoção de 59,0% nos 84 dias iniciais, seguido de 3,7% na segunda etapa de reação. A degradação nesta segunda etapa representa um valor de 3,2 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ em 84 dias. Isso indica que nesse reator a maior parcela do agrotóxico foi degradada nos primeiros 84 dias, e na segunda etapa o sistema se manteve praticamente estagnado.

Analisando-se apenas o agrotóxico clorpirifós (Figura 39), pode-se perceber que para esse i.a. os 168 dias não foram suficientes para a sua remoção até atingir os limites do método cromatográfico. O reator C (com Na_2SO_4) apresentou uma concentração final de 119,5 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$. Mas apesar de ser um valor final elevado, foram degradados 533,3 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ nesse sistema em todo o período analisado. E o reator D (com H_2O_2), apesar de não ter degradado todo o clorpirifós (concentração final de 47,1 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$), atingiu uma concentração final próxima ao limite de quantificação do método cromatográfico utilizado ($\text{LOQ} < 20 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), indicando ser um valor reduzido de concentração.

Com base nas porcentagens de remoção de clorpirifós em função do tempo, para o reator D nos primeiros 84 dias houve 90,2% de degradação, e nos 84 dias seguintes esse valor foi de 6,4%, indicando que grande parte do consumo desse i.a. ocorreu já na primeira etapa de reação do sistema.

Para o reator C houve remoção de 73,1% nos 84 dias iniciais ($533,3 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), seguido de 8,6% na segunda etapa de reação ($56,2 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), indicando que na segunda etapa de reação o processo de degradação ficou mais lento.

Em suma, nos três cenários testados (tebuconazole puro, tebuconazole na mistura e clorpirifós na mistura) pode-se perceber que os reatores *biobed* com a presença de Na_2SO_4 atingiram níveis inferiores de degradação nos 168 dias avaliados, se comparados aos reatores com a presença de residual de H_2O_2 . Isso indica que os reatores com Na_2SO_4 foram mais lentos no processo de degradação dos agrotóxicos, e por consequência, atingiram valores superiores de concentração final dos i.a nos 168 dias avaliados.

Então se conclui que os *biobeds* com a presença de H_2O_2 residual tiveram um comportamento superior de degradação, quando comparados aos reatores com a presença de Na_2SO_4 . E ainda, se conclui que o residual desse oxidante não inibiu o processo de degradação para a remoção dos agrotóxicos testados, podendo então ser adicionado ao sistema sem acarretar em maiores prejuízos. O que por fim, dispensa o uso do Na_2SO_3 como inibidor do H_2O_2 .

4.2.3.3 Influência da mistura do inseticida clorpirifós

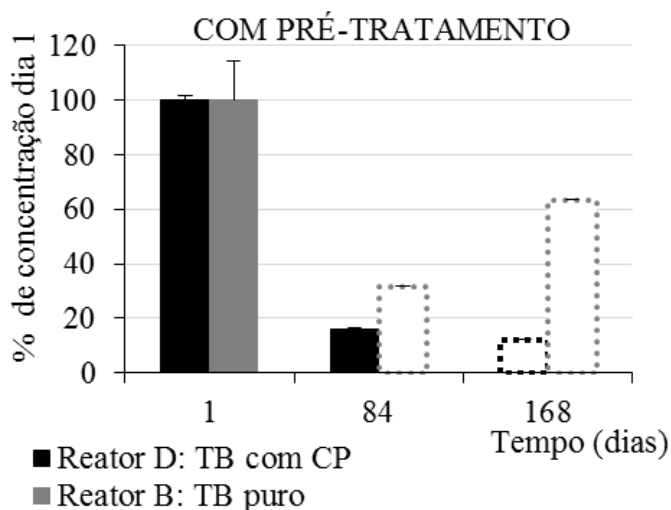
Com o intuito de testar se a mistura do inseticida clorpirifós interferiria no funcionamento dos reatores *biobed* para a degradação do agrotóxico tebuconazole, alguns sistemas foram alimentados com o efluente puro (apenas tebuconazole) e outros com o efluente de mistura (tebuconazole com o clorpirifós). Para os casos com a presença de pré-tratamento, foram selecionados para análise os reatores com residual de H_2O_2 (sem Na_2SO_4), devido às conclusões do item anterior 4.2.3.2.

A Figura 40 representa o gráfico com os valores de concentração de tebuconazole (representados em porcentagem em função da concentração do dia 1) ao longo do tempo, para os *biobeds* com a presença de pré-tratamento, que receberam o efluente apenas com esse i.a e o efluente com mistura, testando-se a interferência da inclusão do agrotóxico clorpirifós (reatores B e D).

Ambos os reatores B e D foram aplicados com efluentes submetidos ao pré-tratamento. Mas como no reator D o seu efluente recebe mistura com o clorpirifós, então a concentração do tebuconazole pós tratamento fotoquímico neste caso é superior, sendo mais elevada que no caso do efluente puro. E por consequência, após a aplicação dos efluentes nos *biobeds*, a

concentração de tebuconazole no dia 1 (Tabela 10) difere entre o sistema puro B ($31,5 \mu\text{g.Kg}^{-1}$) e o sistema com mistura D ($164,0 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), sendo mais elevada para o *biobed* com mistura.

Figura 40 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores B e D, com a presença de pré-tratamento, testando-se a mistura do clorpirifós. Cor preta com adição de clorpirifós e cor cinza sem adição (puro). Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em réplicas.

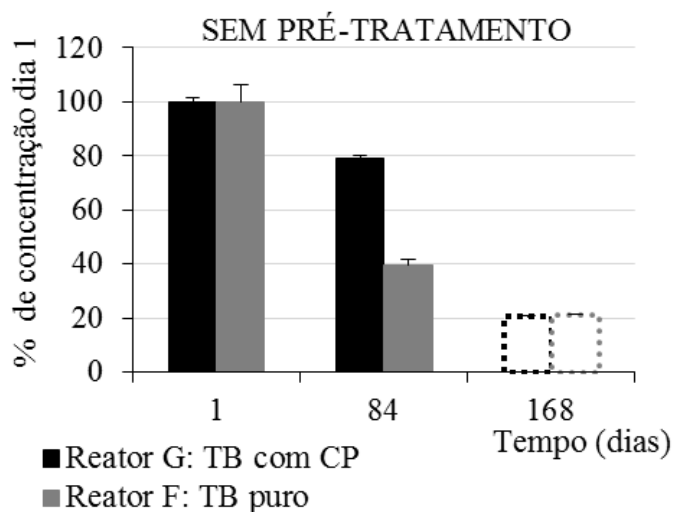


O reator B conseguiu remover o tebuconazole no primeiro período de reação, também por consequência de uma concentração reduzida no dia 1. O reator D, mesmo com a mistura do clorpirifós, atingiu a remoção do tebuconazole nos 168 dias de reação. E pode-se perceber que na sua leitura cromatográfica de 84 dias a concentração verificada era de $25,9 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ (remoção de 84,2%), muito próxima ao limite de quantificação do método cromatográfico ($\text{LOQ} < 20 \mu\text{g.Kg}^{-1}$). Isso indica que o reator D provavelmente atingiu o LOQ para a degradação do tebuconazole antes dos 168 dias.

A Figura 41 representa o gráfico com os valores de concentração de tebuconazole (representados em porcentagem em função da concentração do dia 1) ao longo do tempo, para os *biobeds* sem pré-tratamento, que receberam o efluente apenas com esse i.a e o efluente com mistura, testando-se a interferência da mistura do agrotóxico clorpirifós (reatores F e G).

Os efluentes sem pré-tratamento apresentaram concentrações semelhantes para o tebuconazole, mesmo com a mistura com o clorpirifós. Então depois de aplicados os efluentes nos *biobeds*, os reatores F e G apresentaram concentrações iniciais semelhantes. O reator F possuía concentração para o tebuconazole de $94,5 \mu\text{g.Kg}^{-1}$, e o reator G possuía concentração de $97,3 \mu\text{g.Kg}^{-1}$.

Figura 41 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores F e G, sem pré-tratamento, testando-se a mistura do clorpirifós. Cor preta com adição de clorpirifós e cor cinza sem adição (puro). Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em tréplicas.



Neste caso por apresentarem concentrações iniciais semelhantes, é razoável inferir uma comparação quanto à mistura do i.a clorpirifós. Os sistemas F e G possuíam as mesmas condições na aplicação dos efluentes, sendo o único diferencial a adição do clorpirifós. E apesar de iniciarem em concentrações próximas, o reator G (TB com mistura) se apresenta com decaimento mais lento que o reator F (TB puro). Enquanto que para o reator F houve 60,5% de remoção nos primeiros 84 dias e 18,3% na segunda etapa de reação, para o reator G houve 20,9% na primeira etapa e 58,6% de remoção na etapa seguinte. Isso demonstra que o reator G atingiu uma degradação mais intensa apenas na segunda metade do tempo de reação.

Avaliando-se a leitura cromatográfica de 84 dias, enquanto o reator F havia degradado $57,2 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ o reator G degradou $20,3 \mu\text{g.Kg}^{-1}$. Com isso, pode-se concluir que a mistura do clorpirifós afetou na degradação do tebuconazole nos reatores *biobed* para as condições testadas, deixando a remoção desse i.a. mais lenta.

Fogg, Boxall e Walker (2003) avaliaram a degradação dos agrotóxicos isoproturon e clorotalonil em um biomix de palha, solo e turfa. Foram testados sistemas com a aplicação individual dos i.a. e com a mistura entre eles, a fim de avaliar a influência dessa mistura no desempenho dos *biobeds* (isoproturon: 96 mg.Kg^{-1} e clorotalonil: 58 mg.Kg^{-1}). E pôde-se observar que a degradação desses agrotóxicos quando aplicados em forma de mistura foi mais lenta do que nos casos aplicados individualmente. Resultado esse que também pôde ser verificado nesta pesquisa.

Além disso, o clorpirifós e alguns de seus subprodutos, derivados tanto da degradação fotoquímica (pré-tratamento por UV/H₂O₂) quanto da degradação biológica podem exercer um efeito inibitório na atividade microbiana (DUTTA et al., 2008; WANG et al., 2009). Principalmente o 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP), pois pode ser gerado em matrizes como a do biomix, e pelas suas características antimicrobianas, possivelmente afetaria as populações de microrganismos que exerceriam a biodegradação do tebuconazole no sistema (COPPOLA et al., 2007; LIZANO-FALLAS et al., 2017; PAPADOPOULOU et al., 2016).

Mas apesar de a mistura com o clorpirifós ter acarretado em maior demanda de tempo para a degradação do tebuconazole, nos 168 dias de reação a presença do clorpirifós e de seus potenciais subprodutos não impediu que o fungicida fosse removido dos *biobeds*.

Chin-Pampillo et al. (2016) também avaliaram se a mistura do clorpirifós (20 mg.Kg⁻¹) afetaria na remoção do inseticida carbofurano (20 mg.Kg⁻¹) em um biomix de fibra de coco, composto e solo. E nesse caso, como resultado obtiveram que para esse biomix testado o clorpirifós não afetou na remoção do i.a., indicando que a mistura não inibiu a biota responsável pela degradação do carbofurano.

Em suma, a mistura do clorpirifós nos reatores não impediu que o tebuconazole fosse removido dos sistemas após o tempo de reação estabelecido. No entanto, percebe-se que houve uma interferência na remoção do tebuconazole, devido à adição do inseticida, o que por consequência, deixou o processo de degradação mais lento.

4.2.3.4 Influência do pré-tratamento

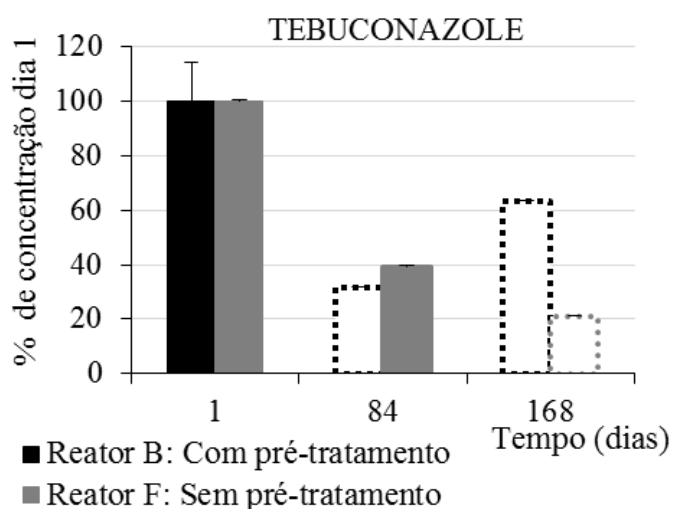
Com o intuito de testar se o pré-tratamento interferiria no funcionamento dos reatores *biobed* para a degradação do agrotóxico tebuconazole, alguns sistemas foram alimentados com o efluente bruto e outros com o efluente pré-oxidado.

A Figura 42 representa o gráfico com os valores de concentração de tebuconazole (representados em porcentagem em função da concentração do dia 1) ao longo do tempo, para os *biobeds* que receberam o efluente apenas com esse i.a, testando-se a interferência do pré-tratamento (reatores B e F).

O efluente bruto aplicado no reator possuía concentração de 149,0 mg.L⁻¹, e o efluente pré-tratado possuía concentração de 47,5 mg.L⁻¹. Com base na Tabela 10, pode-se perceber que o reator B inicia (dia 1) com concentração de 31,5 µg.Kg⁻¹, valor inferior à do reator F (94,5 µg.Kg⁻¹), devido a pré-oxidação no reator fotoquímico. E de acordo com o gráfico (Figura 42), já na primeira etapa de reação o sistema B (com pré-tratamento) conseguiu

degradar o i.a (68,2% de remoção), e atingiu o limite do método cromatográfico. O reator F (sem pré-tratamento) mesmo com a concentração mais elevada no dia 1, conseguiu degradar o tebuconazole nos 168 dias de reação, com 60,5% e 18,3% de remoção, na primeira e segunda etapa de reação, respectivamente. Porém, esse reator demonstrou uma degradação mais lenta, se comparado ao reator B (com pré-tratamento).

Figura 42 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores F e G, com efluente puro, testando-se a interferência do pré-tratamento. Cor preta com pré-tratamento e cor cinza sem pré-tratamento. Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em réplicas.



Focando-se apenas na diferença de concentração inicial entre os reatores, sem levar em consideração a presença ou ausência de pré-tratamento, pode-se obter diferentes resultados de remoção dos agrotóxicos nos *biobeds*. Fogg, Boxall e Walker (2003) avaliaram a degradação dos agrotóxicos isoproturon e clorotalonil em um biomix de palha, solo e turfa. E além de avaliarem a influência da mistura desses dois i.a. (citado anteriormente no item 4.2.3.3), avaliaram também a influência do aumento da concentração inicial desses agrotóxicos no comportamento dos *biobeds*. Foram testadas 6 concentrações distintas para cada agrotóxico, com o isoproturon variando entre 11 e 456 mg.Kg⁻¹ e o clorotalonil variando entre 7 e 287 mg.Kg⁻¹. E como resultado, obtiveram que para ambos os i.a. houve efeito significativo entre o aumento da concentração inicial e a redução das respectivas taxas de degradação.

E ainda, Papadopoulou et al. (2016a) avaliaram em laboratório o comportamento do tebuconazole no solo, com aplicação de concentrações x1, x2 e x10 as doses recomendadas para esse i.a, em 125 dias de reação. E como resultado, obtiveram uma degradação

dependente da dose inicial aplicada no solo, com diminuição de sua remoção do sistema (maior persistência) conforme aumentada a concentração inicial.

Com isso, pode-se entender que a diferença de concentração inicial entre um reator e outro pode acarretar em diferentes comportamentos de degradação do agrotóxico. Sem se levar em consideração outras condicionantes presentes nos sistemas que poderiam também afetar a degradação, como é caso da mistura de i.a. e a própria inclusão do pré-tratamento.

O pré-tratamento fotoquímico ou então as reações bióticas e abióticas que ocorrem nos *biobeds* podem gerar subprodutos provenientes do tebuconazole. E muitos subprodutos dos fungicidas triazóis apresentam comportamento recalcitrante à biodegradação (RIEKE et al., 2014; SHALINI et al., 2011), podendo então interferir no processo de degradação nos *biobeds*.

Storck et al. (2016) realizaram um experimento de campo e avaliaram amostras de solo com concentração x5 a dose recomendada para o tebuconazole. E como resultado, reportaram a detecção de 34 subprodutos desse i.a., sendo 22 moléculas empíricas e 12 moléculas ainda não conhecidas. Enquanto que um documento regulatório a respeito do tebuconazole, publicado pela EFSA (2014) - Autoridade Europeia de Segurança Alimentar, sugere que a substância 1,2,4-triazol é o metabólito desse agrotóxico mais relevante em solos.

A Figura 43 e Figura 44 representam os gráficos com os valores de concentração (representados em porcentagem em função da concentração do dia 1) do tebuconazole e clorpirifós, respectivamente, ao longo do tempo, para os *biobeds* que receberam o efluente com a mistura do inseticida clorpirifós, testando-se a interferência do pré-tratamento (reatores D e G).

Sabe-se que o efluente nos casos de ausência de pré-tratamento (efluente bruto), continha concentração de i.a. mais elevada que o efluente pré-oxidado. Então era esperado que o *biobed* G (sem pré-tratamento) apresentasse concentração mais elevada no dia 1, que os reatores com pré-tratamento. No entanto, com base na Tabela 10 pode-se perceber que para o caso do reator D (com pré-tratamento) a concentração para o dia 1 de ambos os agrotóxicos se demonstrou superior àquelas encontradas para o reator G. Para o tebuconazole, no reator D a concentração no dia 1 é de $164,0 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ e para o reator G ela é de $97,3 \mu\text{g.Kg}^{-1}$. E para o clorpirifós, no reator D a concentração no dia 1 é de $1386,1 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ e para o reator G ela é de $804,0 \mu\text{g.Kg}^{-1}$.

Figura 43 - Remoção do tebuconazole (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores D e G, com efluente com mistura, testando-se a interferência do pré-tratamento. Cor preta com pré-tratamento e cor cinza sem pré-tratamento. Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em tréplicas.

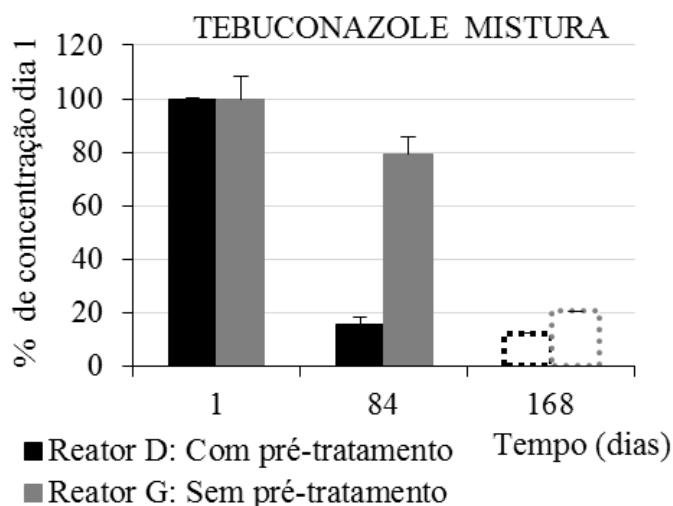
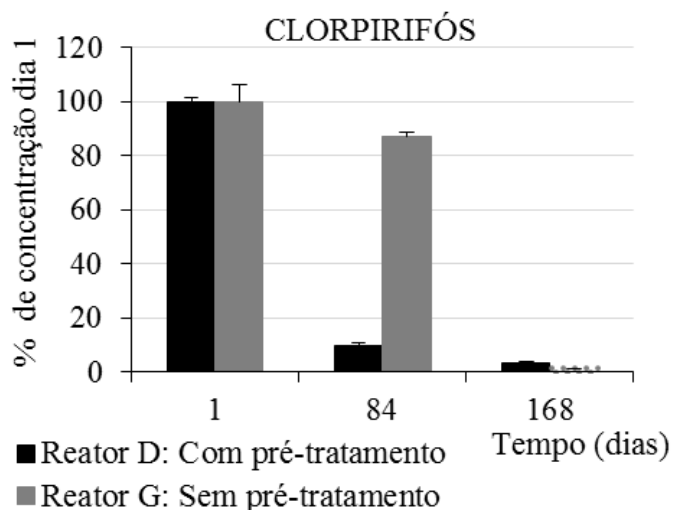


Figura 44 - Remoção do clorpirifós (% em função da concentração do dia 1) em função do tempo (dias), dos reatores D e G, com efluente com mistura, testando-se a interferência do pré-tratamento. Cor preta com pré-tratamento e cor cinza sem pré-tratamento. Linhas pontilhadas representam os LOQ e LOD do método cromatográfico. Barras em linha representam os valores médios e os desvios padrão das amostras em tréplicas.



Essa diferença indica que ao ser selecionada a amostra do reator D para a leitura cromatográfica no dia da 1ª coleta, a alíquota coletada podia conter um volume maior de efluente que o restante do reator, inferindo em valores mais elevados de ingrediente ativo por quilo de biomix.

O *biobed* é um reator biológico de leito fixo, e depende da percolação da fase líquida para entrar em contato com as substâncias nela solubilizadas. De acordo com Castillo, Torstensson e Stenström (2008), a percolação dos agrotóxicos entre os poros e a sua retenção no biomix ocorre em função de diferentes variáveis como: composição, homogeneidade, umidade e idade do biomix. E cada reator construído é um sistema único, então pode haver em sua matriz zonas mais ou menos contaminadas, como é o caso do reator D ao apresentar valores de concentração mais elevados que o esperado.

Isso infere que as porcentagens de remoção dos i.a. na primeira etapa de reação, referentes ao reator D, não ilustram a realidade de degradação nestes sistemas. Porque se apresentam superiores ao comportamento real desses agrotóxicos. Mas em nível de exemplificação, os valores de degradação estão citados no texto.

Com base na Figura 43, analisando-se apenas o agrotóxico tebuconazole, pode-se perceber que mesmo com a adição de outra substância ao meio (mistura com o clorpirifós), ambos os reatores D e G conseguiram remover esse i.a. nos 168 dias de degradação. No entanto, o reator D (com pré-tratamento) demonstra uma concentração inferior já na leitura de 84 dias. Isso infere que pela presença de pré-tratamento fotoquímico, esse *biobed* conseguiu remover o tebuconazole em menos tempo que o *biobed* G.

De acordo com as porcentagens de remoção de tebuconazole em função do tempo (Tabela 10), nos primeiros 84 dias de reação o reator D teve 84,2% de remoção, e na segunda etapa obteve 3,6%. Isso indica que grande parte da degradação do agrotóxico ocorreu já na primeira etapa de reação do sistema. O reator G teve um comportamento contrário, no qual a maior parte da remoção ocorreu na segunda etapa de reação do sistema. Suas porcentagens de remoção são de 20,9% e 58,6%, para o primeiro e segundo período de degradação, respectivamente.

Com base na Figura 44, analisando-se apenas o agrotóxico clorpirifós, pode-se perceber que o reator G (sem pré-tratamento) atingiu o LOD nos 168 dias de reação. E o reator D atingiu para esse mesmo período de reação, uma concentração final de $47,1 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ (próxima ao LOQ $< 20 \mu\text{g.Kg}^{-1}$). Apesar disso, o reator D apresentou na leitura de 84 dias uma concentração inferior à do reator G, com uma diferença de $563,4 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ entre os valores lidos. Então se pode inferir que essa diferença é consequência da inserção do pré-tratamento fotoquímico ao reator biológico *biobed*. E esse comportamento é semelhante àquele obtido para o tebuconazole (mistura) nesses mesmos reatores.

De acordo com as porcentagens de remoção de clorpirifós em função do tempo, para o reator D a remoção foi de 90,2% nos primeiros 84 dias de reação, 6,4% no segundo período.

Então grande parte do consumo desse i.a. ocorreu já na primeira etapa de reação do sistema. Para o reator G, a remoção foi de 13,1% e 85,7% para o primeiro e segundo período de degradação, respectivamente. Isso indica que o reator atingiu uma degradação mais intensa na segunda metade do tempo de reação, até alcançar o nível mínimo do método de leitura.

Em suma, os reatores que não tiveram seus efluentes pré-oxidados apresentaram porcentagens de remoção mais elevadas na segunda etapa do tempo de reação (84 - 168 dias), enquanto que os reatores com pré-tratamento alcançaram porcentagens de remoção mais elevadas já na primeira metade do tempo de reação (1 - 84 dias). Isso indica que o pré-tratamento utilizado possibilitou um aperfeiçoamento na remoção dos agrotóxicos testados. Devido à inclusão do tratamento fotoquímico, houve a redução da concentração inicial dos i.a. nos reatores *biobed*, redução da persistência dessas substâncias no sistema e por consequência, diminuição do tempo de reação para obter um mesmo resultado que nos reatores alimentados com os efluentes brutos.

A literatura relata o tebuconazole como uma substância persistente em solos, com um tempo de meia vida variando entre 49 e 610 dias (EFSA, 2014; STRICKLAND; POTTER; JOO, 2004). O clorpirifós apresenta um comportamento menos persistente, e estudos em solo em escala laboratorial relatam um tempo de meia vida variando entre 10 e 120 dias (PAPADOPOULOU et al., 2016; RACKE, 1993), enquanto que em escala de campo esse valor varia entre 0,6 e 121 dias (JIN; WEBSTER, 1997; LAABS et al., 2002). E para os *biobeds*, a literatura relata que o tempo de meia vida do clorpirifós varia entre 10 e 170 dias (KARANASIOS et al., 2010; KRAVVARITI; TSIROPOULOS; KARPOUZAS, 2010; VISCHETTI et al., 2008).

Os tempos de meia vida para os reatores conduzidos nesta pesquisa não foram determinados devido ao número reduzido de dados referentes a cada cenário avaliado (três leituras em réplica). Pois para que se pudesse delinear um comportamento de degradação em função do tempo, e expressá-lo por meio de uma equação, para por fim determinar o tempo de meia vida, seria necessário uma distribuição mais ampla de leituras. Visto que 3 leituras distribuídas em 168 dias não representam um comportamento detalhado, mas sim, um esboço resumido da remoção dos agrotóxicos em função do tempo.

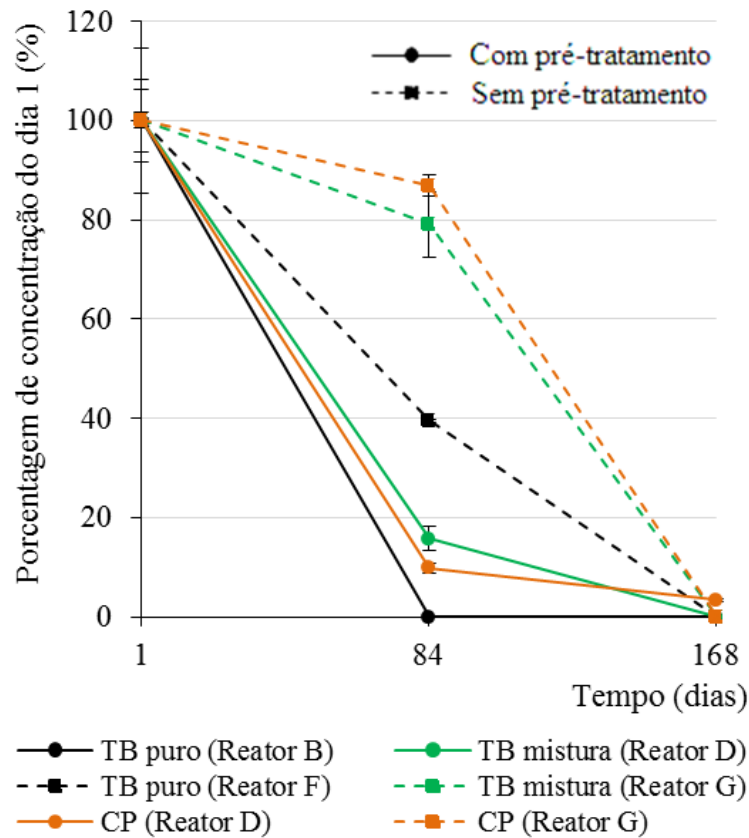
4.2.3.5 Considerações Finais

A Figura 45 demonstra o gráfico no qual representa juntamente os reatores B, D, F e G, para os agrotóxicos tebuconazole e clorpirifós, apresentados em forma de porcentagem em

função da concentração do dia 1 de cada reator. Dessa forma, é possível realizar a comparação da eficiência de remoção de todos os *biobeds*, apesar das diferenças entre as concentrações iniciais e entre as condicionantes testadas.

O gráfico está sob o formato de linhas, mas não há o intuito de expressar a remoção dos agrotóxicos em função do tempo como um comportamento linear. A inclusão das linhas neste caso serve apenas para facilitar a compreensão dos pontos do gráfico em questão.

Figura 45 - Remoção (% em função da concentração do dia 1) dos agrotóxicos tebuconazole (TB) e clorpirifós (CP) em função do tempo (dias), dos reatores B, D, F e G. Linhas contínuas com pré-tratamento e linhas pontilhadas sem pré-tratamento. Cor preta i.a. tebuconazole puro, cor verde i.a. tebuconazole com mistura e cor laranja clorpirifós.



De acordo com o gráfico, pode-se perceber que os reatores com pré-tratamento alcançaram valores de remoção superiores em menos tempo, se comparados com os reatores sem pré-tratamento. Na leitura de 84 dias as três linhas de tendência com pré-tratamento já haviam alcançado acima de 85% de remoção. Enquanto que as linhas de tendência sem pré-tratamento demonstraram de forma geral, maior remoção dos i.a. na segunda metade do tempo de reação. Isso indica que a inclusão do pré-tratamento acarretou em uma diminuição

no tempo total de degradação nos *biobeds* nessas condições testadas, para ambos agrotóxicos tebuconazole e clorpirifós.

Então o processo oxidativo avançado por UV/H₂O₂ se demonstrou como uma alternativa viável a nível teórico, para ser empregado como uma ferramenta que facilitaria o emprego dos reatores *biobed*.

Com relação aos efluentes testados, nos casos com o i.a. tebuconazole puro, tanto para a presença quanto para a ausência de pré-tratamento, houve um comportamento indicando uma maior velocidade de degradação. Esse comportamento pode ser verificado pelas linhas preta (TB puro) no gráfico, ao apresentarem valores de remoção superiores aos das linhas verde (TB mistura) e laranja (CP). Isso indica que os reatores que receberam a mistura do clorpirifós necessitaram de mais tempo para atingir a remoção dos i.a., devido à mistura dos dois agrotóxicos (FOGG; BOXALL; WALKER, 2003). No entanto, ambos os cenários com efluente puro ou com mistura alcançaram resultados eficientes de remoção dos i.a nos 168 dias de reação.

Apesar de o sistema fotoquímico por UV/H₂O₂ ter trazido melhorias para o tratamento dos efluentes contaminados por agrotóxicos, a inclusão de um pré-tratamento ao sistema *biobed* é opcional. Visto que ele é um reator biológico simples e completo, capaz de remover uma gama vasta de agrotóxicos (COPPOLA; CASTILLO; VISCHETTI, 2011; DIEZ, 2010). E ainda, visto que a inclusão de outro sistema de tratamento traz consigo custos adicionais e necessidades operacionais.

Lizano-Fallas et al. (2017) avaliaram a degradação de três herbicidas (atrazina, terbutilazina e terbutryn) juntamente com o inseticida clorpirifós, em um biomix de fibra de coco, composto e solo. As reações ocorreram em escala laboratorial e em 60 dias de análise. Como resultado, relataram que os herbicidas obtiveram bons resultados de remoção, com valores de 97,9%, 90,3% e 35,5% para atrazina, terbutilazina e terbutryn, respectivamente. E para o clorpirifós observou-se uma remoção mais rápida que para os herbicidas, atingindo 93,6% de remoção em 20 dias de reação.

Coppola et al. (2011) avaliaram a degradação de 6 fungicidas (penconazol, dimetomorfe, metalaxil, azoxystrobina, cyprodinil e fludioxonil) em um biomix formado por composto de 5 anos de resíduos de poda e palha de trigo. As concentrações avaliadas variaram de 2,6 a 50 mg.Kg⁻¹ em função da dose indicada para cada fungicida, e as aplicações no *biobed* (escala laboratorial) ocorreram em 4 períodos distintos ao longo de 112 dias. Como resultado, relataram que todos os fungicidas apresentaram uma rápida degradação, e 4 deles foram completamente degradados no sistema ao fim dos 112 dias. Os tempos de meia vida

encontrados foram valores inferiores aos apresentados pela literatura para o solo. E o fungicida fludioxonil apresentou a maior persistência perante os outros agrotóxicos testados, com um tempo de meia vida de 50 dias, contrastando com os 239 dias relatados na literatura.

Esses trabalhos ilustram a capacidade que os *biobeds* têm de simular de forma simples os processos naturais de degradação, sendo capazes de remover diversos tipos de agrotóxicos (CASTILLO; TORSTENSSON; STENSTRÖM, 2008). E ainda, alguns autores têm estudado a co-aplicação de caldas de antibióticos aplicados para controlar doenças acometidas nas plantações, e alcançado resultados positivos (HUETE-SOTO et al., 2017a, 2017b). No entanto, algumas substâncias podem causar interferências nos mecanismos de degradação desse sistema, o que por consequência, afeta a sua capacidade de remoção dos agrotóxicos.

Castillo-González et al. (2017) avaliaram o efeito dos antibióticos kasugamycin - KSG (10 mg.Kg^{-1}) e oxitetraciclina associado ao gentamicina - OTC ($7,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$) + GTM ($2,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$), na performance de um *biobed* utilizado para a remoção de 4 fungicidas (carbendazim, metalaxil, tebuconazole e triadimenol). O biomix era formado por fibra de coco, composto e solo, a concentração dos fungicidas variou entre 25 e 60 mg.Kg^{-1} , e o período de análise foi de 68 dias. Como resultado, observaram que os fungicidas carbendazim e metalaxil puderam ser removidos dos sistemas, sem serem afetados significativamente pela aplicação dos antibióticos. E para o caso dos fungicidas triazóis, tanto o triadimenol quanto o tebuconazole não foram removidos do sistema, mesmo na ausência dos antibióticos.

Murillo-Zamora et al. (2017) avaliaram a capacidade de degradação de um *biobed* utilizado para a remoção simultânea de 7 fungicidas (metalaxil, carbendazim, tebuconazole, triadimenol, edifenfós, epoxiconazol e fenbuconazole), com a inoculação do fungo lignolítico *Trametes versicolor*. O biomix era formado por fibra de coco, composto e solo, a concentração dos fungicidas variou entre 0,5 e 15 mg.Kg^{-1} , e o período de análise foi de 50 dias. Para os fungicidas não pertencentes à família dos triazóis (carbendazim, metalaxil e edifenfós) o *biobed* demonstrou uma eficiente remoção do sistema. E para os fungicidas triazóis (tebuconazole, triadimenol, epoxiconazol e fenbuconazole) não foi observada remoção significativa, tanto para os *biobeds* sem inoculação, quanto para os reatores com inoculação do fungo. E com esse resultado, os autores contraindicaram o uso dessa composição de biomix para esses fungicidas triazóis, e observaram que a inoculação do fungo *Trametes versicolor* falhou em aumentar a eliminação dos fungicidas triazóis. E como recomendação, sugeriram o desenvolvimento de abordagens biológicas ou físico-químicas para a eliminação destes fungicidas.

Nesta pesquisa foram testadas características de tratamento diferentes dos estudos supracitados, principalmente com relação à composição do biomix, concentração dos i.a e tempo de reação. No entanto, para as condições testadas, o fungicida tebuconazole pôde ser degradado nos *biobeds*. Então o pré-tratamento por UV/H₂O₂ pode ser um aliado em casos como esses dos fungicidas triazóis, que apresentam dificuldade de degradação nesses sistemas biológicos baseados em fungos lignolíticos. Ou ainda, o pré-tratamento pode ser empregado em situações que a demanda de espaço ou de tempo de reação para o *biobed* sejam muito elevados. E assim, o processo por UV/H₂O₂ atuaria como uma ferramenta que facilitaria o emprego do reator *biobed*.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Baseado nos resultados obtidos com a combinação do Processo Oxidativo Avançado por UV/H₂O₂ e o sistema de biorremediação *biobed*, aplicados para os agrotóxicos tebuconazole e clorpirifós, pode-se concluir que:

→ Pré-tratamento fotoquímico:

- Para o efluente com TB puro foi alcançado 68% de remoção e uma concentração residual de H₂O₂ de $498,7 \pm 46,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Para o efluente com a mistura de TB e CP, foi alcançado 27% de remoção para o TB, 12% para o CP e a concentração residual de H₂O₂ foi de $417,1 \pm 12,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Essa diferença entre os valores de remoção do fungicida TB ocorreu devido à adição do CP, pois esse i.a. passou a disputar juntamente com o TB pelos radicais •OH, e por consequência, houve a redução da eficiência do sistema.
- Pode-se presumir que o uso da água de torneira no sistema UV/H₂O₂ avaliado tenha interferido no pré-tratamento e reduzido a sua eficiência. No entanto, os resultados de remoção dos i.a. se demonstraram satisfatórios para um pré-tratamento de um efluente com altas concentrações iniciais de agrotóxicos.

→ Tratamento biológico:

- **Residual de H₂O₂.** A presença de H₂O₂ nos reatores não inibiu o processo de degradação nos sistemas, apesar da ação antimicrobiana dessa substância. Então, o H₂O₂ pode ser adicionado ao *biobed* sem acarretar em maiores prejuízos.
- **Mistura do inseticida clorpirifós.** A adição do inseticida clorpirifós alterou o funcionamento dos *biobeds*, o que por consequência, interferiu na remoção do tebuconazole ao deixar o processo de degradação mais lento nesses reatores com mistura. Ao longo das leituras cromatográficas, as porcentagens de remoção de TB no efluente puro foram superiores às porcentagens de remoção no efluente com mistura, tanto nos cenários de ausência de pré-tratamento quanto na presença de pré-tratamento (deve-se considerar nesse caso a diferença de concentração inicial entre os efluentes com e sem mistura).

- Apesar de a mistura do clorpirifós ter aumentado o tempo de degradação do tebuconazole, isso não impediu que esse i.a. fosse removido dos sistemas após o tempo de reação estabelecido (168 dias).
- **Inserção do pré-tratamento por UV/H₂O₂.** A inclusão do pré-tratamento fotoquímico possibilitou um aperfeiçoamento na remoção dos agrotóxicos nos *biobeds* testados. Os reatores que não tiveram seus efluentes pré-oxidados apresentaram porcentagens de remoção mais elevadas apenas na segunda etapa do tempo de reação (84 - 168 dias), enquanto que os reatores com pré-tratamento alcançaram porcentagens de remoção mais elevadas já na primeira metade do tempo de reação (1 - 84 dias).
- Devido à inserção do pré-tratamento, houve a redução da concentração inicial dos i.a. nos reatores *biobed*, redução da persistência dessas substâncias nos sistemas, e por consequência, diminuição do tempo de reação para obter um mesmo resultado que nos reatores alimentados com os efluentes brutos.
- O aumento das concentrações iniciais de agrotóxicos nos reatores *biobed* pode acarretar em taxas de degradação inferiores. Então a inserção do pré-tratamento fotoquímico e sua respectiva redução das concentrações dos agrotóxicos nos efluentes, pode justificar as taxas de degradação superiores para os reatores com a presença de pré-tratamento.
- O fungicida tebuconazole apresenta elevada persistência em solo e dificuldade de remoção em processos biológicos baseados em fungos. No entanto, para as condições testadas nesta pesquisa, o tebuconazole pôde ser degradado nos *biobeds*.

Em suma, o Processo Oxidativo Avançado por UV/H₂O₂ apresenta bons resultados de degradação ao ser aplicado em efluentes contaminados com agrotóxicos. Os reatores de biorremediação *biobed*, por sua vez, também demonstram um eficiente comportamento de remoção de uma vasta gama de ingredientes ativos, sendo aplicados em escala de campo em diversos países da Europa.

Então em casos em que haja dificuldade de degradação nos reatores *biobed*, como é o caso da persistência dos fungicidas triazóis, o POA por UV/H₂O₂ pode ser um aliado. E assim, atuar como uma ferramenta que facilitaria o emprego do reator *biobed*.

Algumas sugestões de trabalhos futuros com a aplicação do processo fotoquímico por UV/H₂O₂ e/ou da biorremediação pelo reator *biobed* no tratamento de efluente agrícola são:

- Definir diferentes níveis de concentração inicial de H₂O₂ e potência de lâmpada para realizar uma otimização destas variáveis;
- Identificar e avaliar o comportamento dos subprodutos formados no decorrer dos processos de tratamento;
- Realizar avaliação toxicológica do efluente e da matriz sólida do *biobed* no decorrer dos processos de tratamento;
- Realizar avaliação microbiológica do substrato do reator *biobed* para acompanhar a atividade dos microrganismos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAPOMI. **Rádio Senado produz material especial sobre a maçã**. 2016. Disponível em: <<http://agapomi.com.br/radio-senado-produz-material-especial-sobre-a-maca/>>. Acesso em: 02 fev. 2020.

AGAPOMI. **Produção Integrada de Maçã (PIM) - Grade de Agrotóxicos e Agroquímicos Ciclo 2017/18**. 2017. Disponível em: <http://agapomi.com.br/wp-content/uploads/gradepim_20172018.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2020.

ANWAR, S. et al. Biodegradation of chlorpyrifos and its hydrolysis product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Bacillus pumilus* strain C2A1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 400–405, 2009.

ARIAS-ESTÉVEZ, M. et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 123, n. 4, p. 247–260, 2008.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 4. ed, 844 p. W.H. Freeman and Company, 2011.

BARETTA, D. et al. Fauna edáfica avaliada por armadilhas e catação manual afetada pelo manejo do solo na região oeste catarinense. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 2, n. 2, p. 97–106, 2003.

BAVCON KRALJ, M.; FRANKO, M.; TREBŠE, P. Photodegradation of organophosphorus insecticides - Investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. **Chemosphere**, v. 67, n. 1, p. 99–107, 2007.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BORSOI, A. et al. Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente. **Acta Iguazu**, v. 3, n. 1, p. 86–100, 2014.

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção da etilenotiouréia (ETU) e 1,2,4-triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção**. 97 f. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BOWYER, P.; DENNING, D. W. Environmental fungicides and triazole resistance in *Aspergillus*. **Pest Management Science**, v. 70, p. 173–178, 2013.

BRASIL. **Lei n. 7.802, de 11 de julho de 1989**. 1989. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BRASIL, (ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). **Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos**. 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/publicada-

reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos-/219201/pop_up?_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_viewMode=print&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_languageId=en_US>. Acesso em: 5 jan. 2020.

BRASIL, (ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). **Regularização de Produtos - Agrotóxicos - Monografias Autorizadas**, 2020a. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BRASIL, (IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS). **Portaria Normativa Ibama nº 84, de 15 de outubro de 1996**. 1996. Disponível em: <http://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BRASIL, (IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS). **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: IBAMA, 2010.

BRASIL, (IBAMA - INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS). **Relatório de comercialização de agrotóxicos**, 2016. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BRASIL, (MAPA). **Agrofit - Sistema de agrotóxicos fitossanitários**, 2020b. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BRASIL, (SECRETARIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). **Portaria n. 03, de 16 de janeiro de 1992**. 1992. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/E392D222/Apres_Aquaticos_5aGTAgrotox_29abr09.pdf>. Acesso em: 02 fev. 2020.

BULL D.; HATHAWAY D. **Pragas e Venenos: Agrotóxicos No Brasil e no Terceiro Mundo**. Petrópolis: Vozes/OXFAM/FASE, 236 f., 1986.

CALDAS, E. D. et al. Dithiocarbamates residues in Brazilian food and the potential risk for consumers. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, n. 11, p. 1877–1883, 2004.

CARLOS, E. A. et al. Simultaneous determination of the organochlorine and pyrethroid pesticides in drinking water by single drop microextraction and gas chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1217–1227, 2013.

CARNEIRO, F. F. et al. **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. Rio de Janeiro/São Paulo: Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio / Expressão Popular, 2015.

CASTILLO-GONZÁLEZ, H. et al. Antibiotics do not affect the degradation of fungicides and enhance the mineralization of chlorpyrifos in biomixtures. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, n. February, p. 481–487, 2017.

CASTILLO DIAZ, J. M. et al. Enhancing pesticide degradation using indigenous microorganisms isolated under high pesticide load in bioremediation systems with

vermicomposts. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 234–241, 2016.

CASTILLO, M. D. P.; TORSTENSSON, L. Effect of biobed composition, moisture, and temperature on the degradation of pesticides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 14, p. 5725–5733, 2007.

CASTILLO, M. DEL P.; TORSTENSSON, L.; STENSTRÖM, J. Biobeds for environmental protection from pesticide use: A review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 6206–6219, 2008.

CASTRO-GUTIÉRREZ, V. et al. Aging of biomixtures: Effects on carbofuran removal and microbial community structure. **Chemosphere**, v. 168, p. 418–425, 2017.

CASTRO, G. et al. Time-of-flight mass spectrometry assessment of fluconazole and climbazole UV and UV/H₂O₂ degradability: Kinetics study and transformation products elucidation. **Water Research**, v. 88, p. 681–690, 2016.

CELEIRO, M. et al. Photodegradation of multiclass fungicides in the aquatic environment and determination by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 23, p. 19181–19193, 2017.

CEPEA, (CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA - ESALQ/USP). **PIB do agronegócio brasileiro de 1996 a 2019**. 2020. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx?fbclid=IwAR30mYTFDT57I2I9Ao8-P7FxJkgntRwKO_iDkcLc8sVd60EFCkQ6bDKI9xA>. Acesso em: 02 fev. 2020.

CHEN, L. et al. Degradation of acetamiprid in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, n. March, p. 1137–1146, 2018.

CHIN-PAMPILLO, J. S. et al. Removal of carbofuran is not affected by co-application of chlorpyrifos in a coconut fiber/compost based biomixture after aging or pre-exposure. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 46, p. 182–189, 2016.

CHISHTI, Z. et al. Microbial degradation of chlorpyrifos in liquid media and soil. **Journal of Environmental Management**, v. 114, p. 372–380, 2013.

COOPER, R. J. et al. Assessing the effectiveness of a three-stage on-farm biobed in treating pesticide contaminated wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 874–882, 2016.

COPPOLA, L. et al. Adaptation of the biobed composition for chlorpyrifos degradation to Southern Europe conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 2, p. 396–401, 2007.

COPPOLA, L. et al. Fungicides degradation in an organic biomixture: Impact on microbial diversity. **New Biotechnology**, v. 29, n. 1, p. 99–106, 2011.

COPPOLA, L.; CASTILLO, M. DEL P.; VISCHETTI, C. Degradation of isoproturon and bentazone in peat- and compost-based biomixtures. **Pest Management Science**, v. 67, n. 1, p. 107–113, 2011.

CORDEIRO, M. A. S.; CORÁ, J. E.; NAHAS, E. Atributos bioquímicos e químicos do solo rizosférico e não rizosférico de culturas em rotação no sistema de semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 36, n. 6, p. 1794–1803, 2012.

CÓRDOVA, R. N. et al. Removal of organic matter and ammoniacal nitrogen from landfill leachate using the UV/H₂O₂ photochemical process. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 40, n. 6, p. 793–806, 2019.

CUNHA, J. P. A. R. et al. Avaliação de estratégias para redução da deriva de agrotóxicos em pulverizações hidráulicas. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 325–332, 2003.

CUNHA, J. P. A. R. Simulação da deriva de agrotóxicos em diferentes condições de pulverização. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 5, p. 1616–1621, 2008.

DALARI, B. L. S. K. et al. Tratabilidade e estudo da toxicidade em efluentes da indústria têxtil tratados por processo foto-Fenton heterogêneo. **Revista DAE**, v. 68, n. 222, p. 6–19, 2020.

DE BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36–47, 2012.

DE OLIVEIRA, A. G. et al. Degradation of the pesticide chlorpyrifos in aqueous solutions with UV/H₂O₂: Optimization and effect of interfering anions. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 17, n. 1, p. 133–138, 2013.

DIAS, J. V. et al. New efficient approach for the NL-Acetone extraction method for pesticide residue analysis in fruits and vegetables by LC and GC-MS/MS. In: **6th Latin American Pesticide Residue Workshop**, 2017.

DIEZ, M. C. Biological Aspects Involved in the Degradation of Organic Pollutants. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 10, n. 3, p. 244–267, 2010.

DIEZ, M. C. et al. **Manual de construcción y operación de lechos biológicos**. [s.l.] Instituto de Agroindustria - Universidad de La Frontera, 2013.

DJELAL, H. et al. Performance evaluation of UV/H₂O₂ process applied to treat chlorpyrifos ethyl in aqueous solution: Investigation of the genotoxicity using Single Cell Gel Electrophoresis Assay. **Algerian Journal of Environmental Science and Technology**, v. 2, n. 1, p. 5–11, 2016.

DUTTA, M. et al. Effect of chlorpyrifos on microbial biomass and activities in tropical clay loam soil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 160, n. 1–4, p. 385–391, 2008.

EFSA, (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tebuconazole. **EFSA Journal**, v. 12, n. 1, p. 1–98, 2014.

EPA, (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Contaminant Candidate List 3 - CCL 3 Overview of CCL 3 Process**. 2009. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3>>. Acesso em: 02 fev. 2020.

FEMIA, J. et al. Photodegradation of chlorpyrifos in water by UV/H₂O₂ treatment: Toxicity

evaluation. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 10, p. 2279–2286, 2013.

FLASKOS, J. The developmental neurotoxicity of organophosphorus insecticides: a direct role for the oxon metabolites. **Toxicology Letters**, v. 209, n. 1, p. 86–93, 2012.

FLORES, A. V. et al. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. VII, n. 2, p. 111–125, 2004.

FLORES, M. J. et al. Chemical disinfection with H₂O₂ - The proposal of a reaction kinetic model. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 388–396, 2012.

FOGG, P. et al. Leaching of pesticides from biobeds: Effect of biobed depth and water loading. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 20, p. 6217–6227, 2004.

FOGG, P.; BOXALL, A. B. A.; WALKER, A. Degradation of pesticides in biobeds: The effect of concentration and pesticide mixtures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 18, p. 5344–5349, 2003.

FONTENELE, E. G. P. et al. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 54, n. 1, p. 6–16, 2010.

GAVRILESCU, M. Fate of pesticides in the environment. **Engineering in Life Science**, v. 5, n. 6, p. 497–526, 2005.

GEBLER, L. **Banco de Informações Ambientais e Toxicológicas dos Agrotóxicos Utilizados até a Safra 2002/2003 na Produção Integrada de Maçãs no Brasil**. 20 p. Bento Gonçalves, RS: Embrapa Uva e Vinho, 2004.

GEBLER, L. Pontos de abastecimento de pulverizadores agrícolas: Uma revisão comparando os modelos em uso. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 11, p. 1180–1185, 2011.

GEBLER, L. et al. Bioreactors to Organize the Disposal of Phytosanitary Effluents of Brazilian Apple Production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, n. May, p. 343–348, 2015.

GEBLER, L. **Sistema Biobed Brasil: Tecnologia para disposição final de efluentes contaminados com agrotóxicos originados na produção de frutas de clima temperado**. 47 p. Bento Gonçalves - RS: Embrapa Uva e Vinho, 2015.

GEORGOPAPADAKOU, N. H. Antifungals: Mechanism of action and resistance, established and novel drugs. **Current Opinion in Microbiology**, v. 1, n. 5, p. 547–557, 1998.

GIANFREDA, L.; RAO, M. A. Potential of extra cellular enzymes in remediation of polluted soils: A review. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 35, n. 4, p. 339–354, 2004.

GILL, K. H.; GARG, H. Pesticides: Environmental Impacts and Management Strategies. In: **Pesticides - Toxic Aspects**. 44. p. Intech Open, 2014.

GIROLETTI, C. L. et al. Processo UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose. **Revista DAE**, v. 66, n. 209, p. 99–107, 2018.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169–180, 2018.

GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 438 p.: il. Projeto PROSAB, 2003.

GRENNI, P.; FALCONI, F.; CARACCIOLO, A. B. Microcosm experiments for evaluating natural bioremediation of contaminated ecosystems. **Chemical Engineering Transactions**, v. 28, p. 7–12, 2012.

HUETE-SOTO, A. et al. Simultaneous removal of structurally different pesticides in a biomixture: Detoxification and effect of oxytetracycline. **Chemosphere**, v. 169, p. 558–567, 2017a.

HUETE-SOTO, A. et al. Effects of oxytetracycline on the performance and activity of biomixtures: Removal of herbicides and mineralization of chlorpyrifos. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 1–8, 2017b.

JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. DE A.; QUEIROZ, S. C. D. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996–1012, 2009.

JIN, H.; WEBSTER, G. R. B. Dissipation of chlorpyrifos, oxon, and 3, 5, 6- trichloro- 2- pyridinol in litter and elm forest soil. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 1234, 1997.

JOSEPH, S. V.; ZARATE, J. Comparing efficacy of insecticides against cabbage maggot (Diptera: Anthomyiidae) in the laboratory. **Crop Protection**, v. 77, p. 148–156, 2015.

JUSTINO, N. M. et al. Seasonal degradation of textile effluents through the solar photo-fenton process mediated by ferrioxalate: Discoloration and behavior of solids. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 33–43, 2019.

KANG, Y. M.; KIM, M. K.; ZOH, K. D. Effect of nitrate, carbonate/bicarbonate, humic acid, and H₂O₂ on the kinetics and degradation mechanism of Bisphenol-A during UV photolysis. **Chemosphere**, v. 204, p. 148–155, 2018.

KARANASIOS, E. et al. Novel biomixtures based on local Mediterranean lignocellulosic materials: Evaluation for use in biobed systems. **Chemosphere**, v. 80, n. 8, p. 914–921, 2010.

KARANASIOS, E. C.; TSIROPOULOS, N. G.; KARPOUZAS, D. G. Quantitative and qualitative differences in the metabolism of pesticides in biobed substrates and soil. **Chemosphere**, v. 93, n. 1, p. 20–28, 2013.

KIST, B. B. et al. **Anuário Brasileiro da fruticultura 2018**. 88p. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2018.

KLASSEN, N. V.; MARCHINGTON, D.; MCGOWAN, H. C. E. H₂O₂ Determination by the I₃- Method and by KMnO₄ Titration. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 18, p. 2921–2925, 1994.

KRAVVARITI, K.; TSIROPOULOS, N. G.; KARPOUZAS, D. G. Degradation and

adsorption of terbuthylazine and chlorpyrifos in biobed biomixtures from composted cotton crop residues. **Pest Management Science**, v. 66, n. 10, p. 1122–1128, 2010.

LAABS, V. et al. Fate of ¹⁴C-labeled soybean and corn pesticides in tropical soils of Brazil under laboratory conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 16, p. 4619–4627, 2002.

LEIVISKÄ, T. et al. Enhancing peat metal sorption and settling characteristics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, n. October 2017, p. 346–351, 2018.

LIZANO-FALLAS, V. et al. Removal of pesticides and ecotoxicological changes during the simultaneous treatment of triazines and chlorpyrifos in biomixtures. **Chemosphere**, v. 182, p. 106–113, 2017.

MARINOZZI, M. et al. The dissipation of three fungicides in a biobed organic substrate and their impact on the structure and activity of the microbial community. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2546–2555, 2013.

MATTOS, I. L. DE et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373–380, 2003.

MENCK, V. F.; COSSELLA, K. G.; OLIVEIRA, J. M. DE. Resíduos de agrotóxicos no leite humano e seus impactos na saúde materno-infantil: resultados de estudos brasileiros. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 22, n. 1, p. 608, 2015.

MENEGOLA, E. et al. Postulated pathogenic pathway in triazole fungicide induced dysmorphic effects. **Reproductive Toxicology**, v. 22, n. 2, p. 186–195, 2006.

MENON, B. C. et al. Avaliação do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluentes têxteis. **Revista DAE**, v. 68, n. 222, p. 141–152, 2020.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MOREIRA, F. C. et al. Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 429–441, 2012.

MUKHERJEE, S. et al. Sorption-desorption behaviour of bentazone, boscalid and pyrimethanil in biochar and digestate based soil mixtures for biopurification systems. **Science of the Total Environment**, v. 559, p. 63–73, 2016.

MÜLLER, K. et al. Point- and nonpoint-source pesticide contamination in the Zwester Ohm catchment, Germany. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 1, p. 309–318, 2002.

MURILLO-ZAMORA, S. et al. Elimination of fungicides in biopurification systems: Effect of fungal bioaugmentation on removal performance and microbial community structure. **Chemosphere**, v. 186, p. 625–634, 2017.

NAGEL-HASSEMER, M. E. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 162 f. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

NAGEL-HASSEMER, M. E. et al. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900–904, 2012.

NAVARRO, S. et al. Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 42–49, 2011.

ODUM, E. P.; BARRET, G. W. **Fundamentos de Ecologia**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

OLIVEIRA-JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de Pesticidas no Solo. In: ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa: SBCS, 248 f., 2009.

PAPADOPOULOU, E. S. et al. Dissipation and adsorption of isoproturon, tebuconazole, chlorpyrifos and their main transformation products under laboratory and field conditions. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 86–96, 2016.

PARKER, A. M. et al. UV/H₂O₂ advanced oxidation for abatement of organophosphorous pesticides and the effects on various toxicity screening assays. **Chemosphere**, v. 182, p. 477–482, 2017.

PEDLOWSKI, M. A. et al. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. **Crop Protection**, v. 31, n. 1, p. 113–118, 2012.

RACKE, K. D. Environmental fate of chlorpyrifos. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 131, p. 1–150, 1993.

RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, v. 10, n. 14, p. 149–158, 2009.

RIEKE, S. et al. Combination effects of (Tri)azole fungicides on hormone production and xenobiotic metabolism in a human placental cell line. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 9, p. 9660–9679, 2014.

ROBLES-MOLINA, J. et al. Conductive-diamond electrochemical oxidation of chlorpyrifos in wastewater and identification of its main degradation products by LC-TOFMS. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1169–1176, 2012.

RODRIGUES, I. A. **Sorção-dessorção e mineralização de pesticidas classificados como prioritários em solo do município de Rio Verde, Goiás**. 71 f. Dissertação de Mestrado em Agroquímica, Instituto Federal Goiano, Rio Verde - GO, 2016.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

SAVOLAINEN, K. Understanding the toxic actions of organophosphorus. In: KRIEGER, R. **Handbook of pesticide toxicology: principles**. San Diego: Academic Press, p. 1013–1041, 2001.

SEBRAE. Agronegócio - Fruticultura. **Boletim de Inteligência**, p. 1–6, 2015.

SEMITSOGLOU-TSIAPOU, S. et al. Low pressure UV/H₂O₂ treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop - kinetics and reaction product formation. **Water Research**, v. 91, p. 285–294, 2016.

SHALINI, K. et al. Advances in synthetic approach to and antifungal activity of triazoles. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 7, p. 668–677, 2011.

SIMONENKO, E. et al. Modeling of H₂O₂ and UV oxidation of organic pollutants at wastewater post-treatment. **Procedia Engineering**, v. 117, n. 1, p. 337–344, 2015.

SNIEGOWSKI, K. et al. Improvement of pesticide mineralization in on-farm biopurification systems by bioaugmentation with pesticide-primed soil. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 76, n. 1, p. 64–73, 2011.

SOARES, W.; ALMEIDA, R. M. V. R.; MORO, S. Trabalho rural e fatores de risco associados ao regime de uso de agrotóxicos em Minas Gerais, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 19, n. 4, p. 1117–1127, 2003.

SOARES, W. L. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente: uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e a agricultura**. 150 f. Tese de Doutorado em Saúde Pública e Meio Ambiente, Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Rio de Janeiro, 2010.

STORCK, V. et al. Identification and characterization of tebuconazole transformation products in soil by combining suspect screening and molecular typology. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 537–545, 2016.

STRICKLAND, T. C.; POTTER, T. L.; JOO, H. Tebuconazole dissipation and metabolism in Tifton loamy sand during laboratory incubation. **Pest Management Science**, v. 60, n. 7, p. 703–709, 2004.

TIWARI, M. K.; GUHA, S. Kinetics of biotransformation of chlorpyrifos in aqueous and soil slurry environments. **Water Research**, v. 51, p. 73–85, 2014.

TORSTENSSON, L. Experiences of biobeds in practical use in Sweden. **Pesticide outlook**, v. 11, n. 1997, p. 206–211, 2000.

TORTELLA, G. R. et al. Chlorpyrifos degradation in a biomixture of biobed at different maturity stages. **Chemosphere**, v. 88, n. 2, p. 224–228, 2012.

URRUTIA, C. et al. Degradation of pesticide mixture on modified matrix of a biopurification system with alternatives lignocellulosic wastes. **Chemosphere**, v. 92, n. 10, p. 1361–1366, 2013.

UTZIG, L. M. **Avaliação da fitotoxicidade, ecotoxicidade e genotoxicidade de clorpirifós após tratamento por radiação UVC e processo UV/H₂O₂**. 127 f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

UTZIG, L. M. et al. Ecotoxicity response of chlorpyrifos in *Aedes aegypti* larvae and *Lactuca sativa* seeds after UV/H₂O₂ and UVC oxidation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, n. November 2018, p. 449–456, 2019.

VARELI, C. S. **Métodos Individuais e Multirresiduais para Determinação de Agrotóxicos em Camas Biológicas por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas**. 169 f. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2018.

VISCHETTI, C. et al. The effect of initial concentration, co-application and repeated applications on pesticide degradation in a biobed mixture. **Chemosphere**, v. 72, n. 11, p. 1739–1743, 2008.

WANG, F. et al. Comparative toxicity of chlorpyrifos and its oxon derivatives to soil microbial activity by combined methods. **Chemosphere**, v. 78, n. 3, p. 319–326, 2009.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251–325, 2012.

WANG, Y.; LI, W.; IRINI, A. A novel and quick method to avoid H₂O₂ interference on COD measurement in Fenton system by Na₂SO₃ reduction and O₂ oxidation. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 7, p. 1529–1535, 2013.